

Моделирование с помощью молекулярной динамики низкотемпературной реконструкции поверхности (001) GaAs в процессе наноиндентирования

© Н.Д. Прасолов¹, А.А. Гуткин², П.Н. Брунков^{1,2}

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: brunkov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 марта 2019 г.

В окончательной редакции 27 марта 2019 г.

Принята к публикации 18 апреля 2019 г.

С использованием метода молекулярной динамики проведено моделирование в диапазоне температур от 1 до 15 К процесса наноиндентирования на глубину до 1 нм поверхностей (001) GaAs, терминированных As. Показано, что при этом происходит реконструкция поверхности с образованием устойчивых димеров As (1×2), которые не исчезают после отвода индентора от поверхности.

Ключевые слова: наноинденция, реконструкция поверхности, димеры атомов As, молекулярная динамика,

DOI: 10.21883/FTP.2019.10.48301.9114

С развитием нанотехнологий значительное внимание уделяется исследованию изменения свойств поверхности кристаллических материалов, которое осуществляется путем наноиндентирования, т.е. вдавливанием твердого тонкого зонда (индентора) на глубину в несколько нм [1,2]. Моделированию этого процесса с помощью молекулярной динамики (МД) в таких полупроводниковых материалах, как кремний, германий и арсенид галлия, посвящен ряд работ (см., например, [3–7]). При этом обнаружено, что в этих полупроводниковых материалах наноиндентирование вызывает формирование новых фазовых кристаллических состояний в деформированной области на глубине в несколько атомных слоев от поверхности. Эти фазы в Ge [3] и Si [4,5] сохранялись и после отвода зонда от соприкосновения с поверхностью материала при не слишком высоких температурах, в то время как в GaAs формирование фазы было обратимым, несмотря на то что моделирование проводилось при температуре, близкой к 0 К [6,7]. Влияние наноиндентирования на реконструкцию поверхности ранее не исследовалось. В настоящей работе представлены результаты исследования методами МД реконструкции атомных слоев на поверхности (001) GaAs в процессе наноиндентирования при температурах $T = 1–15$ К.

Моделирование проводилось с использованием пакета для классической молекулярной динамики LAMMPS [8]. Для описания межатомного взаимодействия в GaAs с совершенной кристаллической структурой цинковой обманки использовался аналитический потенциал для системы с упорядоченными связями (bond order potential, BOP) [9]. Образец представлял собой прямоугольный параллелепипед GaAs со следующими параметрами: высота 12 нм, глубина и ширина 56 нм. Ориентация

индентируемой поверхности GaAs — плоскость (001), которая является полярной. Верхний слой GaAs полностью состоит из атомов As, расположенных так же, как и в объеме. Нижний мономолекулярный слой GaAs фиксировался для предотвращения движения атомов, из которых он состоит, и для предотвращения выхода других атомов из коробки моделирования. Моделирование МД проводилось с периодическими граничными условиями для вертикальных плоскостей на параллелепипеде GaAs. Атомная система была описана как канонический ансамбль (NVT), что означает постоянное число атомов N , объем V , в который входит как объем параллелепипеда GaAs, так и некоторое пространство над ним, содержащее в себе индентор и температуру T системы [10]. Время дискретизации при моделировании МД было выбрано равным 10 фс, чтобы достаточно точно описать колебания атомов в решетке GaAs с периодом > 50 фс. Для уменьшения влияния тепловых колебаний атомов все расчеты проводились при низких температурах в диапазоне 1–15 К.

Индентор представлял собой жесткую сферу с радиусом $R = 15.3$ нм. Во время моделирования МД индентор двигался по нормали к поверхности параллелепипеда GaAs с постоянной скоростью (1 м/с) и останавливался на установленной максимальной глубине, где он фиксировался в течение 100 пс, а затем отводился обратно с той же скоростью. Влиянием любых других сторонних взаимодействий между образцом и индентором (например, капиллярных и адгезионных сил) пренебреглось. Для анализа полученной информации о положении атомов на каждом шаге моделирования использовалась программа Open Visualization Tool (OVITO) [11].

Схема индентирования представлена на рис. 1. Сила взаимодействия атомов кристалла с индентором, $F(r_i)$,

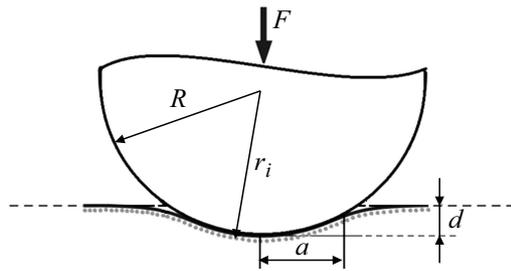


Рис. 1. Схема индентирования поверхности GaAs (001) жестким сферическим индентором.

зависит от расстояния атома с индексом i до центра индентора r_i . Для $r_i \leq R$ [12]

$$F(r_i) = -K(r_i - R)^2, \quad (1)$$

для $r_i > R$

$$F(r_i) = 0. \quad (2)$$

Здесь R — радиус недеформированного индентора, K — коэффициент упругости индентора. Величина K при расчетах давления и моделировании принималась равной $16.0 \cdot 10^{-7}$ Н/нм², что превышало значение K для кристаллического алмаза ($12.2 \cdot 10^{-7}$ Н/нм²) [13] и обеспечивало незначительную деформацию индентора.

Атомы, находящиеся в контакте с индентором, определяют радиус a и площадь S сечения взаимодействия (рис. 1, таблица).

Полная сила индентирования F определялась суммированием сил взаимодействия для каждого атома $F(r_i)$, не учитывая отклонение этих сил от нормали к поверхности (рис. 1), поскольку глубина проникновения

индентора в материал была намного меньше радиуса индентора:

$$F = \sum_{i=1}^N F(r_i). \quad (3)$$

Из анализа смоделированных методом МД зависимостей силы, приложенной к индентору, от глубины индентирования поверхности GaAs были установлены предельные глубины, при которых не наблюдалась пластическая деформация в объеме кристалла. В дальнейшем все расчеты проводились для глубин индентирования < 1 нм, которые отвечали отсутствию такой деформации.

Было показано, что в области температур 1–15 К после термостатирования образца до начала индентирования (выдержка при постоянной температуре в течение 200 пс) реконструкции поверхности GaAs не наблюдается и верхний слой состоит из атомов As, образующих квадратную решетку (1×1) с размером ребра, равным 4 Å (см. рис. 2, a, b вне области индентирования). При погружении индентора на некоторую глубину на поверхности GaAs в области индентирования

T , К	d , нм	F , нН	S , нм ²	$F_{\text{dim}}(r_i)$, нН
1.0	0.76	491.0	73.5	2.4
3.0	0.64	320.1	61.3	2.0
5.0	0.46	258.8	44.1	1.8
10.0	0.28	89.1	27.1	1.4
15.0	0.15	46.0	14.4	1.0

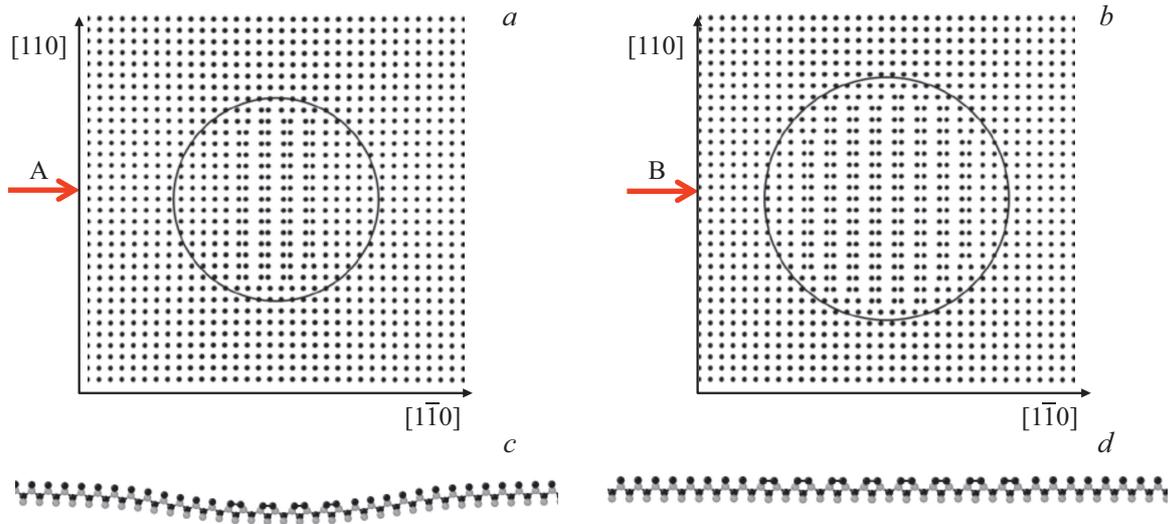


Рис. 2. Различные стадии образования димеров (1×2) из атомов As на поверхности GaAs(001) при температуре 3 К при погружении сферического индентора на глубину 0.65 нм (a) и после отвода индентора от поверхности (b). Сплошными линиями (окружностями) показаны области контакта при погружении сферического индентора на глубину 0.65 нм (a) и на максимальной глубине, равной 0.90 нм (b). c, d — поперечные профили на глубину четырех атомных слоев от поверхности вдоль линий А и В. Ряды Ga и As чередуются начиная с As сверху.

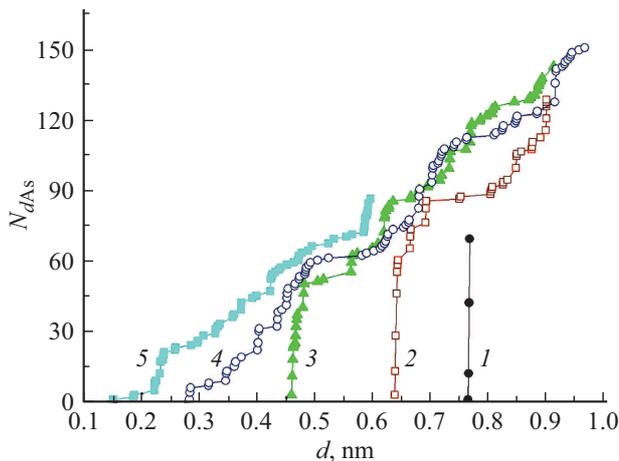


Рис. 3. Зависимости количества атомов As, сформированных в димеры (N_{dAs}), от глубины индентирования d поверхности GaAs (001) при температурах $T = 1$ (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 15 К (5).

атомы As начинают образовывать димеры (рис. 2, *a, c*), количество и длина цепочек которых увеличиваются с глубиной индентирования (рис. 3), что приводит к образованию области реконструкции поверхности, в которой наблюдается структура (1×2) . Увеличение температуры образца от 1 до 15 К приводит к уменьшению глубины индентирования и соответственно силы F , при которой начинается формирование димеров атомов As (N_{dAs}) (см. таблицу, рис. 3). Как показывает анализ, при этом с уменьшением температуры увеличивается и сила F_{dim} , действующая на атомы As перед формированием первого димера (см. таблицу). После отвода индентора от поверхности GaAs планарность поверхности восстанавливается (рис. 2, *d*), но область существования димеров атомов As сохраняется (рис. 2, *b*). Следует также отметить, что с понижением температуры процесс формирования димеров становится все более лавинообразным (рис. 3). Подобное поведение связано с термоактивационным преодолением барьера для образования димера и уменьшением этого барьера при давлении, вызываемом индентором.

Расчеты методом МД, проведенные без воздействия индентора, показали, что спонтанное образование димеров атомов As на исследуемой поверхности начинает наблюдаться при температурах ~ 35 К, а понижение потенциальной энергии на один атом As при образовании первого димера составляет ~ 0.9 эВ. Это позволяет оценить, что энергия активации преодоления барьера для создания поверхностного димера As заметно ниже 0.1 эВ, в то время как для его диссоциации требуется затратить энергию ~ 2 эВ. Последнее и объясняет стабильность реконструкции поверхности GaAs (001) с образованием димеров атомов As при повышенных температурах.

Таким образом, моделирование методом молекулярной динамики процессов наноиндентирования GaAs по-

казывает, что наноиндентирование поверхности (001), терминированной As, в области температур 1–15 К стимулирует реконструкцию с образованием димеров As (1×2) . С ростом температуры глубина индентирования и соответственно величина напряжений, вызванных индентором, при которой наблюдается начало реконструкции поверхности, уменьшаются. При отводе индентора от поверхности GaAs реконструкция поверхности в области взаимодействия с индентором сохраняется.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation* (N.Y., Springer Verlag, 2011).
- [2] A. Tiwari, S. Natarajan. *Applied Nanoindentation in Advanced Materials*, 1st edn (N.Y., John Wiley & Sons Ltd, 2017).
- [3] P.Z. Zhu, Z. Fang. *Appl. Phys. A*, **108** (2), 415 (2012).
- [4] C.F. Sanz-Navarro, S.D. Kenny, R. Smith. *Nanotechnology*, **15** (5), 692 (2004).
- [5] R. Abram, D. Chrobak, R. Nowak. *Phys. Rev. Lett.*, **118** (12), 095502 (2017).
- [6] D. Chrobak, K. Nordlund, R. Nowak. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 045502 (2007).
- [7] D. Chrobak, A. Chrobak, R. Nowak. *Sol. St. Phenomena*, **130**, 213 (2007).
- [8] S. Plimpton. *J. Comp. Phys.*, **117**, 1 (1995).
- [9] D.A. Murdick, X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, D. Nguyen-Manh, R. Drautz, D.G. Pettifor. *Phys. Rev. B*, **73** (4), 045206 (2006).
- [10] J.W. Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (N.Y., Charles Scribner's Sons, 1902).
- [11] A. Stukowski. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, 015012 (2010).
- [12] C.L. Kelchner, S.J. Plimpton, J.C. Hamilton. *Phys. Rev. B*, **58** (17), 11085 (1998).
- [13] M.R. Sadat, S. Bringuier, K. Muralidharan, G. Frantzikonis, L. Zhang. *Comput. Mater. Sci.*, **142**, 227 (2018).

Редактор Л.В. Шаронова

Molecular dynamic modelling of low temperature reconstruction of GaAs (001) surface during nanoindentation process

N.D. Prasolov¹, A.A. Gutkin², P.N. Brunkov^{1,2}

¹ ITMO University,
197101 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Using molecular dynamic technique modelling of nanoindentation of GaAs (001) surface terminated with As atoms to the depth up to 1 nm in the range of temperatures from 1 to 15 K was carried out. It was shown that it results in the reconstruction of a surface with formation of stable As dimers (1×2) , which do not disappear after withdraw of the indenter from the surface.