

УДК 532.6:546.22

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА АТОМНОЙ ПЛОТНОСТИ К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА¹

В. В. Зубков

*Тверской государственной университет,
кафедра теоретической физики*

На основе метода функционала атомной плотности проведены расчеты распределений плотности в равновесных леннард-джонсовских адсорбционных слоях. Расчеты проведены как для температур меньших макроскопической температуры плавления вещества пленки, так и для температур, отвечающих жидкому состоянию. Установлено, что профили плотности характеризуются наличием выраженных максимумов, которые свидетельствуют о высокой степени упорядоченности (наличия хорошо дифференцированных монослоев).

Введение. Разработка теоретических подходов к описанию систем высокой плотности (неидеальных газов, жидкостей и твердых тел) является одной из наиболее актуальных, и, вместе с тем, сложных задач статистической физики. При переходе от объемных фаз к граничным слоям и малым объектам, т.е. к существенно неоднородным системам, трудности применения микроскопического подхода – подхода, позволяющего прогнозировать структурные и термодинамические характеристики неоднородных систем по заданному потенциалу межмолекулярного взаимодействия, в значительной степени возрастают. Для решения такого рода задач нам представляется весьма перспективным применение метода функционала атомной плотности (МФАП), который в последнее время является одним из наиболее популярных методов изучения неоднородных систем [1-4]. В рамках данного метода возможно описание структуры и, как следствие, термодинамических характеристик малых объектов. По сравнению с простыми полуэмпирическими и квазихимическими моделями адсорбции, МФАП можно использовать для более детального прогнозирования структуры и свойств адсорбционных слоев, которые играют важную роль в ряде природных и технологических процессов. Одним из наиболее важных примеров такого рода объектов являются конденсированные тонкие пленки, которые используются в микроэлектронике.

¹ Работа выполнена под руководством и при участии проф. В. М. Самсонова.

В современной микроэлектронике широко применяются эпитаксиальные технологии, связанные с формированием квазиравновесных слоев на поверхности твердого тела. Хотя эпитаксиальные слои не являются в полной мере равновесными и формируются при температурах ниже температуры плавления конденсирующегося вещества, исследование равновесных пленок при температурах выше температуры плавления позволяет глубже понять некоторые закономерности и проблемы эпитаксиальных технологий. Кроме того, полученные в работе результаты могут служить основой нового варианта эпитаксиальной технологии, при которой конденсация осуществляется при температурах, превышающих температуру плавления, а затем уже осуществляется кристаллизация жидкоподобной пленки. Такой вариант эпитаксии занимает промежуточное положение между газофазной и жидкофазной. Обычный вариант жидкофазной эпитаксии, предложенный в свое время Ж.И. Алферовым [5] связан с тем, что на подложку помещается слой расплава, содержащий вещество, кристаллизующееся на подложке.

Метод исследования. Суть МФАП сводится к положению, что возможно полное и точное описание основного состояния системы через ее плотность $\rho(r)$. Метод функционала атомной плотности строится следующим образом: строят большой потенциал $\Omega_u(\rho)$ системы как функцию плотности, затем его варьированием находят основное уравнение для определения плотности основного равновесного состояния системы. При этом возможны различные приближения МФАП, связанные с тем или иным выбором выражения для энергии Гельмгольца (и, как следствие, для большого потенциала). Среди различных вариантов выделим МФАП в локальном приближении, в рамках которого получается интегральное уравнение, применяемое для описания слабо неоднородных систем (например, «капля-пар»), и МФАП в приближении с весовыми множителями [2,3], приводящий к более сложному интегральному уравнению:

$$\rho(r) = \Lambda^{-3} \times \exp \left[-\frac{1}{\theta} (\Delta \psi(\bar{\rho}(r)) + \int \rho(r') \Delta \psi'(\bar{\rho}(r')) d^3 r' \frac{\omega(|r-r'|; \bar{\rho}(r'))}{1 - \bar{\rho}_1(r') - 2\bar{\rho}_2(r')\bar{\rho}(r')} + \int d^3 r' u(r, r') \rho(r') + u_{ext}(r) - \mu \right]$$

которое применимо для сильно неоднородных систем (например, слой жидкости на подложке). Здесь μ_h – химический потенциал системы твердых сфер, ω – весовая (взвешенная) функция, $\bar{\rho}(r)$ – весовая плотностная функция.

В рамках МФАП с весовыми множителями изучено поведение плотности в тонких адсорбционных слоях, находящихся на поверхности

твердого непористого адсорбента. Были рассчитаны распределения плотности в адсорбате. В качестве адсорбционного потенциала использовался потенциал Леннард-Джонса [6]

$$u_{sl}(z) = \frac{2}{3} \pi \varepsilon_l \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l}} \left\{ \frac{2}{15} \left(\frac{a_s}{a_l} \right)^3 \left(\frac{a_l}{z} \right)^9 - \left(\frac{a_l}{z} \right)^3 \right\},$$

проинтегрированный по полупространству. Данный потенциал позволяет изучить, как влияют характерные размеры атомов и их энергетические параметры на значения плотности в адсорбционном слое, а также определить, сколько монослоев может образоваться при заданных условиях.

Помимо параметров потенциалов, в качестве управляющих параметров использовались относительное давление $s = p / p_s$ (p_s — давление насыщенного пара) и значение приведенной температуры $\tau = T / T_c$. На структуру адсорбционного слоя заметное влияние оказывают также относительные параметры потенциала подложки: приведенный энергетический параметр $\varepsilon_s^* = \varepsilon_l / \varepsilon_s$ и линейный параметр $\sigma_s^* = \sigma_s / \sigma_l$.

Результаты и обсуждения. В результате вычислений было установлено, что сформированные на поверхности тонкие адсорбционные пленки характеризуются высокой степенью упорядоченности. Наличие пиков на зависимости приведенной плотности от координаты z свидетельствует о высокой степени позиционной упорядоченности атомов, т.е. о высокой степени дифференциации монослоев. Как и следовало ожидать, при заметном недосыщении ($s = 0.15$) даже на высокоэнергетической поверхности формируется лишь один монослой, но четко выраженный.

По мере приближения к состоянию насыщенного пара (рис. 1) первый максимум функции $n^*(z^*)$ возрастает, а на высокоэнергетическом адсорбенте ($\varepsilon_s^* = 5$) функция $n^*(z^*)$ приобретает второй максимум, отвечающий формированию выраженного второго монослоя. Таким образом, увеличение степени пересыщения приводит не только к возрастанию величины плотности, но и к появлению дополнительных монослоев в адсорбционном слое.

Увеличение приведенного энергетического параметра подложки приводит к аналогичному эффекту (рис. 2). Леннард-джонсовская подложка с очень высокими значениями относительного энергетического параметра $\varepsilon_s^* = 10-100$ и выше воспроизводит, в некотором приближении, адсорбцию молекулярных систем на

металлических поверхностях. Действительно, энергетический параметр подложки ε_s пропорционален энергии связи E и наоборот: $E \approx z_1 \varepsilon_s / 2$, где z_1 – первое координационное число. Согласно [7] энергии связи сконденсированных инертных газов (молекулярные системы) и металлов могут различаться в 10...100 раз. Например, для алюминия и аргона $E_{Al}/E_{Ar} = 3.34 \text{ эВ}/0.08 \text{ эВ} \approx 30$.

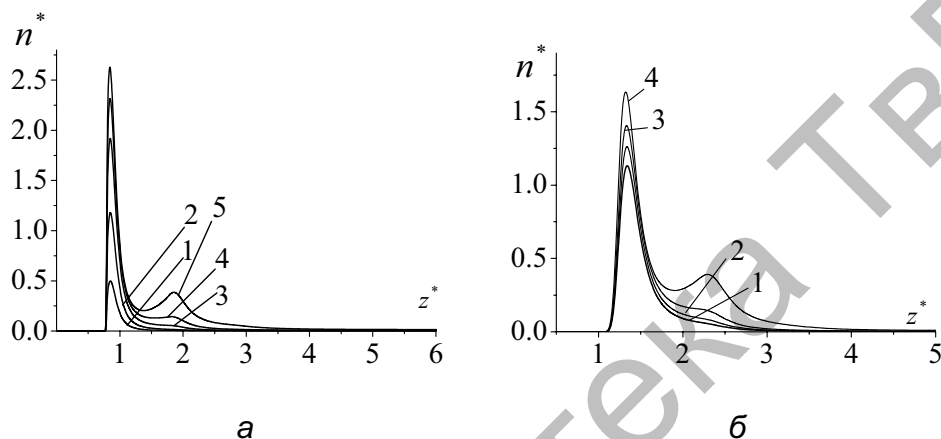


Рис. 1. Распределение приведенной плотности числа молекул $n^* = \rho \sigma^3$ по приведенной координате $z^* = z/d \approx z/\sigma$:
 (а) $\sigma_s^* = 1$, $\varepsilon_s^* = 5$, $\tau = 0.65$, $s = 0.12$ (кривая 1), 0.19 (2), 0.32 (3), 0.53 (4), 0.87 (5);
 (б) $\sigma_s^* = 2.5$, $\varepsilon_s^* = 80$, $\tau = 0.65$, $s = 0.15$ (кривая 1), 0.2 (2), 0.25 (3), 0.5 (4).

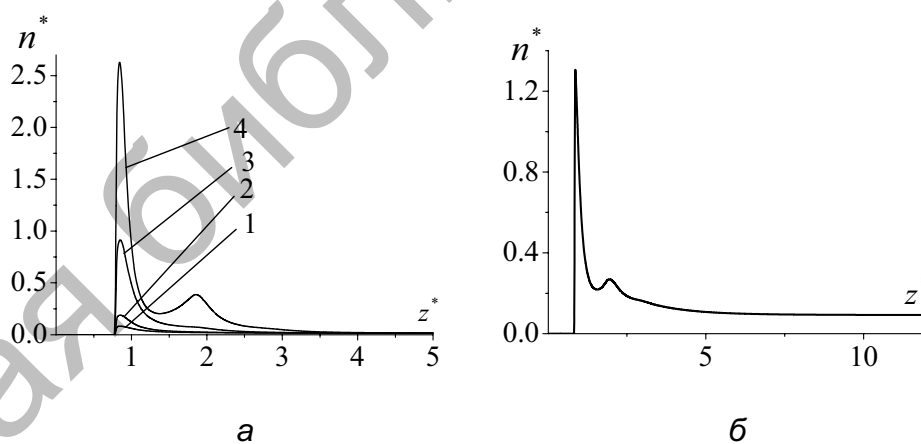


Рис. 2. Распределение приведенной плотности числа молекул $n^* = \rho \sigma^3$ по приведенной координате $z^* = z/d \approx z/\sigma$ (ось z перпендикулярна подложке):
 (а) $s = 0.87$, $\sigma_s^* = 1$, $\tau = 0.65$, $\varepsilon_s^* = 0.5$ (кривая 1), 1 (2), 2 (3), 5 (4);
 (б) $s = 0.87$, $\sigma_s^* = 1$, $\tau = 0.9$, $\varepsilon_s^* = 5$.

Увеличение же температуры приводит к некоторому уменьшению плотности (и степени заполнения слоя). Поведение плотности в целом остается тем же, но появление второго пика происходит при большем значении энергетического параметра подложки. На рис.1 представлены профили плотности при разных температурах и приведенных энергетических параметрах подложки. В случае высокой степени несоизмерности линейных параметров атомов подложки и адсорбата ($\sigma_s^* = \sigma_s / \sigma_l = 2.5$) величина плотности при той же степени пересыщенности ниже, чем в случае $\sigma_s^* = 1$ (см. рис. 2).

Можно заключить, что увеличение размеров атомов подложки по сравнению с размерами атомов адсорбента уменьшает адсорбцию.

Авторы выражают признательность профессору кафедры статистической физики СпбГУ А. К. Щекину и его бывшему аспиранту Т. В. Быкову за помощь в освоении метода функционала плотности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00243-а и № 08-03-97511-р_центр_а).

Список литературы

1. Evans R. Density functionals in the theory of nonuniform liquids, in Fundamentals of inhomogeneous fluids. Ed. D. Henderson. Wiley. 1992. P. 85-175.
2. Tarazona P. Free-energy density functional for hard spheres // Phys. Rev. A, 1985. V.31. No. 4. P. 2672.
3. Denton A. R., Ashcroft N. W. Modified weighted-density-functional theory of nonuniform classical liquids // Phys. Rev. A, 1989. V. 39. No.9. P. 4701.
4. Быков Т. В., Щекин А. К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности // Коллоидный журнал. 1999. Т.61, №2. С. 164-171.
5. Алферов Ж. И. // Физика сегодня и завтра. Л.: Наука, 1973, С. 61.
6. Самсонов В. М., Муравьев С. Д., Халатур П. Г. Моделирование по методу Монте-Карло процесса растекания нанометровых капель жидкостей по поверхности твердого тела // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60, №3. С. 401-408.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. С. 54.