

УДК 532.6:541.8

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОСБОРКИ ПИРАМИДОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКАПЕЛЬ В ПОЛЕ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ *

С.Д. Муравьев, М.Ю. Пушкарь
Кафедра теоретической физики

На основе изотермической молекулярной динамики исследовался процесс кристаллизации нанокapель в поле твердой поверхности. Начальный этап кристаллизации нанокapель соответствует их растеканию в условиях постепенного понижения температуры. Установлено, что при кристаллизации, совмещенной с растеканием, формируются слоистые пирамидоподобные структуры. Проведен сравнительный анализ формы и условий формирования таких структур в модельных леннард-джонсовских системах, а также в лабораторных экспериментах по формированию германиевых пирамид на поверхности кремния.

Введение. Данная работа может рассматриваться как продолжение наших исследований, посвященных проблеме растекания нанокapель на твердых поверхностях [1-5]. Одним из интересных объектов, полученных методом самосборки атомов на твердой поверхности, является так называемая германиевая пирамида [6-8]. Одна из таких пирамид показана на рис. 1. Эта структура состоит из 3000 атомов германия. Интерес к таким объектам связан с перспективами их применения в качестве наноразмерных полупроводниковых элементов (квантовых точек). Обращает на себя внимание корреляция между углом, который образует сторона пирамиды с ее основанием (приблизительно 20°) и равновесным краевым углом смачивания, который формирует капля собственного расплава на поверхности кристалла (20° - 30°) [9].

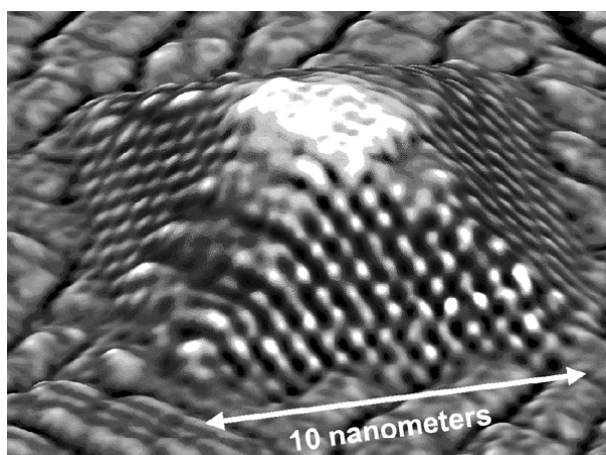


Рис. 1. Германиевая пирамида на кремниевой подложке, полученная в Hewlett-Packard Co [6]

* Работа выполнена под руководством В.М. Самсонова.

Указанная выше корреляция свидетельствует о том, что пирамидоподобные структуры могут быть получены не только методом эпитаксиального роста, но и при взаимодействии нанокпель с твердой поверхностью. Обычно [7] формирование германиевой пирамиды на поверхности кремния объясняют несоответствием параметров решеток для указанных элементов (разница составляет 4 %).

Формулировка проблемы и метод моделирования. Для ответа на вопрос, является ли пирамидоподобные структуры специфическими для системы «германий-кремний», нами была поставлена задача молекулярно-динамического моделирования кристаллизации леннард-джонсовских нанокпель в поле твердой континуальной твердой поверхности, а также поверхности с решеткой алмаза. Исследованную нами систему можно рассматривать как леннард-джонсовский аналог системы «германий-кремний». Имеется в виду, что значения линейного a и энергетического ε параметров парного потенциала выбирались таким образом, чтобы соответствовать тетраэдрическим ковалентным радиусам и энергии связи Ge и Si.

Кристаллизация обеспечивалась постепенным понижением температуры от температуры плавления до температуры, заведомо отвечающей твердому состоянию. Молекулярно-динамическая эволюция наночастицы в поле твердой подложки определяется значениями приведенной температуры $T^* = kT/\varepsilon_l$ (k – постоянная Больцмана) и приведенными параметрами $a_s^* = a_s/a_l$ и $\varepsilon^* = \varepsilon_s/\varepsilon_l$ парного потенциала подложки. Приведенная температура $T^* = 0.65$ соответствует точке плавления простого леннард-джонсовского флюида.

Принятое в дальнейшем значение $a_s^* \equiv a_{Si}^* = 0.96$ было определено как отношение тетраэдрических радиусов Si и Ge [10]. Приведенный энергетический параметр кремниевой подложки $\varepsilon^* = \varepsilon_s/\varepsilon_l$ должен быть приблизительно равен отношению E_{Si}/E_{Ge} ковалентной энергии связи для кремния и германия.

Результаты и обсуждение. В соответствии с результатами предварительных компьютерных экспериментов было установлено, что формирование пирамидоподобных структур существенно зависит от скорости охлаждения нанокпель, помещенных на низкоэнергетическую подложку. В дальнейшем охлаждение, отвечающее изменению приведенной температуры T^* от 0.65 до 0.16 за 10000 эволюционных шагов будем квалифицировать как случай «медленного» охлаждения, а за 100 эволюционных шагов – как быстрое охлаждение.

Было установлено, что в условиях медленного охлаждения формируются лишь куполообразные структуры («domes» согласно терминологии [7]). Одна из конечных конфигураций данного типа представлена на рис. 2. Вместе с тем, следует отметить, что структура,

показанная на данном рисунке, представляет нечто среднее между куполообразной каплей с мениском в форме шарового сегмента и ступенчатой пирамидой, напоминающей по форме пирамиды инков, в то время как пирамида, показанная на рис. 1, напоминает египетские пирамиды.

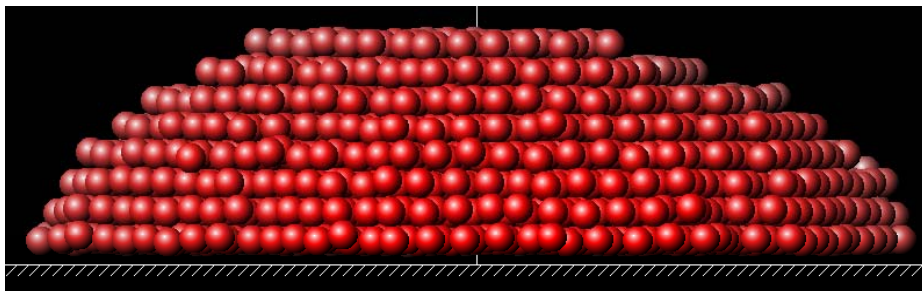


Рис. 2. Конечная конфигурация системы, состоящей из 3000 атомов Ge на континуальной поверхности, отвечающая медленному охлаждению

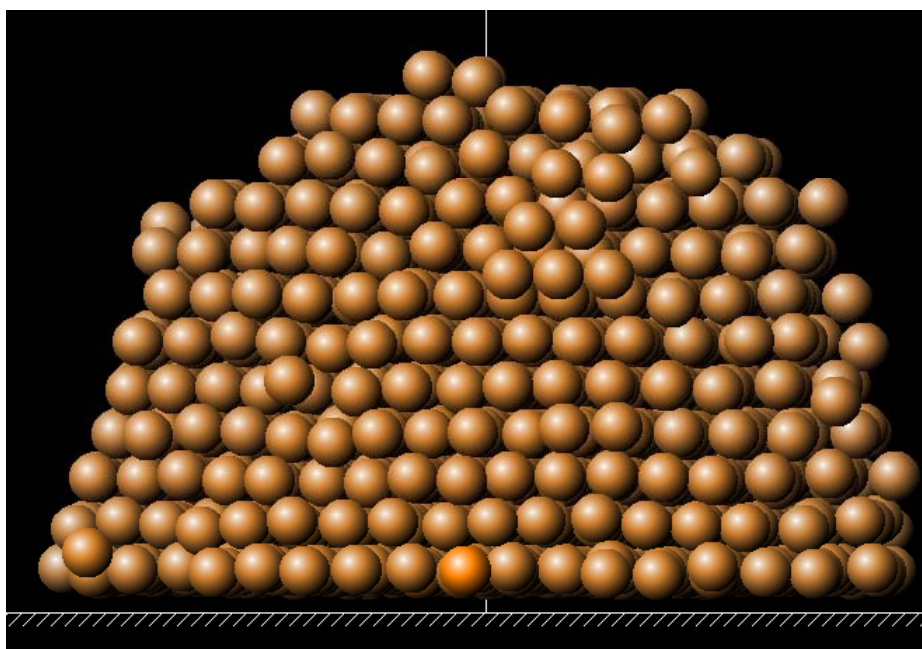


Рис. 3. Конечная конфигурация системы из 1500 атомов Ge на континуальной поверхности, отвечающая быстрому охлаждению

На рис. 3 изображена конечная конфигурация системы, состоящей из 1500 атомов Ge, отвечающая случаю быстрого охлаждения. Видно, что при этом начинает формироваться пирамида, отличающаяся по форме от представленной на рис. 1 и соответствующая профилю одного из типов германиевых островков, схематично показанному на рис. 4.

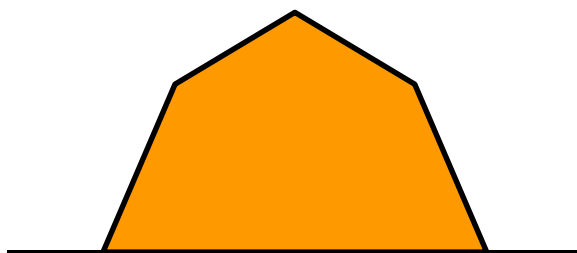


Рис. 4. Схематичное изображение профиля одного из типов германиевых островков [8]

При кристаллизации капли большего размера, состоящей из 2500 атомов Ge (рис. 5), огранка, отвечающая рис. 4, проявляется более отчетливо [8].

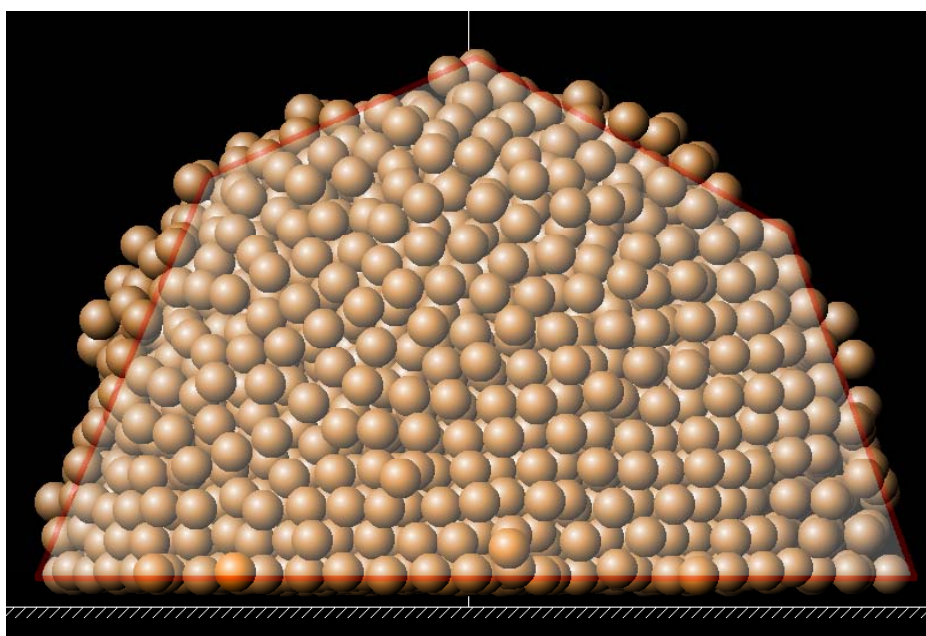


Рис. 5. Конечная конфигурация системы из 2500 атомов Ge

Как видно (рис. 1), на поверхности кремния имеется рельеф (канавки), отвечающие, по-видимому, границам зерен. Учет мезоскопических неоднородностей подложки с помощью высокоэнергетической сетки очень малой относительной площади приводит к тому, что форма получающейся пирамиды (рис. 6) приближается к форме германиевой пирамиды, показанной на рис. 1. Вид сверху на некоторые конечные конфигурации в случае структурированных подложек показан на рис. 7. Как видно, основание леннард-джонсовской пирамиды приобретает сначала форму восьмиугольника, а затем форма основания становится гексагональной, причем возрастает степень кристаллической упорядоченности в нижнем монослое.

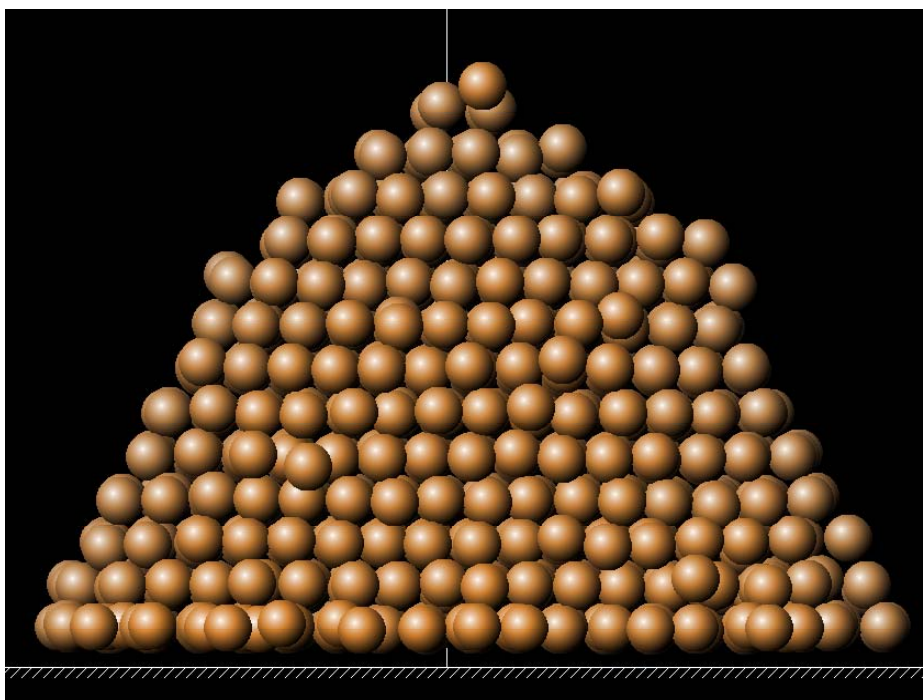


Рис. 6. Конечная конфигурация системы из 1500 атомов Ge на кремниевой поверхности, имеющей мезоскопические неоднородности

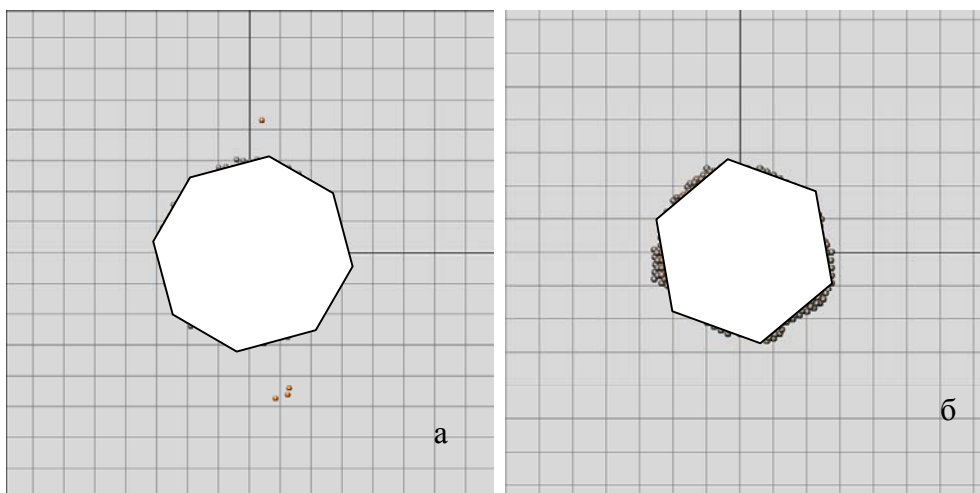


Рис. 7. Конечная (квазистатическая) конфигурация нанокapли после кристаллизации на структурированной подложке; а - 1000 временных шагов; б - 10000 временных шагов

Гексагональное основание леннард-джонсовских пирамид отражает гексагональную плотноупакованную структуру этих нанокристаллов (характер кристаллической упорядоченности специально исследовался с использованием программы по определению первого координационного числа). Германиевая

пирамида, показанная на рис. 1, имеет квадратное основание. Поскольку кремний и германий имеют кубическую решетку, можно сделать вывод, что форма основания пирамиды полностью определяется формой элементарной ячейки.

Выводы

1. Формирование пирамидоподобных структур не является специфичным для системы Ge/Si;
2. Несоответствие кристаллических решеток формирующегося нанокристалла и подложки также не является основной причиной формирования пирамидоподобных структур;
3. В соответствии с результатами проведенных компьютерных экспериментов, пирамидоподобные нанокристаллы формируются в условиях быстрого охлаждения нанокapель, помещенных на низкоэнергетическую твердую поверхность.

Литература

1. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Халатур П.Г. Моделирование по методу Монте-Карло процесса растекания нанометровых капель жидкостей по поверхности твердого тела // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60, № 3. С. 401-408.
2. Samsonov V.M., Muravyev S.D., Dronnikov V.V. Computer simulation of evolution of nanometric microparticles in the field of the solid-vacuum interface // Vacuum. 2001. V. 61, No. 2-4. P. 339-344.
3. Summ B.D., Samsonov V.M. Concepts of Rehbinder's school and modern theories of spreading // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160, No. 2. P. 63-78.
4. Самсонов В.М., Дронников В.В., Муравьев С.Д. Компьютерное моделирование формирования наноструктур при растекании малых капель по неоднородным подложкам // ЖФХ. 2002. Т. 76, № 11. С. 2068-2072.
5. Samsonov V.M., Dronnikov V.V., Volnukhina A.A., Muravyev S.D. Molecular dynamical simulation of structure formation after nanodroplet spreading over heterogeneous surfaces // Surface science. 2003. V. 532-535. P. 560-566.
6. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. М.: Мир, 2002.
7. Medeiros-Ribeiro G., Bratkovski A.M., Kamins T.I., Ohlberg A.A., Williams R.S. Shape Transition of Germanium Nanocrystals on a Silicon (001) Surface from Pyramids to Domes // Science. 1998. V. 279. P. 353-355.
8. Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В., Соколов Л.В., Никифоров А.И., Якимов А.И., Фойхтлендер Б. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34, вып. 11. С. 1281-1299.
9. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наук. думка, 1983.
10. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1979.