

УДК 519.688

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2012

А.В. Кац, аспирант

Ю.С. Нагорнов, кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник научно-исследовательской части
Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти, (Россия)*Ключевые слова:* молекулярная динамика; диффузия; поверхность; плавление низкоразмерных систем.*Аннотация:* В работе предлагается алгоритм для расчета поверхностной диффузии в твердых телах, применимый для любых материалов. Использование предлагаемого подхода позволяет производить вычисление среднеквадратических смещений атомов и коэффициентов диффузии для выбранной приповерхностной области кристалла. Вычисление производится посредством анализа данных о траекториях движения атомов, полученных в любом программном комплексе, предназначенном для моделирования процессов методом молекулярной динамики.**ВВЕДЕНИЕ**

Эффект понижения температуры плавления для тонких пленок малой толщины хорошо известен и может быть объяснен с позиций равновесной термодинамики. В работе [1] была предложена гетерогенная модель плавления малоразмерных систем. Качественно эта модель описывает процесс плавления следующим образом.

Поверхность является основным дефектом трехмерной кристаллической решетки, ее колебательный спектр отличается от объемного. Амплитуда колебаний атомов, расположенных на поверхности всегда много выше, чем в объеме. Вследствие этого, как установлено для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников, температура Дебая поверхностного слоя составляет, примерно половину величины, характерной для объемной фазы.

Данный факт означает, что плавление поверхности кристалла может происходить при температуре, составляющей порядка половины температуры плавления объемного материала. По этой причине плавление всегда начинается с поверхности, и фронт расплава движется внутрь кристалла, а полное расплавление материала наступает при равновесной температуре плавления, указанной в справочниках. Таким образом, становится актуальной задача разработки методов исследования поверхностных слоев при помощи алгоритмов молекулярной динамики и термодинамических приближений. Для этого необходимо оценить толщину поверхностного переохлажденного жидкого слоя, для которого проводится расчет и разработать алгоритм определения физических параметров именно в этом объеме. Одним из наиболее важных параметров является коэффициент диффузии, который, как известно, для поверхности существенно выше. Разработке алгоритма расчета поверхностной диффузии посвящена настоящая работа.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ
ОЦЕНКИ ТОЛЩИНЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ**

В работе [2] на основании термодинамических положений производится вывод соотношения, позволяющего определить температуру плавления тонких пленок:

$$T_{melt}(r) = T_{melt} \left(\frac{\sigma_L A_L - \sigma_S A_S}{V \Delta H_0} + \frac{\Delta H(T_{melt})}{\Delta H_0} \right), \quad (1)$$

где T_{melt} — температура плавления объемного материала, $T_{melt}(r)$ — температура плавления тонкой пленки, σ_s и σ_L —

поверхностная энергия пленки в твердом и жидком состоянии соответственно, A_S — площадь поверхности твердой плоской пленки, A_L — площадь поверхности диспергированной пленки, V_s — объем изначальной пленки, V_L — объем диспергированной пленки, ΔH_0 — теплота плавления при температуре T_{melt} , $\Delta H(T_{melt})$ — изменение теплоты плавления при плавлении тонкой пленки. Из данного выражения видно, что температура плавления тонкой пленки всегда ниже, чем температура плавления объемного материала.

Установленным фактом [3] является то, что амплитуда колебаний атомов в кристаллической решетке, расположенных вблизи поверхности, на 40–100% выше, чем у атомов, находящихся в объеме. Как следствие температура Дебая приповерхностных слоев оказывается меньше на 30–50%, чем у объемного материала. Учитывая взаимосвязь теплоемкости с указанными величинами в соответствии с квантовой теорией теплоемкости Дебая [4], это означает, что теплоемкость приповерхностных слоев должна быть выше, чем теплоемкость объемного материала.

Поскольку амплитуды колебаний атомов жидкой фазы выше, чем у атомов твердой фазы, температурная зависимость теплоемкости жидкой фазы, в большинстве случаев, имеет большую крутизну, по сравнению с температурной зависимостью теплоемкости твердой фазы [5]. Переноса этот принцип на приповерхностный слой, можно предположить, что разность температурных зависимостей теплоемкости приповерхностного слоя в жидком состоянии и твердом состоянии увеличивается в сравнении с объемным материалом.

Кроме того, необходимо отметить, что из тех же предпосылок различия фононного спектра атомов в приповерхностном слое и в объеме следует, что теплоемкость приповерхностного слоя зависит от толщины пленки, пока ее толщина сравнима с толщиной приповерхностного слоя, на которой наблюдается отличие в амплитуде колебаний атомов по сравнению с объемом.

Таким образом, поверхность представляется гетерогенной системой с разупорядоченным слоем на поверхности (жидким слоем) и кристаллической основой. Для того, чтобы оценить толщину жидкого слоя учтем, что $V = Ah$, $A_L = A_S$ и $\Delta H(T) = \Delta H(T_0)$, тогда выражение (1) переписывается в виде:

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ...

$$T_{melt}(r) \approx T_{melt} \left(1 + \frac{\Delta\sigma}{\Delta H_0} \frac{2}{h} \right) \quad (2)$$

В этом случае приближенно можно получить оценку для толщины жидкого слоя, присутствующего на поверхности пленки кристалла даже при температурах ниже T_{melt} .

$$h = \frac{T_{melt}\Delta\sigma}{(T-T_{melt})\Delta H_0} \quad (3)$$

Приведенные оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными для металлических пленок толщиной от единиц до 500 нм приведенными в работе [2]. Также в работе [6] при рассмотрении наночастиц кремния качественно все рассуждения сохраняются за исключением взаимосвязи объема и радиуса кристаллита. В случае квантовой нити диаметром d приближенно можно считать, что $V=Ad/4$, а в случае квантовой точки диаметром d приближенно можно считать, что $V=Ad/6$. На рис. 1 представлены полученные расчетным путем зависимости толщины жидкого слоя для кремния от температуры кристалла в трех случаях: плоскости или пленки, квантовой нити и квантовой точки.

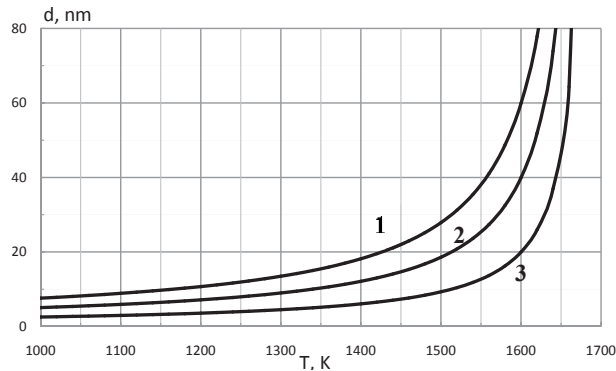


Рис. 1. Зависимость толщины расплавленного слоя кремния от температуры 1 – для квантовых точек, 2 – для квантовых нитей, 3 – для пленки.

На основании вышесказанного можно предположить, что приповерхностный слой кристалла представляет собой значительно переохлажденную жидкость. Данный факт открывает широкое поле для дальнейшего исследования свойств поверхности конденсированных сред. В этой связи особый интерес представляет исследование диффузии в граничных областях твердых тел. С этой целью был разработан алгоритм, основанный на методе молекулярной динамики, позволяющий анализировать поведение атомов в указанной области моделируемой среды, а именно производить расчет среднеквадратических отклонений и коэффициентов диффузии.

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ

Основой работы предлагаемого алгоритма является анализ траекторий атомов в необходимой области кристалла, которые могут быть получены посредством моделирования при помощи любого пакета, использующего для расчетов метод молекулярной динамики. Таким образом, для проведения вычислений необходимо иметь данные о координатах всех исследуемых атомов в каждый момент времени.

Особое внимание следует уделить выбору исследуемой границы материала. Если производится моделирование полубесконечного кристалла (с использованием периодических граничных условий по двум координатам), то необходимо выбирать поверхность, граничащую с вакуумом. Требуется шесть величин, чтобы однозначно задать область исследования: $x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2$ (где индексы 1 и 2 означают начало и конец области вдоль указанной координаты соответственно). После задания слоя из всех атомов выбираются те, которые на первом шаге t_1 моделирования находились в выбранной области, и сохраняются их координаты, остальные атомы в дальнейших расчетах не учитываются (рис.2.а).

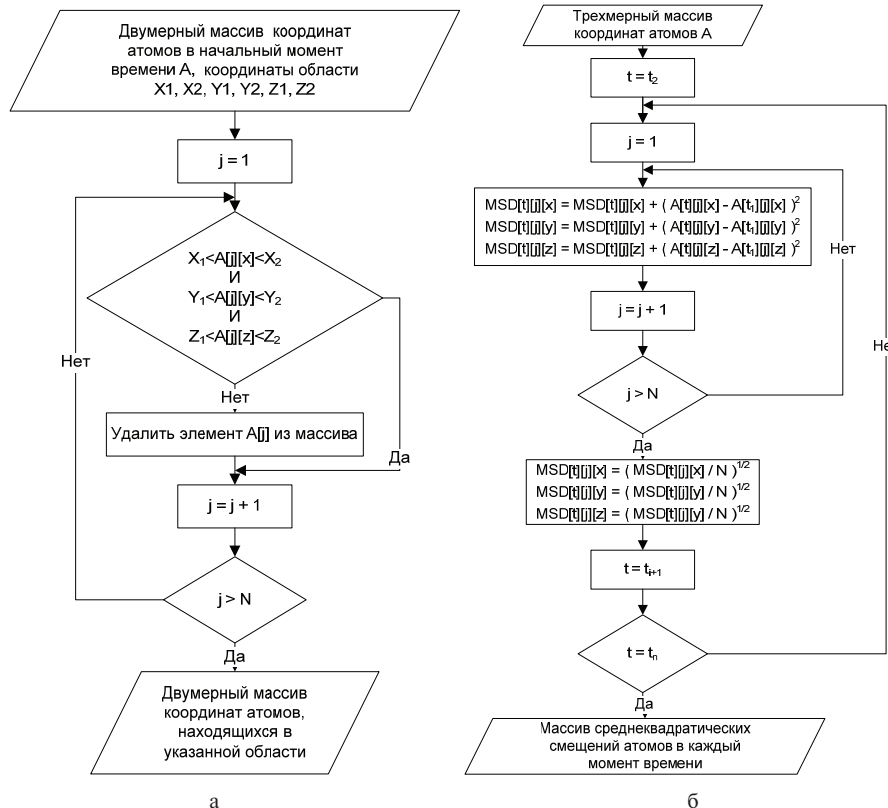


Рис. 2. а – алгоритм выбора атомов для анализа, б – алгоритм вычисления среднеквадратического смещения атомов в выбранной области.

После определения списка атомов производится анализ их положения следующим образом: их текущих координат атома (на шаге t_2) вычитаются координаты в начальный момент времени t_1 и на основании полученных разностей для всех частиц рассчитывается среднеквадратическое отклонение для данного шага t_2 по формуле

$$MSD_i(t) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_j^N (r_i(t) - r_{i0}(t))_j^2}$$

где MSD – среднеквадратическое смещение атомов на данном шаге, r – текущее положение атома, r_0 – начальное положение атома, j – номер атома, N – число атомов, выбранных для расчета, i принимает значения x, y, z . Указанный процесс повторяется для всех времен t_n (рис.2.б).

В результате выполнения цикла по всем временам t_n вычисляется зависимость среднеквадратических смещений атомов от времени, которую можно использовать для анализа процесса диффузии при помощи соотношения:

$$MSD_i(t) = 6D_i t$$

где D_i – коэффициент диффузии. Следовательно, коэффициент диффузии есть тангенс угла наклона зависимости среднеквадратического смещения от времени деленный на 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показано в работах [1,2] поверхность твердого тела обладает иными свойствами, чем объемный материал, например, имеет более низкую температуру плавления. Предполагается, что поверхность кристалла является переохлажденной жидкостью, именно поэтому исследование тонкого слоя на границе материала представляет огромный научный интерес.

Предлагаемый метод позволяет вычислять компоненты x, y, z , а также полные значения (вычисление результирующего значения СКС на рис.2 не отражено) среднеквадратических смещений атомов на поверхности в каждый момент времени и, следовательно, оценивать соответствующие компоненты (или результирующие значения) коэффициентов диффузии, что предоставляет возможность дальнейшего изучения свойств поверхности конденсированных сред.

Необходимо также отметить, что алгоритм учитывает только те атомы, которые находились в исследуемой области на первом шаге, однако по мере движения по кристаллической решетке, они могут как выходить за пределы заданных координат, так и возвращаться обратно. Также помимо изначально определяемого списка частиц, в зоне рассмотрения могут появляться атомы, которые ранее находились за ее пределами. При этом следует учитывать, что в расчетах они не участвуют. Резюмируя данные замечания, можно сказать, что получаемые значения среднеквадратических отклонений и, следовательно, коэффициентов диффузии могут быть занижены, что, тем не менее, не снижает ценности алгоритма для анализа поверхностных свойств кристаллов. Алгоритм может применяться для анализа поверхностных свойств микро- и нанокристаллов, а также квантовых нитей и плоскостей.

Работа финансируется в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (соглашение N 14.B37.21. 0222) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-01-00311-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов Д.Г., Гаврилов С.А. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 10. с. 2012–2021.
2. Редичев Е.Н. Размерный эффект плавления тонких медных пленок и его использование для формирования межсоединений кремниевых СБИС / Е.Н. Редичев // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники. МИЭТ. Москва. 2006. 115с.
3. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of simple liquids (Academic press. London, 1986)
4. Глазов В.М. Основы физической химии: Учеб. Пособие для вузов. -М.: Высш.школа, 1981, 456 с.
5. Landolt-Bornstein Group IV Physical chemistry. Binary systems. Part I. Springer-Verlag Heidelberg. Vol. 19 B1, 2002, 304p.
6. Нагорнов Ю.С. Самоорганизация нанокристаллов в карбонизированном пористом кремнии. Berlin, Lambert Academic Publishing, 2012. с. 137–147.

SURFACE DIFFUSION CALCULATION ALGORITHM BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD

© 2012

A.V. Kats, postgraduate student

Yu.S. Nagornov, candidate of physical and mathematical sciences, senior researcher

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: molecular dynamics; diffusion; surface.

Annotation: The paper examines an algorithm of the surface diffusion calculation in solids, which is applicable to all materials. The use of the proposed approach allows calculation of mean square displacement of atoms and diffusion coefficients for the selected surface region of the crystal. The calculation is performed through analyzing of the atoms trajectories data produced in any software package designed for the simulation of molecular dynamics method.