

## Исследование подвижности малых кластеров меди на буферном слое Хе при температурах 30–70 К

И.Г. Марченко, И.М. Неклюдов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: march@vl.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 7 февраля 2006 г.

Методом компьютерного моделирования исследован процесс миграции малых кластеров меди по поверхности (111) твердого ксенона. Получены коэффициенты диффузии стабильных кластеров для температур 30–70 К. Установлено, что кластеры меди из четырех, шести и семи атомов за время менее 3 нс внедряются в подложку, вытесняя атом Хе. Полученные данные позволяют по-новому интерпретировать результаты проведенных ранее экспериментов.

Методом комп'ютерного моделювання досліджено процес міграції малих кластерів міді по поверхні (111) твердого ксенону. Отримано коефіцієнти дифузії стабільних кластерів для температур 30–70 К. Встановлено, що кластери міді із чотирьох, шести й семи атомів за час менш 3 нс впроваджуються в підкладку, витісняючи атом Хе. Отримані дані дозволяють по-новому інтерпретувати результати проведених раніше експериментів.

PACS: 68.35.Bs, 61.20.Ja, **68.55.–a**

**Ключевые слова:** кластеры, диффузия, компьютерное моделирование, медь, инертные газы.

### Введение

Процессы образования и самоорганизации нанокластеров привлекают пристальное внимание исследователей последние 15 лет [1–5]. Создание трехмерных нанокластеров металлов на различных поверхностях полупроводниковых материалов является важной задачей, обеспечивающей дальнейшее развитие технологии миниатюризации микрочипов. Одним из методов получения таких структур является технология роста на буферном слое (BLAG – Buffer Layer Assisted Growth), впервые предложенная профессором Вевером [1]. Сущность ее заключается в том, что испаряемый металл осаждается не непосредственно на материал, а на буферный слой твердого инертного газа, предварительно нанесенный на подложку при низких температурах ( $T = 20–50$  К). Осажденные атомы образуют трехмерные кластеры, которые оседают на подложку после испарения инертного газа при нагреве образца. Было показано, что размеры нанокластеров изменяются с толщиной буферного слоя, что свидетельствует о диффузионной подвижности кластеров на по-

верхности твердого инертного газа [6]. Вместе с тем до настоящего времени отсутствуют данные о зарождении таких структур и о физических механизмах их роста. Также не исследована подвижность как адатомов, так и кластеров различных размеров по поверхности твердого инертного газа, что затрудняет развитие адекватных теоретических моделей, описывающих агрегацию кластеров.

В последние годы для исследования свойств сложных систем широкое применение находит метод компьютерного моделирования. Численное решение уравнений квантовой механики для уединенных кластеров, состоящих из нескольких десятков атомов, позволяет хорошо описывать как структурные, так и электронные свойства таких образований. Вместе с тем мощности современных вычислительных машин не достаточны для исследования динамических процессов, таких как поверхностная и объемная диффузия, агрегация дефектов и пр. Для подобного рода задач с успехом применяется метод молекулярной динамики (ММД) [7–9]. Существо его заключается в решении на ЭВМ уравне-

ний движения для каждого атома системы с заданным гамильтонианом взаимодействия.

Целью настоящей работы было исследование методом молекулярной динамики процессов формирования и диффузионной подвижности малых кластеров меди (1–7 атомов) на поверхности твердого ксенона в диапазоне температур 30–70 К.

### Методика моделирования

Для исследования подвижности кластеров меди на поверхности твердого ксенона использовали метод молекулярной динамики. Взаимодействие металлических атомов описывалось моделью погруженного атома [10]. Энергию взаимодействия атомов меди рассчитывали как сумму парных взаимодействий и энергии «внедрения»:

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(R_{ij}), \quad (1)$$

где  $\varphi_{ij}$  — потенциал парного взаимодействия,  $F_i(\rho_i)$  — энергия, необходимая для внедрения атома  $i$  в электронный газ в точке с электронной плотностью  $\rho_i$ . Электронную плотность находили как

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^0(R_{ji}), \quad (2)$$

где  $\rho_j^0(R_{ij})$  — электронная плотность от атома типа  $j$  на расстоянии  $R_{ij}$ . Функции, описывающие парное межатомное взаимодействие, атомную электронную плотность и функцию внедрения в электронный газ для атомов меди, были получены с использованием экспериментальных данных, квантово-механических расчетов различных кристаллографических структур и димера Cu [11]. Это позволило использовать их для расчета характеристик малых кластеров меди.

Взаимодействие Хе–Хе и Cu–Хе описывалось потенциалом Ленарда-Джонса с добавочной функцией, обеспечивающей обращение в нуль потенциала и первой его производной на расстоянии радиуса обрезания  $r_c$  [12]:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} + (6r_c^{-12} - 3r_c^{-6}) \left( \frac{r}{r_c} \right)^2 - (7r_c^{-12} - 4r_c^{-6}) \right]. \quad (3)$$

Значение  $r_c$  для взаимодействия Хе–Хе и Cu–Хе было выбрано одинаковым и составляло 0,995 нм. Величины  $\sigma$  и  $\varepsilon$  для взаимодействия Хе–Хе взяты из работы [13] и равнялись соответственно  $\varepsilon = 0,01997$  эВ,  $\sigma = 0,398$  нм.

Потенциал Ленарда-Джонса ранее применяли другие авторы при исследованиях взаимодействия металлов с поверхностью инертного газа [14]. По аналогии с [14] параметры потенциала, описывающего взаимодействие Cu–Хе, подбирали таким образом, чтобы удовлетворить экспериментально наблюдаемой величине энергии связи атомов ксенона с поверхностью (111) меди (0,20 эВ) и значению равновесного расстояния атома ксенона до поверхности меди (0,36 нм) [15]. Полученные величины параметров потенциала соответственно равнялись  $\varepsilon = 0,0212$  эВ и  $\sigma = 0,369$  нм.

Компьютерное моделирование образования и диффузии металлических кластеров методом молекулярной динамики производили с использованием программы SDyn, являющейся усовершенствованной версией программы DYMOD [16], предназначенной для исследования поверхностных свойств материалов. Расчетная ячейка представляла собой прямоугольный параллелепипед с размерами 5,26, 4,55 и 5,37 нм по осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  соответственно. Ось  $X$  имела кристаллографическое направление  $[10\bar{1}]$ , ось  $Y$  —  $[121]$ , ось  $Z$  —  $[111]$ . Вдоль направлений  $X$  и  $Y$  использовали периодические граничные условия. Диффузия кластеров меди происходила на подложке представляющей собой 13 атомных слоев плотноупакованных плоскостей (111) Хе. Первые три слоя фиксировались в положениях идеальной ГЦК решетки. Температуру подложки поддерживали постоянной при помощи алгоритма коррекции атомных скоростей [17].

Параметры диффузии кластеров меди по поверхности ксенона определяли как динамическим, так и статическим методом. В статическом методе исследовали величину энергетического барьера при переходе кластера из одного состояния на поверхности ксенона в другое — соседнее, кристаллографически эквивалентное. Для атомов подложки решались полные уравнения движения. На атомы металла, составляющие кластер, были наложены ограничения. Центр масс кластера последовательно перемещался вдоль траектории диффузионного скачка. Находилась минимальная потенциальная энергия всей системы таким образом, чтобы центр масс кластера находился на выбранном расстоянии в плоскости, перпендикулярной направлению движения. Величина активации диффузии определялась как разница между максимальной и минимальной энергией системы вдоль траектории диффузионного скачка.

Диффузионная подвижность металлических кластеров определялась также динамическим методом, основанном на известном соотношении:

$$\langle R^2(t) \rangle \rightarrow 4Dt, \quad (4)$$

связывающим среднеквадратичное смещение  $\langle R^2 \rangle$  мигрирующей по плоскости частицы со временем диффузии  $t$ . Если в исследуемом температурном интервале диффузия описывается ариениусовской зависимостью

$$D = D_0 e^{-E_m/kT}, \quad (5)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный фактор, определяемый частотой попыток преодоления потенциального барьера, а  $E_m$  — энергия миграции, то как  $E_m$ , так и  $D_0$  можно определить, исследуя временные зависимости смещений кластеров для различных температур. Для получения статистически значимых значений коэффициентов диффузии динамическим методом использовали следующий алгоритм, сходный с используемым авторами работы [18]. Весь период наблюдения  $t$  разбивался на  $N$  одинаковых сегментов времени  $\Delta t$ . Для всех  $N$  интервалов времени  $n\Delta t$  ( $n = 1, \dots, N$ ), которые помещались на интервале наблюдения, вычисляли значение  $R^2(n * \Delta t)$ . Считалось, что процесс диффузии не обладает памятью. Таким образом, сдвинув интервал наблюдения на  $\Delta t$ , получали новую последовательность случайных событий. Значения  $R^2(n * \Delta t)$  вычисляли для  $N-1$  других временных интервалов, затем для  $N-2$  следующих и т.д. Производили усреднение по полученным данным для каждого одинакового значения временного интервала  $n\Delta t$ . Коэффициент диффузии находился путем усреднения по всем сегментам  $\Delta t_i$ :

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \langle D_i \rangle, \quad (6)$$

где

$$\langle D_i \rangle = \frac{1}{N-i} \sum_{k=i+1}^N \frac{R^2(t_k - t_i)}{4(t_k - t_i)}. \quad (7)$$

Для получения удовлетворительной статистической точности исследовали движение кластеров меди в течении 3 нс, а усреднение коэффициентов диффузии проводили в интервале времени  $\Delta t < 0,5$  нс.

### Результаты и обсуждение

До исследования подвижности кластеров, были получены равновесные конфигурации  $\text{Cu}^1\text{-Cu}^7$  на поверхности (111) ксенона (верхний индекс обозначает количество атомов в кластере). Твердый ксенон имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с постоянной решетки  $a = 0,6196$  нм. Поверхность (111) Хе обладает гексагональной симметрией. Ближайшее расстояние между атомами

ксенона равно 0,4381 нм. Стабильной структурой меди является ГЦК решетка, с ближайшим расстоянием между атомами  $d = 0,2556$  нм. Компьютерное моделирование димера меди показало, что атомы кластера находятся над двумя смежными треугольными ячейками, образованными поверхностными атомами ксенона на высоте  $h = 0,314$  нм. Расстояние между атомами меди составляло 0,2187 нм, что близко к данным квантово-механических расчетов уединенного димера меди (0,218–0,24) нм [11,19]. Кластер  $\text{Cu}^3$  имел конфигурацию правильного треугольника, с расстоянием между атомами  $d = 0,2294$  нм, который находился на высоте  $h = 0,324$  нм над поверхностью. Расчеты из первых принципов дают значения 0,2275 нм для уединенного кластера меди [19]. Конфигурация кластера из четырех атомов меди представляла собой тетраэдр, в основании — правильный треугольник с расстоянием между атомами 0,2367 нм. Расстояние между атомами основания и вершины составляло 0,2365 нм. Кластер  $\text{Cu}^5$  представлял собой два тетраэдра с общей гранью. Треугольники основания тетраэдров были слегка наклонены друг по отношению к другу. Кластер из шести атомов меди имел конфигурацию двух треугольников, расположенных один над другим и повернутых относительно друг друга на угол  $60^\circ$ . Минимальное расстояние между атомами  $d = 0,2371$  нм. Кластер из семи атомов представлял собой пентагональную дипризму с  $d = 0,2439$  и  $0,2639$  нм между вершинами пирамиды. Таким образом, межатомное расстояние во всех исследованных кластерах меньше, чем в объемном материале. С увеличением размера кластера происходит увеличение  $d$ , что совпадает с результатами расчетов из первых принципов.

Проведенные расчеты ММД позволили определить величину энергии связи адатома инертного газа  $E_b^{\text{Xe}}$  с поверхностью (111) Хе, которая составила 0,0784 эВ. Атом меди сильнее связан с поверхностью, чем ксенон, и  $E_b^{\text{Cu}} = 0,0803$  эВ.

Методом молекулярной статики было исследовано изменение энергии кластеров вдоль траектории движения диффузионного скачка из одной ячейки в другую. Результаты этих исследований представлены на рис. 1. Как видно на рисунке, для адатома и кластера из двух атомов меди кривая перехода имеет классический вид с максимумом  $E_m$ , равным  $E_m^1 = 0,007$  эВ для адатома меди, и  $E_m^2 = 0,015$  эВ для  $\text{Cu}^2$ . Величины барьеров диффузионных скачков для кластеров из трех и четырех атомов близки по значениям и составляют  $E_m^{3\text{Cu}} = 0,0145$  эВ и  $E_m^{4\text{Cu}} = 0,0141$  эВ. Следует отметить, что вдоль траектории диффузионного скачка для  $\text{Cu}^3$  наблюдается локальный минимум энергии в точке  $R = 0,2475a$ ,

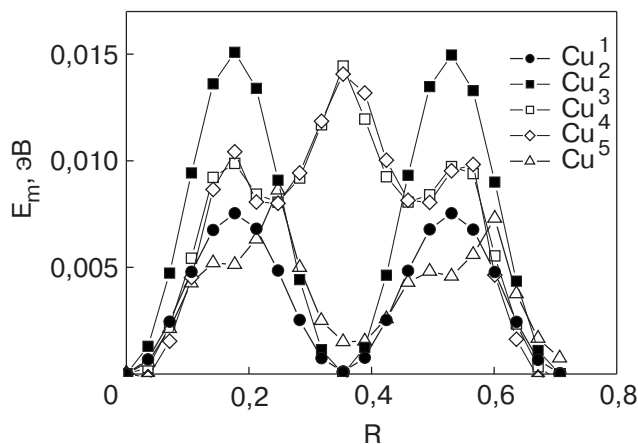


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии кластеров меди вдоль направления диффузионного скачка.  $R$  измеряется в долях постоянной решетки Хе. Верхний индекс обозначает количество атомов в кластере.

где  $a$  — постоянная решетки ксенона, составляющий 0,008 эВ. Величина значения энергии активации для кластера из пяти атомов составляла 0,00862 эВ.

С помощью динамического метода была исследована подвижность кластеров. Оказалось, что при температуре подложки 70 К кластер  $\text{Cu}^4$  после движения в течение  $\Delta t = 0,719$  нс вытеснил из подложки атом Хе, образовав комплекс с поверхностной вакансией и адатомом ксенона  $\text{Cu}^4\text{-V-He}$ . Образование такого комплекса являлось результатом сложного коллективного процесса, при котором атом ксенона, находящийся непосредственно под кластером, замещал соседний атом, который выталкивался на поверхность. Такое же явление наблюдалось для кластеров  $\text{Cu}^6$  и  $\text{Cu}^7$ . Время образования комплекса  $\text{Cu}^6\text{-V-He}$  составило 1,325 нс, а  $\text{Cu}^7\text{-V-He}$  — 0,208 нс. Таким образом, стабильными во время исследования процессов поверхностной диффузии оказались  $\text{Cu}^5$ ,  $\text{Cu}^3$ ,  $\text{Cu}^2$  и  $\text{Cu}^1$ . Изменение среднеквадратичного смещения этих кластеров со временем при  $T = 70$  К приведено на рис. 2. Видно, что в исследуемом интервале времен с хорошей степенью точности наблюдается линейная зависимость среднеквадратичного смещения от времени диффузии. В таблице 1 приведены коэффициенты диффузии для  $\text{Cu}^3$ ,  $\text{Cu}^2$  и  $\text{Cu}^1$  для температур 30–70 К. Анализ данных показывает, что коэффициент поверхностной диффузии адатома и диатома меди по поверхности (111) Хе можно хорошо аппроксимировать зависимостью (5) с величинами  $D_0^1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $E_m^1 = 0,0073 \text{ эВ}$  для  $\text{Cu}^1$  и  $D_0^2 = 2,95 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $E_m^2 = 0,0135 \text{ эВ}$  для  $\text{Cu}^2$ . Для кластера из трех атомов коэффициент поверхностной диффузии в исследуемом интервале температур не может быть выражен арениусовской зависимостью. Возможно, это связано с существованием

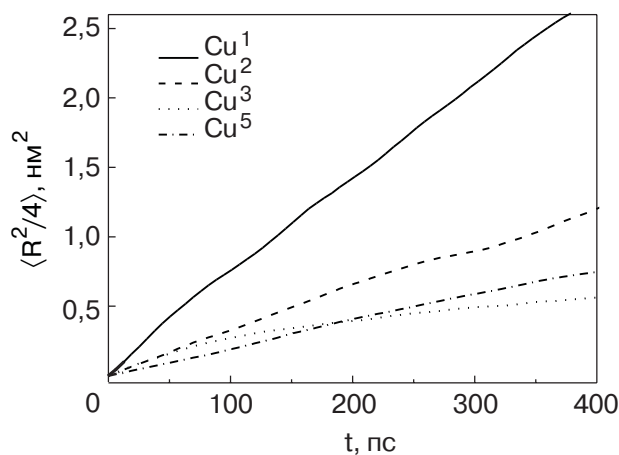


Рис. 2. Изменение величины  $\langle R^2/4 \rangle$  со временем для кластеров различного размера.

локального минимума при диффузионном скачке, представленном на рис. 2. Можно отметить отклонение от линейной зависимости величины  $\langle R^2/4 \rangle$  для  $\text{Cu}^3$  в интервале до 100 нс на рис. 2 что говорит о зависимости последовательных диффузионных скачков.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии  $D$  ( $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ) малых кластеров меди по поверхности (111) Хе для различных температур.

Тип кластера	Температура, К		
	30	50	70
$\text{Cu}^1$	0,92013	5,27636	7,17738
$\text{Cu}^2$	0,12165	1,29693	3,14449
$\text{Cu}^3$	0,70037	2,29579	2,04427

Полученные данные, свидетельствующие о внедрении атомов металла в ксенон, позволяют по-новому интерпретировать результаты работы [20], в которой исследовалась рентгеновская фотоэмиссия электронов в процессе осаждения серебра на поверхность твердого ксенона. Авторы пришли к выводу, что кластеры серебра со временем погружаются в ксенон. В качестве объяснения наблюдаемого явления авторы предлагали модель внедрения в ксенон за счет кинетической энергии падающих атомов, а также взаимодействия кластеров с подложками. Результаты компьютерного моделирования позволяют представить внедрение кластеров металла в ксенон как последовательный процесс вытеснения атомов подложки при росте кластера. Вытесненные атомы инертного газа окутывают кластер сверху, образуя шубу из ксенона, что изменяет спектр рентгеновской фотоэмиссии.



### Заключение

В работе исследована атомная конфигурация кластеров  $\text{Cu}^1\text{—Cu}^7$  на поверхности (111) Хе. Получены данные по диффузионной подвижности кластеров атомов меди по поверхности ксенона. Диффузия  $\text{Cu}^1$  и  $\text{Cu}^2$  хорошо описывается арениусовской зависимостью с энергией активации миграции равной  $E_m^1 = 0,0073$  эВ для адатома и  $E_m^2 = 0,0135$  эВ для диатома. Температурную зависимость миграции  $\text{Cu}^3$  не удается описать простой арениусовской зависимостью. Высокая подвижность малых металлических кластеров вызывает необходимость учета их диффузии в процессах зарождения и роста нанокластеров.

Установлено, что при  $T = 70$  К кластеры из четырех, шести и семи атомов внедряются в подложку ксенона за время менее 3 нс, вытесняя атом ксенона на поверхность. Полученные данные позволяют по-новому интерпретировать имеющиеся экспериментальные результаты.

Для разработки методов целенаправленного воздействия на процессы формирования металлических нанокластеров необходимы дальнейшие исследования образования кластер-вакансионных комплексов больших размеров, энергетики их образования и диффузии.

1. J.H. Weaver and G.D. Waddill, *Science* **251**, 1444 (1991).
2. S.I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L.S. Li, K.E. Huggins, M. Keser, and A. Amstutz, *Science* **276**, 384 (1997).
3. L. Huang, S.J. Chey, and J.H. Weaver, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4095 (1998).
4. G. Kerner and M. Asscher, *Nano Lett.* **4**, 1433 (2004).
5. V.N. Antonov, J.S. Palmer, P.S. Waggoner, A.S. Bhatti, and J.H. Weaver, *Phys. Rev.* **B70**, 45406 (2004).
6. C. Haley and J.H. Weaver, *Surf. Sci.* **518**, 243 (2002).
7. A. Richter and R. Smith, *Cryst. Res. Tech.* **38**, 250 (2003).
8. L.J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, and J.-L. Barrat, *Phys. Rev.* **B61**, 16084 (2000).
9. B.D. Wirth, G.R. Odette, D. Maroudas, and G.E. Lucas, *J. Nucl. Mater.* **276**, 33 (2000).

10. M.S. Daw and M.J. Baskes, *Phys. Rev.* **B29**, 6443 (1984).
11. Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantinopolous, A.F. Voter, and J.D. Kress, *Phys. Rev.* **B63**, 224106 (2001).
12. S.D. Stoddard and J. Ford, *Phys. Rev.* **A8**, 1504 (1973).
13. W.J. Minkowycz and E.M. Sparrow, *Adv. in Numerical Heat Transfer*, Taylor & Francis, New York (2000), v.2.
14. M.S. Tomassone, J.B. Sokoloff, A. Widom, and J. Krim, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4798 (1997).
15. Th. Seyller, M. Caragiu, R.D. Diehl, P. Kaukosina, and M. Lindroos, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 567 (1998).
16. В.В. Ганн, И.Г. Марченко, *Комплекс программ «ДИМОД» для динамического моделирования дефектов в металлах и сплавах, Препринт №87-24, ХФТИ АН УССР, Харьков (1987).*
17. W.D. Luedtke and U. Landman, *Phys. Rev.* **B40**, 11733 (1989).
18. J. Marian, B.D. Wirth, J.M. Perlado, G.R. Odette, and T. Dias de la Rubia, *Phys. Rev.* **B64**, 94303 (2001).
19. M. Kabir, A. Mookerjee, and A.K. Bhattacharya, *Phys. Rev.* **A69**, 43203 (2004).
20. T.R. Ohno, J.C. Patrin, U.S. Ayyala, and J.H. Weaver, *Phys. Rev.* **B44**, 1891 (1991).

Investigation of small copper cluster mobility on the buffer Xe layer at temperatures from 30 to 70 K

I.G. Marchenko and I.M. Neklyudov

The process of small copper cluster migration on the solid xenon surface (111) is investigated by computer simulation. The coefficients of stable cluster diffusion are determined for temperatures from 30 to 70 K. It has been established that during the time less than 3 ns the copper clusters of 4, 6 and 7 atoms penetrate into the substrate and substitute the Xe atom. The data obtained enable a new interpretation of previous results.

**Keywords:** clusters, diffusion, computer simulation, copper, noble gas.