

ОСОБЕННОСТИ СОПРЯЖЕНИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ Cu НА ПОВЕРХНОСТЬ (001)Ag (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)

© 2012 А. С. Прижимов¹, В. М. Иевлев¹, А. В. Евтеев²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²The University of Newcastle, Callaghan, NSW 2308, Australia

Поступила в редакцию 23.12.2011 г.

Аннотация. Методом молекулярной динамики изучены закономерности формирования атомной структуры пленки и сопряжения на межфазной границе при конденсации Cu на поверхность монокристалла Ag. Установлено, что в системе реализуется слоевой рост, сопровождающийся активным обменом атомов Cu пленки и атомов Ag двух верхних монослоев подложки. Процесс роста завершается образованием двух твердорастворных фаз, обеспечивающих упругую компенсацию размерного несоответствия закритической величины.

Ключевые слова: молекулярная динамика, моделирование, пленка, межфазная граница, медь, серебро.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно диаграмме состояния системы Ag-Cu для массивных сплавов [1] предельная концентрация меди в серебре при 1000 К может составлять немногим более 10 ат. %, серебра в меди — около 4 ат. %. Поскольку исходное размерное несоответствие параметров кристаллических решеток меди и серебра ($f_0 = \frac{a_2 - a_1}{a_2} \approx -0,13$) существенно превышает критическую величину (0,1), представляет интерес выяснение природы и механизма параллельного сопряжения дискретных фаз композитов на основе систем Ag — Cu [2] и Ag — Ni [3], образующихся в результате совместной конденсации при температуре подложки, обеспечивающей ориентированную кристаллизацию. Природа отмеченного в [2] расширения пределов взаимной растворимости в высокодисперсных эпитаксиальных пленочных композитах Ag-Cu остается не раскрытой [4].

Цель настоящей работы — установление методом молекулярной динамики закономерностей формирования атомной структуры пленки и сопряжения на межфазной границе при конденсации Cu на поверхность монокристалла Ag.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Подложку Ag моделировали в виде расчетной ячейки, состоящей из 8 атомных плоскостей ори-

ентации (001), содержащих по 900 атомов. В направлениях [110] и $[\bar{1}\bar{1}0]$ на систему накладывали периодические граничные условия. Три нижних слоя у дна расчетной ячейки принимали статическими, пять последующих — динамическими.

Молекулярно-динамический процесс конденсации пленок заключался в последовательном нанесении атомов Cu в случайно расположенные на поверхности (001) кристалла Ag места порциями в 0,1 ML через каждые $3 \cdot 10^{-11}$ с. После нанесения каждой порции проводили статическую релаксацию системы, а затем атомам пленки и атомам подложки в динамических слоях задавали начальные скорости в соответствии с распределением Максвелла при температуре 1000 К и проводили изотермические отжиги гетеросистемы в течение $20000\Delta t$ ($\Delta t = 1,5 \cdot 10^{-15}$ с), т.е. продолжительность каждого МД-отжига составляла $3 \cdot 10^{-11}$ с.

Методика молекулярно-динамического расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения атомов с временным шагом Δt по алгоритму Верле [5]. Взаимодействие между атомами описывали с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках метода погруженного атома [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 иллюстрирует три стадии формирования пленки с конечной толщиной 5 ML. Из него сле-

дует, что реализуется слоевой рост, сопровождающийся активным обменом атомов **Си** первого моно-слоя пленки и атомов **Аg** двух верхних монослоев подложки. В небольшом количестве (в пределах 2 ат. %) атомы меди присутствуют в третьем слое подложки. Формирование второго слоя пленки начинается при средней толщине 0.7 ML.

По мере формирования второго слоя пленки происходит обмен атомов **Си** из него и атомов **Аg** из первого монослоя. Этот процесс повторяется при формировании последующих слоев пленки. Формирование атомного состава второго слоя подложки завершается при средней толщине пленки в 4 ML.

На рис. 2 приведено распределение атомов **Си** и **Аg** по толщине пленки, из которого следует, что концентрация меди во втором слое подложки достигает 60 ат. %. Выше, включая и первый слой подложки, лежат атомные слои твердого раствора с колебанием концентрации **Аg** от 23 до 39 атомных процентов. Наибольшая концентрация в поверхностном пятном и зародившемся вследствие выноса на фронт роста атомов **Аg** шестом слоях (заполненных на 79% и 23% соответственно). Таким образом, наряду со стабилизацией концентрации твердого раствора во втором слое подложки, происходит сегрегация **Аg** в поверхностном слое фронта роста. Это можно объяснить меньшей ве-

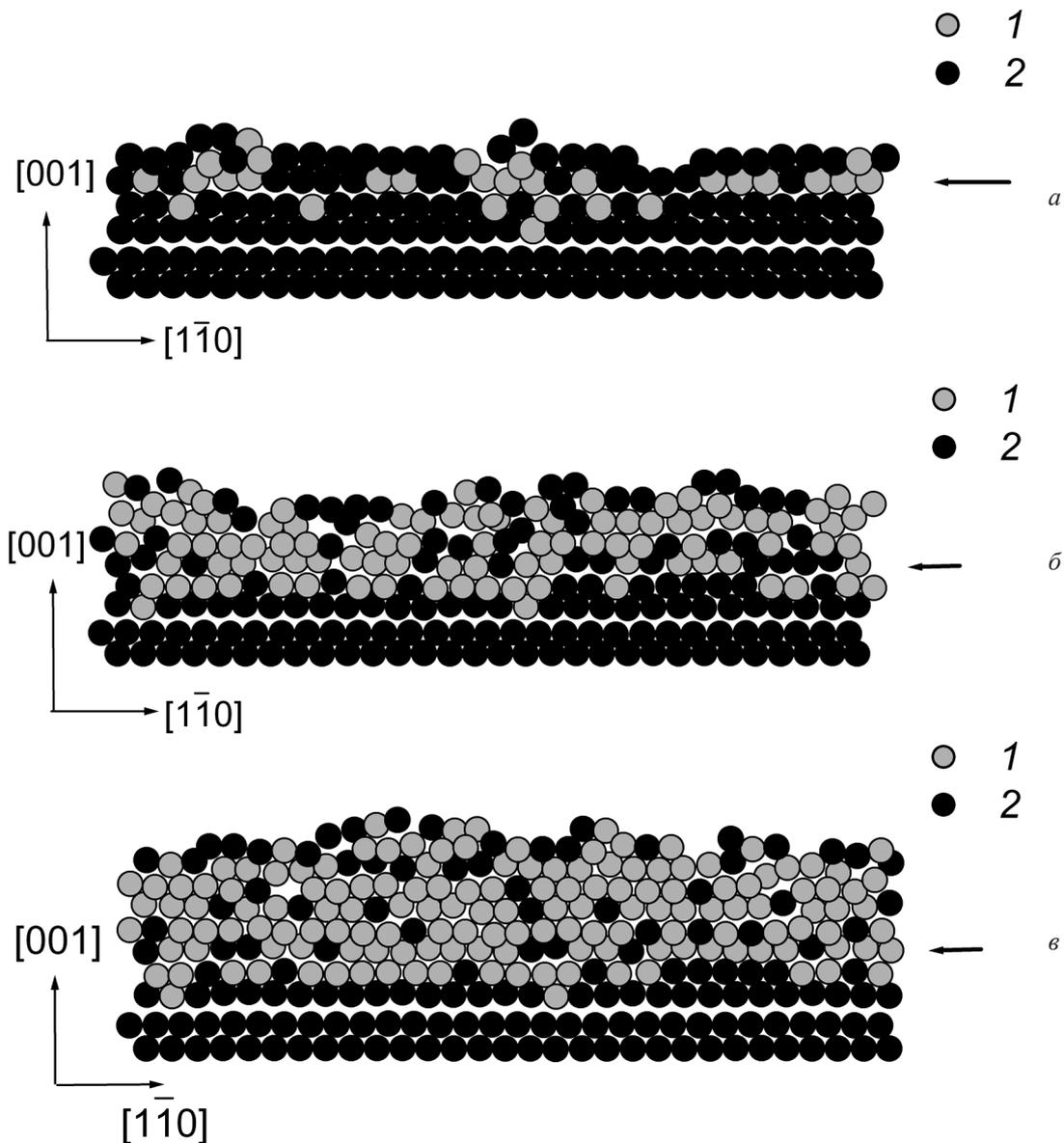


Рис. 1. Проекция двух соседних плоскостей (110) гетеросистемы на момент нанесения 1 ML (а), 3 ML (б) и 5 ML (в) (1 — атомы Си, 2 — атомы Аg; масштаб рисунка вдоль вертикального направления увеличен в 1,5 раза, стрелкой показан верхний слой подложки)

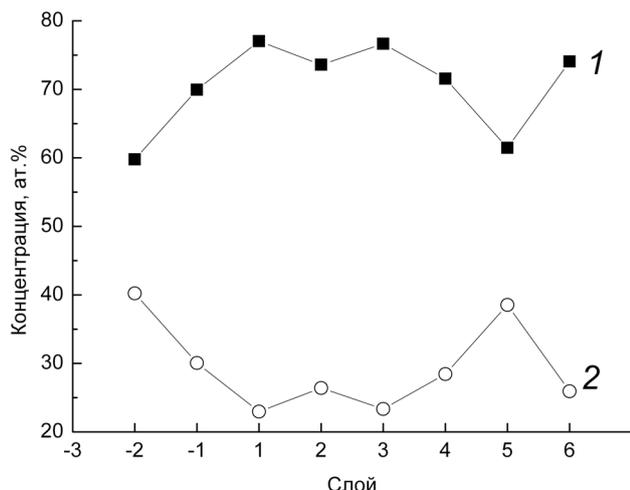


Рис. 2. Распределение атомов Cu (1) и Ag (2) по толщине пленки твердого раствора при $T = 1000$ К

личины поверхностной энергии кристаллов Ag в сравнении с Cu [7]. В то же время следует учитывать и эффект верхнего слоя, в данном случае содержащего в большой концентрации атомы Ag, в упругой деформации лежащей под ним пленки для компенсации размерного несоответствия ее с подложкой (в данном случае с монослойной твердорастворной фазой) [8].

В целом, пленка (включая верхний слой подложки) представляет собой твердый раствор 72 ат. % Cu — 28 ат. % Ag. Сплошность пленки

наступает при нанесении 2 ML, концентрация меди в монослойной и пленочной твердорастворных фазах составляет в этот момент 42 ат. % и 57 ат. % соответственно.

Ожидаемый для наблюдаемой концентрации компонентов монослойной фазы (исходя из объема твердого раствора той же концентрации) параметр решетки равен $3,81 \text{ \AA}$, тогда как параметр решетки, рассчитанный по функции радиального распределения атомов (ФРРА, 1, рис. 3), примерно равен $4,06 \text{ \AA}$. Следовательно, упругая деформация монослойной твердорастворной фазы практически полностью компенсирует исходное размерное несоответствие на МГ подложка — монослойная фаза, равное $-0,073$. Согласно ФРРА 2 на рис. 3 параметр решетки пленки твердого раствора (включая верхний слой подложки) равен $a = 4,11 \text{ \AA}$, а ожидаемая величина для идеального кристалла данной концентрации составляет $3,75 \text{ \AA}$. Таким образом, исходное размерное несоответствие на межфазной границе составляет $-0,083$ и тоже компенсируется посредством упругой деформации. Широкое размытие пиков (ФРРА 2) свидетельствует об агрегации атомов одного сорта в малоатомные кластеры разного размера.

Как и для исследованной ранее системы Pd — Ni [9], формирование однослойной твердорастворной фазы обеспечивает двухступенчатую компенсацию размерного несоответствия кри-

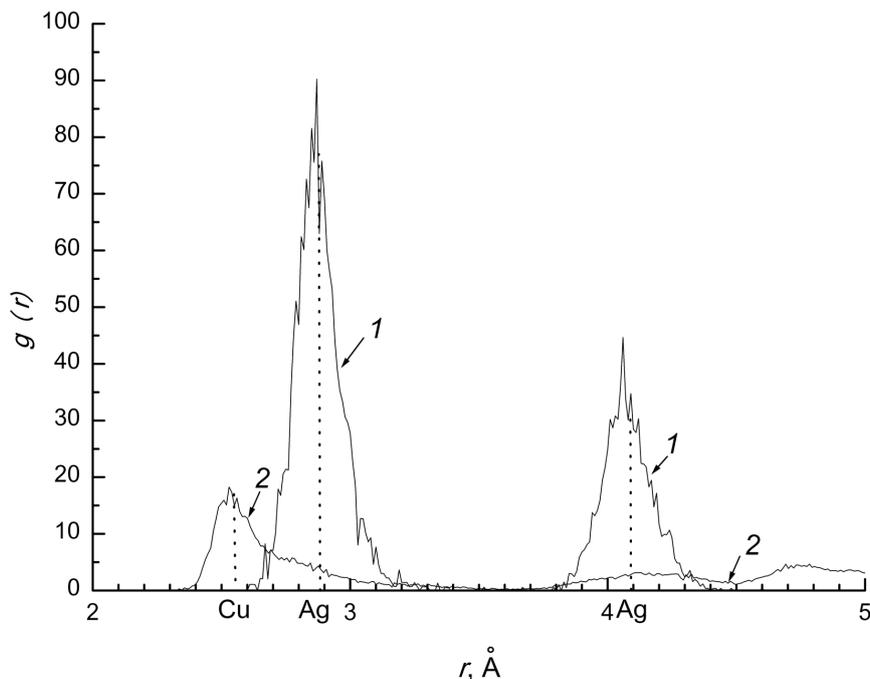


Рис. 3. Функции радиального распределения атомов монослойной фазы (1) и пленки твердого раствора (включая верхний слой подложки) (2), штриховые линии соответствуют идеальным кристаллам Cu и Ag

сталлических решеток исходной подложки и растущей пленки посредством упругой деформации, что можно рассматривать как «расщепление» МГ на две: подложка — монослойная твердорастворная фаза и МГ монослойная твердорастворная фаза-пленка твердого раствора. В то же время, большая величина f_0 для системы Ag — Cu, чем для системы Pd-Ni, несмотря на ограниченную взаимную растворимость первой, является причиной того, что атомная перестройка затрагивает более одного атомного слоя подложки. Но в общих чертах механизм взаимной аккомодации кристаллических решеток остается одинаковым: путем перемешивания атомов подложки и пленки, обеспечивающего возможность упругой деформации в допустимых при эпитаксии пределах. Образование твердорастворной пленки с концентрацией, во много раз превышающей термодинамически равновесную для системы Ag — Cu, и сопоставление с составом пленок, формирующихся при росте Ni на (001)Pd, подтверждает определяющую роль величины размерного несоответствия в проявлении наблюдаемого эффекта и его кинетический (ростовой) характер.

Работа поддержана грантом РФФИ (№11-08-01257-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2 / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 1024 с.
2. *Иевлев В. М., Бурова С. В., Трусов Л. И. и др.* // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. С. 412—413.
3. *Ievlev V. M., Shvedov E. V., Ampilogov V. P. et al.* // The Phys. of Metals and Metallography. 2000. V. 90. № 2. P. 159—163.
4. *Иевлев В. М.* Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура: Учеб. Пособие. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2008. 496 с.
5. *Verlet L.* // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98—103.
6. *Foiles S. M.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 6. P. 3409—3415.
7. *Rittner J. D., Foiles S. M., Seidman D. N.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 12004—12014.
8. *Matthews J. W., Blakeslee A. E.* // J. Cryst. Growth. 1974. V. 2. P. 118—125.
9. *Евтеев А. В., Иевлев В. М., Косилов А. Т. и др.* // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101. № 6. С. 630—637.

Прижимов Андрей Сергеевич — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: rnilme@mail.ru

Иевлев Валентин Михайлович — д.ф.-мат.н., профессор, академик РАН, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: rnilme@mail.ru

Евтеев Александр Викторович — д.ф.-мат.н., ведущий исследователь, Университет Ньюкасла, Австралия; e-mail: Alexander.Evtееv@newcastle.edu.au

Prizhimov Andrey S. — PhD (Phys.-Math.), senior research employee, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: rnilme@mail.ru

Ievlev Valentin M. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Academician, RAS, head of Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: rnilme@mail.ru

Evtееv Alexander V. — grand PhD (Phys.-Math.), principal researcher, University of Newcastle, Callaghan, Australia; e-mail: Alexander.Evtееv@newcastle.edu.au