

01;05

Термодинамические оценки критических радиусов поверхностных и подповерхностных кластеров кобальта в системе кобальт–медь

© М.Н. Лубов, Ю.В. Трушин

Санкт-Петербургский Академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН
E-mail: trushin@theory.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 октября 2014 г.

Рассмотрена термодинамика процесса формирования кластеров кобальта на поверхности медной подложки и в ее подповерхностной области. Рассчитаны свободные энергии образования поверхностного и подповерхностного кластеров кобальта и сделаны оценки их критических радиусов.

Формирование кластеров ферромагнитного металла (Co) в немагнитном металле (Cu) представляет большой интерес для физики наноструктур, поскольку такие кластеры обладают гигантским магнитосопротивлением [1,2] и могут быть использованы для многих технологических применений.

Целью работы является термодинамическое рассмотрение формирования в системе „кобальт–медь“ поверхностных ($l = s$) и подповерхностных ($l = u$) кластеров кобальта и оценка их критических радиусов R_c^l , т. е. размеров, при которых изменение свободной энергии системы $\Delta G^j(j_c^l)$ при формировании кластера, состоящего из j_c^l атомов, максимальна [3,4].

Выразив число атомов кобальта в кластере j_l через его геометрические характеристики (известные из эксперимента) [5] — радиус R^l и высоту h^l , можно рассчитать изменение свободной энергии системы как функцию радиуса и высоты кластера $\Delta G^l(j_l) = \Delta G^l(R^l, h^l)$ при его образовании, а затем оценить величину изменения свободной энергии системы $\Delta G_c^l(R_c^l, h^l)$ для кластера критического радиуса R_c^l , имеющего

заданную высоту h^l [4]:

$$d\Delta G^l(R^l, h^l)/dR|_{R^l=R_c^l} = 0. \quad (1)$$

Изменение свободной энергии системы при образовании поверхностного или подповерхностного кластера кобальта $\Delta G^l(j_l)$, состоящего из j_l атомов, можно представить как сумму двух слагаемых [4]:

$$\Delta G^l(j_l) = \Delta G_v^l(j_l) + \Delta G_e^l(j_l), \quad (2)$$

где $\Delta G_v^l(j_l)$, $\Delta G_e^l(j_l)$ — изменения свободной объемной и поверхностных энергий системы при образовании кластера кобальта из j_l атомов соответственно, причем $\Delta G_v^l(j_l)$ — это выигрыш в свободной энергии системы вследствие перехода атомов в более стабильную фазу (кластер), а $\Delta G_e^l(j_l)$ — это проигрыш в свободной энергии системы, обусловленный образованием границ кластера.

Изменение свободной объемной энергии $\Delta G_v^l(j_l)$ при образовании кластера кобальта из j_l атомов определяется разностью химических потенциалов атомов кобальта в конечном (в кластере μ_2^l) и начальном (в „газе“ адатомов или в твердом растворе с атомами матрицы μ_1^l) состояниях:

$$\Delta G_v^l(j_l) = j_l(\mu_2^l - \mu_1^l). \quad (3)$$

Изменение свободной объемной энергии при образовании поверхностного ($l = s$) кластера кобальта можно записать как [4]:

$$\Delta G_v^s(j_s) = j_s(\mu_2^s - \mu_1^s) = j_s kT \ln(N_{Co}^s/N_{Co}^{seq}(T)), \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура; N_{Co}^s , $N_{Co}^{seq}(T)$ — текущая и равновесная концентрации атомов кобальта на поверхности ($l = s$) (адатомов).

Для подповерхностных ($l = u$) кластеров кобальта при температурах их роста 300–400°C [5] кобальт слабо растворим в матрице меди [6], т.е. формирование кластеров кобальта из твердого раствора „кобальт–медь“ начинается уже при малых концентрациях кобальта. При таких концентрациях можно считать, что твердый раствор „кобальт–медь“ близок к идеальному, а разность химических потенциалов атомов кобальта в конечном и начальном состояниях имеет вид [7]:

$$\Delta G_v^u(j_u) = j_u(\mu_2^u - \mu_1^u) = kT \ln(N_{Co}^u/N_{Co}^{neq}(T)), \quad (5)$$

где N_{Co}^u , $N_{Co}^{neq}(T)$ — текущая и равновесная концентрации атомов кобальта в подповерхностной области меди ($l = u$).

Из выражений (4) и (5) для изменения свободной объемной энергии $\Delta G_v^l(j_l)$ при образовании поверхностного ($l = s$) или подповерхностного ($l = u$) кластера кобальта можно записать:

$$\Delta G_v^l(j_l) = j_l kT \ln(N_{Co}^l / N_{Co}^{leg}). \quad (6)$$

Изменение свободной поверхностной энергии $\Delta G_e^l(j_l)$ может быть рассчитано исходя из геометрии кластера. Полагая, что поверхностный ($l = s$) и подповерхностный ($l = u$) кластеры кобальта из j_l атомов представляют собой цилиндры радиусами R^l и высотами h^l [5], для $\Delta G_e^l(j_l)$ имеем [4,8]:

$$\Delta G_e^l(j_l) = \pi R^{l2} \Delta \varepsilon_b^l + \pi R^{l2} \Delta \varepsilon_d^l + 2\pi R^l h^l \Delta \varepsilon_f^l, \quad (7)$$

где $\Delta \varepsilon_i^l$ — изменение удельной поверхностной энергии системы при образовании кластера кобальта с $l = s$ или $l = u$ вследствие возникновения новых границ раздела i : $i = b$ — нижней грани кластера, $i = d$ — верхней грани кластера, $i = f$ — боковой грани кластера.

При образовании поверхностного ($l = s$) кластера кобальта исчезает часть границы раздела „медь–вакуум“ и появляются границы раздела „нижняя грань кластера кобальта–медь“, „верхняя грань кластера кобальта–вакуум“ и „боковая грань кластера кобальта–вакуум“. При образовании подповерхностного ($l = u$) кластера кобальта исчезает часть границы раздела „медь–медь“ и появляются границы раздела „нижняя грань кластера кобальта–медь“, „верхняя грань кластера кобальта–медь“ и „боковая грань кластера кобальта–медь“. Тогда для изменения удельной поверхностной энергии системы $\Delta \varepsilon_i^l$ при возникновении поверхностного ($l = s$) и подповерхностного ($l = u$) кластеров кобальта можно записать:

$$\Delta \varepsilon_b^s = \varepsilon_{bCo-Cu}^s - \varepsilon_{bCu}^s, \quad \Delta \varepsilon_d^s = \varepsilon_{dCo}^s, \quad \Delta \varepsilon_f^s = \varepsilon_{fCo}^s, \quad (8a)$$

$$\Delta \varepsilon_b^u = \varepsilon_{bCo-Cu}^u, \quad \Delta \varepsilon_d^u = \varepsilon_{dCo-Cu}^u, \quad \Delta \varepsilon_f^u = \varepsilon_{fCo-Cu}^u, \quad (8b)$$

где ε_{iCu}^l , ε_{iCo}^l — удельные поверхностные энергии границ „медь–вакуум“ и „кобальт–вакуум“ на различных границах раздела $i = b, d, f$ соответственно; ε_{iCo-Cu}^l — удельная межфазная поверхностная энергия на различных границах раздела $i = b, d, f$ между кластером кобальта и матрицей меди.

Кластеры кобальта с размерами, соответствующими данным эксперимента [5], в системе „кобальт–медь“ формируются когерентно с ГЦК-структурой матрицы меди [9], поэтому можно считать, что для таких кластеров удельные поверхностные энергии на границах разделов между поверхностным кластером и поверхностью меди, а также между подповерхностным кластером и матрицей меди одинаковы, т. е. $\varepsilon_{i\text{Co-Cu}}^s = \varepsilon_{i\text{Co-Cu}}^u = \varepsilon_{\text{Co-Cu}}$. Энергия межфазной границы $\varepsilon_{\text{Co-Cu}}$ „кластер кобальта–медь“ может быть представлена как сумма двух слагаемых [10]:

$$\varepsilon_{\text{Co-Cu}} = \varepsilon_{\text{Co-Cu}}^{ch} + \varepsilon_{\text{Co-Cu}}^{st}, \quad (9)$$

где $\varepsilon_{\text{Co-Cu}}^{ch}$ — удельная межфазная энергия химического взаимодействия, а $\varepsilon_{\text{Co-Cu}}^{st}$ — удельная межфазная упругая энергия.

Удельные межфазные упругие энергии можно оценить следующим образом [11]:

$$\varepsilon_{\text{Co-Cu}}^{st} = \Delta\Omega S p \sigma. \quad (10)$$

Здесь $\Delta\Omega$ — разница атомных объемов меди и кобальта, $S p \sigma$ — след тензора упругих напряжений около границы кластера, который можно оценить как [12,13]:

$$S p \sigma = E \gamma, \quad (11)$$

где E — модуль Юнга кобальта, γ — относительная деформация на границе „кобальт–медь“.

Для нахождения изменения свободной энергии системы $\Delta G^l(j_l)$ при образовании кластера кобальта, содержащего j_l атомов кобальта, подставим выражения для изменений свободной объемной $\Delta G_v^l(j_l)$ (см. (6)) и поверхностной $\Delta G_e^l(j_l)$ (см. (7)) энергий в выражение (2):

$$\Delta G^l(j_l) = j_l k T \ln(N_{\text{Co}}^l / N_{\text{Co}}^{leq}) + \pi R^{l2} \left(\Delta\varepsilon_b^l + \Delta\varepsilon_d^l + 2 \frac{h^l}{R^l} \Delta\varepsilon_f^l \right). \quad (12)$$

Число j_l атомов в кластере кобальта может быть выражено через объем кластера V_{cl} , а значит, и через его геометрические характеристики — радиус R^l и высоту h^l :

$$j_l = \frac{V_{cl}}{\Omega} = \pi R^{l2} h^l / \Omega, \quad (13)$$

где $\Omega = a_{\text{Co}}^3 / 4$ — объем, приходящийся на один атом кобальта в кластере с ГЦК-структурой.

Подставив в выражение для числа атомов в кластере (13) в выражение (12) для изменения свободной энергии системы при образовании кластера кобальта $\Delta G^l(R^l, h^l)$ как функции высоты и радиуса кластера получим:

$$\Delta G^l(R^l, h^l) = -\frac{\pi R^{l2} h^l}{\Omega} kT \ln(N_{\text{Co}}^l / N_{\text{Co}}^{leq}) + \pi R^{l2} (\Delta \varepsilon_b^l + \Delta \varepsilon_d^l + 2(h^l / R^l) \Delta \varepsilon_f^l), \quad (14)$$

где $\Delta \varepsilon_b^l + \Delta \varepsilon_d^l = 0.0075 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ [14].

Для оценки из выражения (1) критического радиуса кластера как функции концентрации атомов кобальта на поверхности меди ($l = s$) или в подповерхностной области меди ($l = u$) положим высоту h^l критического кластера равной двум монослоям и получим:

$$R_c^l(N_{\text{Co}}^{-l}(t)) = a_{\text{Co}} \frac{\Delta \varepsilon_f^l}{(4kT/a_{\text{Co}}^2) \ln[N_{\text{Co}}^l(t)/N_{\text{Co}}^{leq}] - (\Delta \varepsilon_b^l + \Delta \varepsilon_d^l)}, \quad (15)$$

где t — время осаждения атомов кобальта.

Величины равновесных концентраций атомов кобальта на поверхности меди ($l = s$) и в подповерхностной области меди ($l = u$) оценены по [15] как:

$$N_{\text{Co}}^{ueq} = N_{\text{Cu}}^{site} (x_{\text{Co}}^u / [1 - x_{\text{Co}}^u]) = 6.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}, \\ N_{\text{Co}}^{seq} = N_{\text{Co}}^{ueq} \exp([E_k - E_{int}]/kT) = 1.8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}, \quad (16)$$

где $N_{\text{Cu}}^{site} = 1.53 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ — количество узлов на поверхности меди (100); $x_{\text{Co}}^u = 4 \cdot 10^{-4}$ [16] — отношение относительных равновесных концентраций кобальта и меди в подповерхностной области меди; E_k , E_{int} — энергии, необходимые, чтобы перенести атом из подповерхностного слоя меди на поверхность меди или с поверхности меди в подповерхностный слой меди соответственно. Зависимости от времени концентраций кобальта $N_{\text{Co}}^l(t)$ на поверхности меди ($l = s$) и в подповерхностной области меди ($l = u$) можно оценить из решения кинетических уравнений:

$$dN_{\text{Co}}^s(t)/dt = g_{\text{Co}}^s - N_{\text{Co}}^s(t)/\tau_{\text{Co}}^s + N_{\text{Co}}^u(t)/\tau_{\text{Co}}^u, \\ dN_{\text{Co}}^u(t)/dt = N_{\text{Co}}^s(t)/\tau_{\text{Co}}^s - N_{\text{Co}}^u(t)/\tau_{\text{Co}}^u. \quad (17)$$

В уравнениях (17) учитываются процессы поступления атомов кобальта на поверхность меди и в ее подповерхностную область. Из анализа экспериментальных данных [5] можно заключить, что в процессе осаждения атомов кобальта около половины атомов уходит на различные стоки (ступени на поверхности, глубокие слои меди), поэтому в дальнейших оценках использовалась величина g_{Co}^s , равная половине номинальной скорости осаждения кобальта на медную подложку, $g_{\text{Co}}^s = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ML/s. В уравнениях (17) величина $\tau_{\text{Co}}^s = w_D^{-1} \exp(E_{im}/kT)$ — время, за которое атом уходит с поверхности подложки в подповерхностную область меди. Величина τ_{Co}^u может быть приближенно оценена как $\tau_{\text{Co}}^u \approx w_D^{-1} \exp(E_k/kT)$.

Теперь оценим время задержки зародышеобразования t_*^l . Оценки показывают, что формирование кластеров кобальта происходит в режиме полной конденсации, поскольку выполняется условие $3 \ln Q_{\text{Co}}^l \gg 1$ [17], где

$$Q_{\text{Co}}^l = \left(N_{\text{Co}}^{leq} / N_{\text{Cu}}^{site} \right)^{5/3} (g \tau_D^l)^{-1}. \quad (18)$$

Здесь $\tau_D^l = w_D^{-1} \exp(E_m^l/kT)$, E_m^l — энергия активации миграции кобальта на поверхности меди ($l = s$) или в подповерхностной области меди ($l = u$): $E_m^s = 0.28$ eV, $E_m^u = 1.0$ eV [18,13].

Время задержки зародышеобразования в режиме полной конденсации может быть оценено как [17]:

$$t_*^l = \tau_{\text{Co}}^l [1 - \ln(1 - \phi_{\text{Co}}^l)]. \quad (19)$$

Здесь ϕ_{Co}^l — отношение максимальной концентрации атомов кобальта в области l к ее значению, которое установилось бы в данной области при отсутствии зарождения кластеров [17]:

$$\phi_{\text{Co}}^l = \exp \left[(a_{\text{Co}}^2 \Delta \epsilon_f^l / kT)^2 \pi / Q_{\text{Co}}^l \right] / (\Phi_{\text{max}}^l + 1), \quad (20)$$

где $\Phi_{\text{max}}^l = g \tau_{\text{Co}}^l / (N_{\text{Co}}^{leq} / N_{\text{Cu}}^{site})$ — пересыщение, которые установились бы в области l в отсутствие зарождения кластеров [17]. Из выражения (18) с учетом (19) и выражения для Φ_{max}^l оцениваются величины времени t_*^l , затем, учитывая решения уравнений (17), полученные значения $N_{\text{Co}}^l(t_*^l)$ подставляются в выражение (15), и таким образом получают значения критических радиусов ($R_c^l \approx 4$ Å) в момент начала стадии зарождения.

Таким образом, проведенные оценки показывают, что можно приближенно считать, что в системе „кобальт–медь“ критический размер

кластеров кобальта составляет величину порядка нескольких межатомных расстояний a_{Cu} .

Список литературы

- [1] *Xiao J.Q., Jiang J.S., Chien C.L.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 3749.
- [2] *Follstaedt D.M., Myers S.M., Petersen G.A.* // Elec. Mat. 1996. V. 25. P. 151.
- [3] *Гиббс Дж.В.* // Thermodynamics papers. М.–Л., 1960. С. 492.
- [4] *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* // Статистическая физика. М.: Физматлит, 2001. С. 616.
- [5] *Siahaan T., Kurnosikov O., Swagten H.J.M., Koopmans B.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 167777.
- [6] *Turchanin M.A., Agraval P.G.* // Powder Metall. Met. Cer. 2007. V. 46. P. 77.
- [7] *Prigozhin I., Defey R.* // Chemical thermodynamics. Wiley, 1953. P. 505.
- [8] *Herring C.* // Phys. Rev. 1953. V. 82. P. 87.
- [9] *Kitakami O., Sato H., Shimada Y., Sato F., Tanaka M.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 13849.
- [10] *Wang J., Wolf D., Philpot S. R., Gleiter H.* // Philos. Mag. A. 1996. V. 73. P. 517.
- [11] *Лубов Б.Я.* Диффузионные процессы в неоднородных твердых телах. М.: Наука, 1975. С. 296.
- [12] *Trushin Yu. V.* // Sov. Tech. Phys. 1987. V. 32. N 2. P. 136.
- [13] *Лубов М.Н., Куликов Д.В., Трушин Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2014. Т. 78. С. 682.
- [14] *Zimmermann C.G., Yeadon M., Nordlund K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 1169.
- [15] *Burton W.K., Cabrera N., Frank F. C.* // Phil. Trans. R. Soc. of London. Ser. A. 1951. P. 299.
- [16] *Лубов М.Н., Куликов Д.В., Трушин Ю.В.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 1. С. 46.
- [17] *Дубровский В.Г.* Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009. С. 350.
- [18] *Hernan O.S., Vasquez da Parga A.L., Gallego J.M. et al.* // Surf. Sci. 1998. V. 416. P. 106.