

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОР НА МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОДЛОЖКАХ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.В. Вахрушев<sup>1,2</sup>, А.Ю. Федотов<sup>1</sup>, А.В. Северюхин<sup>1</sup>, Р.Г. Валеев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт механики УрО РАН, г. Ижевск

<sup>2</sup>Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, г. Ижевск

<sup>3</sup>Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск

Предложена методика моделирования формирования эпитаксиальных нанопленок на основе матрицы пористого оксида алюминия. Приводится постановка задачи и описываются уравнения многочастичного потенциала, соответствующего модифицированному методу погруженного атома. Осаждаемые нанопленки были образованы атомами железа, золота, германия, серебра, галлия и палладия. Проведенные исследования показали наличие различных механизмов формирования нанопленок на пористых подложках в зависимости от типа эпитаксиальных атомов. В некоторых случаях пора почти полностью заполнялась осаждаемыми атомами, в других пора оставалась открытой. Для всех типов атомов единичные атомы достигали дна поры. При нанесении атомов галлия на подложку наблюдалось наиболее полное и плотное заполнение поры. Пористые подложки с нанесенными нанопленками могут рассматриваться как массив квантовых точек и использоваться для получения оптических и электрических эффектов. При исследовании зарастивания атомами галлия покрытий с порами различного размера было получено, что активный рост количества атомов в поре происходит в начальные периоды времени. Дальнейшее зарастивание поры сопровождается перестройкой атомарной структуры, что соответствует стабилизации зависимостей, и небольшим уменьшением процента атомов галлия, проникших внутрь поры. Стабилизация центра масс осаждаемых атомов происходит на разной глубине поры. Для пор радиусом 2-3 нм центр масс формируется выше середины глубины поры. С ростом размера поры центр масс начинает образовываться вблизи середины глубины поры. Приведенные методики и полученные результаты могут быть применены при разработке новых перспективных слоистых композитов на основе пористых подложек, изучении их характеристик, а также для проектирования нанопленочных материалов и алгоритмов прогнозирования свойств.

*Ключевые слова:* моделирование; молекулярная динамика; модифицированный метод погруженного атома; нанопленки; пористый оксид алюминия.

## Введение

Исследование нанопленок и нанокомпозитов является весьма актуальной проблемой во многих областях человеческой деятельности. Благодаря своим особым свойствам, данные материалы находят применение в медицине, технике, электронике и других областях промышленности. Так, российскими учеными из Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики и Петрозаводского государственного университета разработано уникальное нанопокрытие искусственных сосудов и стентов [1]. Уникальность покрытия заключается в возможности существенно снизить риск образования тромбов, что несомненно найдет применение в различных областях медицины и фармацевтики.

Пористый анодный оксид алюминия (АОА), благодаря гексагонально-упорядоченному расположению вертикально-ориентированных к поверхности

пленки пор, нашел широкое применение в качестве темплатов для синтеза наноструктур различного вида: нанопроволок, наноточек, нанокольцев, нанотрубок и других [2, 3]. Также АОА может быть с успехом использован в качестве носителей каталитически активных наночастиц [4, 5] и наноструктур полупроводников [6, 7]. Это позволяет сформировать упорядоченные массивы наноструктур полупроводникового люминофора одинакового размера и формы, чтобы представить каждый нанообъект в качестве отдельного излучателя света. Когерентное сложение излучения от всех источников приведет к существенному увеличению интенсивности света [8].

Светотехнические свойства электролюминесцентных источников света (ЭЛИ) зависят от толщины слоя люминофора и его структуры. В случае ЭЛИ, сформированных в виде нанокompозитов типа полупроводник/диэлектрическая матрица, толщина темплата также играет большую роль, поскольку осаждаемый материал проникает в поры матрицы на глубину до 10 мкм. Вследствие этого механизм роста наноструктур в матрицах различной толщины может отличаться, и распределение легирующего элемента, а также структура люминофора, полученного методом термического осаждения смеси порошков, могут также быть различными [9].

Несмотря на большое разнообразие задач в области формирования нанопленок и наноструктур, возникающие проблемы активно решаются [10–15]. Исследования проводятся как экспериментальными методами, так и теоретическими. Методы математического моделирования позволяют оценить востребованность проведения труднодоступных и дорогостоящих экспериментов, объяснить фундаментальные законы взаимодействия наноэлементов и детально пронаблюдать динамически развивающиеся процессы в наносистеме.

Целью работы является разработка методологии исследования процессов роста нанопленочных покрытий на основе пористых подложек из оксида алюминия. Основными задачами являются: наблюдение за динамической картиной роста нанопленок, описание качественных параметров и структуры формируемых материалов, определение основных количественных, размерных и функциональных свойств массивов пористых подложек, покрытых нанопленками. Материалы, использованные для эпитаксиальных процессов, варьировались. Также в работе проводилось исследование влияния размерных параметров пор в матрице оксида алюминия на процессы зародивания и формирование нанопленочных покрытий.

## 1. Математическая модель и теоретические основы

Задача осаждения нанопленок на пористые подложки оксида алюминия решалась методами математического моделирования. В условиях, когда проведение экспериментов затруднено или является дорогостоящим, проведение теоретических исследований весьма актуально. Задачи нанесения покрытий могут решаться методами квантовой механики, при помощи полуэмпирических подходов и алгоритмами Монте-Карло. Тем не менее, благодаря простоте реализации, удовлетворительной точности и небольшим затратам вычислительных ресурсов, широкое распространение получил метод молекулярной динамики (МД) [16].

Одним из основных недостатков метода молекулярной динамики является сложность сравнения результатов моделирования с реальными экспериментальными данными. Из-за малых масс атомов и молекул и высоких скоростей их движения требует-

ся выбирать такой шаг интегрирования, чтобы он удовлетворял условиям сходимости и устойчивости. В большинстве случаев адекватные результаты дает шаг 0,5–2,0 фс. Таким образом, для сопоставления результатов с экспериментом требуется моделировать поведение наносистем на протяжении  $10^{15}$  и более итерационных шагов, что требует больших вычислительных затрат и пока невозможно на данном этапе развития компьютерной техники. Решить сложившуюся проблему помогают комбинированные подходы и гибридные методы. Тем не менее, использование комбинированных алгоритмов затруднено из-за необходимости согласования управляющих переменных и различной природы уравнений при совмещении нескольких подходов. Также наблюдается потеря детализации описания системы и некоторых атомарно-молекулярных эффектов из-за роста величины самих объектов и времени интегрирования, чего не происходит при использовании метода МД.

Аппарат МД предполагает использование некоторого потенциального поля, от которого зависят энергетические параметры и взаимодействие между элементами наносистемы. Среди многочастичных потенциалов в последнее время активно используются: потенциал Стиллинджера – Вебера [17]; потенциал Абеля – Терсоффа [18]; метод погруженного атома [19–21]; модифицированный метод погруженного атома [22]. В данной работе использовался потенциал из модифицированного метода погруженного атома (МЕАМ – modified embedded-atom method), который основывается на теории функционала электронной плотности (DFT).

В методе МЕАМ полная энергия системы записывается в виде суммы энергий отдельных атомов [23]:

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \left( F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{ij}(r_{ij}) \right), \quad (1)$$

где  $E$  – полная энергия системы;  $E_i$  – энергия атома  $i$ , используется для вычисления сил взаимодействия атомов в уравнениях движения;  $F_i$  – функция погружения для атома  $i$ , находящегося в среде с фоновой электронной плотностью  $\bar{\rho}_i$ ;  $\varphi_{ij}(r_{ij})$  – парный потенциал между атомами  $i$  и  $j$ , находящимися на расстоянии  $r_{ij}$ .

В (1) функция погружения  $F_i(\bar{\rho}_i)$  определяется как

$$F_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_i^0(\bar{\rho}_i) \ln(\bar{\rho}_i), \quad (2)$$

где  $A_i$  – регулируемый параметр;  $E_i^0$  – энергия сублимации;  $\bar{\rho}_i$  – фоновая электронная плотность. Данные параметры зависят от элементарного типа атома и относятся к атому типа  $i$ .

Фоновая электронная плотность  $\bar{\rho}_i$  включает в себя вклады парциальных электронных плотностей: сферически-симметричной электронной плотности  $\rho_i^{(0)}$  и угловых (орбитальных) вкладов  $\rho_i^{(1)}$ ,  $\rho_i^{(2)}$ ,  $\rho_i^{(3)}$ . Описанные электронные плотности соответствуют  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  атомным орбиталам.

Для получения полной фоновой электронной плотности необходима комбинация или функциональная зависимость от одноэлектронных плотностей. Данную зависимость описывают различными способами, но часто используется следующее выражение, которое включает в себя угловые зависимости:

$$\bar{\rho}_i = \frac{\rho_i^{(0)}}{\rho_i^0} G(\Gamma_i). \quad (3)$$

В выражении (3)  $\rho_i^0$  является фоновой электронной плотностью исходной структуры. Величины и смысл функций  $G(\Gamma_i)$  и  $\Gamma_i$  подробнее изложены в [22–24].

Фоновая электронная плотность исходной структуры вычисляется по следующей формуле:

$$\rho_i^0 = \rho_{i0} Z_{i0} G(\Gamma_i^{\text{ref}}), \quad (4)$$

где  $\rho_{i0}$  – масштабирующий коэффициент для плотности, зависящий от типа элемента;  $Z_{i0}$  – число ближайших соседей атома  $i$  в кристаллической структуре;  $\Gamma_i^{\text{ref}}$  определяется как:

$$\Gamma_i^{\text{ref}} = \frac{1}{Z_{i0}^2} \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} s_i^{(k)}, \quad (5)$$

где  $s_i^{(k)}$  – параметр формы, зависящий от типа элемента  $i$ . Параметры формы для различных структур описаны в [22].

Парный потенциал между атомами  $i, j$  определяется исходя из выражения для энергии (1), если известна зависимость энергии от расстояния до ближайших соседей в кристаллической решетке. Универсальное уравнение состояния записывается в виде [23]:

$$E_{ij}^u(R_{ij}) = -E_{ij} (1 + a_{ij}^*(r_{ij})) e^{-a_{ij}^*(r_{ij})}, \quad a_{ij}^* = \alpha_{ij} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right), \quad (6)$$

где  $E_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$  и  $r_{ij}^0$  – параметры, зависящие от типа конкретного атома.

Исходя из уравнений (1) и (6) и того факта, что функции погружения  $F_i(\bar{\rho}_i)$  и  $F_j(\bar{\rho}_j)$  на данном этапе уже известны, можно записать выражение для вычисления парного потенциала между атомами:

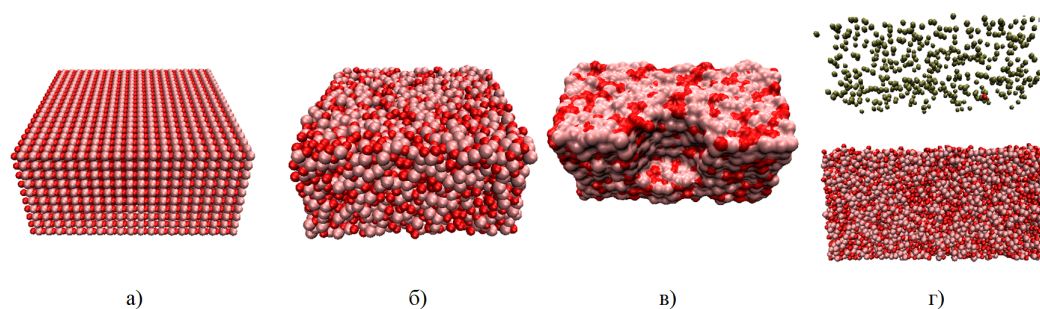
$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{Z_{ij}} \left[ 2E_{ij}^u(r_{ij}) - F_i \left( \frac{Z_{ij}}{Z_i} \rho_i^{a(0)}(r_{ij}) \right) - F_j \left( \frac{Z_{ij}}{Z_j} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right) \right], \quad (7)$$

где  $Z_{ij}$  – число ближайших соседей;  $\rho_i^{a(0)}$  – атомная электронная плотность, соответствующая с симметрии.

Таким образом, в методе МЕАМ взаимодействие между двумя атомами определяется положением всех остальных атомов в системе. Автором модели МЕАМ [22, 24] была разработана схема экранирования атомов, в которой двухчастичные функции модели становятся зависимыми от экранирующей функции, учитывающей положение остальных атомов. Более подробно с моделью, а также с выражениями для вычисления  $\rho_i^{(0)}$ ,  $\rho_i^{(1)}$ ,  $\rho_i^{(2)}$ ,  $\rho_i^{(3)}$ ,  $\rho_i^{a(k)}$  и функциями вида  $G(\Gamma_i)$ , можно познакомиться в работах автора модели [22, 23] или в ранее опубликованных трудах авторов статьи по подобной тематике [25–27].

Для проведения теоретических исследований использовался программный комплекс LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Данный пакет программ является свободно распространяемым, способен выполнять параллельные вычисления и поддерживает математические модели различного уровня, в том числе и классической молекулярной динамики [28]. Визуализация результатов осуществлялась при помощи программы VMD (Visual Molecular Dynamics). К преимуществам VMD относится то, что пакет поддерживает многие форматы выходных и начальных данных при моделировании поведения наносистем и содержит встроенный язык программирования tcl для анализа результатов [29].

Задача моделирования осаждения нанопленок решалась в несколько этапов. На первом этапе происходит формирование подложки из аморфного оксида алюминия. Формирование сплошной аморфной подложки (рис. 1 б) происходит за счет самоорганизации атомов алюминия и кислорода, которые в начальный момент времени в требуемой пропорции ( $Al_2O_3$ ) были помещены в наносистему (рис. 1 а). Далее в подложке вырезается пора требуемого размера – глубины и радиуса (рис. 1 в). Пора в подложке получалась стабильной. Как показали тестовые расчеты, при релаксации в нормальных условиях и состоянии покоя она не зарастала. Осаждение атомов происходило на последнем этапе (рис. 1 г).



**Рис. 1.** Стадии исследования процессов осаждения нанопленок на пористых подложках  $Al_2O_3$

На протяжении всех этапов решения задачи по направлениям  $x$  и  $y$ , использовались периодические граничные условия, что позволило рассматривать только одну пору в наносистеме, то есть значительно уменьшить вычислительные затраты. По оси  $z$  накладывались жесткие граничные условия, атомы не могли покинуть расчетную ячейку в этом направлении в случае отклонения от основной траектории осаждения.

Шаг интегрирования в работе был равен 1 фс ( $10^{-15}$  с). Такая величина шага позволила адекватно отразить поведение самых быстрых и легких атомов системы. Задача моделирования поведения наносистемы решалась на протяжении 0,9 нс. Этап самоорганизации подложки (переход от рис. 1 а к рис. 1 б) длился 0,5 нс, стадия релаксации подложки с вырезанной порой (рис. 1 в) – 0,2 нс, эпитаксиальное формирование нанопленки (рис. 1 г) – 0,2 нс.

Моделирование эпитаксиального процесса осуществлялось за счет добавления атомов в область над пористой подложкой. Общее количество атомов и их число в единицу времени определяли итоговую толщину нанопленки. Начальные координаты осаждаемых атомов задавались при помощи равномерного закона распределения. Первоначальные скорости частиц были одинаковы и направлены по нормали к поверхности подложки. При приближении к подложке осаждаемые атомы начинали взаимодействовать с ней, их скорости изменялись.

Термодинамические параметры наносистемы зависят от поведения каждого атома, а в частности от его массы и скоростей. Значение температуры вычисляется, исходя из разных подходов для вычисления кинетической энергии [28]:

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{V}_i)^2. \quad (8)$$

где  $N$  – полное число частиц или атомов;  $k_B$  – константа Больцмана;  $m_i$  – молекулярная масса  $i$ -го атома;  $\mathbf{V}_i = \mathbf{V}_i(t)$  – вектор скорости атома.

Давление наносистемы учитывает не только составляющую молекулярно-кинетической теории идеального газа, но и влияние свойств реальных атомов:

$$P = \frac{Nk_B T}{W} + \frac{1}{3W} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i, \quad (9)$$

где  $W$  – объем расчетной области;  $\mathbf{f}_i$  – сила, действующая на  $i$ -ый атом;  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -ого атома. Второе слагаемое в (9) является вириалом.

Температура и давление поддерживались на определенном уровне при помощи алгоритмов баростатов и термостатов. С точки зрения физики данные алгоритмы приводят к перераспределению энергии между атомами. Например, если температура повышается выше заданной, то происходит отвод части энергии, в противном случае энергия системы искусственно увеличивается. С точки зрения численных и итерационных методов термостаты и баростаты влияют на координаты и скорости отдельных атомов, тем самым, приводя к перераспределению термодинамических параметров и энергии всей системы в целом.

В работе использовался баростат и термостат Nose-Hoover-a [30]. Термостат Nose-Hoover-a не приводит к переходу поступательных движений во вращательные, как, например, случается при использовании термостата Берендсена, и основывается на введении сил трения для атомов системы:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \xi \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad i = \overline{1, N}, \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} (T - T_{ext}), \quad Q = \frac{\tau_T^2 T_{ext}}{4\pi^2}, \quad (10)$$

где  $\xi$  – динамически меняющийся коэффициент сил трения;  $Q$  – массовый коэффициент;  $T_{ext}$  – целевая температура термостата;  $T$  – текущая температура наносистемы;  $\tau_T$  – период осцилляций.

Начальные скорости атомов вычислялись, исходя из распределения Максвелла. Распределение Максвелла устанавливает случайным образом скорости частиц так, чтобы кинетическая энергия наносистемы соответствовала некоторой начальной температуре. При этом средняя скорость всех атомов в направлении каждой оси остается нулевой.

## 2. Результаты моделирования и их анализ

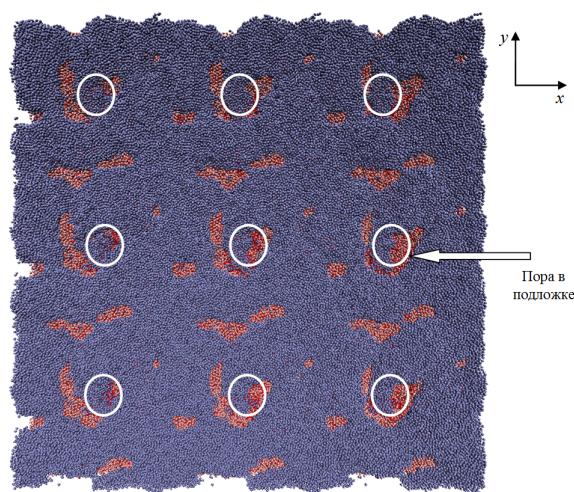
При моделировании использовались аморфные подложки оксида алюминия, имеющие следующий размер: длина – 12,4 нм, ширина 12,4 нм, высота – 6,2 нм. Общее количество атомов в подложке после образования поры было приблизительно равно 60,5 тыс. В начальный момент времени термодинамические условия нормальные (температура 300 К, давление 1 атм). До этапа эпитаксии внутренние нагрузки в матрице отсутствуют. В дальнейшем температура у подложки поддерживалась на таком же уровне.

Размеры поры варьировались. Для первой серии вычислительных экспериментов размер поры в подложке оксида алюминия соответствовал радиусу 2 нм и глубине 4 нм. Размеры подложки не изменялись.

Нижнее основание подложки жестко закреплялось, чтобы исключить ее перемещение по расчетной области. Тем не менее, остальные атомы подложки были подвержены тепловым колебаниям, но их координаты значительно не менялись, частицы двигались вблизи состояния с оптимальной энергией.

В работе рассматривалось осаждение различных типов атомов на подложку оксида алюминия: золото (Au), серебро (Ag), железо (Fe), галлий (Ga), германий (Ge), палладий (Pd). Количество осаждаемых атомов было равным 20000. Скорость атомов при эпитаксии составила 0,05 нм/пс. Проведенные исследования методами математического моделирования показали, что при одинаковых термодинамических и макропараметрах наблюдаются разные характерные особенности формирования нанопленок.

Осаждение атомов железа продемонстрировало, что агломерация атомов начинается еще в вакууме, затем сгруппированные структуры собираются на поверхности подложки. Рельеф формируемой нанопленки образуется не ровный, бугристый, не сплошной, с перепадами в несколько нм. Часть атомов кислорода вытягивается из подложки и взаимодействует с железом. Внутри поры также могут содержаться агломераты Fe. Результат осаждения атомов железа, периодически транслированный по осям  $x$  и  $y$ , показан на рис. 2.



**Рис. 2.** Матрица подложки пористого оксида алюминия, покрытая нанопленкой из атомов железа, вид сверху, время осаждения 0,05 нс

Эпитаксиальное формирование нанопленки из атомов серебра и золота схожи между собой. Осаждение происходило равномерно, крупных структур в вакууме не образовывалось, как это было в случае с железом. Нанопленка сформировалась равномерная с небольшим проседанием в области поры. Пора осаждаемыми атомами полностью не заполнилась и оставалась полой.

Осаждение атомов германия и галлия приводило к островному формированию нанопленки, участками. Отдельно на подложке были видны сгруппированные наночастицы галлия. Вытягивание атомов кислорода происходило более активно. Визуально пора заполнялась плотнее по сравнению с другими типами осаждаемых атомов. Атомы железа, галлия и серебра при соприкосновении с поверхностью взаимодействовали с атомами кислорода, что приводило к перестроению структуры верхних слоев

подложки близкой к кристаллической. Без осаждаемых атомов такое поведение материала не наблюдалось.

Покрытие поры осаждаемыми атомами происходило не всегда. При эпитаксии палладия и платины отверстие не зарастало на протяжении всего времени моделирования. Частично атомы палладия и платины попадали внутрь поры, но их количество было незначительным. Нанопленка формировалась равномерная.

Для всех типов осаждаемых атомов интенсивность по времени проникновения в пору была различной. В начальные моменты времени (до 90 пс) она была выше, и после 120 пс заметно снижалась. Наиболее плотно пора заполнялась атомами галлия, наименее активно – атомами палладия.

Динамика заполнения поры осаждаемыми атомами видна на рис. 3, на котором приведены графики глубины центра масс атомов, проникших в пору. Глубина центра масс вычислялась только по отношению к атомам, заполнившим пору. Поэтому в начальные моменты времени (до 20 пс) наблюдается большее смещение центра масс. Впоследствии число проникающих в пору атомов растет, происходит смещение зависимостей на рис. 3 в сторону середины глубины поры. Самой значительной глубины смещение центра масс достигается при осаждении атомов железа и галлия.

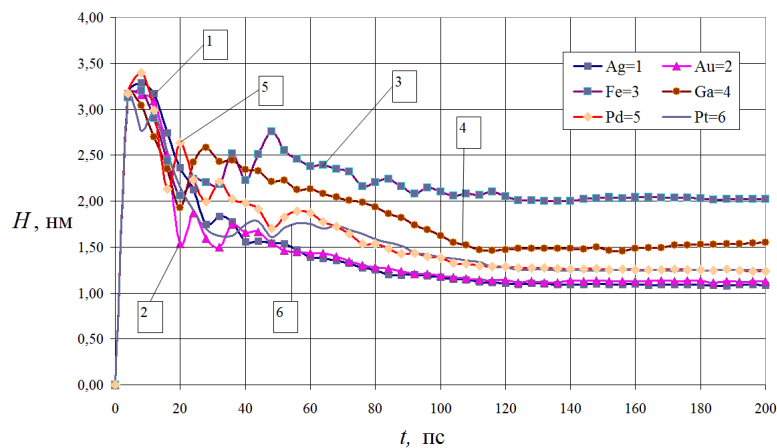


Рис. 3. Глубина центра масс атомов, проникших в пору

Для следующей серии вычислительных экспериментов радиус поры в подложке варьировался, глубина оставалась такой же (4 нм). Для осаждения использовались атомы галлия как одни из наиболее подходящих для формирования наноструктурированных объектов на подложке. На рис. 4 представлены графики попавших атомов Ga в пору в процентах относительно общего числа осаждаемых атомов. Активный рост количества атомов в пору, как показывает анализ графиков на рис. 4, происходит в период времени 20–120 пс. Заращивание поры после 120 пс этапа конденсации сопровождается перестройкой атомарной структуры, что соответствует стабилизации зависимостей, и небольшим уменьшением процента атомов, проникших внутрь поры.

Кроме того, при заращивании атомами галлия пор различного радиуса стабилизация центра масс осаждаемых атомов происходит на разной глубине поры (рис. 5). Для пор радиусом 2 и 3 нм центр масс формируется выше середины глубины поры. С ростом размера поры центр масс начинает образовываться в одном месте, вблизи середины глубины поры. Данный факт позволяет говорить о том, что дальнейший рост



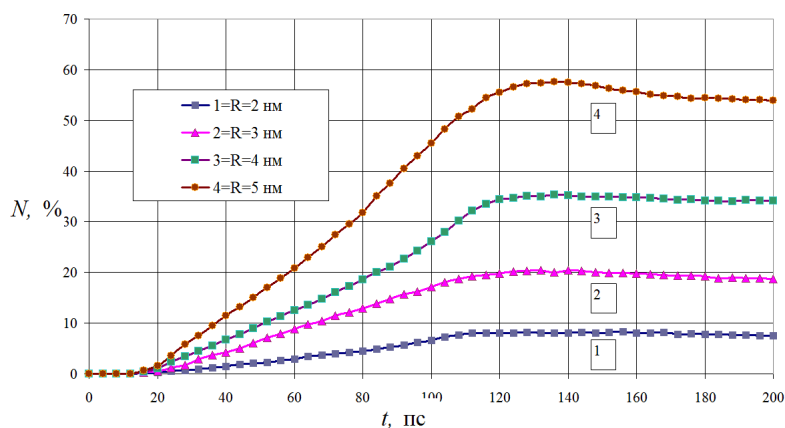


Рис. 4. Процентная доля атомов Ga в порах различного размера по отношению к общему числу осажденных атомов

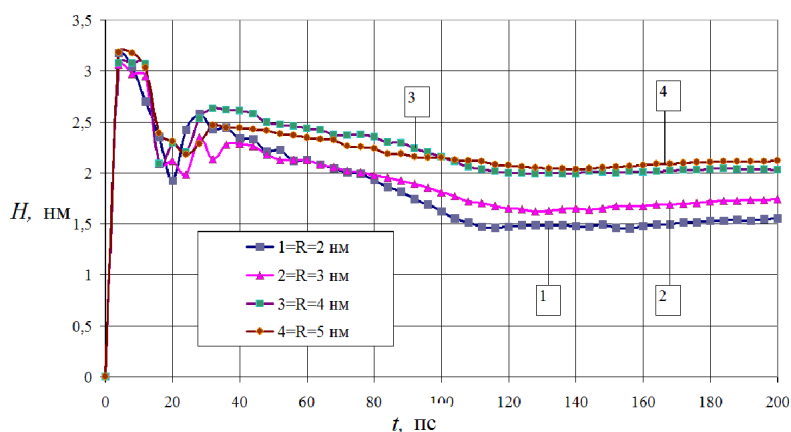


Рис. 5. Глубина центра масс осажденных атомов Ga в порах различного радиуса

радиуса поры (больше 5 нм) существенного влияния на центр масс уже оказывать не будет, пора уже достаточно плотно заполнена осаждаемыми атомами.

## Выводы и заключение

Представлены уравнения потенциала модифицированного метода погруженного атома, которые позволяют решить задачу нанесения нанопленок на пористые подложки с достаточной точностью. Описанная математическая модель позволяет наблюдать за кинетикой процессов формирования нанопленок и детально отследить поведение каждого атома. Приведены основные этапы осаждения наноразмерных пленок на подложки пористого оксида алюминия.

Проведенные исследования показали наличие различных механизмов формирования нанопленок на пористых подложках в зависимости от типа эпитаксиальных атомов. Осаждение атомов железа продемонстрировало, что агломерация атомов начинается еще в вакууме, затем сгруппированные структуры собираются на поверхности подложки. Рельеф нанопленки образуется не ровный, с перепадами в несколько нм. При эпитаксии атомов серебра и золота нанопленка формируется равномерная с небольшим проседанием в области поры, крупных структур в вакууме не образу-

ется. Осаждение атомов германия и галлия приводило к островному формированию нанопленки, участками. Отдельно на подложке были видны сгруппированные наночастицы галлия. В процессе напыления палладия и платины отверстие не зарастало на протяжении всего времени моделирования, нанопленка формировалась равномерная.

Для всех типов атомов единичные атомы достигали дна поры. При нанесении атомов галлия на подложку наблюдалось наиболее полное и плотное заполнение поры. Пористые подложки с нанесенными нанопленками могут рассматриваться как массив квантовых точек и использоваться для получения оптических и электрических эффектов.

При исследовании зарастивания атомами галлия покрытий с порами различного размера было получено, что активный рост количества атомов в поре происходит в период времени 20–120 пс. Зарастивание поры после 120 пс времени конденсации сопровождается перестройкой атомарной структуры, что соответствует стабилизации зависимостей, и небольшим уменьшением процента атомов галлия, проникших внутрь поры. Кроме того, стабилизация центра масс осаждаемых атомов происходит на разной глубине поры. Для пор радиусом 2 и 3 нм центр масс формируется выше середины глубины поры. С ростом размера поры центр масс начинает образовываться вблизи середины глубины поры. Дальнейший рост радиуса поры (больше 5 нм) существенного влияния на центр масс не оказывает, пора уже достаточно плотно заполнена осаждаемыми атомами.

Приведенные методики и полученные результаты могут быть применены при разработке новых перспективных слоистых композитов на основе пористых подложек, изучения их характеристик, а также для проектирования нанопленочных материалов и алгоритмов прогнозирования свойств.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 15-19-10002).*

## Литература

1. Chapurina, Yu. Synthesis of Thrombolytic Sol-Gel Coatings: Toward Drug-Entrapped Vascular Grafts / Yu. Chapurina, V.V. Vinogradov, A.V. Vinogradov, V.E. Sobolev, I.P. Dudanov, V.V. Vinogradov // Journal of Medicinal Chemistry. – 2015. – V. 58, № 17. – P. 6313–6317.
2. Ying, J.Y. Nanoporous Systems and Templates the Unique Self-Assembly and Synthesis of Nanostructures / J.Y. Ying // Science Spectra. – 1999. – V. 18. – P. 56–63.
3. Li, A.P. Hexagonal Pore Arrays with a 50–420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina / A.P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gosele // Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 84, № 11. – P. 6023–6026.
4. Дорошенко, М.Н. Каталитическое влияние поверхности на формирование нанотрубок германия PE МОСVD-методом / М.Н. Дорошенко, А.И. Герасимчук, Е.А. Мазуренко // Химия, физика и технология поверхности. – 2013. – Т. 4, № 4. – С. 366–372.
5. Mu, C. Controlling Growth and Field Emission Properties of Silicon Nanotube Arrays by Multistep Template Replication and Chemical Vapour Deposition / C. Mu, Y. Yu, W. Liao, X. Zhao, D. Xu // Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87, № 11. – P. 113104.1–113104.3.

6. Melnik, Yu.V. AlN/GaN and AlGaIn/GaN Heterostructures Grown by HVPE on SiC Substrates / Yu.V. Melnik, A.E. Nikolaev, S.I. Stepanov, A.S. Zubrilov, I.P. Nikitina, K.V. Vassilevski, D.V. Tsvetkov, A.I. Babanin, Yu.G. Musikhin, V.V. Tretyakov, V.A. Dmitriev // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – 1998. – V. 482. – P. 245–249.
7. Nikolaev, A.E. GaN pn-Structures Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy / A.E. Nikolaev, Yu.V. Melnik, N.I. Kuznetsov, A.M. Strelchuk, A.P. Kovarsky, K.V. Vassilevski, V.A. Dmitriev // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – 1998. – V. 482. – P. 251–256.
8. Xu, H.J. Structure and Photoluminescent Properties of a ZnS/Si Nanoheterostructure Based on a Silicon Nanoporous Pillar Array / H.J. Xu, X.J. Li // *Semiconductor Science and Technology*. – 2009. – V. 24, № 7. – P. 075008.
9. Masuda, H. Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina / H. Masuda // *Ordered Porous Nanostructures and Applications*. – Springer US, 2005. – P. 37–55.
10. Вахрушев, А.В. Исследование вероятностных законов распределения структурных характеристик наночастиц, моделируемых методом молекулярной динамики / А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов // *Вычислительная механика сплошных сред*. – 2009. – Т. 2, № 2. – С. 14–21.
11. Vakhrouchev, A.V. Computer Simulation of Nanoparticles Formation, Moving, Interaction and Self-Organization / A.V. Vakhrouchev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – V. 61, № 1. – P. 26–30.
12. Вахрушев, А.В. Исследование механизмов формирования наночастиц металлов, определение механических и структурных характеристик нанообъектов и композиционных материалов на их основе / А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов, А.А. Вахрушев, А.А. Шушков, А.В. Шушков // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2010. – Т. 12, № 4. – С. 486–495.
13. Аликин, В.Н. Разработка и исследование аэрозольных нанотехнологий. Т. 3. Топлива. Заряды. Двигатели / В.Н. Аликин, А.В. Вахрушев, В.Б. Голубчиков, А.М. Липанов, С.Ю. Серебренников. – М.: Машиностроение, 2010.
14. Вахрушев, А.В. Моделирование формирования композиционных наночастиц из газовой фазы / А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – № 10. – С. 22–26.
15. Вахрушев, А.В. Моделирование начального этапа роста нановискеров Si-Au на поверхности Si / А.В. Вахрушев, А.В. Северюхин, О.Ю. Северюхина // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2010. – Т. 12, № 1. – С. 24–35.
16. Lennard-Jones, J.E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas / J.E. Lennard-Jones // *Proceedings of the Royal Society of London A*. – 1924. – V. 106. – P. 463–477.
17. Stillinger, F.H. Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon / F.H. Stillinger, T.A. Weber // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31, № 8. – P. 5262–5271.
18. Tersoff, J. New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems / J. Tersoff // *Physical Review B*. – 1988. – V. 37, № 12. – P. 6991–7000.
19. Daw, M.S. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculations of Hydrogen Embrittlement in Metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // *Physical Review Letters*. – 1983. – V. 50, № 17. – P. 1285–1288.
20. Daw, M.S. Model of Metallic Cohesion: The Embedded-Atom Method / M.S. Daw // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39, № 11. – P. 7441–7452.

21. Daw, M.S. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // Physical Review B. – 1984. – V. 29, № 12. – P. 6443–6453.
22. Baskes, M.I. Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities / M.I. Baskes // Physical Review B. – 1992. – V. 46, № 5. – P. 2727–2742.
23. Jelinek, B. Modified Embedded-Atom Method Interatomic Potentials for the Mg-Al Alloy System / B. Jelinek, J. Houze, S. Kim, M.F. Horstemeyer, M.I. Baskes, S.G. Kim // Physical Review B. – 2007. – V. 75, № 5. – P. 054106.
24. Kim, Y.-M. Modified Embedded-Atom Method Interatomic Potentials for Ti and Zr / Y.-M. Kim, B.-J. Lee, and M.I. Baskes // Physical Review B. – 2006. – V. 74, № 1. – P. 014101.
25. Вахрушев, А.В. Моделирование процессов получения специальных наноструктурных слоев в эпитаксиальных структурах для утонченных фотоэлектрических преобразователей / А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов, А.В. Северюхин, С.В. Суворов // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – Т. 16, № 3. – С. 364–380.
26. Вахрушев, А.В. Исследование процессов осаждения нанопленок на подложку из пористого оксида алюминия методами математического моделирования / А.В. Вахрушев, А.В. Северюхин, А.Ю. Федотов, Р.Г. Валеев // Вычислительная механика сплошных сред. – 2016. – Т. 9, № 1. – С. 59–72.
27. Вахрушев, А.В. Моделирование процессов осаждения нанопленок на подложку пористого оксида алюминия / А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов, А.В. Северюхин, Р.Г. Валеев // Химическая физика и мезоскопия. – 2015. – Т. 17, № 4. – С. 511–522.
28. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [Электронный ресурс]. URL: <http://lammps.sandia.gov> (дата обращения: 25.05.2016).
29. VMD – Visual Molecular Dynamics. Theoretical and Computational Biophysics Group [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd> (дата обращения: 25.05.2016).
30. Hoover, W. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions / W. Hoover // Physical Review A. – 1985. – V. 31, № 3. – P. 1695–1697.

Александр Васильевич Вахрушев, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Информационно-измерительные системы», Институт механики УрО РАН, заведующий кафедрой «Нанотехнологии и микросистемная техника», Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова (г. Ижевск, Российская Федерация), [vakhrushev-a@yandex.ru](mailto:vakhrushev-a@yandex.ru).

Алексей Юрьевич Федотов, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории «Информационно-измерительные системы», Институт механики УрО РАН (г. Ижевск, Российская Федерация), [alezfed@gmail.com](mailto:alezfed@gmail.com).

Александр Валерьевич Северюхин, кандидат физико-математических наук, ученый секретарь, Институт механики УрО РАН (г. Ижевск, Российская Федерация), [severfam@mail.ru](mailto:severfam@mail.ru).

Ришат Галеевич Валеев, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Атомная структура и анализ поверхности», Физико-технический институт УрО РАН (г. Ижевск, Российская Федерация), [rishatvaleev@mail.ru](mailto:rishatvaleev@mail.ru).

*Поступила в редакцию 2 июня 2016 г.*

**EFFECT OF PORE SIZE PARAMETERS FOR MECHANISMS OF NANOFILM COATINGS ON SUBSTRATES OF POROUS ALUMINA***A. V. Vakhrushev*<sup>1,2</sup>, *A. Yu. Fedotov*<sup>1</sup>, *A. V. Severjulin*<sup>1</sup>, *R. G. Valeev*<sup>3</sup><sup>1</sup>Institute of Mechanics, Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russian Federation<sup>2</sup>Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russian Federation<sup>3</sup>Physical-Technical Institute, Ural Branch of RAS, Izhevsk, Russian Federation

E-mail: vakhrushev-a@yandex.ru, alezfed@gmail.com, severfam@mail.ru, rishatvaleev@mail.ru

The modelling technique for the formation of epitaxial nanofilms based on a matrix of porous alumina is proposed. The formulation of the problem is given and the equations of the many-particle potential are described corresponding to the modified immersed atom method. The deposited nanofilms were formed by the atoms of ferrum, gold, germanium, silver, gallium and palladium. The investigations carried out have shown the presence of various mechanisms for the formation of nanofilms on porous substrates, depending on the type of epitaxial atoms. The pore was almost completely filled with the deposited atoms in some cases, the pore remained open in other cases. Single atoms reached the bottom of the pore for all types of atoms. The most complete and dense pore filling was observed when applying gallium atoms to the substrate. Porous substrates with applied nanofilms can be considered as an array of quantum dots and used to obtain optical and electrical effects. The active growth of the number of atoms in the pore takes place in the initial periods of time when silting gallium atoms coatings with pores of different sizes was investigated. Further silting pores is accompanied by the restructuring of the atomic structure, which corresponds to the stabilization of dependencies and a small decrease in the percentage of gallium atoms penetrating into the pores. Stabilization of the center of mass of deposited atoms is occurred at different depths pores. The center of mass is formed above the middle of the depth of the pore to pore radius 2-3 nm. The center of mass starts to form at one place near the middle of the depth of the pores with increasing pore size. The described techniques and the results obtained can be applied to the development of new promising layered composites based on porous substrates, to study their characteristics, and also to design nanofilms and prediction algorithms for properties.

*Keywords: simulation; molecular dynamics; modified embedded atom method; nanofilms; porous alumina.*

**References**

1. Chapurina Yu., Vinogradov V.V., Vinogradov A.V., Sobolev V.E., Dudanov I.P., Vinogradov V.V. Synthesis of Thrombolytic Sol-Gel Coatings: Toward Drug-Entrapped Vascular Grafts. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol. 58, issue 15, pp. 6313–6317. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b00654
2. Ying J.Y. Nanoporous Systems and Templates the Unique Self-Assembly and Synthesis of Nanostructures. *Science Spectra*, 1999, vol. 18, pp. 56–63.
3. Li A.P., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. Hexagonal Pore Arrays with a 50–420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 84, no. 11, pp. 6023–6026. DOI: 10.1063/1.368911
4. Doroshenko M.N., Gerasimchuk A.I., Mazurenko E.A. [Catalytic Effect of Surface on PE MOCVD-Synthesis of Germanium Nanotubes]. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 366–372.

5. Mu C., Yu Y., Liao W., Zhao X., Xu D. Controlling Growth and Field Emission Properties of Silicon Nanotube Arrays by Multistep Template Replication and Chemical Vapour Deposition. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, no. 11, pp. 113104.1–13104.3. DOI: 10.1063/1.2042545
6. Melnik Yu.V., Nikolaev A.E., Stepanov S.I., Zubrilov A.S., Nikitina I.P., Vassilevski K.V., Tsvetkov D.V., Babanin A.I., Musikhin Yu.G., Tretyakov V.V., Dmitriev V.A. AlN/GaN and AlGaIn/GaN Heterostructures Grown by HVPE on SiC Substrates. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997, vol. 482, pp. 245–249.
7. Nikolaev A.E., Melnik Yu.V., Kuznetsov N.I., Strelchuk A.M., Kovarsky A.P., Vassilevski K.V., Dmitriev V.A. GaN pn-Structures Grown by Hydride Vapor Phase Epitaxy. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1997, vol. 482, pp. 251–256. DOI: 10.1557/proc-482-251
8. Xu H.J., Li X.J. Structure and Photoluminescent Properties of a ZnS/Si Nanoheterostructure Based on a Silicon Nanoporous Pillar Array. *Semiconductor Science and Technology*, 2009, vol. 24, issue 7, pp. 075008. DOI: 10.1088/0268-1242/24/7/075008
9. Masuda H. Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina. *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, Springer US, 2005, pp. 37–55. DOI: 10.1007/0-387-25193-6\_3
10. Vakhrushev A.V., Fedotov A.Yu. [Investigation of Probability Distribution Laws of Structural Properties of Nanoparticles Simulated by Molecular Dynamics Method]. *Computational continuum mechanics*, 2009, vol. 2, no. 2, pp. 14–21.
11. Vakhrushev A.V. Computer Simulation of Nanoparticles Formation, Moving, Interaction and Self-Organization. *Journal of Physics: Conference Series*, 2007, vol. 61, no. 1, pp. 26–30. DOI: 10.1088/1742-6596/61/1/006
12. Vakhrushev A.V., Fedotov A.Yu., Shushkov A.A., Shushkov A.V. [Study of Process Formation of Metal Nanoparticles, Determination of Mechanical and Structural Parameters of Nanoobjects and Composites with Its]. *Himicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2010, vol. 12, no. 4, pp. 486–495. (in Russian)
13. Alikin V.N., Vakhrushev A.V., Golubchikov V.B., Lipanov A.M., Serebrennikov S.Yu. *Razrabotka i issledovanie aerazol'nykh nanotekhnologiy. T. 3. Topliva. Zaryady. Dvigateli* [Design and Research of Aerosol Nanotechnology. V. 3. Fuel. Charges. Engines]. Moscow, Engineering, 2010.
14. Vakhrushev A.V., Fedotov A.Yu. [Modelling of Composite Nanoparticle Formation from a Gas Phase]. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2007, no. 10, pp. 22–26. (in Russian)
15. Vakhrushev A.V., Severjulin A.V., Severjulina O.Yu. [Modelling Beginning Stage of Nanowhisker Si-Au Grown on Si Substrate]. *Himicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2010, vol. 12, no. 1, pp. 24–35. (in Russian)
16. Lennard-Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1924, vol. 106, pp. 463–477. DOI: 10.1098/rspa.1924.0082
17. Stillinger F.H., Weber T.A. Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon. *Physical Review B*, 1985, vol. 31, issue 8, pp. 5262–5271. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5262
18. Tersoff J. New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems. *Physical Review B*, 1988, vol. 37, issue 12, pp. 6991–7000. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6991

19. Daw M.S., Baskes M.I. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculations of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, 1983, vol. 50, issue 17, pp. 1285–1288. DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.1285
20. Daw M.S. Model of Metallic Cohesion: The Embedded-Atom Method. *Physical Review B*, 1989, vol. 39, issue 11, pp. 7441–7452. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.7441
21. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals. *Physical Review B*, 1984, vol. 29, issue 12, pp. 6443–6453. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443
22. Baskes M.I. Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, issue 5, pp. 2727–2742. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.2727
23. Jelinek B., Houze J., Kim S., Horstemeyer M.F., Baskes M.I., Kim S.G. Modified Embedded-Atom Method Interatomic Potentials for the Mg-Al Alloy System. *Physical Review B*, 2007, vol. 75, issue 5, p. 054106. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.054106
24. Kim Y.-M., Lee B.-J., Baskes M.I. Modified Embedded-Atom Method Interatomic Potentials for Ti and Zr. *Physical Review B*, 2006, vol. 74, issue 1, p. 014101. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.014101
25. Vakhrushev A.V., Fedotov A.Yu., Severyukhin A.V., Suvorov S.V. [Simulation of Producing Special Nanostructural Layers in Epitaxial Structures for Thin Photoelectric Converters]. *Himicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2014, vol. 16, no. 3, pp. 364–380. (in Russian)
26. Vakhrushev A.V., Severyukhin A.V., Fedotov A.Yu., Valeev R.G. [Investigation of Deposition of Nanofilms on a Porous Aluminium Oxide Substrate by Mathematical Modelling Techniques]. *Computational Continuum Mechanics*, 2016, vol. 9, no. 1, pp. 59–72. (in Russian)
27. Vakhrushev A.V., Fedotov A.Yu., Severyukhin A.V., Valeev R.G. [Simulation of the Deposition Process on a Substrate Nanofilms of Porous Alumina]. *Himicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 2015, vol. 17, no. 4, pp. 511–522. (in Russian)
28. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [Electronic resource]. URL: <http://lammmps.sandia.gov> (date of access: 25.05.2016).
29. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Theoretical and Computational Biophysics Group* (2016). Available at: <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd> (accessed 25.05.2016).
30. Hoover W. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions. *Physical Review A*, 1985, vol. 31, issue 3, pp. 1695–1697. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695

*Received June 2, 2016*