

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи

**КОЛЕСНИКОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ  
НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

05.13.18 – математическое моделирование,

численные методы и комплексы программ

**Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата  
физико–математических наук**

**научные руководители:**

**доктор физико–математических наук,**

**профессор А. М. Салецкий**

**кандидат физико–математических наук**

**А. Л. Клавсюк**

МОСКВА – 2010

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Магнитные наноструктуры на поверхности металла (обзор литературы)</b>	<b>12</b>
1.1    Магнитные свойства атомов и небольших наноструктур на поверхности металла . . . . .	13
1.2    Формирование наноструктур на поверхности металла . . . . .	18
1.2.1    Методы создания наноструктур на поверхности металла . . . . .	18
1.2.2    Эпитаксиальный рост тонких пленок в системе Co/Cu(100) . . . . .	25
1.2.3    Методы создания наноструктур, погруженных в поверхность металла . . . . .	26
1.3    Образование поверхностных вакансий . . . . .	34
<b>Постановка задачи</b>	<b>40</b>
<b>Глава 2. Методика компьютерного моделирования динамики атомов и самоорганизации наноструктур на поверхности металла</b>	<b>41</b>
2.1    Вычисление энергетических барьеров . . . . .	42
2.1.1    Теория функционала электронной плотности . . . . .	42
2.1.2    Поиск основного состояния системы методом МД . . . . .	45
2.1.3    Полуклассическая МД и потенциал взаимодействия атомов . . . . .	47
2.2    Моделирование эволюции системы атомов . . . . .	49
2.2.1    Теория переходного состояния . . . . .	50
2.2.2    Методы Монте-Карло . . . . .	53
2.2.3    Решеточный кинетический метод Монте-Карло . . . . .	57
2.3    Основные результаты второй главы . . . . .	62

<b>Глава 3. Формирование двухслойных островов Со на поверхности Cu(100)</b>	<b>63</b>
3.1 Модификация энергетических барьеров вблизи островов Со . . . . .	63
3.2 Основные атомные механизмы, отвечающие за формирование двухслойных кластеров Со на поверхности Cu(100) . . . . .	69
3.3 Самоорганизация двухслойных островов из атомов Со, напыленных на поверхность Cu(100) . . . . .	73
3.4 Основные результаты третьей главы . . . . .	75
<b>Глава 4. Формирование цепочек из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100)</b>	<b>78</b>
4.1 Основные механизмы формированияnanoструктур из погруженных атомов Со . . . . .	79
4.2 Самоорганизация системы атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100) . . . . .	85
4.3 Основные результаты четвертой главы . . . . .	88
<b>Глава 5. Формирование поверхностных вакансий при сканировании поверхности Cu(100) с помощью СТМ</b>	<b>91</b>
5.1 Модификация энергетических барьеров вблизи ступени . . . . .	92
5.2 Основные механизмы формирования вакансий на поверхности Cu(100) . . . . .	94
5.3 Увеличение скорости формирования поверхностных вакансий при сканировании . . . . .	103
5.4 Основные результаты пятой главы . . . . .	109
<b>Основные результаты и выводы</b>	<b>112</b>
<b>Литература</b>	<b>114</b>
<b>Список опубликованных работ</b>	<b>125</b>



# Введение

В канун 1960 года знаменитый физик-теоретик Ричард Фейнман прочитал лекцию о некоторых перспективах развития физики. Предлагаемые Фейнманом идеи были настолько неожиданными и парадоксальными, что кто-то из слушателей даже спросил: "Вы, конечно, шутите, мистер Фейнман?"<sup>1</sup> Однако сейчас стало очевидно, что эта лекция представляла собой редкий случай практически безошибочного научного прогноза. Тем ни менее, даже спустя 50 лет эта знаменитая лекция остается актуальной и открывает перспективы развития нанотехнологий в будущем. Поэтому в качестве введения к моей диссертационной работе я позволю себе использовать некоторые цитаты из лекции великого Фейнмана<sup>2</sup>.

*"Мне хочется обсудить одну малоизученную область физики, которая представляется весьма важной и перспективной. Она отличается от других направлений тем, что почти не связана с фундаментальными проблемами физики (то есть в ней не решают проблемы вроде: "Что представляют собой странные частицы?"). Её можно сравнить скорее с физикой твердого тела, где исследуют множество странных, но чрезвычайно важных и полезных эффектов, происходящих в сложных системах и неожиданных ситуациях."*

*Я хочу рассмотреть проблему контроля и управления строением вещества в очень малых масштабах". "Внизу располагается поразительно сложный мир малых форм, и когда-нибудь (году, например, в 2000-м) люди будут удивляться тому, что до 1960 года никто не относился серьезно к исследованиям этого мира". "Речь идет не о фантастических идеях вроде антигравитации, а об использовании уже известных нам законов. Мы не продвинулись в этом направлении лишь потому, что не ставили перед собой подобной задачи".*

В качестве основных направлений развития физики на наномасштабах, развитие которых Фейнман спрогнозировал особенно точно, можно выделить три: сжатие информации, совершенствование микроскопов и атомная сборка.

---

<sup>1</sup>Позднее эта фраза стала названием его известной книги.

<sup>2</sup>Перевод этой замечательной лекции на русский язык можно найти, например, в журнале "Химия и жизнь", №12, стр. 20 (2002). Во избежании путаницы цитаты из лекции выделены курсивом.

Сжатие информации. "Предположим, что нам необходимо записать информацию, используя какой-либо код вроде комбинации точек и тире". "В качестве точек и тире я предлагаю использовать маленькие "пятна" или крапинки из атомов металла одного атома, а в качестве тире - пятна атомов другого металла. Предположим, что запись одного бита информации требует от нас формирования одного кубика металла определенного типа размером  $5 \times 5 \times 5 = 125$  атомов". "Я вычислил количество битов информации во всей мировой литературе, которое оказалось примерно равным  $10^{15}$ . Поскольку для записи одного бита информации нам необходимо примерно 100 атомов, вся заботливо собранная человечеством книжная информация может быть записана по указанной схеме в кубике металла с размером грани около 1/200 дюйма, представляющем собой крошечную, едва различимую человеческим глазом пылинку".

Совершенствуйте электронные микроскопы! "Говоря о возможности кодирования или записи бита информации группой из  $5 \times 5 \times 5$  атомов, мы вновь возвращаемся к вопросу о методах считывания текста, записанного подобным образом. Использование электронных микроскопов для такого считывания пока представляется совершенно бесполезным, поскольку даже у самых современных микроскопов разрешение составляет около 10 ангстрем". "На самом деле, эта проблема вовсе не является сложной или неразрешимой и не связана с законами дифракции электронов. Длина волны электрона в таких микроскопах составляет лишь 1/20 ангстрема, так что мы вполне можем рассматривать в электронном микроскопе отдельные атомы".

Атомная сборка и перестановка атомов. "И наконец, я рискну предложить еще одну идею (расчитанную, возможно, лишь на очень далекое будущее), которая мне представляется исключительно интересной. Речь идет о возможности располагать в требуемом порядке атомы - именно атомы, самые мелкие строительные детали нашего мира! Что произойдет, когда мы научимся реально выстраивать или укладывать атомы поштучно в заданной последовательности?"

"На протяжении всей своей истории человечество старательно добывает из

*недр Земли минералы, перерабатывает их в огромных количествах и изготавляет из них разные предметы. Мы заботимся о химической чистоте веществ, о составе и количестве примесей и т.д., однако при этом мы всегда работаем с тем набором и распределением атомов, которые предоставляет нам природа. Например, у нас нет возможности изучать или использовать вещество с "шахматной"структурой, где атомы примесей аккуратно располагаются на расстоянии 1000 ангстрем друг от друга.*

*Мы даже не очень задумываемся над тем, что можно сделать со слоистой структурой, состоящей из правильно уложенных слоев атомов. Какими свойствами, вообще говоря, могут обладать материалы, построенные из атомов, которые мы сами будем располагать в заданном порядке? Это очень интересный вопрос с точки зрения чистой теории, и я уверен, что, научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и обнаружим совершенно необычные эффекты".*

*"При переходе к изучению самых маленьких объектов предлагаемого типа (например, электрических цепей, составленных из нескольких атомов) мы сталкиваемся с кучей разнообразных явлений, создающих новые возможности. Поведение отдельных атомов подчиняется законам квантовой механики и не имеет аналогов в макроскопическом масштабе, поэтому "внизу"мы будем постоянно наблюдать новые закономерности и эффекты, предполагающие новые варианты использования. Например, очень вероятно, что в мире атомов вместо привычных электрических цепей мы научимся работать с квантовыми уровнями энергии, с взаимодействиями квантовых спинов и т.п."*

*"На атомарном уровне мы сталкиваемся с новыми физическими силами, с новыми эффектами и новыми возможностями, поэтому и проблемы производства или воспроизведения веществ, материалов и изделий должны выглядеть совсем по-иному. Меня, в частности, вдохновляют возможности, заложенные в биологических явлениях и процессах, когда под воздействием химических сил возникают весьма сложные и неожиданные структуры.*

*Известные нам принципы физики не запрещают создавать объекты "атом за атомом". Манипуляция атомами вполне реальна и не нарушает никаких законов природы. Практические же трудности её реализации обусловлены лишь тем, что мы сами являемся слишком крупными и громоздкими объектами, вследствие чего нам сложно осуществлять такие манипуляции".*

Спустя двадцать лет предсказания Ричарда Фейнмана начали сбываться<sup>3</sup>. В 1980 году был выпущен первый жесткий диск, предназначенный для установки на персональные компьютеры и имевший емкость 5 Мбайт. Дальнейшее развитие вычислительной техники позволило теоретически изучать свойства атомарных систем, используя различные методы, такие как метод функционала электронной плотности, метод функций Грина, метод молекулярной динамики, методы Монте-Карло и т.д. Не менее важным событием стало изобретение в 1982 году сканирующего тунNELьного микроскопа (СТМ), которое позволило не только "увидеть" отдельные атомы, но и манипулировать ими, создавая простейшие наноразмерные структуры. Однако задачи сжатия информации и созданияnanoструктур с заданными свойствами остаются актуальными по сей день (и, судя по всему, останутся таковыми еще очень долго).

Основной целью работы является выявление атомных механизмов, приводящих к самоорганизации nanoструктур на поверхности меди, а также исследование влияния внешних условий на процесс самоорганизации. В частности, были поставлены следующие задачи:

1. Разработать численный метод, позволяющий моделировать эволюцию системы атомов на поверхности металла и вычислять средние значения наблюдаемых величин;
2. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия роста двухслойных островов Со на поверхности Cu(100);
3. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия образования связанных nanoструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхно-

---

<sup>3</sup>Обзор современных достижений в области нанотехнологий приведен в Главе 1

сти Cu(100);

4. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия образования поверхностных вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100);
5. Исследовать взаимодействие между сканирующим туннельным микроскопом и поверхностью меди; исследовать влияние процесса сканирования на интенсивность образования поверхностных вакансий.

В работе получены следующие новые научные результаты:

1. На основе методов молекулярной динамики (МД) и кинетического метода Монте-Карло (КММК) разработана методика численного моделирования эволюции системы атомов на поверхности поверхности Cu(100) при различных внешних условиях, в том числе в процессе сканирования поверхности.
2. Выявлены основные диффузионные процессы, приводящие к формированию двухслойных островов Со на поверхности Cu(100). Определены основные этапы эволюции системы атомов Со на поверхности Cu(100). Исследовано влияние температуры подложки и скорости напыления атомов Со на характер эволюции системы.
3. Впервые установлены основные атомные механизмы, приводящие к формированию связанных наноструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100). Данные наноструктуры представляют собой в общем случае угловые цепочки толщиной в 1-2 атома. Исследованы влияние внешних условий на характер формирования связанных наноструктур, а также их температурная устойчивость.
4. Выяснены основные диффузионные переходы, отвечающие за образование свободных поверхностных вакансий. Установлено, что вакансии формируются преимущественно на верхней части ступени. Исследовано влияние гладкости ступени на интенсивность образования поверхностных вакансий.

5. Изучено взаимодействие иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) с поверхностью Cu(100). Впервые показано, что влияние процесса сканирования на ступенчатую поверхность Cu(100) сводится к уменьшению гладкости ступени и увеличению интенсивности образования поверхностных вакансий.

Практическая ценность диссертационной работы состоит в том, что представленные в ней механизмы формированияnanoструктур на поверхности меди могут быть использованы при анализе и интерпретации экспериментов по изучению самоорганизации. Полученные же зависимости динамики самоорганизации от внешних условий могут быть использованы, как в последующих экспериментах по изучению самоорганизации, так и непосредственно в процессе производства массивов нанообъектов с заданными физическими свойствами.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Метод моделирования самоорганизации системы атомов на поверхности металлов типа (100).
2. Микроскопический механизм формирования двухслойных островов Со на поверхности Cu(100), сценарии эволюции системы атомов Со при различных внешних условиях.
3. Микроскопические механизмы диффузии атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), и формирования связанных nanoструктур, сценарии эволюции системы погруженных атомов Со при различных внешних условиях.
4. Влияние сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) на интенсивность образования поверхностных вакансий на поверхности Cu(100).

Структура диссертации:

Глава 1 содержит обзор литературы, посвященной современным достижениям в создании nanoструктур на поверхности металлов и исследовании их физических свойств.

Глава 2 посвящена основным методам исследования процессов самоорганизации атомов на поверхности металлов.

В Главе 3 обсуждаются процессы самоорганизации атомов Со, напыленных на поверхность меди, приводящие к формированию двухслойных островов.

В Главе 4 рассматриваются процессы, приводящие к самоорганизации наноструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности меди.

В Главе 5 исследуются влияние СТМ на процесс образования вакансий при сканировании поверхности меди.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

# Глава 1

## Магнитные наноструктуры на поверхности металла (обзор литературы)

Задача об изучения магнитных наноструктур продиктована, в первую очередь, необходимостью увеличения плотности записи на магнитных носителях. На пути решения этой технической проблемы человечество уже достигло огромных успехов. Так, начав свой рост с 2 Кбит/кв. дюйм (1956 год), к настоящему времени плотность записи достигла 70 Гбит/кв. дюйм у коммерческих продуктов и превысила 100 Гбит/кв. дюйм у лабораторных образцов. По расчетам специалистов плотность записи может в ближайшее время возрасти еще в 10 раз и достигнуть 1 Тбит/кв. дюйм, однако, дальнейшее увеличение плотности записи в рамках существующих сегодня технологий не представляется возможным. Поэтому уже сейчас приходится искать новые, перспективные технологии записи и хранения информации. В качестве одного из наиболее вероятных кандидатов здесь рассматриваются самоорганизующиеся магнитные решетки. В основе этой технологии лежит идея создания наноразмерных изолированных ячеек магнитного материала, организованных в регулярные массивы. Использование самоорганизующихся магнитных решеток позволит увеличить плотность записи до 10 Тбит/кв. дюйм.

Изолированные ячейки самоорганизующейся магнитной решетки могут представлять собой либо отдельные атомы напыляемого вещества, либо небольшие наноструктуры, образующиеся из этих атомов в результате самоорганизации. Однако, магнитные ячейки должны обладать большим магнитным моментом, достаточным для считывания информации, а также высокой энергией магнитной анизотропии (ЭМА) для предотвращения спонтанного перемагничивания ячейки. В данной главе (i) представлены основные результаты исследований магнитных свойств атомов  $3d$ ,  $4d$  и  $5d$  металлов, а также малых кластеров на металлических подложках, (ii) рассмотрены перспективные методы создания массивов магнитных наноструктур на поверхности металлов, (iii) показана важная роль поверхностных вакансий в образовании наноструктур на поверхности металлов и рассмотрены различные механизмы формирования вакансий.

## 1.1 Магнитные свойства атомов и небольших наноструктур на поверхности металла

Теоретическое исследование электронной и магнитной структуры атомов и кластеров на поверхности металлов осуществляется с помощью различных *ab initio* методов основанных на теории функционала электронной плотности [1, 2]. Одним из таких методов является метод функций Грина [3, 4]. Основным его достоинством является наибольшая приближенность модели к реальности, когда дефект рассматривается на фоне бесконечного кристалла. Для такой системы сначала строится функция Грина идеального кристалла, а затем определяются функции Грина системы с дефектом и многие физические свойства, такие как магнитные моменты атомов, электронная плотность, плотность состояний, полная энергия системы.

Результаты, полученные в работах [5, 6, 7, 8, 9] в рамках метода функций Грина показали, что на поверхности металлов, таких как Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ni и Fe, атомы  $3d$  металлов находятся в стабильном высокоспиновом состоянии и имеют существенно больший магнитный момент по сравнению с примесями в идеальном

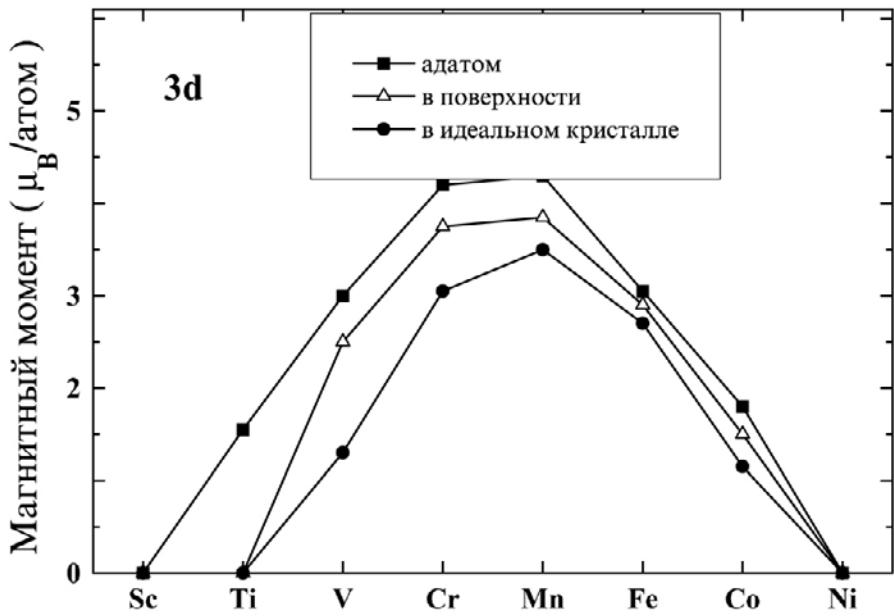


Рис. 1.1: Магнитный момент  $3d$  атомов на поверхности  $\text{Cu}(100)$  [8].

кристалле и первом приповерхностном слое (рис. 1.1). Это связано с уменьшением числа ближайших соседей для атомов на поверхности. Отметим, что атомы Ni на поверхности  $\text{Cu}(100)$  показывают отсутствие магнитного момента вследствие гибридизации  $d$  электронов Ni с  $sp$  электронами поверхности  $\text{Cu}(100)$ . Более интересное, с точки зрения магнетизма, поведение показывают аттомы  $4d$  и  $5d$  металлов, немагнитные в идеальной кристаллической структуре, но магнитные на поверхности. Так для немагнитных кристаллических  $4d$  и  $5d$  металлов на поверхности  $\text{Ag}(100)$  обнаруживаются большие магнитные моменты, возникающие вследствие уменьшения числа соседей вокруг аттома (рис. 1.2 и рис. 1.3).

В работе [6] методом функций Грина исследовались магнитные свойства димеров переходных металлов на поверхности  $\text{Ag}(100)$  и было показано, что многие переходные металлы, немагнитные в своем кристаллическом состоянии, будут иметь магнитный момент в конфигурации димера на поверхности  $\text{Ag}(100)$ . Сравнение магнитных димеров  $3d$ ,  $4d$  и  $5d$  металлов на поверхности  $\text{Ag}(100)$  с магнитными моментами свободных димеров показало общее уменьшение магнитного момента димеров на поверхности  $\text{Ag}(100)$  по сравнению со свободными димерами, что является след-

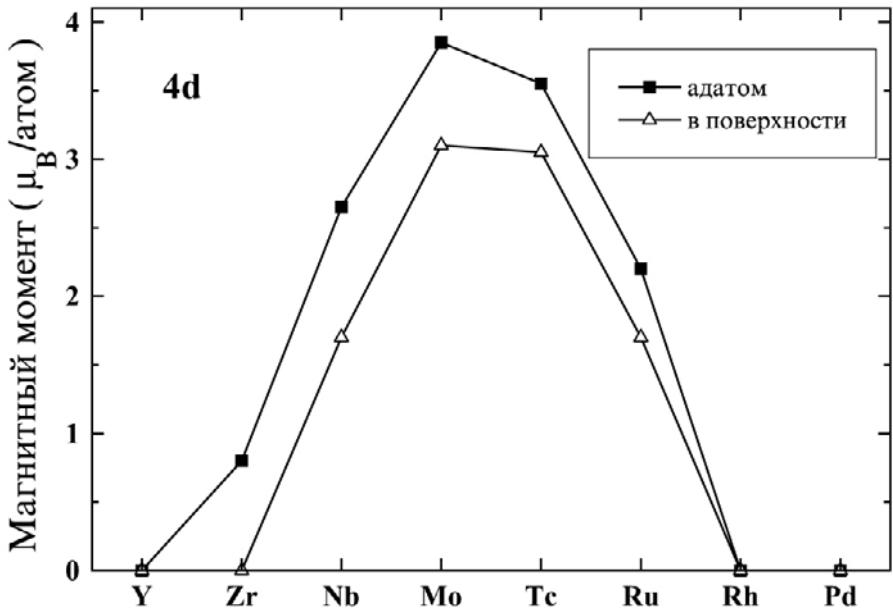


Рис. 1.2: Магнитный момент  $4d$  атомов на поверхности  $\text{Ag}(100)$  [8].

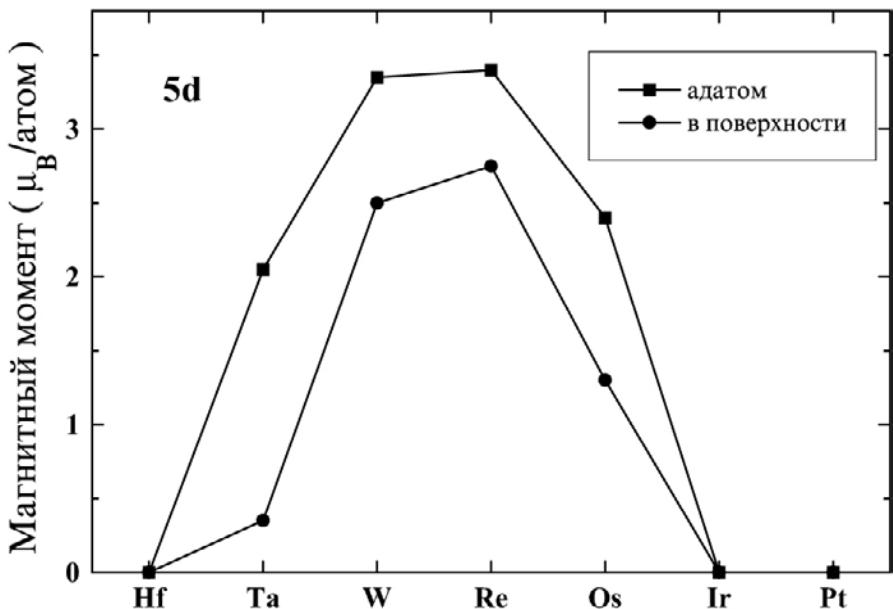


Рис. 1.3: Магнитный момент  $5d$  атомов на поверхности  $\text{Ag}(100)$  [8].

ствием взаимодействия  $sp$ -уровня подложки с  $d$ -состояниями димеров. Однако этот эффект вносит лишь небольшие поправки в магнитный момент  $3d$ -димеров. Отметим, что единственным исключением в ряду  $3d$  металлов является  $\text{Co}$ , для которого

магнитный момент димера на поверхности Ag(100) больше, чем магнитный момент свободного димера. Магнитные моменты  $4d$  и  $5d$  димеров на поверхности Ag(100) уменьшаются на величины более значительные, вплоть до полного исчезновения магнетизма. Однако и среди  $4d$  и  $5d$  димеров на поверхности Ag(100) есть обладающие высоким магнитным моментом.

Интересные результаты влияния роста и перемешивания малых кластеров с подложкой на магнитные свойства малых кластеров были получены в работе [7]. В этой работе методом функции Грина найдены магнитные моменты атомов кластеров  $3 \times 3$  Ru, Rh, Os, Ir, Fe и Co на поверхности Ag(100), в различные положения которых были внедрены атомы подложки. Было обнаружено, что различные конфигурации таких кластеров с примесями обладают существенно отличающимися от идеального  $3 \times 3$  кластера магнитными моментами. Также на примере Co, Rh и Ir был рассмотрен рост кластеров, начиная с адатома до кластера из 21 атома. Результаты расчетов величины среднего магнитного момента атомов кластера, в зависимости от размена и конфигурации, оказались монотонными лишь для кластеров Co. Таким образом, магнитный момент кластера Co на металлической подложке оказался прямо пропорциональным количеству адатомов в кластере и практически независящим от геометрической конфигурации кластера. Этот факт делает кластеры кобальта особенно привлекательными кандидатами на роль носителей информации будущего.

В работе [10] были изучены магнитные свойства адатомов и малых кластеров Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100). В работе исследовались кластеры из 4-х, 5-и и 9-и атомов Co. Основным отличием от случая малых кластеров на поверхности меди [11] является отрицательное значение энергии магнитной анизотропии (ЭМА), т.е. разности энергий между направлением магнитного момента параллельно и перпендикулярно нормали к поверхности. Отрицательные значения ЭМА означают, что кластерам энергетически выгодно иметь намагниченность параллельно поверхности.

Другой характерной особенностью погруженных кластеров Co является существенно меньшее абсолютное значение ЭМА по сравнению с кластерами на поверхно-

сти. Из сравнения магнитных свойств кластера  $\text{Co}_9$  на и в поверхности  $\text{Cu}(100)$  [11, 10] видно, что погружение кластера в медную подложку уменьшает ЭМА и делает распределение орбитальных моментов более однородным. ЭМА крайних атомов уменьшается почти в два раза при погружении. Стоит также отметить, что орбитальные моменты для перпендикулярного направления намагниченности при погружении кластера меняются не столь существенно, а спиновые магнитные моменты атомов Со уменьшаются менее чем на 2%.

Еще одним интересным следствием работы [10] является то, что ЭМА атомов Со в некомпактном кластере  $\text{Co}_5$  значительно выше, чем в компактных кластерах  $\text{Co}_4$  и  $\text{Co}_9$ . Это явление характерно также для наноструктур на поверхностях  $\text{Ag}(100)$  и  $\text{Au}(100)$  [12, 13]. Более того, согласно работе [12] ЭМА атомов Со в тримере на поверхности  $\text{Ag}(100)$  превышает даже ЭМА одиночного адатома Со. Таким образом, наибольшая ЭМА характерна для некомпактных наноструктур.

Магнитные моменты адатомов и кластеров зависят также от постоянной решетки подложки. Так равновесная постоянная решетки Ag на 12% больше чем у Cu, что приводит к увеличению магнитного момента по причине сужения плотности состояний. Вычисления плотности состояний показывают, что с точки зрения критерия Стонера магнитный момент на поверхности Au и Ag должен быть больше, чем на поверхности Cu. Результаты сравнения магнитных моментов адатомов 3d-металлов на поверхностях  $\text{Cu}(100)$  и  $\text{Ag}(100)$ , полученные в работе [14], подтверждают этот вывод. Заметим, однако, что различие магнитных моментов адатомов 3d-металлов на поверхностях Ag и Cu не очень велико (исключение составляет только Ni, немагнитный на поверхности Cu). Таким образом, поверхности Ag и Cu одинаково пригодны для размещения на них наноразмерных носителей информации, однако с точки зрения массового производства более оправданным представляется использование медных подложек по причине более широкого распространения меди в природе.

## **1.2 Формирование наноструктур на поверхности металла**

Для создания точечных магнитных объектов на поверхности кристаллов широко применяется метод литографии [15, 16]. Этот метод позволяет создавать наноструктуры с высокой степенью точности и применяется для создания наноточек с линейными размерами больше 20 нм. Однако для создания наноструктур меньших размеров метод литографии на сегодняшний день не применим. В данном параграфе обсуждаются перспективные методы создания наноструктур на поверхности металлов, такие как манипулирование атомами с помощью сканирующего тунNELьного микроскопа (СТМ) и их самоорганизация.

### **1.2.1 Методы создания наноструктур на поверхности металла**

Исследование и создание нанообъектов меньших размеров стало возможным после изобретения СТМ [17], а также других видов сканирующих микроскопов [18, 19, 20]. В таких микроскопах острые иглы подводятся на расстояние 1-10 Å к исследуемому объекту, что дает возможность проводить измерения, недоступные для других методик. Помимо исследования характеристик наноструктур, СТМ можно использовать для создания искусственных структур со строго заданным расположением атомов. Для этого необходимо подвести СТМ иглу близко к атому на поверхности металла, в результате чего между иглой и атомом возникает сильное электромагнитное взаимодействие, и атом начинает двигаться по поверхности подложки вслед за иглой. Впервые возможность создания искусственных наноструктур с помощью СТМ была продемонстрирована сотрудниками научного отдела IBM в 1990 году [21]. При температуре 4 К авторы выложили на поверхности Ni(110) логотип IBM из атомов Хе (рис. 1.4). Возможность манипулирования атомами на поверхности объясняется тем, что барьеры для диффузии атомов по направлению к СТМ игле вырождаются, а барьеры для диффузии в противоположном направлении резко увеличиваются [22, 23]. Недавние теоретические исследования показали, что с помощью СТМ

можно передвигать по поверхности Cu(111) и Ag(111) не только отдельные атомы, но и небольшие кластеры [24]. Изучение свойств искусственныхnanoструктур привело к открытию ряда новых физических явлений, таких как квантовый конфайнмент [25]. Однако, для использования в промышленности метод создания искусственных nanoструктур неприменим ввиду колоссальной стоимости производимых таким методом изделий.

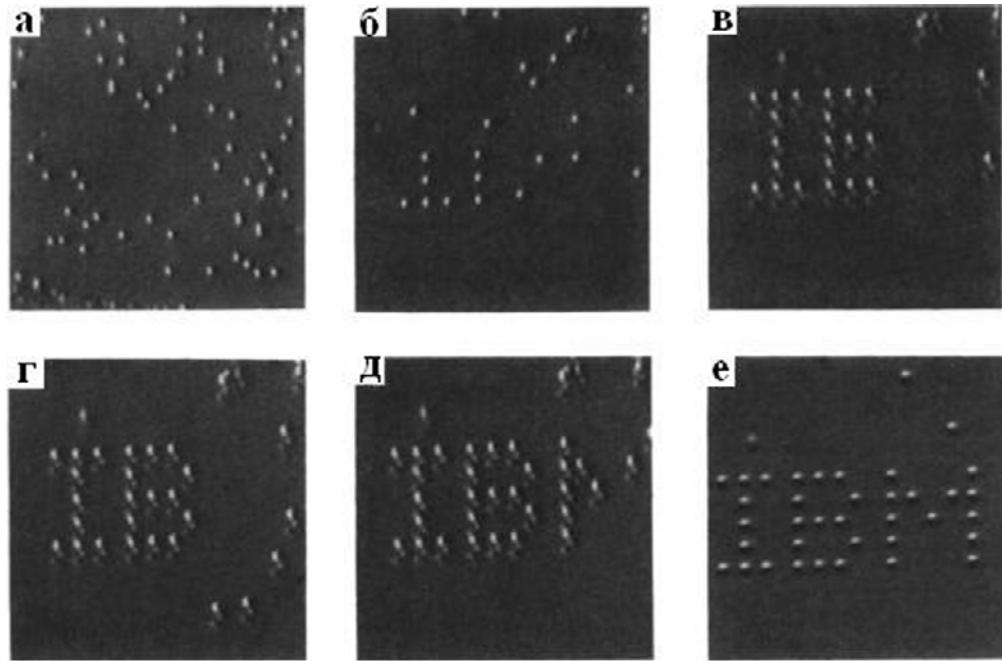


Рис. 1.4: Логотип IBM, выложенный из атомов Xe на поверхности Ni(110) с помощью СТМ [21].

В последние годы были обнаружены системы, эпитаксиальный рост которых характеризуется исключительно узким (с относительной шириной менее 10%) распределением размеров островов [26]. Это открыло новый, более экономичный путь создания массивов магнитных точек посредством самоорганизации.

Начиная с 1949 года, для описания гетероэпитаксиального роста тонких пленок используется модель предложенная Франком и Ван-дер-Мерве [27, 28]. Авторы рассматривают одномерную модель, в которой система из одинаковых сферически симметричных частиц находится в синусоидальном потенциале, имитирующем под-

ложку. Полная энергия системы складывается из энергии частиц в синусоидальном потенциале и энергии взаимодействия друг с другом. Равновесное состояние системы находится путем минимизации полной энергии системы. Основной вывод теории (при обобщении на двухмерный случай) состоит в следующем: если равновесные постоянные решетки для кристаллов подложки и напыляемой примеси различаются менее чем на 9%, то теория предсказывает послойный рост тонкой пленки, причем напыляемые атомы должны располагаться точно в минимумах потенциальной энергии подложки. Несмотря на то, что данный теоретический результат был получен в предположении, что взаимодействие между атомами описывается потенциалом Леонарда-Джонса, он, как было показано в работе [29], хорошо согласуется с экспериментальными данными того времени.

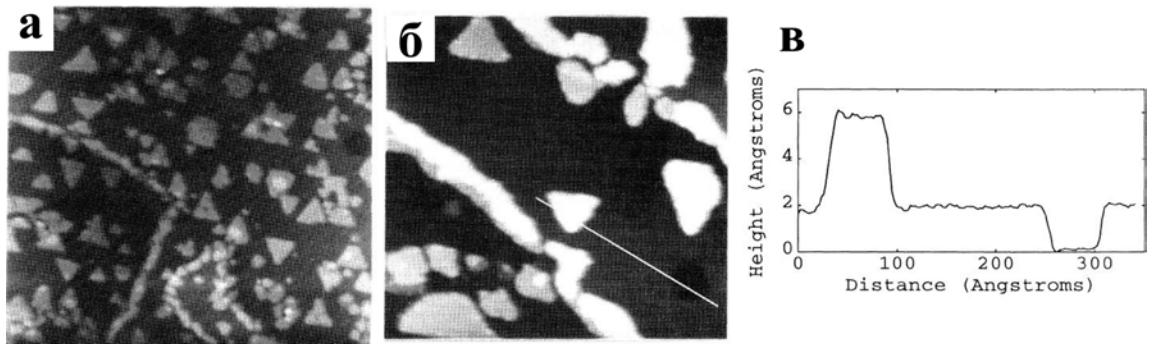


Рис. 1.5: СТМ изображение поверхности Cu(111) после напыления 0.6 МС атомов Со [30]: (а) участок поверхности размером  $200 \times 200$  нм $^2$ , (б) фрагмент изображения размером  $51.5 \times 51.5$  нм $^2$ , (в) высота кластера Со и вакансационного кластера, показанных на фрагменте (б).

Однако в последние годы было обнаружено большое количество эпитаксиальных систем, проявляющих необычные механизмы роста. Ярким примером может служить рост тонких пленок Со на поверхностях Cu(111) и Cu(100). Как известно, постоянные решетки для кристаллов меди и кобальта различаются на 1.9% ( $a_{Cu} = 3.615$  Å и  $a_{Co} = 3.545$  Å), то есть согласно теории Франка и Ван-дер-Мерве эпитаксиальный рост в системе Со/Cu должен происходить послойно. Однако в 1993 году было обна-

ружено, что рост Со на поверхности Cu(111) не является послойным [30]. Как отмечают авторы, первый монослой Со фактически не смачивает подложку, в результате чего на поверхности Cu(111) растут двухслойные острова почти треугольной формы (рис. 1.5). Позже двухслойный режим роста островов был обнаружен и для системы Co/Cu(100) [31] (см. рис. 1.6).

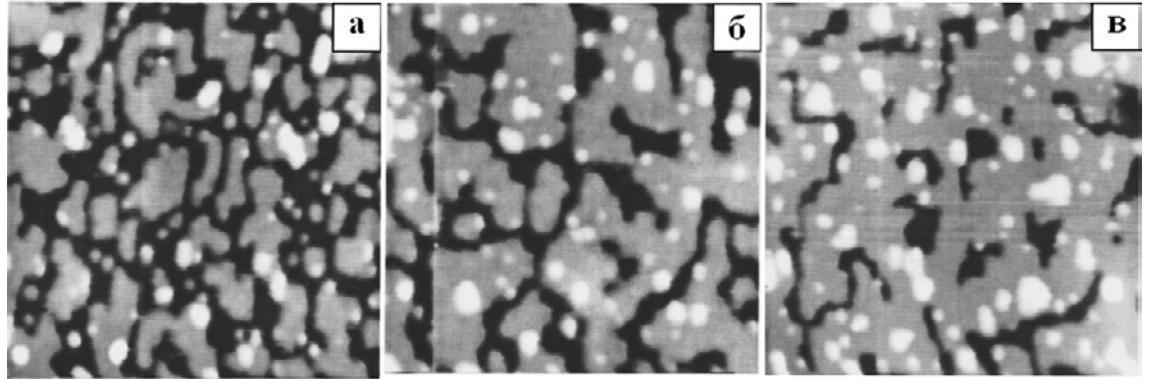


Рис. 1.6: СТМ изображение поверхности Cu(100) после напыления различного количества атомов Со [31]: (а) 0.55 МС, (б) 0.63 МС и (в) 0.91 МС. Линейные размеры изображений – 500 Å, 400 Å и 500 Å, соответственно.

Эволюция системы атомов Со существенным образом зависит от температуры подложки. В работе [32] исследован рост Со на поверхности Pt(997) при различных температурах. При этом основным фактором, определяющим тип образующихся nanoструктур является скорость диффузии атомов Со вдоль края ступени (рис. 1.7). Так, при температуре ниже 250 К скорость диффузии вдоль края ступени мала, что приводит к росту неровностей на ступени (огрублению ступени). В интервале температур от 250 К до 290 К атомы Со двигаются вдоль ступени достаточно интенсивно, вследствие чего формируются линейные цепочки. При дальнейшем увеличении температуры активизируются диффузационные переходы между слоями, в результате чего вместо одноатомных цепочек формируются провода толщиной в несколько атомов. При температуре выше 500 К происходит погружение атомов Со в поверхность Pt(997), т.е. происходит сплавление металлов.

Описанная выше температурная зависимость имеет место для широкого класса

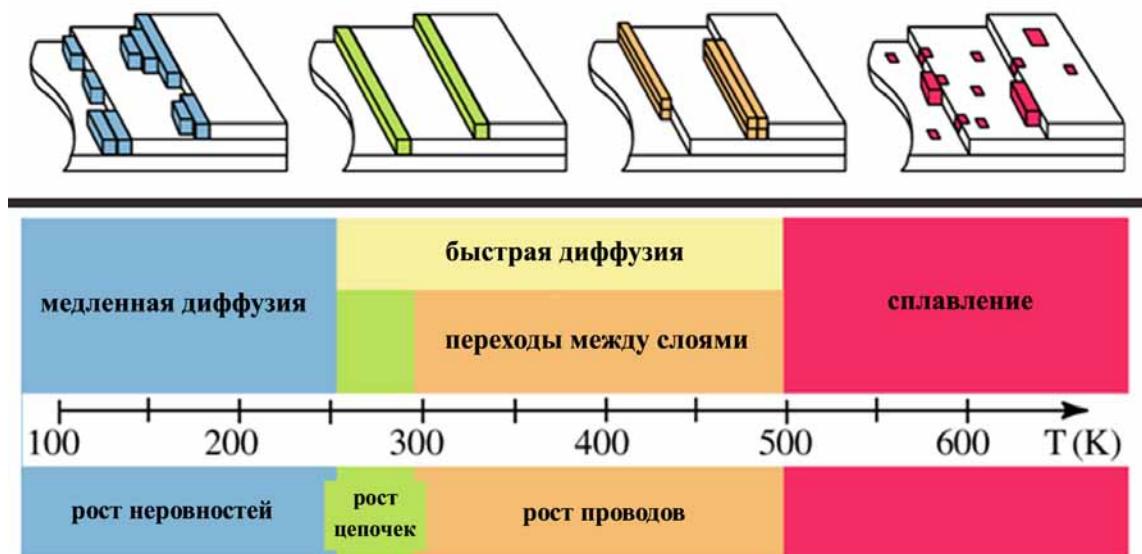


Рис. 1.7: Образование различных наноструктур Со на поверхности Pt(997) в зависимости от температуры подложки [32].

гетероэпитаксиальных систем. Так, при повышении температуры медной подложки до 415 К в системе Co/Cu(100) наблюдается интересное явление, называемое бимодальным ростом островов [33]. Нестандартный характер распределения размеров островов связан с тем, что часть адатомов Со погружается в подложку, вытесняя на поверхность атомы меди. В результате чего, на поверхности Cu(100) образуются малые острова Со и большие острова Си, покрытые атомами Со. Различие размеров островов Со и Си является следствием неодинаковой мобильности адатомов Со и Си на поверхности подложки.

С другой стороны, при температуре подложки ниже 100 К на эпитаксиальный рост начинают существенно влиять структурные релаксации островов и подложки вблизи островов [34, 35, 36, 37, 38]. Так по данным исследований методом ионной полевой микроскопии (ИПМ) [39], поверхность малых островов не является однородной. При движении одиночных адатомов на поверхности острова возникает "пустая зона", отделяющая центральную часть острова от его границы. Адатом в центре должен преодолеть энергетический барьер для достижения границы острова. Похожие

результаты были получены и при исследовании движения адатомов по направлению к адсорбированным островам [40]. Как и в случае движения на вершине островов, была обнаружена "пустая зона" вокруг края острова шириной порядка трех межатомных расстояний. Диффузия адатомов в пределах "пустой зоны" оказывается значительно более быстрой, чем на чистой поверхности. Адатомы приближаются к краю острова и, после попадания в "пустую зону", быстро присоединяются к краю ступени, т.к. на адатом вблизи острова действует притягивающий потенциал, обусловленный деформацией кристаллической решетки подложки.

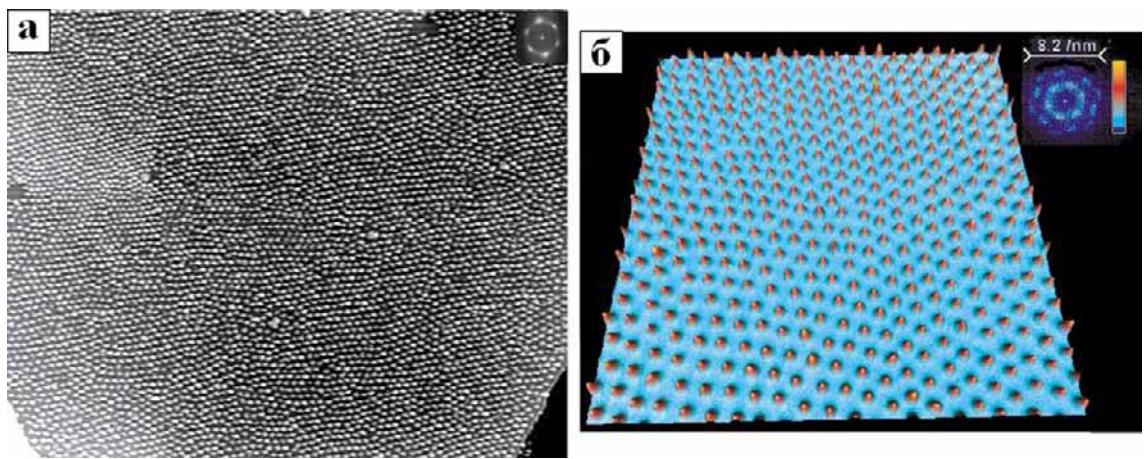


Рис. 1.8: СТМ изображение гексагональной решетки из атомов Ce на поверхности Ag(111) [44]: (а) при температуре 4.8 К ( $240 \times 192 \text{ нм}^2$ ) и (б) при температуре 3.9 К ( $64 \times 64 \text{ нм}^2$ ).

Другим интересным примером низкотемпературной самоорганизации адатомов является формирование правильной гексагональной сверхрешётки на металлических поверхностях типа (111) (рис. 1.8) при температурах около 4 К [44]. В таких сверхрешетках адатомы обычно располагаются на расстоянии 3-4 ближайших соседей ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Такое расположение адатомов называется дальним порядком и связано с существованием дальнодействующего взаимодействия адатомов через электронный газ подложки [45]. Данное взаимодействие имеет осциллирующий характер с периодом  $\lambda_F/2$ , где  $\lambda_F$  – длина волн Ферми, и убывает с расстоянием по закону  $1/r^2$ . Сверхрешетки магнитных адатомов представляют собой теоретический предел для

размеров и плотности размещения потенциальных носителей информации. Заметим, что на поверхностях типа (100) дальнодействующий потенциал убывает по закону  $1/r^5$ . Таким образом, формирования сверхрешеток на поверхностях типа (100) не происходит даже при сверхнизких температурах.

Теоретическое исследование процессов самоорганизации на поверхности металла как правило сводится к использованию кинетического метода Монте-Карло (КММК), предложенного Вотором в 1986 году [41], для моделирования диффузии кластеров Rh на поверхности Rh(100). Использование данного метода открыло перед исследователями уникальную возможность "выключать" из рассмотрения те или иные диффузионные переходы, оценивая тем самым их вклад в общий процесс эволюции системы. Так в работе [42] исследовалось формирование компактных треугольных островов Al на поверхности Al(111) в процессе эпитаксиального роста. Было показано, что ориентация треугольных островов связана с анизотропией диффузионных переходов на углах кластеров. Этим же объясняется и корреляция между ориентацией анизотропных дендритов, растущих при низкой температуре, и ориентацией треугольных островов, формирующихся при более высокой температуре. После выявления основным диффузионным переходом, отвечающим за наблюдаемые величины (плотность островов, их форма и т.д.), появляется возможность корректировать значения соответствующих энергетических барьеров. Такой подход был успешно применен при исследовании эпитаксиальной системы Ir/Ir(111) [43].

Наконец, моделирование методом КММК позволяет исследовать эволюцию системы в широком интервале температур, что не всегда доступно в рамках одного эксперимента. Например, в работе [60] исследовался рост однослойных островов Co, и было получено, что температурная зависимость плотности островов в данной системе характеризуется одним максимумом и одним минимумом, т.е. имеет N-образный вид. Данный эффект связан с тем, что в системе Co/Cu(100) при достаточно высокой температуре происходит замещение атомов подложки атомами Co. Это приводит к уменьшению плотности островов Co и одновременному увеличению плотности ост-

ровов Cu. Суммарная плотность островов в соответствующем диапазоне температур имеет спад, объясняющий N-образный общий вид температурной зависимости.

## 1.2.2 Эпитаксиальный рост тонких пленок в системе Co/Cu(100)

Как уже обсуждалось выше, магнитный момент малых кластеров Со на поверхности Cu(100) прямо пропорционален количеству атомов из которых он состоит. Конечно, для больших кластеров линейная зависимость магнитного момента от числа атомов нарушается, однако, следует ожидать, что для хранения информации могут быть использованы сравнительно небольшие кластеры. Так в работе [46] было показано, что для создания стабильного при 350 К бита достаточно 400 атомов Со. Тот факт, что на поверхности Cu(100) могут расти двухслойные острова Со, позволяет увеличить плотность записи информации еще в два раза. Таким образом, минимальный линейный размер двухслойного кластера Со, способного хранить информацию, оказывается равным всего  $\approx 3.7$  нм. Этот факт делает изучение гетероэпитаксиальной системы Co/Cu(100) особенно интересным с точки зрения развития нанотехнологий. Далее в этом разделе будет кратко рассмотрена история изучения системы Co/Cu(100).

Первая работа, в которой изучался эпитаксиальный рост Со на поверхности Cu(100) появилась в 1964 году [47]. В данной работе был рассмотрен процесс роста пленки Со толщиной 100-1000 Å при наличии внешнего магнитного поля. С этого времени начался бурный прогресс в развитии методов исследования твердых тел. Так, с изобретением техники глубокого вакуума стал возможным контролируемый рост тонких пленок. В 1968 году с использованием техники глубокого вакуума методом трансмиссионной электронной микроскопии были исследованы пленки Со толщиной  $\approx 20$  Å [48]. В последние три десятилетия для изучения эпитаксиальной системы Co/Cu(100) использовалось множество экспериментальных методов: Оже-электронная спектроскопия [49, 50], дифракция медленных электронов [51, 52, 53], рентгеновская дифракция [54], сканирующая тунNELьная микроскопия [31, 55, 56],

рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [57] и т.д. В этих работах были установлены следующие основные свойства эпитаксиальной системы Co/Cu(100): постоянные решетки для кристаллов меди и кобальта различаются на 1.9%; процесс роста тонких пленок Со на поверхности Cu(100) нельзя в полной мере описать с помощью модели предложенной Франком и Ван-дер-Мерве; рост двух первых слоев Со зависит от скорости напыления  $F$ : если  $F < 0.003 \text{ МС/с}$ , то рост тонкой пленки происходит послойно, если  $F > 0.3 \text{ МС/с}$ , то на поверхности Cu(100) формируются двухслойные острова [58]. В процессе эпитаксиального роста также может происходить перемешивание между атомами подложки и атомами Со [58].

При теоретическом изучении эпитаксиальной системы Co/Cu(100) помимо упомянутого выше метода КММК применяются методы функционала электронной плотности (ФЭП) и ускоренной молекулярной динамики (УМД). В работе [59] методом ФЭП были исследованы различные стабильные и метастабильные структуры Со на поверхности Cu(100). При этом наиболее выгодными структурами с энергетической точки зрения оказались двухслойные острова Со покрытые одним слоем Cu. Однако при комнатной температуре рост подобных структур не реализуется. Наиболее выгодными из оставшихся структур являются двухслойные острова Со. Попытка объяснить формирование двухслойных островов Со на поверхности Cu(100) была сделана в работе [61]. Однако метод УМД, который применялся авторами, имеет ряд существенных ограничений, поэтому вопрос выяснения механизмов и условий формирования двухслойных островов Со на поверхности Cu(100) остается открытым, а задача теоретического изучения самоорганизации двухслойных кластеров Со актуальной.

### **1.2.3 Методы создания наноструктур, погруженных в поверхность металла**

Основной задачей при создании наноструктур, погруженных в поверхность металла, является получение системы равномерно распределенных по поверхности наноструктур почти одинакового размера. Интересный пример получения таких нано-

структур связан с эффектом когерентного погружения наночастиц в металлическую подложку. Недавно эффект когерентного погружения был обнаружен при нанесении наночастиц Со на поверхность Cu(100) и Ag(100) [62]. Наночастицы Со диаметром около 10 нм при температуре 600 К не остаются на поверхности подложки, а когерентно погружаются в неё, сохраняя свою внутреннюю структуру (рис. 1.9). После погружения они принимают ориентацию кристаллической решетки подложки. Авторы работы [62] предположили, что когерентное погружение наночастиц происходит в результате действия на подложку больших капиллярных сил. Более подробно механизм погружения наночастиц Со в поверхность Cu(100) был исследован методом молекулярной динамики [63]. Было обнаружено, что существует два основных механизма погружения наночастиц: (а) за счет миграции вакансий и (б) беспорядочного движения атомов на поверхности раздела Со-Cu. Преобладание одного или другого механизма погружения зависит от конфигурации наночастицы Со после напыления.

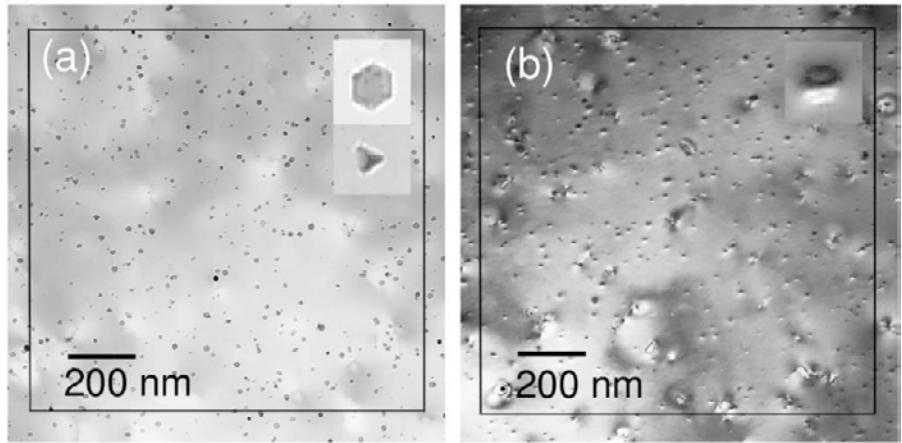


Рис. 1.9: Изображения наночастиц Со на поверхности Cu(100) при температуре (а) 300 К и (б) 600 К. Изображения получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа [62].

В результате когерентного погружения наночастиц в поверхности образуется система магнитных гранул, размеры которых имеют достаточно узкое распределение. Несмотря на то, что такие магнитные внедрения могут быть потенциально применимы для создания устройств хранения информации, опыт изучения свойств нано-

структур подсказывает, что наиболее перспективные наноструктуры должны получаться в результате самоорганизации атомов примеси. Поэтому далее будут подробнее рассмотрены процессы, связанные с формированием наноструктур из атомов, погруженных в первый слой металлической подложки.

Первым этапом при создании наноструктур из атомов примеси, погруженных в первый слой поверхности металла, является напыление атомов примеси и прокаливание поверхности металла. Температура прокаливания зависит как от свойств поверхности, так и от типа напыляемых атомов. Так температура прокаливания поверхности Cu(100), необходимая для погружения в нее атомов Pd, In и Co равна 425 К [64], 675 К [65] и 800 К [66], соответственно. После прокаливания образец охлаждается до комнатной температуры, при которой атомы примеси не становятся неподвижными, а диффундируют в первом приповерхностном слое металла.

Процесс диффузии атомов примеси, погруженных в первый слой металлической подложки, был изучен в ряде работ [64, 65, 66, 67, 68] с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). На рис. 1.10 показана диффузия атомов In, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), при комнатной температуре [65]. Как видно из рисунка, диффузия погруженных атомов In имеет несколько особенностей. Во-первых, прыжки атомов индия происходят достаточно редко. При комнатной температуре интервал между прыжками одного атома может составлять несколько минут. Во-вторых, атомы In как правило передвигаются сразу на несколько межатомных расстояний, хотя можно было бы ожидать, что они будут совершать короткие прыжки (на расстояние ближайших соседей в поверхности). В-третьих, соседние атомы имеют тенденцию совершать прыжки одновременно, в то время как диффузия независимых атомов должна быть некоррелированной.

Столь необычное поведение погруженных атомов примеси может быть объяснено несколькими способами: (а) диффузия погруженных атомов обусловлена наличием адсорбированных молекул газа, (б) диффузия погруженных атомов происходит посредством перестановки местами атомов примеси и подложки, (в) диффузия погруженных атомов является следствием интенсивного движения поверхностных ва-

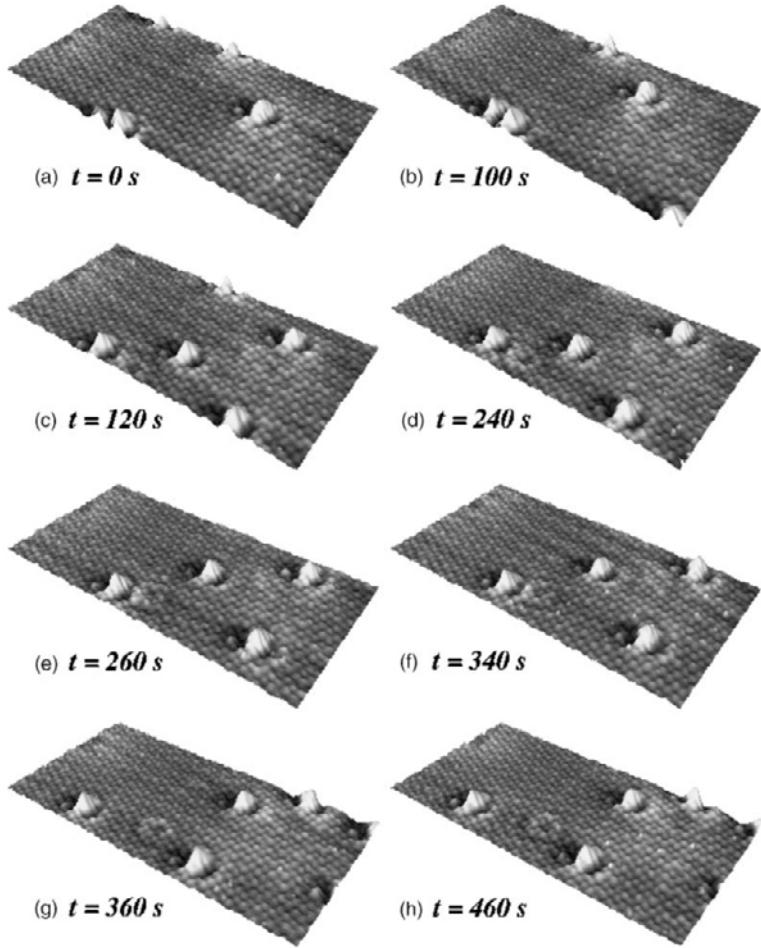


Рис. 1.10: Диффузия атомов In, погруженных в первый слой Cu(100) [65]. Изображение получено с помощью СТМ. На рисунках показан участок поверхности  $140 \times 70 \text{ нм}^2$ .

кансиЙ.

Диффузия погруженных атомов, действительно, может быть обусловлена наличием адсорбированных молекул газа на поверхности подложки. Например, в работе [69] показано, что диффузия атомов Pt в поверхности Pt(110) является следствием наличия на поверхности адсорбированных атомов водорода. Однако, вследствие ряда причин [65] этот механизм не приемлем для поверхности Cu(100). Основной причиной здесь является то, что адсорбированные молекулы газа недолго остаются на поверхности подложки. Кроме того, с помощью данного механизма не удается

объяснить необычное поведение погруженных атомов In, описанное выше.

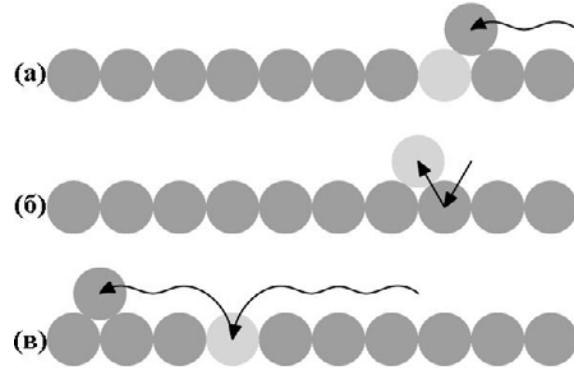


Рис. 1.11: Механизм диффузии атомов примеси посредством перестановки местами атомов примеси и подложки [65]: (а) атом Cu в процессе диффузии по поверхности Cu(100) подходит к атому In, (б) атом Cu вытесняет атом In из подложки и (в) атом In погружается в подложку, вытесняя атом Cu.

Механизм диффузии погруженных атомов посредством перестановки местами атомов примеси и подложки схематично изображен на рис. 1.11 [65]. Поскольку процесс непосредственной перестановки атома примеси и соседнего атома подложки имеет большой диффузионный барьер, диффузия погруженных атомов осуществляется посредством перестановки местами с одиночными атомами подложки, которые диффундируют по поверхности. Как будет подробнее рассмотрено в главе 5, одиночные атомы Cu всегда присутствуют на ступенчатой поверхности Cu(100), хотя их концентрация при комнатной температуре невелика. Данный механизм диффузии является определяющим, например, для системы Cu/Co на поверхности Ru(001) [67].

Механизм диффузии атомов примеси в первом приповерхностном слое металлической подложки посредством поверхностных вакансий схематически изображен на рис. 1.12 [65] и был впервые предложен для объяснения диффузии атомов Mn в первом слое поверхности Cu(100) [68]. В данной модели диффузия атома примеси осуществляется следующим образом: сначала поверхностная вакансиya подходит к погруженному атому примеси на расстояние ближайших соседей, затем атом примеси и вакансиya меняются местами, после чего поверхностная вакансиya удаляется от погру-

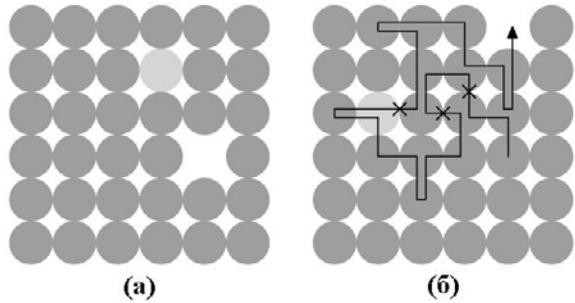


Рис. 1.12: Механизм диффузии атомов примеси посредством поверхностных вакансий [65]. Стрелками показано случайное блуждание вакансии.

женного атома и продолжает свободно диффундировать по поверхности подложки. Свойства поверхностных вакансий будут подробно обсуждены в параграфе 1.3 этой главы, а также в главе 5. Здесь же необходимо отметить, что данный механизм диффузии весьма распространен и был обнаружен также для диффузии атомов Pd [64] и Co [66] в первом слое поверхности Cu(100). Что касается диффузии атомов In в первом слое поверхности Cu(100) [65], то для нее характерны сразу два механизма диффузии погруженных атомов (посредством как атомов подложки, так и поверхностных вакансий).

Несмотря на то, что атомы примеси при комнатной температуре могут диффундировать в первом слое металлической подложки, это не обязательно приводит к образованию связанных наноструктур. Так в работах [70] обсуждался вопрос о возможности формирования связанных наноструктур из атомов 3d металлов в первом слое поверхностей Pd(100), Au(100) и Cu(100). *Ab initio* расчеты показали, что атому 3d металлов энергетически выгодно погружаться в первый слой поверхности благородных металлов. Однако далеко не все примеси способны формировать стабильные димеры.

В работе [70] вычислены энергии взаимодействия димеров 3d металлов на поверхностях Pd(100), Au(100) и Cu(100), а также в первом слое этих поверхностей. Критическая энергия взаимодействия димеров для случая поверхности Cu(100) приведена на рис. 1.13. Отрицательные энергии на данном рисунке обозначают притяжение, а положи-

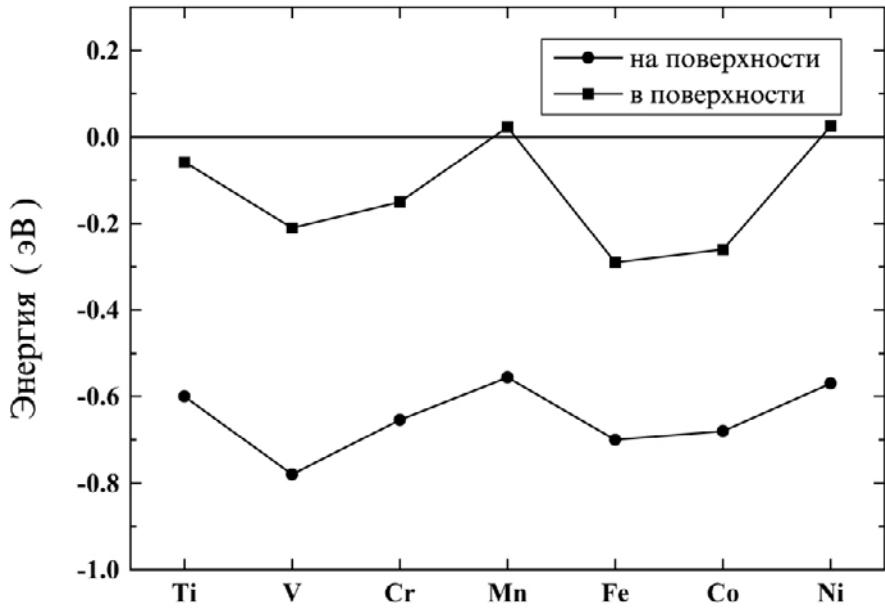


Рис. 1.13: Энергия взаимодействия димера переходного  $3d$  металла на поверхности Cu(100) и в поверхности [70].

жительные отталкивание между атомами. Как было показано в работе [71], основные особенности фазовых диаграмм качественно могут быть объяснены взаимодействием ближайших соседей. Поэтому притяжение ведет к сегрегации, а отталкивание к формированию твердых растворов. Таким образом, распределение  $3d$  примесей на поверхности и в первом слое поверхности может быть существенно различным. На поверхности благородных металлов формирование связанных наноструктур является энергетически выгодным для всех  $3d$  металлов, что приводит к формированию компактных кластеров. В то же время формирование связанных наноструктур из атомов  $3d$  металлов в первом слое поверхности Pd(100) оказывается энергетически невыгодным. Та же картина наблюдается и для  $3d$  примесей в поверхности Au(100): притяжение имеет место только для атомов Co и Fe. Причем, притяжение между атомами Fe в поверхности Au(100) оказывается слишком слабым, и, как показали эксперименты [11], атомы Fe в первом слое Au(100) остаются изолированными.

Самой перспективной поверхностью с точки зрения создания погруженных наноструктур из  $3d$  атомов оказалась поверхность Cu(100). Как видно из рис. 1.13,

только атомы Mn и Ni оказались непригодными для создания связанныхnanoструктур в первом слое этой поверхности. Наибольшая энергия связи димера характерна для атомов Fe и Co, как следствие, в первом слое поверхности Cu(100) должен происходить рост связанных nanoструктур из атомов этих металлов.

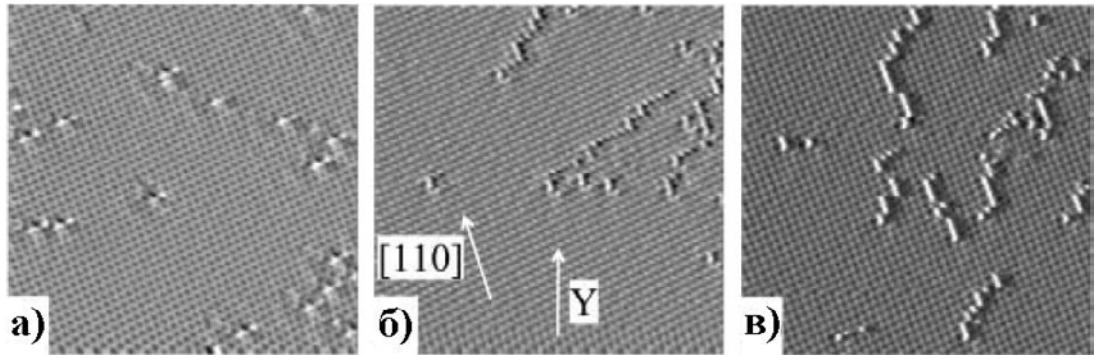


Рис. 1.14: СТМ изображения области  $10 \times 10 \text{ нм}^2$ , полученные при различной разности потенциалов между поверхностью Cu(100) и СТМ иглой [66]: (а)  $U = -23 \text{ мВ}$ , (б)  $U = -60 \text{ мВ}$ , (в)  $U = -170 \text{ мВ}$ .  $Y$  – направление движения СТМ иглы.

Принципиально важным результатом, открывающим путь к созданию nanoструктур из погруженных атомов, является возможность манипуляции атомами Co, погруженными в первый слой Cu(100), при комнатной температуре с помощью СТМ [66]. При сканировании поверхности погруженные атомы Co движутся преимущественно в направлении ближайших соседей ([110]), составляющим острый угол с направлением движения СТМ иглы ( $Y$ ). На рис. 1.14 показана поверхность Cu(100) после сканирования. Из рисунка видно, что манипуляция погруженными атомами Co является следствием электрического взаимодействия между СТМ иглой и атомами Co. Так при разности потенциалов 23 мВ между СТМ иглой и поверхностью передвижение атомов Co не происходит (рис. 1.14 (а)). При увеличении разности потенциалов до 60 и 170 мВ (рис. 1.14 (б,в)) погруженные атомы Co начинают двигаться за СТМ иглой и образуют атомные цепочки. Система этих атомных цепочек оказывается анизотропной: линейные участки этих цепочек составляют острый угол с направлением движения СТМ иглы. Длина линейных участков цепочек увеличивается при

увеличении разности потенциалов между поверхностью и СТМ иглой.

Несмотря на то, что манипуляция погруженными атомами Со с помощью СТМ [66] позволяет создавать связанные наноструктуры, данный метод не может быть использован в производстве из-за его колоссальной дороговизны. Наиболее интересным результатом с экономической точки зрения была бы возможность создания погруженных наноструктур в процессе самоорганизации. К сожалению, этот вопрос является недостаточно изученным ни теоретически, ни экспериментально. В частности, до сих пор остаются нерешенными следующие вопросы. При каких условиях возможно формирование связанных наноструктур из погруженных атомов в результате самоорганизации? Что будут представлять собой погруженные наноструктуры: компактные кластеры, как на поверхности подложки, или атомные цепочки, как при манипуляции с помощью СТМ? Поиск ответов на эти вопросы является актуальной проблемой современной физики.

### 1.3 Образование поверхностных вакансий

Несмотря на то, что экспериментальное наблюдение одиночных поверхностных вакансий при комнатной температуре, в силу их высокой подвижности, невозможно, они играют важную роль в процессах, происходящих на поверхности металла. В предыдущем параграфе подробно обсуждалась роль поверхностных вакансий при диффузии адатомов в первом слое некоторых металлических подложек [64, 65, 66, 68]. Кроме того наличие поверхностных вакансий приводит к погружению атомов примеси в первый слой металлической подложки [72, 73], а также адсорбции на поверхности атомов кислорода [74]. Даже в случае идеально ровной поверхности и отсутствия каких-либо примесей поверхностные вакансы влияют на динамику атомов поверхности. Так в работе [75] было показано, что при температуре 300-600 К образование короткоживущих пар адатом-вакансия приводит к постоянной перестройке поверхности Ag(100). Далее будут подробно рассмотрены различные механизмы формирования поверхностных вакансий.

Прежде чем рассматривать механизмы формирования поверхностных вакансий

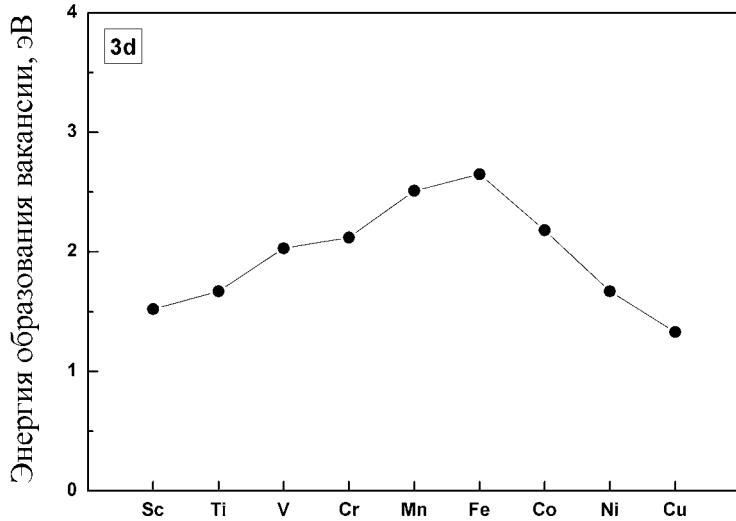


Рис. 1.15: Энергия образования объемных вакансий в  $3d$  металлах [76].

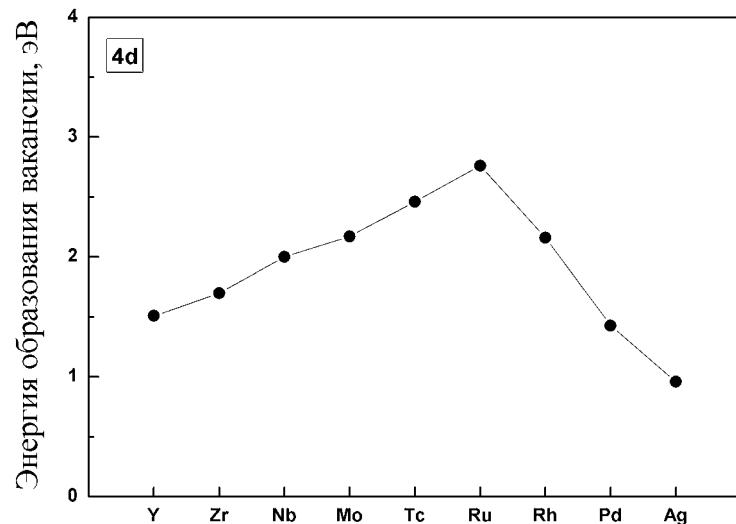


Рис. 1.16: Энергия образования объемных вакансий в  $4d$  металлах [76].

необходимо сказать несколько слов об энергии формирования как поверхностных, так и объемных вакансий. На рис. 1.15, 1.16 и 1.17 приведены энергии формирования объемных вакансий в  $3d$ ,  $4d$  и  $5d$  металлах, вычисленные методом функций Грина [76]. Из приведенных графиков видно, что формирование вакансий наиболее выгодно в таких металлах, как Cu, Pd, Ag, Pt, Au. Концентрация вакансий в этих

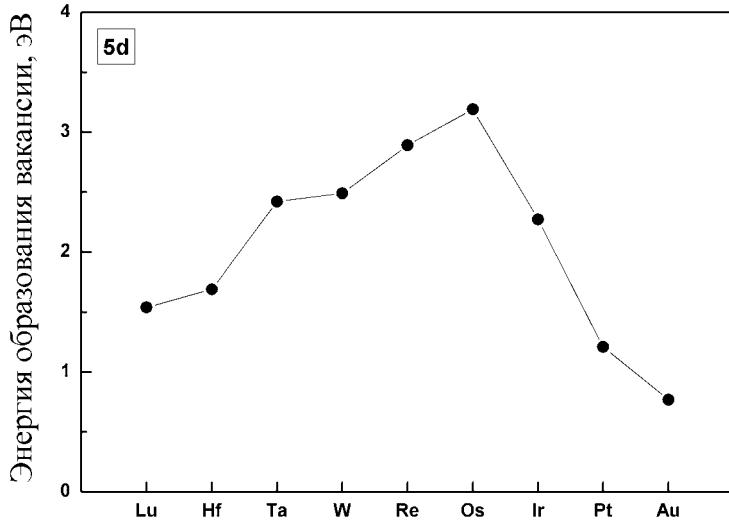


Рис. 1.17: Энергия образования объемных вакансий в 5d металлах [76].

металлах уже при комнатной температуре оказывается достаточно высокой для того, чтобы вакансии играли существенную, а иногда и решающую роль, в процессах, происходящих в металле.

В работе [77] методом функционала электронной плотности были вычислены энергии образования вакансий, как в объеме, так и на поверхности (111) следующих металлов: Al, Cu, Ag, Rh. Стоит отметить, что результаты, полученные в данной работе, с высокой точностью согласуются с результатами работы [76]. При этом энергия образования вакансий на поверхности (111) на 30-40% меньше, чем энергия образования вакансий в объеме тех же металлов. В работе [78] были вычислены энергии образования вакансий на поверхностях металлов Ag, Cu, Ni, Pb, Al, Pd с низкими индексами. Вычисления были выполнены методом погруженного атома и отличаются от результатов работы [77] не более чем на 25%. Анализируя результаты работы [78] можно сделать следующие выводы. Наибольшая энергия образования поверхностных вакансий соответствует плотноупакованной поверхности (111), энергия формирования вакансий на поверхностях (100) и (110) меньше, чем на поверхности (111) на 10-25% и 60-65%, соответственно. Таким образом, именно грани (110) кристалла служат источником объемных вакансий [79].

Простейшим методом увеличения концентрации поверхностных вакансий и получения вакансионных островов является ионная бомбардировка поверхности. Однако такой метод получения поверхностных вакансий может привести к нежелательному разрушению структуры поверхности. Поэтому далее будут рассмотрены только механизмы образования поверхностных вакансий в результате естественных процессов самоорганизации на поверхности.

Одним из процессов самоорганизации, приводящих к образованию большого количества поверхностных вакансий, является рост тонких пленок при низкой температуре. В работе [80] методом рентгеновской дифракции был экспериментально исследован рост тонкой пленки Cu на поверхности Cu(100). Было выяснено, что при температуре подложки ниже 160 К концентрация вакансий при фиксированной температуре не зависит от толщины пленки (исследовались пленки толщиной до 15 монослоев). Этот факт свидетельствует о том, что вакансию встроены в тонкую пленку и не перемещаются в процессе дальнейшего роста. Концентрация вакансий проявляет простую температурную зависимость: монотонно уменьшается от 2% при температуре 110 К до нуля при температуре 160 К. С другой стороны, вакансию, сформировавшиеся при температуре 110 К, не исчезают при нагревании подложки до 200 К. При дальнейшем нагревании концентрация вакансий медленно уменьшается и достигает нуля при комнатной температуре.

Теоретически процесс роста тонкой пленки Cu на поверхности Cu(100) был исследован методом ускоренной молекулярной динамики [81]. Однако концентрация вакансий, образующихся в тонкой пленке при низкотемпературном росте, по мнению авторов существенно меньше 2%. Результаты же, полученные методом рентгеновской дифракции [80], объясняются наличием на поверхности наноразмерных неровностей, которые появляются в процессе роста тонкой пленки при низких температурах.

Формирование вакансий на поверхностях некоторых металлов может происходить вследствие наличия на поверхности атомов примеси. Так в экспериментальной работе [82] показано, что при покрытии поверхности Cr(100) одним монослоем кислорода концентрация хромовых вакансий в первом монослое достигает 17%. Образование

поверхностных вакансий происходит как при адсорбции молекул  $O_2$  при комнатной температуре, так и при адсорбции атомов O при более высоких температурах. Теоретически этот эффект был исследован методом функционала электронной плотности [83]. Расчеты показали, что электронная структура первого монослоя поверхности Cr(100) после адсорбции атомов кислорода становится подобной электронной структуре кристалла NaCl. В результате чего энергия формирования вакансии на месте атома Cr становится значительно меньше, чем на чистой поверхности Cr(100). Подобный механизм формирования вакансий является типичным для некоторых 3d и 4d металлов, таких как Ti, V и Nb при адсорбции атомов C, N и O.

Описанные выше механизмы формирования поверхностных вакансий так или иначе связаны с напылением вещества на поверхность металла. Однако поверхностные вакансию могут образовываться и на чистой поверхности. Как было отмечено выше, наиболее энергетически выгодно формирование вакансий на поверхности (110). Однако как показано в работе [79], рождение и аннигиляция вакансий происходит не на всей поверхности, а преимущественно вблизи ступеней. В работах [72, 73] рассмотрены различные механизмы формирования вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100). Причем в работе [73] рассматриваются ступени направленные<sup>1</sup> как вдоль  $[110]$ , так и вдоль  $[100]$ . Стоит однако отметить, что ступень, направленная вдоль  $[100]$ , является неустойчивой и в результате флюктуаций разбивается на участки, направленные вдоль  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$ .

Итак, на чистой поверхности металла вакансию образуются вследствие температурных флюктуаций ступеней. В некоторых случаях флюктуация ступеней зависит не только от температуры, но и от внешнего воздействия, например, в процессе сканирования поверхности с помощью СТМ. Было обнаружено [84, 85], что направление сканирования ступеней на поверхности Ag(110) влияет на их форму (рис. 1.18). В случае сканирования ступени при комнатной температуре в направлении перпендикулярном ступени (рис. 1.18 (а)) изображение ступени оказалось неровным, в то время как при сканировании в направлении параллельном ступени (рис. 1.18 (б))

---

<sup>1</sup> Для того, чтобы избежать путаницы между ссылками и кристаллографическими направлениями, последние будем выделять *курсивом*.

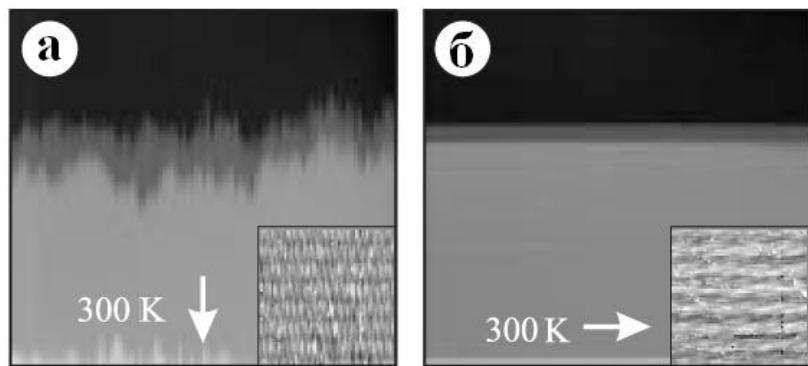


Рис. 1.18: СТМ изображения ступени на поверхности Ag(110), полученные при комнатной температуре [84]. Стрелками указано направление, вдоль которого двигалась СТМ игла.

ступень выглядит ровной. Таким образом, ступень является ровной при комнатной температуре, а неровность ступени связана исключительно с взаимодействием между поверхностью и кончиком СТМ иглы. Из сравнения данных СТМ сканирования с моделированием флюктуации ступени методом Монте-Карло была определена энергия взаимодействия СТМ иглы с поверхностью: 0.14 эВ. Также взаимодействие СТМ иглы с поверхностью было обнаружено для поверхности Pb(110). В то же время, многочисленные попытки обнаружить влияние СТМ иглы на флюктуацию ступеней на поверхностях Ag(111), Cu(111) и Pt(111) не привели к успеху [84].

Необходимо отметить, что вопрос о влиянии СТМ иглы на флюктуацию ступеней на различных поверхностях металла остается не до конца изученным. Еще более интересным является вопрос о том, как процесс сканирования с помощью СТМ влияет на концентрацию поверхностных вакансий вблизи ступеней. Таким образом, изучение механизмов формирования поверхностных вакансий, особенно в процессе сканирования, является актуальным вопросом современной физики.

## **Постановка задачи**

Основной целью работы является выявление атомных механизмов, приводящих к самоорганизации наноструктур на поверхности меди, а также исследование влияния внешних условий на процесс самоорганизации. В частности, были поставлены следующие задачи:

1. Разработать численный метод, позволяющий моделировать эволюцию системы атомов на поверхности металла и вычислять средние значения наблюдаемых величин;
2. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия роста двухслойных островов Со на поверхности Cu(100);
3. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия образования связанных наноструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100);
4. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия образования поверхностных вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100);
5. Исследовать взаимодействие между сканирующим туннельным микроскопом и поверхностью меди; исследовать влияние процесса сканирования на интенсивность образования поверхностных вакансий.

## Глава 2

# Методика компьютерного моделирования динамики адатомов и самоорганизации наноструктур на поверхности металла

Описание процессов, происходящих на поверхности металла, в общем случае является сложной квантово-механической задачей и не имеет аналитического решения. Однако развитие вычислительной техники сделало возможным эффективное численное моделирование динамики адатомов, а также самоорганизации наноструктур. Используемые в настоящее время вычислительные методы можно разделить на две группы: *ab initio* и полуклассические методы. *Ab initio* методы базируются на основных принципах квантовой механики и обладают высокой точностью. К сожалению, эти методы на сегодняшний день оказываются неприменимыми для исследования систем, состоящих из большого числа частиц, в связи с колоссальным объемом необходимых вычислений.

В данной главе предлагается использовать для моделирования самоорганизации атомов на поверхности металла совокупность метода молекулярной динамики (МД) и кинетического метода Монте-Карло (КММК). Задача об исследовании самоорга-

низации наноструктур при таком подходе решается в два этапа. Сначала методом МД вычисляются энергетические барьеры всех событий, которые могут произойти в исследуемой системе при заданной температуре на требуемом интервале времени. Затем, эти энергетические барьеры используются в КММК для моделирования эволюции системы.

## 2.1 Вычисление энергетических барьеров

В данном разделе описаны предпосылки использования метода МД для атомных систем, а также потенциал межатомного взаимодействия, используемый для расчетов.

### 2.1.1 Теория функционала электронной плотности

Современный вариант теории функционала электронной плотности (ТФЭП) был предложен Хоэнбергом, Коном и Шэмом в середине 60-х годов [1, 2]. Теория основана на двух теоремах, которые выделяют плотность электронов как фундаментальную переменную для описания любой многоэлектронной системы. Рассмотрим систему  $N$  электронов, заключенных в большом ящике и движущихся под влиянием внешнего локального потенциала  $v(\mathbf{r})$  и взаимного кулоновского отталкивания. Гамильтониан такой системы имеет вид<sup>1</sup>

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.1)$$

где

$$\hat{T} = \int d\mathbf{r} \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

$$\hat{V} = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.4)$$

где  $\hat{T}$  оператор кинетической энергии,  $\hat{V}$  описывает взаимодействие электронов с внешним полем,  $\hat{U}$  электрон-электронное кулоновское взаимодействие.

---

<sup>1</sup>Здесь и в дальнейшем используется система атомных единиц:  $\hbar = e = 1$ ,  $m_e = \frac{1}{2}$ .

Оператор плотности определяется следующим образом:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

где подразумевается суммирование по спиновым индексам.

Первая теорема утверждает, что полная энергия  $E$  основного состояния любой многоэлектронной системы является функционалом плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . В этом контексте различные многоэлектронные системы различаются только по локальному внешнему потенциалу  $v(\mathbf{r})$ , действующему на электроны. Далее, отделяя от полной энергии явное взаимодействие с внешним потенциалом  $v(\mathbf{r})$ , теорема также утверждает, что остаток является универсальным функционалом плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , т.е. не зависящим от внешнего потенциала:

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho], \quad (2.6)$$

Функционал  $F$  в выражении (2.6) зависит только от  $\rho$ , но не от  $v$ .

Вторая теорема утверждает, что для любой системы, т.е. для любого  $v(\mathbf{r})$ , функционал  $E[\rho]$  имеет минимум, равный энергии основного состояния  $E_0$ , при следующем условии нормировки:

$$N[\rho] \equiv \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N, \quad (2.7)$$

где  $N$  – число частиц в системе. Другими словами

$$\int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho] \geq \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) + F[\rho_0] = E_0, \quad (2.8)$$

где  $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$ ,  $\rho_0$  - электронная плотность основного состояния системы  $N$  электронов.

Важность теорем, о которых говорилось выше, заключается в том, что они позволяют построить эквивалентную одночастичную формулировку сложной многочастичной задачи. Согласно вышеизложенному требуется отыскать минимум функционала полной энергии  $E[\rho]$  на множестве всех  $v$ -представимых плотностей<sup>2</sup>  $\rho(\mathbf{r})$ . Беря

---

<sup>2</sup>Плотность частиц называется  $v$ -представимой, если она является плотностью основного состояния многоэлектронной системы в некотором потенциале  $v(\mathbf{r})$ .

$\mu$  в качестве множителя Лагранжа и используя условие (2.7), получаем уравнения Эйлера

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu. \quad (2.9)$$

Поскольку явная форма функционала  $E[\rho]$  неизвестна, перепишем полную энергию в виде

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho], \quad (2.10)$$

где  $T_s[\rho]$  – функционал кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа,  $E_{xc}[\rho]$  – функционал обменно-корреляционной энергии, определяемый следующим образом:

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - T_s[\rho] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.11)$$

Тогда уравнение Эйлера принимает вид

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.12)$$

где

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

и

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.14)$$

Таким образом, уравнение Эйлера (2.12) является уравнением для невзаимодействующих частиц, движущихся в эффективном потенциале  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . Поэтому, задав  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , можно рассчитать  $\rho(\mathbf{r})$  и  $T_s[\rho]$ , решая одиночественное уравнение Шредингера с потенциалом  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ :

$$[-\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.16)$$

Уравнения (2.13) (2.15) и (2.16) образуют систему самосогласованных уравнений Конна-Шема [2].

Основной проблемой при использовании ТФЭП является то, что явный вид обменно-корреляционной энергии не известен. Однако на практике успешно используются различные приближения для обменно-корреляционной энергии, такие как приближение локальной плотности, градиентные поправки, а также описание  $E_{xc}$  с помощью обменно-корреляционной дырки. Таким образом, точность ТФЭП достигает 1%.

### 2.1.2 Поиск основного состояния системы методом МД

В работе [86] был предложен метод МД, с помощью которого можно получить свойства основного состояния как упорядоченных, так и неупорядоченных систем и осуществить *ab initio* моделирование<sup>3</sup>.

В отличие от метода самосогласованного поля запишем функционал полной энергии, в который теперь войдут координаты ядер  $\{R_l\}$  и параметры  $\{\alpha_\nu\}$ , связанные, например, с объемными свойствами, напряжениями и т.д. [87]:

$$E(\{\phi_i\}, \{R_l\}, \{\alpha_\nu\}) = \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r})(-\nabla^2)\phi_i(\mathbf{r}) + U[\rho(\mathbf{r}), \{R_l\}, \{\alpha_\nu\}], \quad (2.17)$$

где  $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$  – ортонормированные волновые функции, удовлетворяющие системе уравнений Конна-Шема (2.13), (2.15), (2.16). Функционал  $U$  содержит кулоновское отталкивание ядер и эффективное взаимодействие между электронами, включая взаимодействие с ядрами, хартиевский член, обменно-корреляционное взаимодействие.

Минимизация функционала (2.17) рассматривается как сложная оптимизационная задача с целевой функцией  $E$  и вариационными параметрами  $\{\phi_i\}$ ,  $\{R_l\}$  и  $\{\alpha_\nu\}$ .

---

<sup>3</sup>Фактически излагаемый здесь метод является альтернативой решению самосогласованных уравнений Конна-Шема; другими словами метод молекулярной динамики в такой формулировке приводит к решению исходной квантово-механической задачи.

Считая, что эти параметры зависят от времени введем Лагранжиан [87]:

$$L = \frac{1}{2}\mu \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\dot{\phi}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{R}_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \mu_{\nu} \dot{\alpha}_{\nu}^2 - E[\{\phi_i\}, \{R_l\}, \{\alpha_{\nu}\}] \quad (2.18)$$

где

$$\int_{\Omega} d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}, t) \phi_j(\mathbf{r}, t) = \delta_{ij}. \quad (2.19)$$

В (2.18)  $M_l$  – массы ионов,  $\mu$  и  $\mu_{\nu}$  – произвольные параметры. Из Лагранжиана (2.18) получаем уравнения движения для параметров  $\{\phi_i\}$ ,  $\{R_l\}$  и  $\{\alpha_{\nu}\}$  [87]:

$$\mu \ddot{\phi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_k \Lambda_{ik} \phi_k(\mathbf{r}, t), \quad (2.20)$$

$$M_l \ddot{R}_l = -\nabla_{R_l} E, \quad (2.21)$$

$$\mu_{\nu} \ddot{\alpha}_{\nu} = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_{\nu}}, \quad (2.22)$$

где  $\Lambda_{ik}$  – множители Лагранжа, введенные для того, чтобы удовлетворить условию (2.19). Из трех последних уравнений только (2.21) описывает движение ионов, динамика же, связанная с  $\{\phi_i\}$  и  $\{\alpha_{\nu}\}$ , фиктивна и должна рассматриваться только как средство реализации вычислительной схемы.

После того как в результате решения системы (2.20)-(2.22) найдены параметры  $\{\phi_i\}$ ,  $\{R_l\}$  и  $\{\alpha_{\nu}\}$ , можно рассчитать классическую кинетическую энергию по формуле:

$$K = \frac{1}{2}\mu \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\dot{\phi}_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{R}_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{\nu} \mu_{\nu} \dot{\alpha}_{\nu}^2. \quad (2.23)$$

После этого равновесное значение  $\langle K \rangle$  вычисляется как среднее по времени вдоль траекторий, полученных из системы (2.20)-(2.22). Равновесное значение  $\langle K \rangle$  связано с температурой рассматриваемой системы, следовательно варьируя скорости  $\{\dot{\phi}_i\}$ ,  $\{\dot{R}_l\}$  и  $\{\dot{\alpha}_{\nu}\}$ , температуру системы можно плавно понижать. При  $T = 0$  достигается состояние равновесия  $\{\ddot{\phi}_i\} = 0$ , и тогда уравнение (2.20) с точностью до унитарного преобразования совпадает с уравнением Кона-Шема (2.15), а множители Лагранжа – с собственными значениями энергии  $\varepsilon_i$  для заполненных состояний.

Основным преимуществом, делающим описанный выше метод универсальным, является то, что здесь самосогласованность, ионная релаксация объема и напряже-

ний достигаются одновременно в рамках единой схемы. При этом величина кинетической энергии (2.23) является мерой отклонения системы от самосогласованного минимума полной энергии.

### 2.1.3 Полуклассическая МД и потенциал взаимодействия атомов

В предыдущем параграфе был рассмотрен метод *ab initio* МД, эквивалентный решению самосогласованной системы уравнений Кона-Шема, а следовательно, и решению исходной квантово-механической задачи. Если же нас интересует только равновесное расположение ионов  $\{R_l\}$ , то переход к упрощенной (полуклассической) МД осуществляется следующим образом. Из системы уравнений (2.20)-(2.22) выражим параметры  $\{\phi_i\}$  и  $\{\alpha_\nu\}$  через равновесные координаты ионов  $\{R_l\}$ , тогда функционал полной энергии (2.17) можно записать следующим образом:

$$E(\{\phi_i\}, \{R_l\}, \{\alpha_\nu\}) = E(\{\phi_i(\{R_l\})\}, \{R_l\}, \{\alpha_\nu(\{R_l\})\}) \equiv E_C(\{R_l\}), \quad (2.24)$$

где  $E_C$  – потенциальная энергия кристалла. В данной работе используется полуклассическое выражение для  $E_C$ , полученное в рамках метода сильной связи. Таким образом, поиск равновесных координат ионов в кристалле сводится к минимизации функционала полной энергии<sup>4</sup> путем самосогласованного решения уравнений (2.21) и (2.24).

Как известно, межатомная связь в переходных металлах определяется высокой плотностью состояний (ПС) электронов  $d$ -зоны [88]. В модели Фриделя [89] используется прямоугольная аппроксимация функции ПС. Как показано в работе [89], энергия

<sup>4</sup> В данной работе предлагается следующее выражение для полной энергии системы:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_l M_l \dot{R}_l^2 + E_C(\{R_l\}) + \tilde{E}(T), \quad (2.25)$$

где  $\tilde{E}(T)$  – вклад теплового движения атомов. Однако все диффузионные барьеры вычислены в предположении  $T \rightarrow 0$ , поэтому вклад последнего члена в выражении (2.25) также стремиться к нулю.

связи пропорциональна ширине прямоугольной функции ПС  $\sqrt{12\mu_2}$  , где

$$\mu_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.26)$$

- её второй момент. В формуле (2.26)  $\rho(\varepsilon)$  обозначает проекцию на некоторый узел кристаллической решётки ПС  $d$ -электронов с данным направлением спина и начало отсчёта энергии выбрано в центре  $d$ -зоны [90]. В приближении сильной связи  $\mu_2$  можно выразить через интегралы перекрытия атомных  $d$ -орбиталей (параметры Слэттера-Костера) [89]:

$$\mu_2 = z[(dd\sigma)^2 + 2(dd\pi)^2 + 2(dd\delta)^2], \quad (2.27)$$

где  $z$  - координационное число для атома в кристаллической решётке.

В рамках метода модифицированного потенциала Росато-Жиллопа-Легранда (РЖЛ) [91] полагается, что параметры Слэттера-Костера экспоненциально зависят от расстояния между атомами [88]. В случае двухкомпонентной системы притягивающий потенциал для атома  $i$  может быть записан как:

$$E_B^i = - \left[ \sum_j (\xi^{\alpha\beta})^2 \exp \left\{ -2q^{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right\} \right]^{1/2}. \quad (2.28)$$

В правой части равенства (2.28) записано выражение для квадратного корня из  $\mu_2$  через параметры  $\xi^{\alpha\beta}$ ,  $q^{\alpha\beta}$  и  $r_0^{\alpha\beta}$ ;  $r_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ . Потенциал (2.28) является многочастичным, поскольку он не может быть представлен в виде суммы парных компонент. В металлах главный вклад в энергию системы зависит от взаимного расположения всех атомов и не представим в виде суммы энергий индивидуальных связей [89].

Отталкивающее взаимодействие между ионами кристалла описывается модифицированным потенциалом Борна-Майера [91]:

$$E_R^i = \sum_j \left( A_1^{\alpha\beta} (r_{ij} - r_0^{\alpha\beta}) + A_0^{\alpha\beta} \right) \exp \left\{ -p^{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right\}. \quad (2.29)$$

В формулах (2.28) и (2.29)  $\alpha, \beta$  - индексы компонент,  $A_1^{\alpha\beta}$ ,  $A_0^{\alpha\beta}$ ,  $\xi^{\alpha\beta}$ ,  $p^{\alpha\beta}$ ,  $q^{\alpha\beta}$ ,  $r_0^{\alpha\beta}$  - параметры модели. Потенциальная энергия кристалла определяется суммой:

$$E_C = \sum_i E_C^i = \sum_i (E_B^i + E_R^i). \quad (2.30)$$

	Cu-Cu	Co-Co	Co-Cu
$A_1^{\alpha,\beta}$ , eV/Å	0.00	-0.3583	-0.7921
$A_0^{\alpha,\beta}$ , eV	0.086	0.139	-0.049
$\xi^{\alpha,\beta}$ , eV	1.2240	1.5247	0.7356
$p^{\alpha,\beta}$	10.96	7.679	8.183
$q^{\alpha,\beta}$	2.278	2.139	3.344
$r_0^{\alpha,\beta}$ , Å	2.556	2.378	2.405

Таблица 2.1: Параметры межатомного взаимодействия.

Параметры в выражениях (2.28) и (2.29) оптимизируются с учётом экспериментальных значений энергии связи, постоянной решётки и упругих констант для чистых компонент. В методе модифицированного потенциала РЖЛ учитываются также энергетические характеристики гетерогенных наноструктур, полученные в рамках квантовой теории [6, 9, 14]. Так, при оптимизации параметров потенциала Со-Си в работе [91] использовались значения энергии одиночной примеси Со в объёме Си, а также энергии связи малых кластеров Со на поверхности Си. Результирующие значения параметров из работы [91] приведены в таблице 2.1.

## 2.2 Моделирование эволюции системы атомов

Эволюция системы атомов на поверхности металла представляет собой совокупность различных диффузионных процессов: диффузия одиночных атомов в пределах одного монослоя, переходы одиночных атомов между слоями, сдвиги и повороты димеров и т.д. В данном разделе сначала обсуждается вопрос о вычислении скоростей перехода между различными устойчивыми состояниями атомов в рамках теории переходного состояния. Затем рассматриваются общие вопросы, связанные с моделированием эволюции системы атомов методами Монте-Карло. И, наконец, предлагаются конкретные реализации метода КММК, используемые далее для моделирования эволюции систем, рассмотренных в главах 3, 4 и 5.

### 2.2.1 Теория переходного состояния

В рамках теории переходного состояния (ТПС) переходы между адсорбированными положениями представляются как поток атомов через соответствующую поверхность раздела в конфигурационном пространстве. Данный поток является равновесным свойством системы, и для его описания не требуется знания деталей движения атомов. При этом предполагается, что (*i*) каждое пересечение поверхности раздела соответствует фактическому переходу в новое состояние, т.е. многократные пересечения поверхности раздела исключаются, и (*ii*) последовательные переходы из одного состояния в другое некоррелированы между собой, т.е. система теряет память о своей предшествующей эволюции к моменту нового перехода. Обозначая переходное состояние символом TS, данный процесс можно представить как  $A \rightleftharpoons TS \rightarrow B$ , где A и B – начальное и конечное состояния соответственно. Как показано в работе [92], частота такого перехода даётся выражением:

$$\nu_{TST} = \frac{1}{\beta h} \frac{Q'}{Q} e^{-\beta \Delta E_d}, \quad (2.31)$$

где  $\Delta E_d$  – энергетический барьер (разность энергий между состояниями TS и A),  $Q'$  и  $Q$  – соответствующие статистические суммы, описывающие колебательное движение системы,  $h$  – постоянная Планка и  $\beta = (k_B T)^{-1}$ . Состояние TS характеризуется числом колебательных степеней свободы на единицу меньшим, чем исходное состояние A. Это обусловлено вырождением колебаний вдоль направления AB при переходе через седловую точку потенциальной поверхности.

С математической точки зрения координаты атомов системы в равновесном и в переходном состояниях определяются видом потенциала системы  $V(\{\mathbf{r}_i\})$ . В равновесном состоянии потенциал  $V(\{\mathbf{r}_i\})$  имеет локальный минимум в конфигурационном пространстве:  $\nabla V = 0$  и все собственные значения матрицы  $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$  неотрицательны. Для седловой точки справедливы условия:  $\nabla V = 0$  и все, за исключением одного, собственные значения матрицы  $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$  неотрицательны. Диффузионный путь между начальным и конечным состояниями, соответствующий минимальной энергии системы, может быть получен путём следования вдоль направления градиента потенциала, начиная из данного переходного состояния. Таким образом может быть

определенено понятие переходного состояния даже для очень сложных диффузионных процессов.

Частота переходов адатома между устойчивыми адсорбированными положениями, согласно формуле (2.31), определяется энергетическим барьером  $\Delta E_d$  и предэкспоненциальным фактором  $Q'/Q$ . Поскольку энергетический барьер  $\Delta E_d$  входит в показатель экспоненты в (2.31), его влияние оказывается более значимым, чем у фактора  $Q'/Q$ . Для проведения простой численной оценки величины  $Q'/Q$  обычно делается предположение о гармоническом характере всех колебаний в системе. Пусть в колебательное движение вовлечены  $N$  атомов, считая адатом. При условии неподвижности их центра масс общее число колебательных степеней свободы составляет  $3N - 3$  в устойчивом состоянии и  $3N - 4$  в переходном. Обозначая соответствующие нормальные частоты через  $\nu_m$  и  $\nu'_k$ , можно записать [93]:

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{\prod_{k=1}^{3N-4} q(\nu'_k)}{\prod_{m=1}^{3N-3} q(\nu_m)}, \quad (2.32)$$

где  $q(\nu)$  – статистическая сумма для распределения энергии гармонического осциллятора. Выражение (2.32) можно упростить, если считать, что при движении адатома, главным образом, изменяются только собственные частоты, связанные с самим адатомом. Тогда приближенно можно записать [93]:

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{q(\nu'_1)q(\nu'_2)}{q(\nu_1)q(\nu_2)q(\nu_3)}. \quad (2.33)$$

Здесь  $\{\nu_1, \nu_2, \nu_3\}$  – частоты адатома в исходном состоянии и  $\{\nu'_1, \nu'_2\}$  – частоты в переходном состоянии, соответствующие двум степеням свободы, ортогональным направлению диффузии. Исследования, включающие рассмотрение кластеров атомов поверхности, показывают, что приближение (2.33) для выражения (2.32) является вполне адекватным [93].

Статистическая сумма  $q(\nu)$  для распределения энергии гармонического осциллятора может быть найдена в рамках классической или квантовой механики. В рамках квантовой механики справедливо выражение [93]:

$$q(\nu) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}. \quad (2.34)$$

Статистическую сумму  $q(\nu)$  в рамках классической механики можно получить, переходя в выражении (2.34) к пределу при высокой температуре:

$$q(\nu) = \frac{1}{\beta h\nu}. \quad (2.35)$$

Тогда выражение (2.31) принимает вид:

$$\nu_{TST}^{CM} = \nu_0 e^{-\beta \Delta E_d}, \quad (2.36)$$

где предэкспоненциальный фактор  $\nu_0$  дается выражением:

$$\nu_0 = \frac{\nu_1 \nu_2 \nu_3}{\nu'_1 \nu'_2}. \quad (2.37)$$

Выражение (2.36) имеет вид известного из экспериментальных данных закона Аррениуса [94].

Необходимо отметить, что в общем случае как предэкспоненциальный фактор  $\nu_0$ , так и энергетический барьер  $\Delta E_d$  зависят от температуры рассматриваемой системы. Так в рамках ТПС зависимость предэкспоненциального фактора от температуры можно выразить следующим образом [95, 96, 97, 98]:

$$\nu_0(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_{vib}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_{vib}}{k_B T}\right), \quad (2.38)$$

где  $\Delta S_{vib}$  и  $\Delta U_{vib}$  – разность колебательного вклада в энтропию и разность внутренней энергии между состояниями TS и A. В гармоническом приближении решеточной динамики термодинамические величины  $S_{vib}$  и  $U_{vib}$  вычисляются следующим образом:

$$U_{vib} = k_B T \int_0^{\nu_{max}} N(\nu) \left( \frac{1}{2}x + \frac{x}{e^x - 1} \right) d\nu \quad (2.39)$$

и

$$S_{vib} = k_B \int_0^{\nu_{max}} N(\nu) \left( -\ln(1 - e^{-x}) + \frac{x}{e^x - 1} \right) d\nu, \quad (2.40)$$

где  $x = h\nu/k_B T$  и  $N(\nu)$  – плотность фононных состояний.

В работах [95, 96, 97, 98] рассматривались события связанные с диффузией адатомов и вакансий на поверхностях переходных металлов. Вычисления на основе формул (2.38)–(2.40) показали, в частности, что предэкспоненциальные факторы для

различных событий на поверхности Cu(100) остаются постоянными при изменении температуры в интервале 200-600 К. Более того, энергетические барьеры  $\Delta\tilde{E}_d$ , вычисленные при конечной температуре ( $T < 600$  К) отличаются от энергетических барьеров  $\Delta E_d$ , вычисленных при нулевой температуре не более, чем на 10%.

### 2.2.2 Методы Монте-Карло

Метод Монте-Карло (МК) в статистической физике базируется на вычислении математических ожиданий. При этом конечная цель метода – вычисление величин, являющихся результатом многократного интегрирования. С математической точки зрения метод МК базируется на следующих двух теоремах [99].

**Теорема 1** (Закон больших чисел)

Пусть  $x_1, \dots, x_n$  – случайные переменные, выбранные в соответствии с функцией плотности вероятности  $\mu(x)$ , удовлетворяющей соотношению

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mu(x) dx = 1. \quad (2.41)$$

Предположим также, что интеграл

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \mu(x) dx \quad (2.42)$$

существует. Тогда для любого  $\varepsilon > 0$  выполняется соотношение

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left\{ I - \varepsilon \leq n^{-1} \sum_{i=1}^n f(x_i) \leq I + \varepsilon \right\} = 1 \quad (2.43)$$

Данная теорема гарантирует сходимость метода. Второй вопрос состоит в оценке погрешности, обусловленной конечностью выборки<sup>5</sup>, если последняя имеет длину  $n$ .

**Теорема 2** (Центральная предельная теорема)

---

<sup>5</sup>Не останавливаясь на этом подробно, отметим, что сказанное ниже верно, если случайные переменные коррелированы, как в случае марковской цепи [100].

Пусть

$$\sigma^2 = \langle (f(x) - I)^2 \rangle_\mu = \int_{-\infty}^{+\infty} f^2(x) \mu(x) dx - I^2 \quad (2.44)$$

– дисперсия функции  $f(x)$ . Тогда

$$P \left\{ \left| n^{-1} \sum_{i=1}^n f(x_i) - I \right| \leq \lambda \sigma n^{-1/2} \right\} = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\lambda}^{+\lambda} \exp(-x^2/2) dx + O(n^{-1/2}). \quad (2.45)$$

Для заданного доверительного интервала верхняя граница погрешности пропорциональна  $\sigma$  и обратно пропорциональна квадратному корню из  $n$ .

Основная задача статистической механики, которую мы хотим решать, формулируется следующем образом. Пусть  $N$  – число частиц в системе. Связем с каждой частицей  $i$  набор динамических переменных  $(s_i)$ , представляющих собой степени свободы. Наборы  $((s_1), \dots, (s_N))$  описывают фазовое пространство  $\Omega$ . Пусть  $x$  обозначает точку в фазовом пространстве  $\Omega$ . Предположим, что система описывается гамильтонианом  $H(x)$ , в котором член с кинетической энергией опущен<sup>6</sup>.

Требуется вычислить наблюдаемую величину  $A$  данной системы. Для определенности будем рассматривать канонический ансамбль, т.е. считать, что число частиц  $N$ , объем  $V$  и температура  $T$  – фиксированы. Тогда наблюдаемая величина  $A$  вычисляется как

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} A(x) \exp \left( -\frac{H(x)}{k_B T} \right) dx, \quad (2.46)$$

где

$$Z = \int_{\Omega} \exp \left( -\frac{H(x)}{k_B T} \right) dx, \quad (2.47)$$

– статистический интеграл. Заметим, что в состоянии термодинамического равновесия распределение по состояниям  $x$  имеет вид:

$$P_{eq}(x) = \frac{1}{Z} \exp \left( -\frac{H(x)}{k_B T} \right) dx. \quad (2.48)$$

---

<sup>6</sup>Это возможно, так как вклад члена с кинетической энергией допускает аналитическое рассмотрение.

Используя (2.48) и (2.43), получим из (2.46):

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} A(x) P_{eq}(x) dx \approx n^{-1} \sum_{i=1}^n A(x_i), \quad (2.49)$$

т.е. вычисление наблюдаемой  $A$  сводится к простому арифметическому усреднению. Сходимость метода обеспечивает центральная предельная теорема. Отметим, что поскольку выражение (2.48) справедливо для состояние термодинамического равновесия, то состояния  $x_i$  могут быть сгенерированы как в результате различных МК испытаний, так и в результате одного единственного МК испытания.

Перейдем теперь к построению алгоритма МК. Зададим вероятность перехода  $W(x, x')$  системы из состояния  $x$  в состояние  $x'$ . Для гарантии того, что состояния распределяются, в конечном счете, в соответствии с  $P_{eq}(x)$  на  $W(x, x')$  должны быть наложены следующие ограничения:

1. Для всех дополнительных пар  $(S, \bar{S})$  наборов точек фазового пространства существуют  $x \in S$  и  $x' \in \bar{S}$  такие, что  $W(x, x') \neq 0$ .
2. Для всех  $x, x'$ :  $W(x, x') \geq 0$ .
3. Для всех  $x$ :  $\sum_{x'} W(x, x') = 1$ .
4. Для всех  $x$ :  $\sum_{x'} W(x, x') P_{eq}(x') = P_{eq}(x)$ .

Первое из этих ограничений есть утверждение о связности или эргодичности. Второе и третье ограничения – это ограничения положительности и сохранения вероятности. Четвертое ограничение говорит о равновесности распределения, в соответствии с которым должны распределяться состояния.

Предположим, что вероятности переходов заданы и состояния  $x_0, x_1, \dots$  сгенерированы. Эволюция вероятности  $P(x_i)$ , с которой распределены состояния, может быть записана в виде уравнения [101, 102, 103]:

$$\frac{dP(x, t)}{dt} = - \sum_{x'} W(x, x') P(x, t) + \sum_{x'} W(x', x) P(x', t). \quad (2.50)$$

Уравнение (2.50) является скоростным уравнением. Первый член описывает скорость всех переходов из рассматриваемого состояния в другие, а второй член описывает

скорость переходов из всех других состояний в рассматриваемое. Стационарное решение основного уравнения (2.50) дается выражением

$$W(x, x')P_{eq}(x) = W(x', x)P_{eq}(x'), \quad (2.51)$$

которое называется условием детального равновесия или микроскопической обратимости. Для сходимости марковской цепи к равновесному распределению условие детального равновесия (2.51) является необходимым, а в большинстве практически важных случаев и достаточным [103, 104, 105]. В случае канонического ансамбля из (2.51) следует, что

$$\frac{W(x, x')}{W(x', x)} = \exp\left(-\frac{H(x') - H(x)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.52)$$

Тогда один из возможных способов задания вероятностей переходов следующий [106, 107]:

$$W(x, x') = \begin{cases} \omega_{xx'} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), & \text{если } \Delta E > 0, \\ \omega_{xx'}, & \text{если } \Delta E \leq 0, \end{cases} \quad (2.53)$$

где  $\omega_{xx'}$  – вещественные положительные числа, такие что

$$\sum_{x'} \omega_{xx'} = 1 \quad \text{и} \quad \omega_{xx'} = \omega_{x'x}. \quad (2.54)$$

Числа  $\omega_{xx'}$  для разных вариантов метода МК определяются по-разному.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как можно с помощью МК вычислять математическое ожидание физической величины  $A$ , в случае неравновесной термодинамической системы, т.е. исследовать эволюцию величины  $A = A(t)$ <sup>7</sup>. Эта задача существенно осложняется тем, что формула (2.49) для случая неравновесной термодинамической системы является, вообще-то говоря, неверной. Однако если характерные времена изменения величины  $A(t)$  и функции распределения  $P(x, t)$  много больше среднего времени одного МК шага

$$\tau_A, \tau_P \gg \overline{\Delta t_i}, \quad (2.55)$$

---

<sup>7</sup>Здесь важно отметить, что каждому переходу  $x_i \rightarrow x_{i+1}$  можно сопоставить некоторый временной интервал  $\Delta t_i$ , тогда время эволюции системы  $t = \sum_{i=1}^n \Delta t_i$ , где  $n$  – количество МК шагов. Вопрос о методе вычисления временных интервалов  $\Delta t_i$ , на данном этапе не является принципиальным и будет подробно рассмотрен при обсуждении КММК.

то можно считать, что рассматриваемая система, эволюционируя, проходит через последовательность квазиравновесных термодинамических состояний и для вычисления величины  $A(t)$  можно приблизенно пользоваться формулой (2.49). Необходимо также отметить одно существенное отличие методов вычисления неравновесной величины  $A(t)$  и равновесной величины  $A$ . Поскольку для вычисления  $A(t)$  необходимо проводить усреднение по состояниям  $x_i$ , в которых система оказывается в момент времени  $t$ , то состояния  $x_i$  могут быть сгенерированы только в результате различных МК испытаний.

### 2.2.3 Решеточный кинетический метод Монте-Карло

Рассмотрим сначала общую схему решеточного КММК [41, 108]. Как и в предыдущем параграфе будем рассматривать канонический ансамбль. Состояние системы  $x_i$  в данном случае задается набором координат  $N$  атомов  $\{\mathbf{R}_j\}_i$ , где  $j = \overline{1, N}$ , причем все атомы располагаются строго в узлах кристаллической решетки. На каждом МК шаге атом с координатами  $\mathbf{R}_j$  переходит в один из  $M$  соседних узлов с координатами  $\mathbf{R}'_j$ , т.е. вероятность перехода из состояния  $x$  в состояние  $x'$  определяется как

$$W(x, x') \equiv W(\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_j, \dots, \mathbf{R}_N\}, \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}'_j, \dots, \mathbf{R}_N\}). \quad (2.56)$$

Вероятность перехода  $W(x, x')$  либо равна нулю, если переход по тем или иным причинам считается невозможным (например, если узел с координатами  $\mathbf{R}'_j$  уже занят) или вычисляется согласно формуле (2.53). Для того, чтобы согласовать выражения (2.53) и (2.36) выберем числа  $\omega_{xx'}$  следующим образом:

$$\omega_{xx'} = \begin{cases} C^{-1} \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_d^{x' \rightarrow x}}{k_B T}\right), & \text{если } \Delta E > 0, \\ C^{-1} \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_d^{x \rightarrow x'}}{k_B T}\right), & \text{если } \Delta E \leq 0, \end{cases} \quad (2.57)$$

где  $C$  – нормировочная константа. Поскольку  $\Delta E = \Delta E_d^{x \rightarrow x'} - \Delta E_d^{x' \rightarrow x}$ , окончательное выражение для вычисления вероятностей перехода в решеточном КММК имеет следующий вид:

$$W(x, x') = C^{-1} \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_d^{x \rightarrow x'}}{k_B T}\right), \quad (2.58)$$

где

$$C = \sum_{x'} W(x, x') = \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}'_j} \nu_0 \exp \left( -\frac{\Delta E_d^{\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}'_j}}{k_B T} \right). \quad (2.59)$$

Выражение (2.59) представляет собой сумму частот переходов  $N$  атомов системы в соседние положения, переход в которые считается возможным. Для того, чтобы в схеме (2.58)-(2.59) учесть все  $N \times M$  переходов, положим для невозможных переходов  $\Delta E_d^{x \rightarrow x'} \rightarrow \infty$ . Тогда можно пронумеровать все переходы  $(x \rightarrow x') = \alpha$  и соответствующие им частоты  $\nu_{\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}'_j} = \nu_\alpha$ , где  $\alpha = \overline{1, N \times M}$ .

Алгоритмически выбор одного из  $N \times M$  переходов осуществляется следующим образом. Генерируется случайное число  $\gamma$ , равномерно распределенное в интервале  $(0, 1)$ . Затем номер перехода  $\alpha$  определяется из следующего соотношения:

$$C^{-1} \sum_{i=1}^{\alpha-1} \nu_i < \gamma \leq C^{-1} \sum_{i=1}^{\alpha} \nu_i. \quad (2.60)$$

Таким образом, на одном шаге алгоритма МК выбирается одно событие.

Рассмотрим теперь, как в КММК вычисляется интервал времени  $\Delta t$ , соответствующий одному МК шагу. Предполагается [99], что каждый переход  $x \rightarrow x'$  является мгновенным событием, а процесс диффузии атомов является пуссоновским, т.е. интервал времени  $\Delta t$  есть непрерывная случайная величина, распределенная в интервале  $(0, \infty)$  с плотностью вероятности

$$p(x) = Ce^{-Cx}, \quad (2.61)$$

где  $C$  – вычисляется по формуле (2.59). Выбор интервала  $\Delta t$  в КММК алгоритмах осуществляется следующим образом. Генерируется случайное число  $\gamma'$  (некоррелированное со случайным числом  $\gamma$ ), равномерно распределенное в интервале  $(0, 1)$ . Тогда интервал  $\Delta t$  находится из уравнения

$$\int_0^{\Delta t} p(x) dx = \gamma'. \quad (2.62)$$

Уравнение (2.62) с функцией распределения (2.61) имеет простое аналитическое решение:

$$\Delta t = -C^{-1} \ln(\gamma') \quad (2.63)$$

Итак, один шаг КММК алгоритма состоит из следующих трех основных этапов:

1. Вычисление частот переходов<sup>8</sup> по формуле (2.36).
2. Вычисление нормировочного коэффициента  $C$  как суммы частот всех переходов.
3. Генерация случайного числа  $\gamma \in (0, 1)$  и выбор перехода согласно (2.60).
4. Генерация случайного числа  $\gamma' \in (0, 1)$  и вычисление интервала времени  $\Delta t$  по формуле (2.63).

Кратко обсудим особенности конкретных реализаций метода КММК, которые использовались для получения результатов, изложенных в главах 3, 4 и 5.

**Эпитаксиальный рост Со на поверхности Cu(100).** Рассмотрим следующую ситуацию. В начальный момент на идеально ровную поверхность Cu(100) начинают равномерно напыляться атомы Со со скоростью  $F$ . Напыленные атомы Со заканчивается, когда их количество<sup>9</sup> становится равным  $D$ . После чего система продолжает эволюционировать до тех пор пока время её эволюции не достигнет некоторого значения  $\tau$ . В качестве элементарных событий рассматриваются прыжки атомов Со; прыжки атомов Си не рассматриваются, т.е. предполагается, что при рассматриваемых температурах события, приводящие к появлению свободных атомов Си, маловероятны. Требуется вычислить средние число атомов во втором слое кластеров Со.

После окончания напыления количество атомов Со в системе  $N = DN_0$ , где  $N_0$  – количество атомов в монослое модельной ячейки, остается постоянным. Таким образом, мы имеем дело с каноническим ансамблем. При этом каждый атом может

---

<sup>8</sup>Заметим, что вычисление частот всех переходов необходимо осуществить только на первом шаге моделирования. На последующих шагах пересчет частот переходов имеет смысл проводить только для тех атомов, окружение которых поменялось в результате предыдущего прыжка. Данный технический прием позволяет существенно сократить время моделирования.

<sup>9</sup>Количество напыленных атомов  $D$  измеряется в монослоях, а скорость напыления  $F$  в монослоях в секунду.

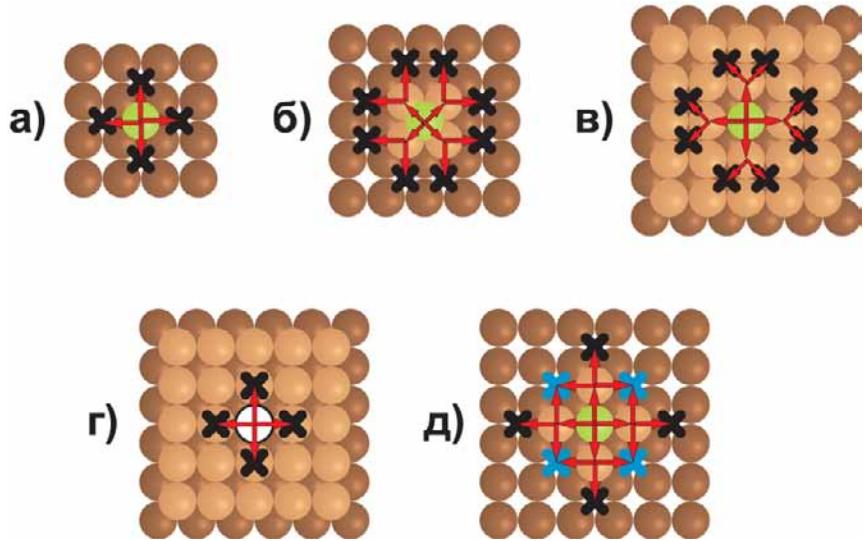


Рис. 2.1: Диффузионные процессы на поверхности Cu(100): (а) прыжки атома в пределах монослоя, (б) переход атома на один моносвой ниже, (в) переход атома на один моносвой выше, (г) диффузия поверхностной вакансии, (д) сдвиги и повороты димеров (конечные положения атомов отмечены черными и синими крестиками соответственно).

совершать следующие переходы: диффузия внутри монослоя (см. рис. 2.1а) и переходы между слоями (рис. 2.1б, в). Таким образом, каждый атом может переходить в один из  $M = 20$  соседних узлов, следовательно, полное число переходов в системе равно  $20DN_0$ .

Ситуация несколько усложняется при моделировании эволюции системы в процессе напыления, поскольку число частиц в системе не фиксировано. В принципе, для этого случая можно отдельно разработать КММК для большого канонического ансамбля [99], однако более удобно поступить следующим образом. Будем считать, что мы по-прежнему рассматриваем систему из  $N = DN_0$  частиц, но эта система разделена на две части:  $N_{real}$  атомов участвует в диффузионных процессах на поверхности, а  $N_{virt} = DN_0 - N_{real}$  атомов находятся в специальном резервуаре. Этот резервуар устроен таким образом, что частицы в нем могут совершать  $20N_{virt} - 1$  переходов внутри резервуара с частотами равными нулю и 1 переход, связанный с

напылением атома на поверхность, частота этого перехода равна

$$\nu_{ev} = \frac{F}{D}. \quad (2.64)$$

Таким образом, можно считать, что полное число переходов в такой системе по-прежнему равно  $20DN_0$ , т.е. мы возвращаемся к методу КММК для канонического ансамбля.

**Диффузия атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100).** Задача формулируется следующим образом. В монослое имеется  $N_{Cu}$  атомов Cu и  $N_{Co}$  атомов Co, а также  $N_{vac} = N_0 - N_{Cu} - N_{Co}$  поверхностных вакансий,  $N_0$  – количество атомов в монослое модельной ячейки. Считается, что переходы атомов между слоями при рассматриваемой температуре маловероятны, т.е. диффузия атомов Cu и Co происходит в пределах одного монослоя. Требуется вычислить среднее число димеров, тримеров и т.д. из атомов Co, формирующихся в процессе эволюции системы.

С точки зрения теории решеточного КММК эта задача значительно проще рассмотренной выше, поскольку система атомов Cu и Co представляет собой канонический ансамбль без каких-либо дополнительных предположений. Кроме того, поскольку число поверхностных вакансий  $N_{vac} \ll N_{Cu} + N_{Co}$ , имеет смысл решать поставленную задачу, как задачу об эволюции системы вакансий. Будем считать, что поверхностная вакансиya может совершать прыжки только в соседние узлы кристаллической решетки (рис. 2.1г). Тогда полное число переходов в системе равно  $4N_{vac}$ .

**Образование вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100).** В данном случае в начальный момент имеется система из  $1.5N_0$  атомов Cu, где  $N_0$  – количество атомов в монослое модельной ячейки. Атомы Cu полностью заполняют один моносвой, а во втором монослое имеется ровная ступень, направленная вдоль [110]. Через некоторое время в системе устанавливается термодинамическое равновесие. Требуется вычислить равновесную интенсивность формирования вакансий на ступени.

При решении данной задачи рассматриваются не только переходы одиночных

атомов (рис. 2.1а–в), но и сдвиги и повороты димеров (рис. 2.1д). Таким образом, каждый атом может переходить в один из  $M = 28$  соседних узлов. Для технического удобства решения поставленной задачи были использованы граничные условия специального вида<sup>10</sup>, приводящие к несохранению атомов в системе. Однако прибегая к резервуару виртуальных частиц, также как это было сделано выше, мы снова приходим к каноническому ансамблю. Полное число переходов в такой системе равно  $28(1.5N_0 + \Delta N)$ , где  $\Delta N$  – емкость резервуара. При этом частоты переходов атомов внутри резервуара следует считать равными нулю, а частоты переходов между резервуаром и поверхностью Cu(100) (в случаях описанных в главе 5) бесконечно большими, т.е. данные переходы не влияют на время эволюции системы. Добавление в рассматриваемую систему взаимодействия между атомами поверхности и СТМ иглы не приводит к изменению полного числа переходов в системе, а сводится к замене постоянных энергетических барьеров  $\Delta E_d^i$  функциями  $\Delta E_d^i(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ , где  $\Delta x, \Delta y$  и  $\Delta z$  – разности координат кончика СТМ иглы и узла, в который перемещается атом.

## 2.3 Основные результаты второй главы

1. На основе метода модифицированного потенциала РЖЛ разработан метод вычисления энергетических барьеров для диффузионных переходов на поверхности Cu(100). В рамках теории переходного состояния показано, что вычисленные таким образом энергетические барьеры связаны с частотами диффузионных переходов законом Аррениуса.
2. На основе кинетического метода Монте-Карло разработан комплекс программ, позволяющий моделировать следующие физические ситуации: эпитаксиальный рост Со на поверхности Cu(100), диффузия атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), образование вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100). Разработанный комплекс программ позволяет также учитывать эффекты, возникающие при сканировании поверхности с помощью СТМ.

---

<sup>10</sup>Данные граничные условия подробно обсуждаются в главе 5.

# Глава 3

## Формирование двухслойных островов Со на поверхности Cu(100)

Как уже отмечалось в главе 1, в процессе эпитаксиального роста тонкой пленки Со на поверхности Cu(100) при скорости напыления  $F > 0.3 \text{ МС/с}$  и небольшом количестве напыленных атомов Со ( $D < 1 \text{ МС}$ ) происходит формирование двухслойных островов Со [58]. В этой главе обсуждаются основные атомные процессы, относящиеся к формированию двухслойных островов Со на поверхности Cu(100), а также с помощью КММК исследуется влияние температуры медной подложки на процесс формирования кластеров Со.

### 3.1 Модификация энергетических барьеров вблизи островов Со

На начальных этапах эпитаксиального роста тонкой пленки Со на поверхности Cu(100) образуются малые кластеры. Теоретические работы [109, 110] показали, что смещения атомов на границах таких кластеров велики. Эффекты, связанные с релаксацией малых островов и поверхности подложки рядом с островами изучены в многочисленных работах [35, 36, 37, 11, 10]. В частности, в работе [11] было показано, что вследствие атомной релаксации сильно изменяются магнитные

моменты адатомов, энергия магнитной анизотропии и орбитальные моменты. При этом эффекты связанные с атомной релаксацией сильно зависят от размера кластера.

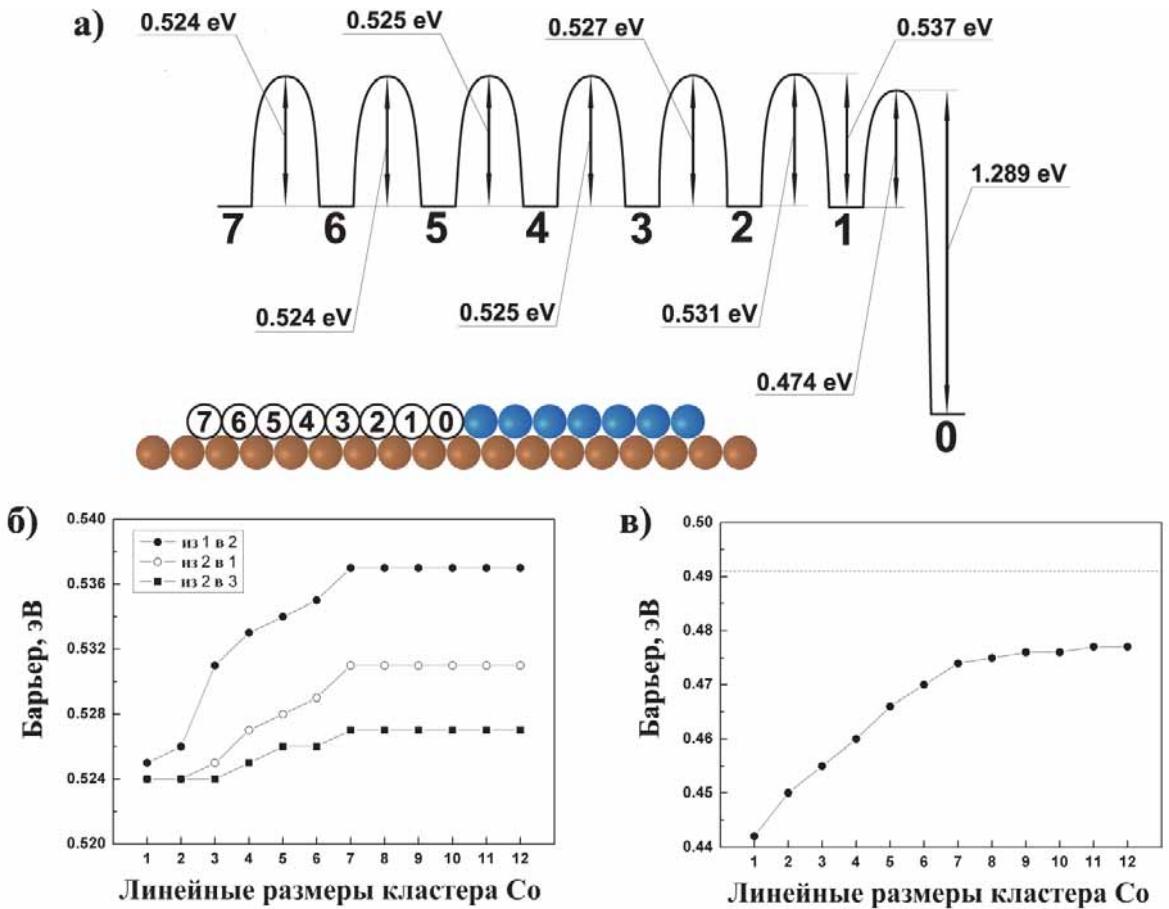


Рис. 3.1: а) Энергетические барьеры для события  $T_{0 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu}$  вблизи кластера  $7 \times 7$ ; б) энергетические барьеры для события  $T_{0 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu}$  вблизи квадратных кластеров разной величины; в) энергетические барьеры для события  $E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$  вблизи квадратных кластеров разной величины (сплошная линия) и ступни (пунктирная линия).

В данном разделе обсуждается вопрос о том, как размеры малых кластеров влияют на энергетические барьеры различных диффузионных процессов, происходящих вблизи кластеров. Рассмотрим вначале диффузию одиночного атома Co по поверх-

ности Cu(100) (событие  $T_{0 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu}$ )<sup>1</sup>. На рис. 3.1 (а) схематически показаны барьеры для данного события вблизи квадратного кластера  $7 \times 7$ . Из рисунка видно, что кластер не оказывает влияния на диффузию адатома Со на расстоянии более, чем пяти ближайших соседей (1.27 нм). При приближении адатома к кластеру диффузионный барьер начинает возрастать; последний энергетический барьер отвечает присоединению адатома к краю кластера (событие  $E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$ ). Зависимость величины барьеров вблизи кластера от его размера показана на рисунке 3.1 (б). Полученные результаты согласуются с тем фактом, что при низких температурах вокруг кластеров наблюдается пустая зона [40]. Однако столь незначительное увеличение энергетических барьеров ( $\sim 0.01$  эВ) не может существенным образом сказаться на диффузии адатомов при температуре выше 200К.

Зависимость энергетического барьера для перехода  $E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$  от размера кластера показана на рис. 3.1 (в). При увеличении размера кластера барьер монотонно возрастает, стремясь к своему предельному значению, соответствующему барьеру для прыжка адатома к ступени. Заметим, что энергетический барьер в данном случае меняется в пределах 0.05 эВ. Однако, поскольку целью данной работы является исследование формирования двухслойных островов, а второй слой кластеров Со, как это будет показано в параграфах 3.2 и 3.3 начинает активно формироваться, когда в первом слое уже сформировались достаточно большие кластеры (более 100 атомов), мы можем использовать значение энергетического барьера для "больших" кластеров<sup>2</sup>. Таким образом, при моделировании эпитаксиального роста для кластеров любых размеров используется одинаковая величина энергетического барьера  $\Delta E_d(E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}) = 0.48$  эВ.

Рассмотрим теперь как размер кластера влияет на диффузию адатома вдоль края

<sup>1</sup>Здесь и далее в этой главе нижний индекс  $n \rightarrow m$  обозначает, что атом Со имеет  $n$  ближайших соседей в начальном положении и  $m$  – в конечном; верхний индекс  $N \rightarrow M$  обозначает, что атом в начальном положении располагается на слое из атомов сорта  $M$ , а в конечном – на слое из атомов сорта  $N$ .

<sup>2</sup>"Большими"здесь названы кластеры, линейные размеры которых составляют несколько нанометров. "Большими" они являются только по сравнению с адатомами, а в общепринятой терминологии они, конечно же, "малые".

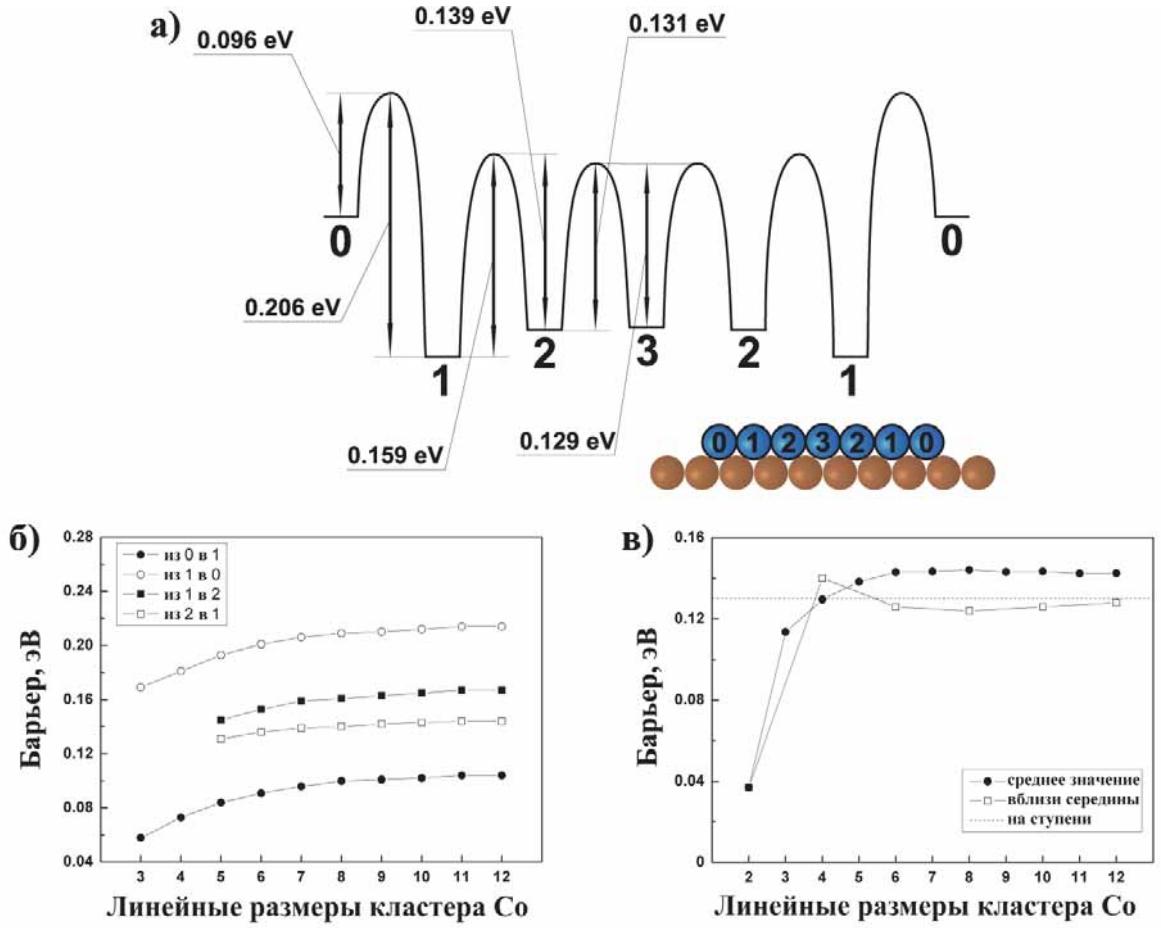


Рис. 3.2: Энергетические барьеры для события  $E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$ : а) случай  $7 \times 7$  кластера; б) зависимость энергетических барьеров от размера кластера; в) среднее значение энергетических барьеров (черные точки), значение барьера вблизи середины стороны кластера (белые точки) и величина барьера на ступени.

клестера  $E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$  (рис. 3.2). В данном случае помимо эффекта релаксации сильное влияние на величину энергетического барьера оказывает различное количество соседей в начальном и конечном положении адатома. Поэтому (см. рис 3.2 (а) величина барьера начинает сильно меняться при приближении адатома к краю кластера. Наиболее явно этот эффект виден для переходов адатома из положения 0 в 1 и обратно. В данном случае адатомы в положениях 0 и 1 имеют разное количество вторых соседей

и барьеры для переходов  $(0 \rightarrow 1)$  и  $(1 \rightarrow 0)$  для кластера  $7 \times 7$  отличаются на 0.11 эВ! На рисунке 3.2 (б) показано как меняются энергетические барьеры для различных переходов в зависимости от размера кластера. На рисунке 3.2 (в) также показаны средние значения барьеров, барьеры вблизи середины стороны кластера, а также значение энергетического барьера на ступени. Из приведенных рисунков видно, что разброс в значениях энергетических барьеров быстро спадает при удалении от углов кластера. Кроме того, не нужно забывать, что при вычислении энергетических барьеров использовались квадратные кластеры. Поскольку кластеры, формирующиеся в процессе роста тонкой пленки, оказываются "не совсем квадратными", то стоит ожидать, что разброс в значениях энергетических барьеров будет не столь существенным. В дальнейшим в данной главе для всех событий типа  $E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$  будет использоваться усредненный энергетический барьер  $\Delta E_d(E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}) = 0.14$  эВ. Другими словами, будет учитываться только количество ближайших соседей. Именно такой подход был успешно применен в большинстве расчетов методом КММК [60, 111].

Наконец, рассмотрим диффузию атома Со по поверхности кластера (событие  $T_{0 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co}$ ). На рисунке 3.3 (а) схематически изображены энергетические барьеры для случая квадратного  $7 \times 7$  кластера. Как видно из рисунка, барьеры оказываются более однородными, чем в случае события  $E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$ , тем ни менее, разница между максимальным и минимальным барьерами составляет почти 0.05 эВ. Заметим, что барьер для перехода  $(2 \rightarrow 1)$  несколько больше, чем для обратного перехода  $(1 \rightarrow 2)$ , причем при увеличении размера кластера (см. рис. 3.3 (б)) эта разница возрастает. С другой стороны, барьер для перехода  $(0 \rightarrow 1)$  для всех исследованных кластеров почти на 0.02 эВ больше чем для перехода  $(1 \rightarrow 0)$ . Таким образом, положение 1 оказывается энергетически невыгодным для атомов. Этот результат согласуется с экспериментальными наблюдениями [39] пустой зоны между центром и границей кластера при низких температурах. На рис. 3.3 (в) показана зависимость среднего значения диффузионного барьера, барьера для перехода в центральной части кластера и барьера для диффузии на монослое. Также как и в предыдущих случаях в этой главе мы будем использовать универсальное для всех переходов  $T_{0 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co}$  зна-

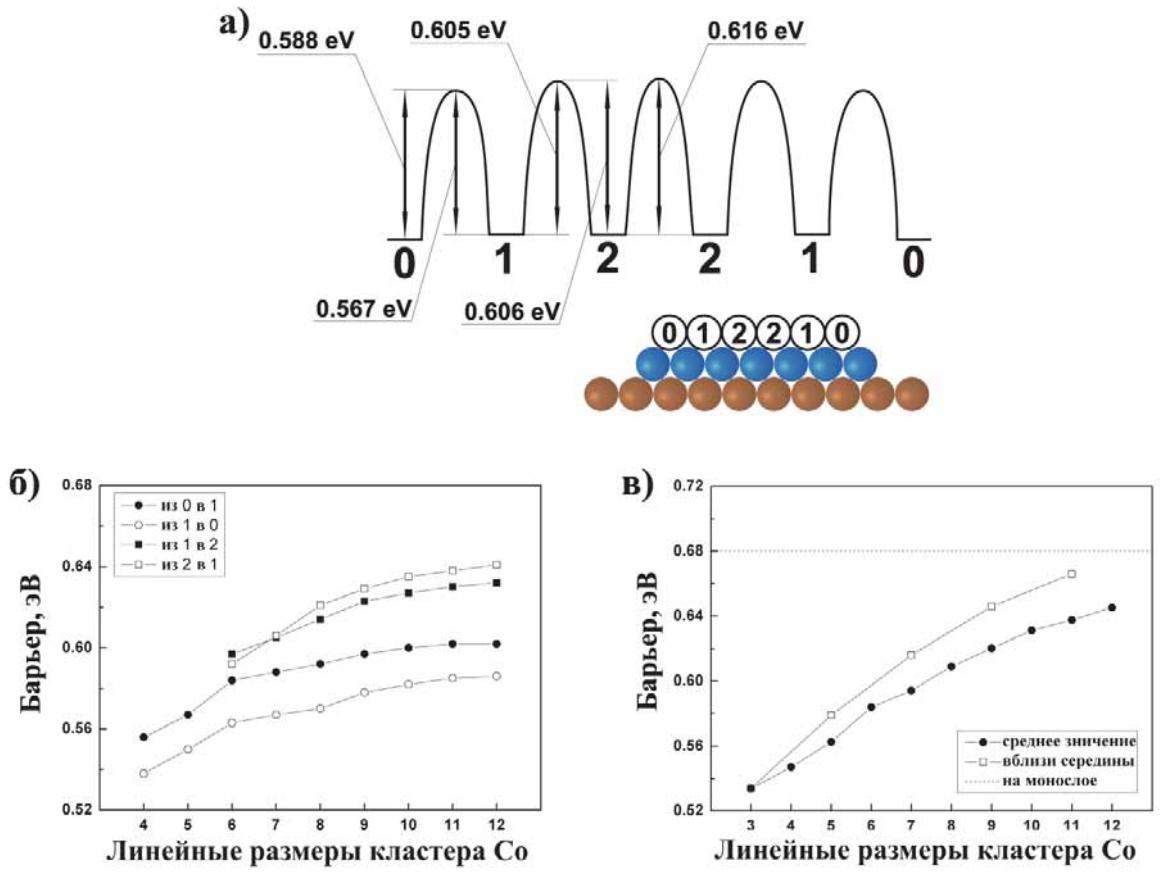


Рис. 3.3: Энергетические барьеры для события  $T_{0 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co}$ : а) случай  $7 \times 7$  кластера; б) зависимость энергетических барьеров от размера кластера; в) среднее значение энергетических барьеров (черные точки), значение барьера центра кластера (белые точки) и величина барьера на монослое.

Чение энергетического барьера  $\Delta E_d(T_{0 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co}) = 0.65$  эВ, соответствующее среднему значению энергетического барьера для "больших" кластеров.

Энергетические барьеры для других диффузионных процессов не отличаются оригинальностью. Обобщая полученные результаты можно заключить, что (а) наибольшее отклонение от среднего для барьера значения наблюдается вблизи краев и особенно углов кластера и (б) это отклонение растет при увеличении размера кластера. В некоторых случаях это отклонение оказывается порядка 0.1 эВ. Однако с точ-

ки зрения изучения формирования двухслойных островов Со этими отклонениями можно пренебречь и использовать усредненные значения диффузионных барьеров, вычисленные вблизи "больших" кластеров. При комнатной температуре такое предположение является приемлемым [60, 111], а при температуре 200 К, как показано в параграфах 3.2 и 3.3 рост второго слоя кластера не происходит.

### 3.2 Основные атомные механизмы, отвечающие за формирование двухслойных кластеров Со на поверхности Cu(100)

Основные атомные процессы, влияющие на рост кластеров Со на поверхности меди, изображены на рис. 3.4, а диффузионные барьеры для этих процессов, вычисленные методом МД<sup>3</sup>, приведены в таблице 3.1.

Рассмотрим сначала процесс формирования компактных островов Со в первом слое. Напыленные атомы Со случайным образом двигаются по поверхности Cu(100) с барьером  $E(T_{0 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu}) = 0.52$  эВ до тех пор, пока не оказываются вблизи края кластера. После этого атом Со с большой вероятностью присоединится к кластеру (событие  $E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$ , см. рис. 3.4). Для того чтобы оценить эту вероятность, сравним частоты двух событий  $\nu(E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu})/\nu(T_{0 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu}) = \exp((\Delta E_d(T_{0 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu}) - \Delta E_d(E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}))/(k_B T))$ , что составляет 15.3 и 6.2 при температуре медной подложки 200 К и 300 К, соответственно. Таким образом, атом Со присоединится к кластеру с вероятностью  $p(E_{0 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}) = 0.84$  (0.67)<sup>4</sup>. Заметим, что вероятность "отпрыгнуть" от кластера много меньше, чем вероятность движения вдоль края кластера  $\nu(E_{1 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu})/\nu(E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}) = 1.3 \cdot 10^{-29}$  ( $5.6 \cdot 10^{-20}$ ). Таким образом, атом Со будет двигаться вдоль края кластера до тех пор, пока не достигнет угла кластера, и в случае отсутствия углового атома вытолкнет ближайший атом в угловое положение (событие  $E_{1 \rightarrow 2}^{Cu \rightarrow Cu}$ ). Вероятность

---

<sup>3</sup>Всего было вычислено 90 барьеров.

<sup>4</sup>Здесь и далее значения без скобок указаны для температуры 200 К и в скобках для температуры 300 К.



Рис. 3.4: События, определяющие формирование и эволюцию кластеров Со на поверхности Cu(100). 1 – атомы Cu, 2 – атомы Со в первом слое, 3 – атомы Со во втором слое, 4 – атомы Со в третьем слое.

данного события невелика  $\nu(Ex_{1 \rightarrow 2}^{Cu \rightarrow Cu})/\nu(E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}) = 2.3 \cdot 10^{-9}$  ( $1.8 \cdot 10^{-6}$ ), однако благодаря интенсивному движению атомов вдоль края ступени событие  $Ex_{1 \rightarrow 2}^{Cu \rightarrow Cu}$  происходит достаточно часто. Поскольку диффузионные барьеры для обратного перехода  $Ex_{2 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$  и перехода  $C_{2 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Cu}$  велики, прыжки угловых атомов кластера маловероятны (см. таблицу 3.1). Таким образом, в процессе напыления Со форма островов в первом слое будет приближаться к прямоугольной.

Процесс формирования компактных островов во втором слое (и последующих слоях) происходит, в общем, аналогично, однако существует несколько отличий. Во-первых, энергетические барьеры для диффузионных переходов  $T_{0 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co}$ ,  $E_{0 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Co}$ ,  $E_{1 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Co}$  больше соответствующих барьеров в первом слое (см. таблицу 3.1). Во-вторых, вместо события  $Ex_{1 \rightarrow 2}^{Co \rightarrow Co}$  происходят последовательно два события  $E_{3 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Co}$  и  $E_{0 \rightarrow 3}^{Co \rightarrow Co}$ . Поскольку  $\nu(E_{3 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Co})/\nu(E_{1 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Co}) = 5.9 \cdot 10^{-12}$  ( $3.3 \cdot 10^{-8}$ ) и

Событие	Барьер (эВ)	Событие	Барьер (эВ)
$T_{0-0}^{Cu-Cu}$	0.52	$T_{0-0}^{Co-Co}$	0.65
$E_{0-1}^{Cu-Cu}$	0.48	$E_{0-1}^{Co-Co}$	0.64
$E_{1-0}^{Cu-Cu}$	1.29	$E_{1-0}^{Co-Co}$	0.99
$E_{1-1}^{Cu-Cu}$	0.14	$E_{1-1}^{Co-Co}$	0.43
$E_{1-3}^{Cu-Cu}$	0.06	$E_{1-3}^{Co-Co}$	0.30
$C_{2-0}^{Cu-Cu}$	0.59	$C_{2-0}^{Co-Co}$	1.02
$Ex_{1-2}^{Cu-Cu}$	0.49	$E_{0-3}^{Co-Co}$	0.30
$Ex_{2-1}^{Cu-Cu}$	1.15	$E_{3-1}^{Co-Co}$	0.88
$U_{1-0}^{Cu-Co}$	0.63	$U_{1-0}^{Co-Co}$	1.38
$U_{2-0}^{Cu-Co}$	0.68	$U_{2-0}^{Co-Co}$	1.49
$U_{2-1}^{Cu-Co}$	0.54	$U_{2-1}^{Co-Co}$	1.31
$U_{3-0}^{Cu-Co}$	1.29	$U_{3-0}^{Co-Co}$	1.68
$D_{0-1}^{Co-Cu}$	0.97	$D_{0-1}^{Co-Co}$	0.75
$D_{0-2}^{Co-Cu}$	0.50	$D_{0-2}^{Co-Co}$	0.49
$D_{0-3}^{Co-Cu}$	0.40	$D_{0-3}^{Co-Co}$	0.39
$D_{1-2}^{Co-Cu}$	0.69	$D_{1-2}^{Co-Co}$	0.71

Таблица 3.1: События, определяющие формирование и эволюцию кластеров Со на поверхности Cu(100).

$\nu(E_{0-3}^{Co \rightarrow Co})/\nu(E_{1-3}^{Co \rightarrow Co}) \approx 1$ , вероятность того, что атом Со, находясь на краю кластера, займет угловое положение равна  $p(E_{3 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Co}) \cdot p(E_{0-3}^{Co \rightarrow Co}) \approx 10^{-12} (10^{-8})$ . Таким образом, острова прямоугольной формы во втором слое формируются медленнее, чем в первом.

Сравним теперь скорость формирования кластеров Со при различных температурах. Поскольку большинство энергетических барьеров для основных атомных процессов лежат в интервале  $0.4 \div 1.2$  эВ (см. таблицу 3.1), отношения частот при

$T_1 = 200$  К и  $T_2 = 300$  К равны

$$\frac{\nu_{T_1}}{\nu_{T_2}} = \exp\left(\frac{\Delta E_d}{kT} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) = 6 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-10}, \quad (3.1)$$

соответственно. Следовательно, при  $T = 300$  К компактные острова Со на поверхности Cu(100) формируются по крайней мере в  $10^4$  раз быстрее, чем при  $T = 200$  К.

Сценарий роста кластеров значительно усложняется, если рассматривать переходы атомов Со между слоями. Вычисления показали, что эти переходы происходят за счет выталкивания граничных атомов кластера вниз или вверх (см. рис. 3.4). Рассмотрим сначала переходы атомов Со между первым и вторым слоями кластера в процессе напыления. Эта ситуация характерна тем, что кластеры в первом слое имеют неровные границы, а во втором слое имеются одиночные атомы Со. Как уже обсуждалось выше, атом Со, напыленный на поверхность Cu(100), с высокой вероятностью присоединяется к краю кластера и начинает двигаться вдоль него. Этот атом может вытеснить наверх один из граничных атомов кластера и встать на его место (процесс  $U_{1 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Co}$ , см. рис. 3.4). Рассмотрим теперь одиночный атом Со во втором слое. Такой атом, свободно двигаясь по поверхности кластера, может подойти к его границе, вытолкнуть один из граничных атомов кластера вбок и занять освободившееся место в первом слое. Такое событие может произойти, как вблизи ровной ( $D_{0 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Cu}$ ), так и неровной ( $D_{0 \rightarrow 2}^{Co \rightarrow Cu}$ ) границы (см. рис. 3.4). При этом  $\nu(D_{0 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Cu})/\nu(T_{0 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co}) = 5.5 \cdot 10^{-9}$  ( $3.1 \cdot 10^{-6}$ ), а  $\nu(D_{0 \rightarrow 2}^{Co \rightarrow Cu})/\nu(T_{0 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co}) = 5.3 \cdot 10^3$  ( $3.0 \cdot 10^2$ ), следовательно,  $p(D_{0 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Cu}) \approx 10^{-12}$  ( $10^{-8}$ ) и  $p(D_{0 \rightarrow 2}^{Co \rightarrow Cu}) \approx 1$ . Таким образом, атомы Со, попавшие в процессе напыления во второй слой кластера, будут либо переходить в первый слой, либо образовывать компактные острова во втором слое. Заметим также, что вероятность атома перейти из второго слоя кластера в первый зависит как от неровности границ кластера в первом слое, так и от размера кластера.

Однако если после окончания напыления атомов Со в первом слое образуется прямоугольный кластер, а во втором слое нет одиночных атомов Со, то сценарий роста существенно изменяется. Вначале происходит процесс  $U_{2 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Co}$ , заключающийся в том, что один из угловых атомов первого слоя вытесняет одного из своих соседей

во второй слой (см. рис. 3.4). Затем, вытесненный таким образом атом Co может отойти от края кластера и присоединиться к острову во втором слое. Последующий механизм перехода атомов Co из первого во второй слой таков: атом Co отщепляется от угла кластера ( $E_{2 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$ ), движется вдоль края кластера ( $E_{1 \rightarrow 1}^{Cu \rightarrow Cu}$ ) и вытесняет наверх один из граничных атомов кластера ( $U_{1 \rightarrow 0}^{Cu \rightarrow Co}$ ). Так происходит до тех пор, пока кластер в первом слое не оказывается снова прямоугольной формы (но уже меньших размеров). Таким образом, количество атомов во втором слое кластера Co увеличивается.

Наконец, обсудим вопрос о формировании третьего (и последующих) атомных слоев в кластере Co. Заметим, что частоты переходов атома Co из n-го в (n-1)-й слой ( $n > 2$ ) много больше соответствующих частот переходов из 2-го в 1-й слой. И, наоборот, частоты переходов атома Co из (n-1)-го в n-й слой ( $n > 2$ ) много меньше соответствующих частот переходов из 1-го во 2-й слой. Например,  $\nu(D_{0 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Co})/\nu(D_{0 \rightarrow 1}^{Co \rightarrow Cu}) = 3.5 \cdot 10^5$  ( $5 \cdot 10^3$ ), а  $\nu(U_{1 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Co})/\nu(U_{1 \rightarrow 0}^{Co \rightarrow Cu}) = 8.2 \cdot 10^{-20}$  ( $1.9 \cdot 10^{-13}$ ). Таким образом, вероятность образования островов Co в третьем слое (и последующих слоях) оказывается малой.

### 3.3 Самоорганизация двухслойных островов из атомов Co, напыленных на поверхность Cu(100)

Обсудив основные атомные процессы, вернемся теперь к моделированию самоорганизации островов Co на поверхности Cu(100) при различных температурах методом КММК.

Как уже упоминалось ранее, сценарий роста двухслойных кластеров Co зависит от того, насколько быстро в первом слое образуются компактные острова. Рассмотрим сначала эпитаксиальный рост кластеров при температуре 200 K. Как видно из рис. 3.5 (a), компактные острова Co в первом слое не формируется даже спустя час<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup>Моделируется напыление половины монослоя  $D = 0.5$  МС, которое заканчивается приблизительно через  $\tau = 0.17 \div 5$  секунд для скоростей напыления  $F = 3 \div 0.1$  МС/с, соответственно.

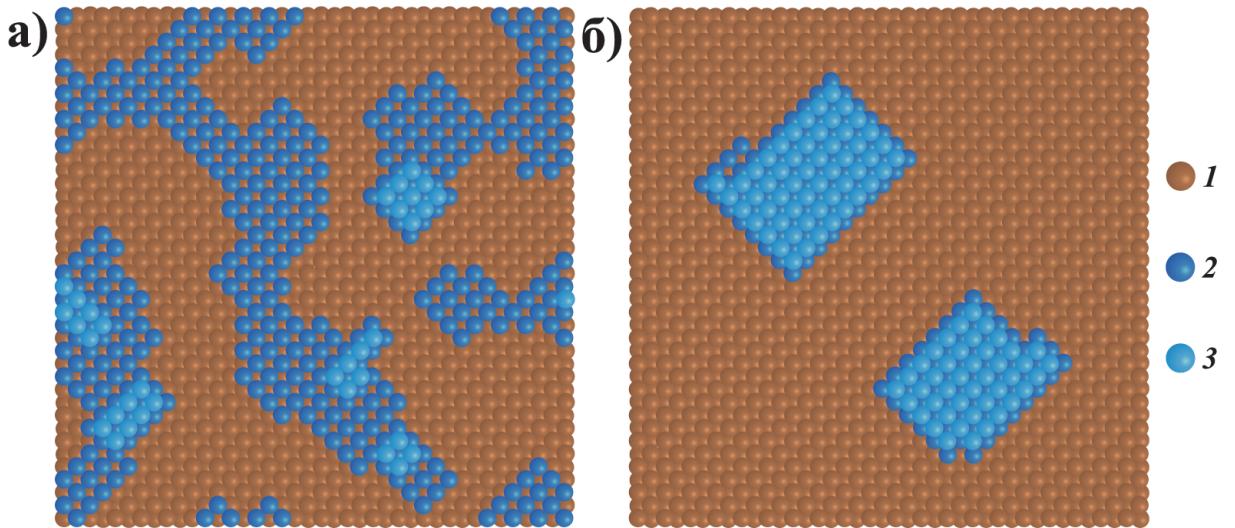


Рис. 3.5: Конфигурация кластеров Со на поверхности Cu(100) через час после напыления. Температура подложки (а)  $T = 200$  К и (б)  $T = 300$  К. Скорость напыления  $F = 3$  МС/с, количество напыленных атомов Со  $D = 0.5$  МС. Размер ячейки моделирования  $7.23 \times 7.23$  нм<sup>2</sup>. 1 – атомы Cu, 2 – атомы Со в первом слое, 3 – атомы Со во втором слое.

после начала напыления. Таким образом, в процессе напыления и после его окончания число атомов во втором слое уменьшается до тех пор, пока во втором слое не образуются компактные острова (см. рис. 3.6). Поскольку при увеличении скорости напыления острова Со в первом слое оказываются менее компактными, число атомов во втором слое убывает.

При температуре медной подложки 300 К компактные острова Со в первом слое формируются достаточно быстро, следовательно, реализуется сценарий роста кластеров, приводящий к увеличению числа атомов Со во втором слое (см. рис. 3.6). Такой процесс будет продолжаться до тех пор, пока второй слой кластера не покроет первый (рис. 3.5 (б)). Так как при увеличении скорости напыления возрастает число компактных островов Со во втором слое, формирующихся в процессе напыления, число атомов во втором слое возрастает при увеличении скорости напыления. С другой стороны, при увеличении скорости напыления возрастает число кластеров в

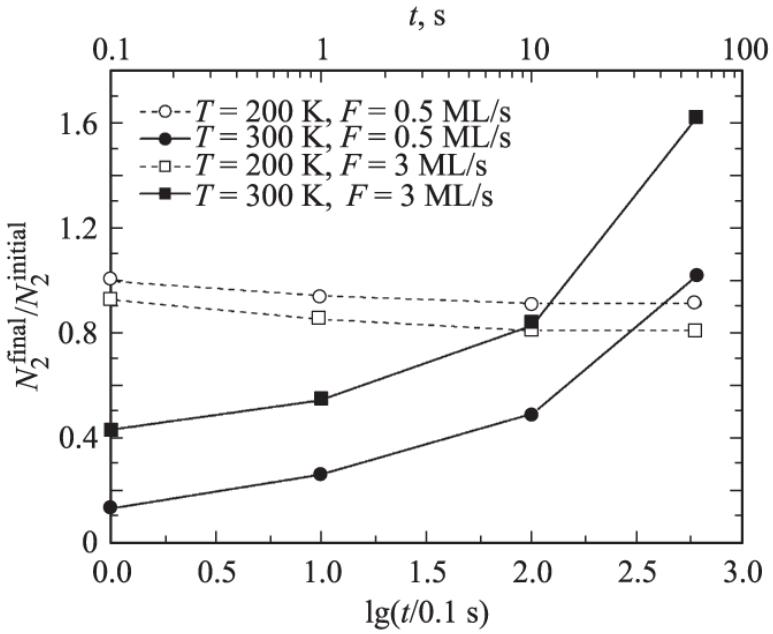


Рис. 3.6: Зависимость отношения числа атомов Со во втором слое  $N_2^{\text{final}}$  к числу атомов, попавших во второй слой при напылении,  $N_2^{\text{initial}}$  от времени при  $T = 200 \text{ K}$  (штриховые линии) и  $T = 300 \text{ K}$  (сплошные линии).

первом слое, следовательно, уменьшается их площадь, что приводит к уменьшению скорости роста второго слоя. Таким образом, зависимость числа атомов во втором слое от скорости напыления ( $F = 0.1 \div 3 \text{ МС/с}$ ) является монотонно возрастающей и имеет отрицательную вторую производную.

### 3.4 Основные результаты третьей главы

В результате исследования эпитаксиального роста кластеров Со на поверхности Cu(100) мы получили следующие результаты.

1. Были исследованы эффекты, связанные с релаксацией малых кластеров Со и подложки вблизи них. Учет атомной релаксации необходим при изучении магнитных свойств малых кластеров [11, 10], а также при исследовании процессов диффузии при низких температурах [39, 40]. Однако при комнатной темпера-

туре влияние процессов релаксации на эволюцию системы атомов Со на поверхности Cu(100) становится малым. Поэтому при моделировании процессов самоорганизации при комнатной температуре можно использовать усредненные значения энергетических барьеров для переходов одного типа.

2. Острова Со (как в первом, так и во втором слое) эволюционируют так, чтобы принять наиболее компактную форму. Однако, если при комнатной температуре ( $T \approx 300$  К) острова прямоугольной формы формируются достаточно быстро (в течение 10 секунд после окончания напыления), то при  $T = 200$  К формирования прямоугольных островов не происходит.
3. Можно выделить две стадии роста кластеров Со на поверхности Cu(100): на первой стадии число атомов Со во втором слое уменьшается со временем, а на второй увеличивается до тех пор, пока второй слой полностью не покроет первый. Причем, переход от первой стадии роста ко второй происходит вследствие формирования прямоугольных островов в первом слое.

В заключение необходимо отметить, что результаты данного исследования эпитаксиального роста в системе Co/Cu(100) находятся в согласии с теоретическими исследованиями других авторов. Так в работе [61] рост тонкой пленки Со на поверхности Cu(100) исследовался методом ускоренной молекулярной динамики. Поскольку данный метод связан со значительно большими объемами вычислений, чем КММК, авторы смогли проследить эволюцию системы только до 5.4 сек при температуре 250 К и 0.42 сек при температуре 310 К. Однако выводы сделанные авторами о начальных этапах эволюции системы хорошо согласуются с выводами, сделанными в данном параграфе.

Согласно результатам недавней работы [111], в которой с помощью КММК исследовался эпитетаксиальный рост тонкой пленки Со на поверхности Cu(111), форма образующихся кластеров Со существенно зависит от температуры. При температуре 290 К на поверхности Cu(111) формируются двухслойные компактные кластеры, при температуре 250 К форма кластеров становится некомпактной и, наконец, при

135 K на поверхности Cu(111) образуются острова в виде дендритов с не до конца заполненным вторым слоем. Этот результат также согласуется со сделанными выше выводами о морфологии поверхности при различных температурах в эпитаксиальной системе Co/Cu(100).

## **Глава 4**

# **Формирование цепочек из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100)**

В работе [66] было экспериментально показано, что при помощи СТМ иглы возможно не только манипулировать атомами Со, погруженными в первый слой поверхности Cu(100), но и создавать наноструктуры в виде цепочек из атомов Со. При этом определяющим фактором при манипуляции атомами Со оказалась разность потенциалов между СТМ иглой и поверхностью меди, существенно большая, чем при обычном режиме сканирования. В данной главе теоретически показано, что для формирования связанных наноструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), вовсе не обязательно наличие электрического взаимодействия с СТМ иглой. Более того, формирование наноструктур в виде атомных цепочек является следствием скорее особенностей диффузионной системы из погруженных атомов Со, нежели результатом внешнего воздействия на систему.

## 4.1 Основные механизмы формирования наноструктур из погруженных атомов Со

Прежде чем перейти к выяснению механизмов формирования наноструктур в первом слое медной подложки необходимо понять, как погруженные атомы Со могут двигаться в первом слое поверхности Cu(100) при температуре 300-400 К. Процесс непосредственной перестановки местами атомов Со и Си при этих температурах маловероятен вследствие наличия высокого энергетического барьера (2.13 эВ). Однако, как обсуждалось в главе 1, в первом слое поверхности Cu(100) всегда содержится некоторое количество поверхностных вакансий. Диффузионный барьер для движения вакансии на чистой поверхности Cu(100) составляет всего 0.37 эВ, таким образом, поверхностные вакансии очень подвижны: среднее время между двумя прыжками вакансии составляет  $\tau_{vac}^{diff} = 5.9 \cdot 10^{-7}$  с при 300 К и  $\tau_{vac}^{diff} = 2.1 \cdot 10^{-8}$  с при 400 К. Таким образом, можно прийти к выводу, что диффузия погруженных атомов Со осуществляется в основном за счет перестановки местами атомов Со и поверхностных вакансий.

Рассмотрим теперь основной атомный процесс, приводящий к движению атомов Со, и оценим его вероятность. Для диффузии погруженного атома Со необходимо последовательное выполнение двух событий: прыжка вакансии в направлении атома Со с энергетическим барьером 0.46 эВ и перестановка местами атома Со и вакансии с энергетическим барьером 0.59 эВ. Вероятность этого двухэтапного процесса равна  $3.6 \cdot 10^{-6}$  и  $8.5 \cdot 10^{-5}$  при температуре подложки 300 К и 400 К, соответственно. Несмотря на малую вероятность данного процесса, диффузия погруженных атомов Со происходит достаточно интенсивно за счет быстрого движения поверхностных вакансий.

Простейшей наноструктурой, которая может сформироваться из погруженных атомов Со является димер. Процессы образования и разрыва димера показаны на рис. 4.1. После того, как в процессе диффузии два погруженных атома Со подходят друг к другу достаточно близко (рис. 4.1 (а)) образование димера происходит

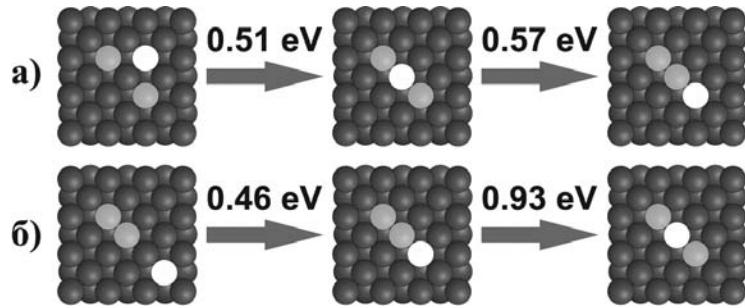


Рис. 4.1: Переходы, ответственные за (а) формирование и (б) разрыв димера из атомов Со. Темно-серыми, светло-серыми и белыми шариками обозначены атомы Cu, атомы Со и поверхностные вакансии, соответственно.

в две стадии. Сначала поверхностная вакансия располагается между атомами Со, преодолевая энергетический барьер 0.51 эВ, а затем один из атомов Со переходит на место вакансии; энергетический барьер для последнего события 0.57 эВ. Итак, вероятность  $p_1$  формирования димера из погруженных атомов Со равна  $2.1 \cdot 10^{-7}$  и  $9.8 \cdot 10^{-6}$  при температуре подложки 300 К и 400 К, соответственно. Разрыв димера происходит значительно реже, что связано с наличием большого энергетического барьера 0.93 эВ на втором этапе (см. рис. 4.1 (б)). Вероятность разрыва димера при температуре 400 К приблизительно равна  $p_{dis} \approx 10^{-3} \cdot p_1$ .

Рассмотрим теперь процесс формирования тримеров из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100). При низкой концентрации погруженных атомов Со этот процесс подобен процессу формирования димеров: он происходит в две стадии с энергетическими барьерами 0.51 эВ и 0.57 эВ на первой и второй стадии, соответственно. При этом вероятность формирования линейного триммера равна  $p_1/2$ . В то время, как вероятность формирования углового триммера равна  $p_1$ , если ось димера была перпендикулярна направлению прыжка одиночного атома Со на втором этапе, и  $p_1/2$ , если ось димера была параллельна направлению прыжка одиночного атома Со. Другая ситуация может возникнуть в случае высокой концентрации атомов Со, когда возрастает вероятность одновременной встречи трех погруженных атомов Со. В этом случае вакансия сначала размещается между трех атомов Со, преодолевая

при этом энергетический барьер 0.56 эВ, а затем один из трех атомов Со занимает место вакансии с вероятностью близкой к единице, т.к. энергетический барьер для этого события всего 0.27 эВ. В результате, вероятность образования тримера таким способом оказывается значительно выше, чем в случае низкой концентрации атомов Со  $p \approx 100 \cdot p_1$  при температуре 400 К. При этом вероятность формирования углового тримера оказывается вдвое больше, чем вероятность образования линейного тримера.

Таким образом, в первом слое поверхности Cu(100) возможно формирование как линейных, так и угловых цепочек из атомов Со. Далее рассмотрены механизмы присоединения одиночного атома Со к цепочкам каждого вида. Причем, сначала обсуждается поведение адатома Со вблизи линейной цепочки, а затем вблизи зигзагообразной цепочки, простейшего примера угловой цепочки.

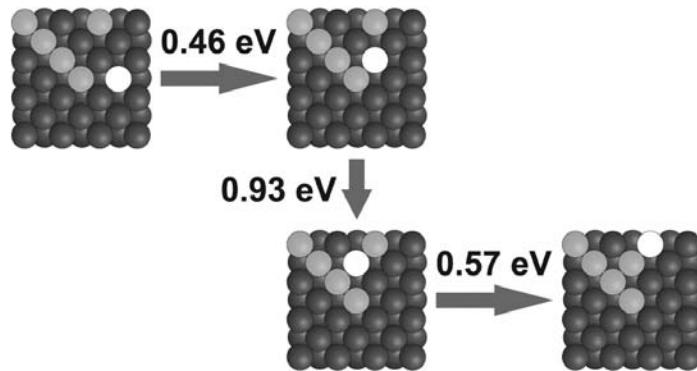


Рис. 4.2: Переходы, ответственные за присоединение атома Со к среднему атому линейной цепочки из погруженных атомов Со. Темно-серыми, светло-серыми и белыми шариками обозначены атомы Cu, атомы Со и поверхностные ваканси, соответственно.

Процесс присоединения погруженного атома Со к внутреннему атому линейной цепочки состоит из трех последовательных событий (см. рис. 4.2): прыжок вакансии в направлении цепочки, расположение вакансии между одиночным атомом Со и внутренним атомом цепочки и прыжок одиночного атома Со на место поверхностной вакансии. Эти события имеют энергетические барьеры 0.46 эВ, 0.93 эВ и 0.57 эВ, со-

ответственно. Вероятность этого трехэтапного процесса  $p \approx 10^{-3} \cdot p_1$  при температуре подложки 400 К. С другой стороны, процесс присоединения одиночного атома Со к крайнему атому цепочки аналогичен процессу формирования тримера. Следовательно, погруженные атомы Со присоединяются в основном к крайним атомам линейной цепочки, что приводит к формированию цепочки на один атом длиннее. Отметим, наконец, что процесс связанный с движение погруженного атома Со вдоль цепочки маловероятен даже при 400 К из-за наличия большого энергетического барьера (0.93 эВ) для перестановки местами атома Со и вакансии в том случае, если они располагаются вдоль атомной цепочки.

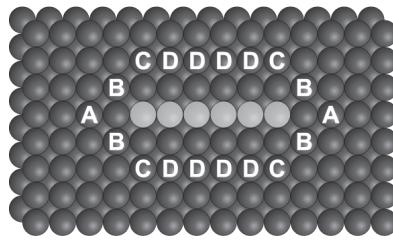


Рис. 4.3: Различные положения атома Со перед присоединением к линейной цепочки из погруженных атомов Со.

Проиллюстрируем процесс присоединения погруженного атома Со к линейной цепочке на примере цепочки из шести атомов, изображенной на рис. 4.3. Для того, чтобы присоединиться к линейной цепочки, атом Со должен сначала в результате диффузии оказаться в одном из положений, отмеченных на рис. 4.3 буквами А, В, С или D. Далее формирование линейной цепочки из семи атомов происходит с вероятностью  $p_1/2$ , если одиночный атом Со находится в положении А или В. Формирование угловой цепочки происходит с вероятностью  $p_1/2$ , если одиночный атом Со находится в положении В, и  $p_1$ , если в положении С. Если же одиночный атом Со находится в одном из положений, отмеченных буквой D, то он может присоединиться только к внутреннему атому цепочки; вероятность такого процесса мала и равна приблизительно  $10^{-3} \cdot p_1$  при температуре 400 К<sup>1</sup>. Если считать, что в процессе

---

<sup>1</sup>Здесь уместно напомнить, что  $p_1 = 9.8 \cdot 10^{-6}$  при температуре медной подложки 400 К.

диффузии в первом слое поверхности Cu(100) одиночный атом Со может оказаться в любом из положений А, В, С или D с одинаковой вероятностью, то из рис. 4.3 видно, что вероятность формирования угловой цепочки вдвое больше вероятности формирования линейной цепочки. Отметим сразу, что из маловероятности присоединения одиночных атомов Со к середине линейной цепочки сразу следует маловероятность формирования таких простейших наноструктур, как симметричная наноструктура из пяти атомов Со, или квадратный кластер из 9-и атомов.

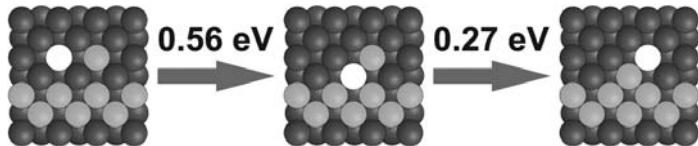


Рис. 4.4: Переходы, ответственные за присоединение атома Со к среднему атому зигзагообразной цепочки из погруженных атомов Со. Темно-серыми, светло-серыми и белыми шариками обозначены атомы Cu, атомы Со и поверхностные вакансии, соответственно.

Процесс присоединения одиночного атома Со к среднему атому зигзагообразной цепочки значительно проще и намного вероятнее, чем в случае линейной атомной цепочки (см. рис. 4.4). Поверхностная вакансия сначала располагается между двумя атомами зигзагообразной цепочки и одиночным атомом Со, преодолевая при этом энергетический барьер 0.56 эВ. А затем одиночный атом Со переходит на место вакансии (энергетический барьер для этого события всего 0.27 эВ). При температуре медной подложки 400 К это событие происходит с вероятностью  $p \approx 100 \cdot p_1$ . В тоже время, процесс присоединения одиночного атома Со к крайним атомам зигзагообразной цепочки аналогичен случаю линейной атомной цепочки.

Процесс формирования погруженных кластеров  $2 \times 2$  аналогичен процессу присоединения одиночного атома Со к среднему атому зигзагообразной цепочки и при температуре 400 К имеет вероятность  $p \approx 100 \cdot p_1$ . Процесс же присоединения одиночного атома Со к кластеру  $2 \times 2$  происходит так же, как формирование углового тримера. Вероятность такого процесса равна либо  $p = p_1$ , либо  $p = p_1/2$  в зависимости

от взаимного расположения одиночного атома Со и кластера  $2 \times 2$  до их объединения. Дальнейший рост наноструктур из погруженных атомов Со полностью аналогичен описанным выше процессам. В результате последовательного присоединения одиночных атомов Со будут формироваться преимущественно угловые цепочки толщиной в один или два атома.

Как отмечалось выше, поверхностные вакансии на поверхности Cu(100) очень подвижны, поэтому при достаточно большой концентрации они формируют компактные вакационные кластеры. В этом случае вакансии большую часть времени проводят в кластерах. Для того чтобы вакансия, находящаяся на краю кластера, смогла от него оторваться она должна совершить несколько прыжков в направлении от края кластера. Энергетический барьер для первого прыжка равен 0.43 эВ, для последующих прыжков 0.37 эВ. Если предположить, что наличие вакационного кластера и его форма никак не влияют на диффузию одиночной вакансии при условии, что она находится на расстоянии больше двух расстояний ближайших соседей от кластера, то можно получить следующие оценки. Вероятность того, что вакансия покинет кластер, приблизительно равна  $p_{leave}^{vac} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  при температуре 300 К и  $p_{leave}^{vac} = 1.8 \cdot 10^{-3}$  при температуре 400 К. Тогда, среднее время, за которое происходит тот или иной процесс, пропорционально  $\tau_{vac}^{diff} / (p^{process} \cdot p_{leave}^{vac})$ . Пользуясь этим простым соотношением для сравнения среднего времени протекания одного и того же процесса при разных температурах получаем, что при температуре медной подложки 300 К диффузия погруженных атомов происходит в 7800 раз медленнее, чем при 400 К.

В том случае, если концентрация вакансий мала, и кластеры из вакансий не образуются, что концентрация свободных поверхностных вакансий определяется интенсивностью их образования на ступени. Результаты исследования процесса образования поверхностных вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100) изложены в главе 5. Здесь же, забегая вперед, отметим, что интенсивность образования вакансий на ступени при температуре 400 К приблизительно в 1000 раз выше, чем при 300 К. Поэтому для случая малых концентраций вакансий получим, что диффузия погру-

женных атомов в медной подложке при 300 К происходит медленнее, чем при 400 К уже не в 7800, а приблизительно в  $8 \cdot 10^5$  раз.

## 4.2 Самоорганизация системы атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100)

Для моделирования эволюции системы атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100) был использован КММК. Прежде чем переходить к обсуждению результатов моделирования, рассмотрим некоторые особенности модельной системы. Во-первых, все атомы Со в системе изначально считались погруженными в первый слой<sup>2</sup>, и события, связанные с переходом атомов Со между слоями не рассматривались. Изначально погруженные атомы Со были распределены по поверхности случайно, однако такие варианты распределения, когда атомы Со изначально образовывали связанную наноструктуру исключались, т.е. все атомы Со были одиночными. Во-вторых, количество поверхностных вакансий в системе считалось постоянным. Начальное распределение для поверхностных вакансий генерировалось таким же образом, что и для атомов Со (хотя в случае вакансий это не так существенно вследствие их высокой подвижности). В-третьих, предполагалось, что на поверхности отсутствуют атомы Си. Таким образом, рассматривались только диффузационные переходы в первом приповерхностном слое Cu(100). Сделанные выше предположения становятся несправедливыми при температуре подложки выше 400 К, т.к. при высоких температурах активизируются события, приводящие к рождению вакансий и покрытию погруженных атомов Со атомами подложки.

Исследование эволюции системы погруженных атомов Со при различных температурах показало, что при температуре 300 К погруженные атомы Со являются недостаточно подвижными для формирования каких-либо связанных наноструктур на временном интервале порядка часа (характерное время лабораторного экспери-

---

<sup>2</sup>Погружение атомов Со в первый слой поверхности Cu(100) в экспериментах происходит вследствие прокаливания образца при температуре 800 К [66].

мента). При более высокой температуре подложки (350 К) диффузия погруженных атомов становится достаточно интенсивной для формирования димеров в небольшом количестве, однако более сложные наноструктуры не формируются. Интенсивное формирование связанных наноструктур из погруженных атомов Со происходит при температуре медной подложки близкой к 400 К. Следовательно, формирование связанных наноструктур без покрытия их атомами подложки возможно только в узком интервале температур вблизи 400 К. Заметим, что все связанные наноструктуры (включая димер) являются стабильными при этой температуре (на временном интервале порядка часа).

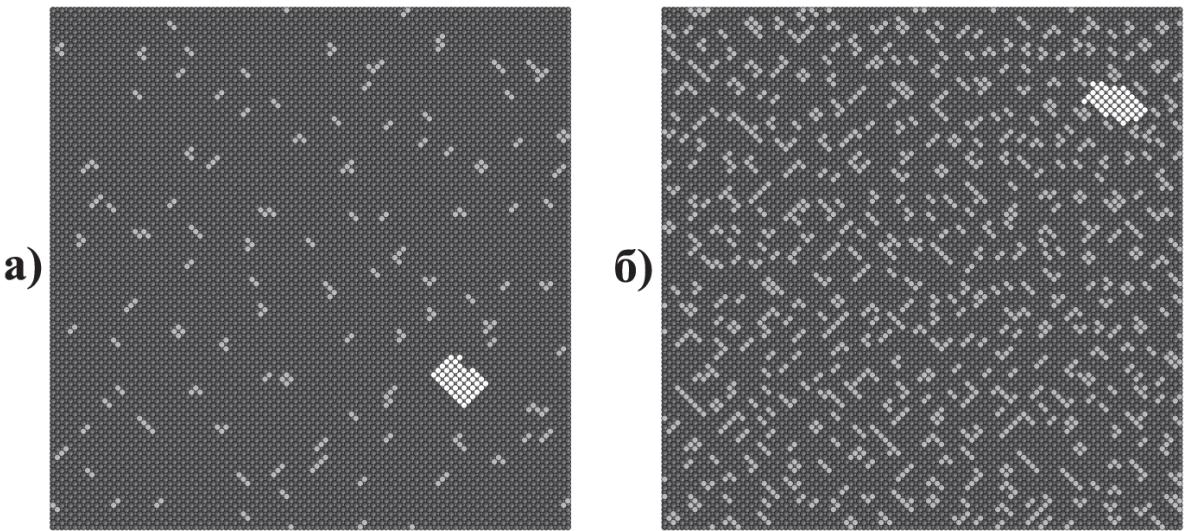


Рис. 4.5: Морфология поверхности по результатам моделирования методом КММК при различной концентрации погруженных атомов Со: (а)  $n_{Co} = 0.0375$  МС, (б)  $n_{Co} = 0.1875$  МС. Температура подложки  $T = 400$  К, концентрация поверхностных вакансий  $n_{vac} = 0.00625$  МС. Темно-серыми, светло-серыми и белыми шариками обозначены атомы Cu, атомы Со и поверхностные вакансии, соответственно. Размер модельной ячейки  $21.7 \times 21.7$  нм<sup>2</sup>.

Результаты моделирования самоорганизации погруженных атомов Со при температуре 400 К приведены на рис. 4.5. В отличие от случая атомов Со, напыленных на поверхность Cu(100) [33, 58, 60], в первом слое поверхности Cu(100) формируются

не компактные острова, а линейные и угловые наноструктуры толщиной в один или два атома, как и предполагалось по результатам МД исследования. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации атомов Со возрастает число более сложных наноструктур и убывает относительное число линейных цепочек. Рассмотрим далее этот вопрос более подробно.

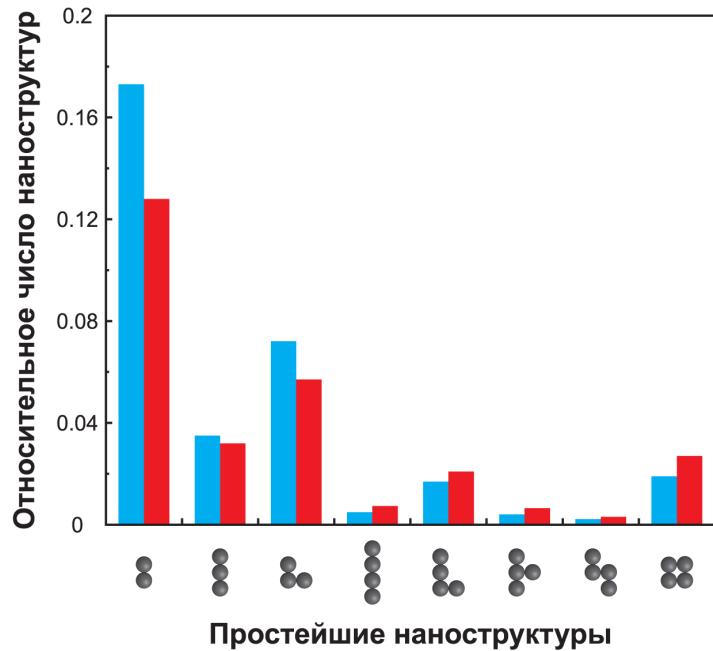


Рис. 4.6: Распределение простейших наноструктур по конфигурациям из 2-х, 3-х и 4-х атомов. Синие столбцы диаграммы соответствуют концентрации погруженных атомов  $n_{Co} = 0.0375$  МС, красные – вдвое большей концентрации  $n_{Co} = 0.065$  МС.

На рис. 4.6 изображен график распределения наноструктур из 2-х, 3-х и 4-х атомов при различной концентрации атомов Со. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации атомов Со в два раза существенно сокращается относительное количество димеров, относительное количество тримеров также убывает, но не так существенно; относительное количество наноструктур из 4-х атомов возрастает. Здесь необходимо отметить, что из результатов, полученных методом МД в предыдущем разделе, можно сделать вывод, что если в процессе эволюции сформировалась наноструктура из  $N$  атомов, то вероятность того, что эта наноструктура – линейная

цепочка, равна  $3^{2-N}$  ( $N \geq 2$ ). Для димеров это утверждение очевидно. Вероятность формирования линейного тримера – одна треть, линейного квадромера – одна девятая. Как видно из рис. 4.6, этот результат выполняется с хорошей точностью при любой концентрации атомов Со. Отметим также, что наиболее распространенной конфигурацией квадромера является кластер  $2 \times 2$ , что связано с низким энергетическим барьером для одного из событий, необходимых для формирования кластера  $2 \times 2$  (см. рис. 4.4).

В свою очередь изменение концентрации поверхностных вакансий  $n_{vac}$  не оказывает влияния на конечное распределение погруженныхnanoструктур по конфигурациям. Однако скорость эволюции системы погруженных атомов существенно зависит от концентрации поверхностных вакансий. В случае малых концентраций поверхностных вакансий, когда не происходит формирования вакансационных кластеров, все поверхностные вакансины диффундируют независимо друг от друга и, следовательно, время эволюции системы пропорционально  $1/n_{vac}$ . В случае же большой концентрации поверхностных вакансий, как уже обсуждалось выше, формируются прямоугольные вакансационные кластеры. При этом в случае небольших вакансационных кластеров можно считать, что количество вакансий, покидающих вакансационный кластер в единицу времени не зависит от размеров этого кластера. В то время как вероятность того, что свободная вакансия присоединится в вакансационному кластеру пропорциональна его периметру. Таким образом, время эволюции системы в случае большой концентрации вакансий пропорционально  $\sqrt{n_{vac}}$ . Эти оценки согласуются с результатами КММК исследования.

### 4.3 Основные результаты четвертой главы

В результате исследования самоорганизации атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), были получены следующие основные результаты.

1. Формирование компактных nanoструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), без покрытия атомами подложки возможно только

в узком интервале температур около 400 К. При этом, как и предполагалось в ряде экспериментальных работ [64, 65, 66, 68], диффузия погруженных атомов Со при температуре меньше 400 К обусловлена наличием поверхностных вакансий.

2. В результате эволюции системы погруженных атомов Со образуются линейные и угловые атомные цепочки толщиной в один или два атома. Причем относительное количество линейных цепочек длиной  $N$  атомов средиnanoструктур всех возможных конфигураций из  $N$  атомов приблизительно равно  $3^{2-N}$ . Связанные nanoструктуры имеют небольшие размеры ( $< 2.5$  нм) и являются стабильными как при комнатной, так и при более высокой (вплоть до 400 К) температуре медной подложки.
3. Было установлено, что увеличение концентрации погруженных атомов Со приводит к усложнению структуры формирующихся nanoобъектов, увеличению их линейных размеров, а также увеличению плотности их расположения. В то же время, изменение концентрации поверхностных вакансий существенным образом влияет на время самоорганизации этих nanoструктур.

В заключение, необходимо сделать несколько важных замечаний. В экспериментальной работе [65] обсуждался механизм диффузии погруженных атомов In в первом слое Cu(100) посредством перестановки местами атомов примеси и подложки (так называемый "длинный прыжок"). "Длинный прыжок" представляет собой последовательность следующих событий (см. рис. 1.11): выпрыгивание атома примеси из первого слоя поверхности подложки, диффузия атома примеси по поверхности подложки и погружение атома примеси в первый слой поверхности подложки. Для системы Co/Cu(100) при температуре 400 К такой процесс оказывается маловероятным в связи с большим диффузионным барьером на первой стадии (1.64 эВ).

В недавней работе [112] методом функционала электронной плотности был вычислен энергетический барьер для диффузии вакансии в первом слое поверхности Cu(100): 0.43 эВ. Данный результат хорошо согласуется как с результатами преды-

дущих *ab initio* вычислений [113], так и с нашим результатом (0.37 эВ), полученным методом МД. Отметим, что разница между приведенными результатами (0.06 эВ) при температуре 400 К может привести к замедлению процессов формирования связанных наноструктур приблизительно в 5 раз, но не может сказаться на сделанных выше общих выводах.

## Глава 5

# Формирование поверхностных вакансий при сканировании поверхности Cu(100) с помощью СТМ

Из результатов главы 4 следует, что концентрация поверхностных вакансий является важной характеристикой поверхности Cu(100), влияющей, в частности, на скорость формирования наноструктур из погруженных атомов Co. Как известно, на чистой поверхности металла поверхностные вакансию формируются преимущественно вблизи ступеней [79]. Процесс формирования вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100) был теоретически исследован в работах [72, 73]. Однако в этих работах авторы рассматривали только процессы, связанные с прыжками одиночных атомов Cu. В данном разделе приведены результаты более тщательного исследования процессов формирования вакансий с учетом не только прыжков одиночных атомов, но и сдвигов и поворотов димеров. Кроме того, подробно изучено влияние взаимодействия между поверхностью и СТМ иглой на процесс формирования вакансий.

## 5.1 Модификация энергетических барьеров вблизи ступени

Прежде чем перейти к описанию основных механизмов формирования поверхностных вакансий рассмотрим вопрос о том, как ступень на поверхности Cu(100) влияет на диффузию вакансий. Изменение энергетического барьера для прыжка вакансии вблизи ступени связано со следующими двумя факторами: (а) различное число соседних атомов в начальном и конечном положении и (б) релаксация поверхности вблизи ступени. Различное число соседних атомов в начальном и конечном положении является основным фактором, определяющим энергетический барьер любого события вне зависимости от того, где оно происходит. Однако, как правило, можно считать, что энергетический барьер определяется только количеством ближайших соседей [60, 111]. Именно в таком приближении были выполнены расчеты в главах 3 и 4. В случае же расчетов вблизи ступени учет большего количества соседних атомов становится возможным. Релаксация поверхности вблизи края ступени вносит дополнительный вклад в изменение энергетических барьеров. Релаксация краев ступени существенно отличается от релаксации малых островов. На рис. 5.1 изображены вертикальные смещения атомов Cu двух верхних слоев ступенчатой поверхности Cu(100). Как видно из рисунка, смещение атомов вблизи края ступени достигает 0.02 Å.

Рассмотрим теперь, как меняется энергетический барьер для диффузии вакансии вблизи края ступени. На чистой поверхности Cu(100) энергетический барьер для прыжка вакансии равен 0.374 эВ. На рис. 5.2 показано, как этот энергетический барьер меняется на верхней части ступени при приближении к её краю. Переход ( $0 \rightarrow 1$ ) представляет собой процесс формирования вакансии. Переходы ( $1 \rightarrow 2$ ) и ( $2 \rightarrow 1$ ) имеют энергетические барьеры 0.353 эВ и 0.312 эВ, соответственно. Значительное отличие этих барьеров от значения энергетического барьера для прыжка вакансии на чистой поверхности (0.374 эВ) обусловлено, как разным количеством вторых соседей в положениях 1 и 2, так и сильной деформацией поверхности. Остальные энергетические

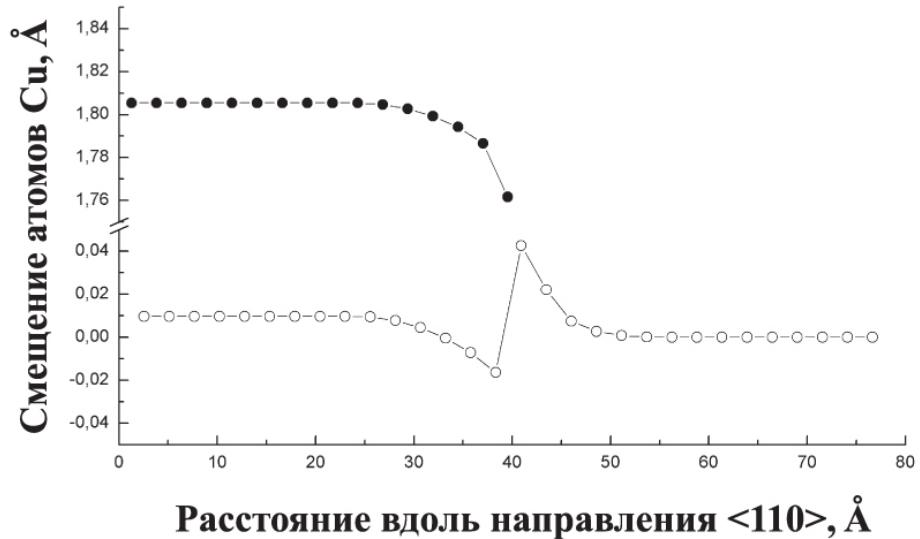


Рис. 5.1: Вертикальные смещения атомов Cu двух первых слоев поверхности Cu(100) вблизи ступени.

барьеры отличаются от значения 0.374 эВ не столь существенно, а начиная с положения 7, поверхностные вакансии полностью перестают чувствовать наличие ступени на поверхности.

Энергетические барьеры для прыжков вакансии на нижней части ступени изображены на рис. 5.3. Поскольку количество соседей в слое одинаково для всех атомов Cu, энергетический барьер для диффузии вакансии изменяется вблизи края ступени не более чем на 0.003 эВ, а начиная с положения 5, поверхностные вакансии вовсе перестают чувствовать наличия ступени. Таким образом, влияние ступени на диффузию поверхностных вакансий на нижней части ступени менее существенно, чем на верхней её части.

Заметим, что с точки зрения дальнейшего использования КММК вычислять энергетические барьеры достаточно с точностью до 0.01 эВ, т.е. будем считать, что на расстоянии более двух атомных рядов от края ступени все события имеют такие же энергетические барьеры, как и на чистой поверхности Cu(100).

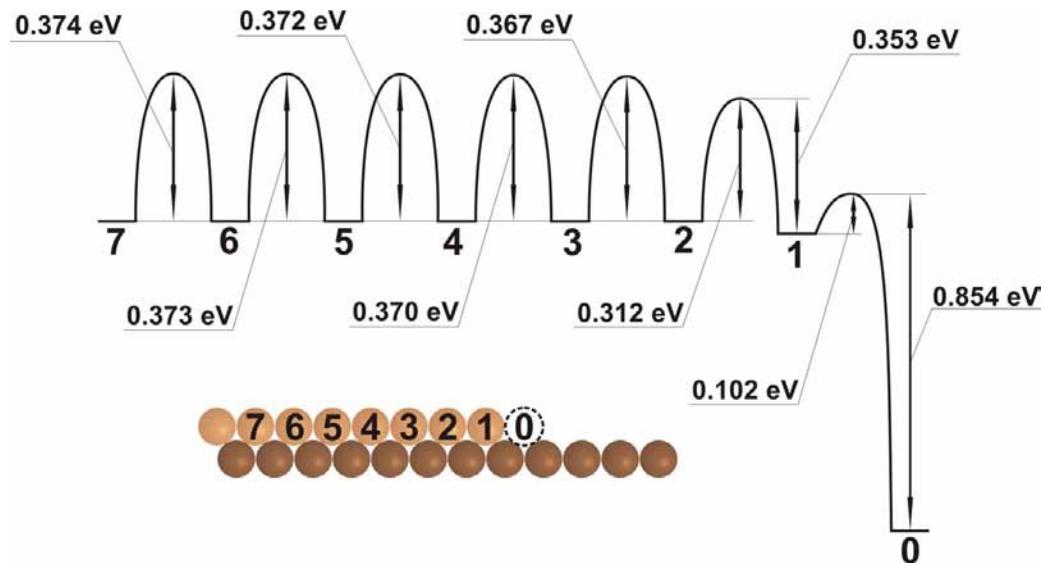


Рис. 5.2: Энергетические барьеры для диффузионных переходов вакансии на верхней части ступени.

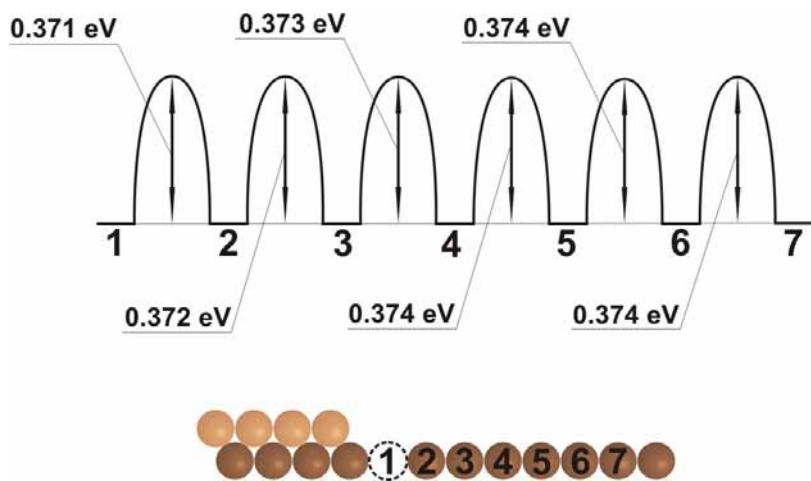


Рис. 5.3: Энергетические барьеры для диффузионных переходов вакансии на нижней части ступени.

## 5.2 Основные механизмы формирования вакансий на поверхности Cu(100)

В этом параграфе обсуждаются основные механизмы формирования вакансий, как на верхней, так и на нижней частях ступени. Кроме того, исследуется влияние СТМ

иглы на основные атомные процессы и обсуждается, как наличие метастабильных состояний и неровностей ступени может повлиять на процесс формирования поверхностных вакансий. Наконец, оценивается максимальная локальная интенсивность формирования вакансий в зависимости от температуры подложки и расстояния между поверхностью Cu(100) и кончиком СТМ иглы.

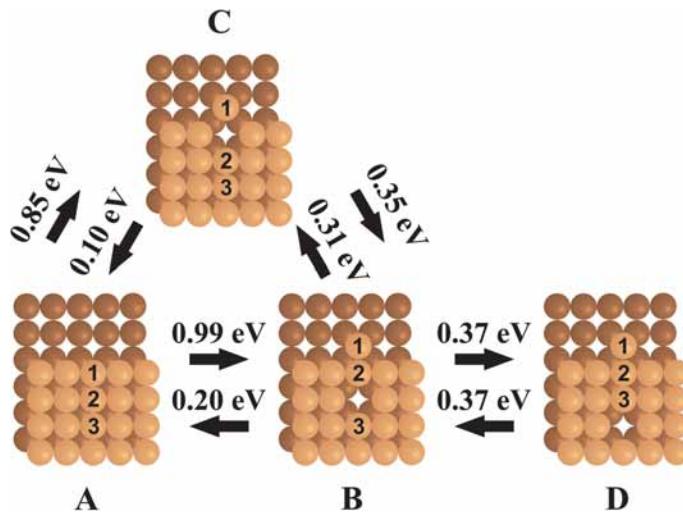


Рис. 5.4: Диффузионный процесс  $A \rightarrow B \rightarrow D$ , ответственный за образование свободных поверхностных вакансий на верхней части ступени. С – метастабильное состояние.

Прежде чем перейти непосредственно к механизмам формирования вакансий, определим понятие свободной вакансии, как вакансии, вероятность прыжка которой в любой узел кристаллической решетки, находящийся на расстоянии ближайших соседей, одинакова и превышает вероятность аннигиляции вакансии. Именно формирование свободных поверхностных вакансий будет исследоваться далее. Для того чтобы пояснить введенное понятие свободной поверхностной вакансии, рассмотрим процесс формирования вакансий на верхней части ровной ступени (рис. 5.4). Энергетический барьер для прыжка вакансии в первом слое поверхности Cu(100) равен 0.37 эВ, либо немного меньше, если вакансия находится вблизи ступени. Следовательно, поверхностную вакансию, изображенную на рис. 5.4 (С), нельзя считать свободной, поскольку энергетический барьер для аннигиляции такой вакансии (прыжок атома 1 по направлению к атому 2) составляет всего лишь 0.10 эВ, следовательно, в-

роятность аннигиляции такой вакансии значительно выше, чем вероятность прыжка от края ступени. Аналогично, вакансия, изображенная на рис. 5.4 (B), не является свободной вакансией, т.к. энергетический барьер для её аннигиляции (сдвиг димера 1-2 в направлении атома 3) равен 0.20 эВ. Вакансия же, изображенная на рис. 5.4 (D) является (согласно приведенному выше определению) свободной поверхностной вакансией, поскольку барьер для аннигиляции этой вакансии (сдвиг тримера) выше, чем 0.37 эВ, а барьеры для прыжка вакансии во все четыре положения ближайших соседей можно считать одинаковыми.

К формированию свободной поверхностной вакансии на верхней части ступени могут приводить разные события: прыжки одиночных атомов Cu, сдвиги и повороты димеров, сдвиги тримеров. Процесс формирования свободной вакансии посредством сдвига тримера ( $A \rightarrow D$ ) (см. рис. 5.4) имеет высокий диффузионный барьер (1.18 эВ) и может быть исключен из рассмотрения при температуре медной подложки ниже 400 К. Вращения димеров имеют энергетические барьеры выше, чем энергетические барьеры для сдвигов димеров. Таким образом, вращения димеров не влияют на оценку максимальной интенсивности формирования вакансий, и не будут обсуждаться в этом разделе. Тем ни менее, вращения димеров происходят достаточно часто при температуре 300-400 К, поэтому они включены в КММК модель, которая будет обсуждаться в параграфе 5.3.

Процесс формирования свободной вакансии на верхней части ровной ступени может осуществляться двумя разными способами (рис. 5.4): (a) сдвиг димера 1-2, а затем прыжок атома 3 ( $A \rightarrow B \rightarrow D$ ), или (б) последовательные прыжки одиночных атомов 1, 2 и 3 ( $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow D$ ). Заметим, что энергетический барьер для перехода ( $C \rightarrow A$ ) составляет всего 0.10 эВ. Таким образом, среднее время жизни конфигурации С значительно меньше, чем средние времена жизни конфигураций А и В, следовательно, состояние С можно считать метастабильным. Кратко рассмотрим, как наличие метастабильного состояния влияет на среднее время образования вакансии. Среднее время перехода ( $A \rightarrow B$ ) равно  $\tau_{A \rightarrow B} = \nu_{A \rightarrow B}^{-1} = 2.7$  с при температуре 400 К, в то время, как среднее время перехода ( $A \rightarrow C \rightarrow B$ ) при той же температуре прибли-

зительно в 38 раз больше  $\tau_{A \rightarrow C \rightarrow B} \approx (\nu_{A \rightarrow C} \cdot p_{C \rightarrow B})^{-1} = 102.5$  с; здесь  $\nu_{A \rightarrow B}$  и  $\nu_{A \rightarrow C}$  – частоты переходов ( $A \rightarrow B$ ) и ( $A \rightarrow C$ ), соответственно, а  $p_{C \rightarrow B}$  – вероятность перехода ( $C \rightarrow B$ ). Среднее время перехода ( $A \rightarrow C \rightarrow B$ ) значительно больше, чем среднее время перехода ( $A \rightarrow B$ ), поскольку событие ( $C \rightarrow A$ ) имеет меньший энергетический барьер, чем событие ( $C \rightarrow B$ ), в результате чего атом 1, оказавшись в метастабильном состоянии С, с высокой вероятностью возвращается в начальное состояние А. В итоге, наличие метастабильного состояния С уменьшает вклад переходов ( $A \rightarrow C \rightarrow B$ ) в процесс формирования свободных поверхностных вакансий. Подобные метастабильные состояния возникают также в процессах, изображенных на рис. 5.5, а также могут возникать при приближении СТМ иглы к поверхности Cu(100). В любом случае процессы, протекающие через метастабильные состояния, дают малый вклад в общий процесс формирования поверхностных вакансий, и ниже рассматриваться не будут.

Наиболее вероятные механизмы формирования свободных вакансий в первом слое поверхности Cu(100) вблизи ступени изображены на рис. 5.4 и рис. 5.5. Поверхностные вакансию могут формироваться вблизи ровных участков ступени (рис. 5.4 и рис. 5.5 (в)), выступов (рис. 5.5 (а,г)) и П-образных выступов<sup>1</sup> (рис. 5.5 (б,д)) , как на верхней, так и на нижней частях ступени.

Рассмотрим вначале процессы формирования свободных вакансий на верхней части ступени поверхности Cu(100). Процесс формирования вакансии вблизи ровного участка ступени изображен на рис. 5.4 ( $A \rightarrow B \rightarrow D$ ). Среднее время, за которое происходит данный процесс при температуре 400 К, можно оценить следующим образом:  $\tau_{edge}^{up} \approx (\nu_{A \rightarrow B} \cdot p_{B \rightarrow D})^{-1} = 326$  с. После формирования вакансии атом 1 начинает двигаться вдоль края ступени, преодолевая небольшой энергетический барьер 0.24 эВ. Движение таких атомов приводит к формированию неровностей на ступени.

---

<sup>1</sup> В англоязычной литературе общеприняты термины "edge"("сторона"), "kink"("петля") и "double kink"("двойная петля"). Многочисленные попытки автора найти аналоги этих терминов в русскоязычной литературе не увенчались успехом, а дословный перевод данных терминов показался не совсем адекватным, поэтому в диссертационной работе используется несколько вольный перевод, который, по мнению автора, является более понятным с физической точки зрения: edge – ровный участок ступени, kink – выступ, double kink – П-образный выступ.

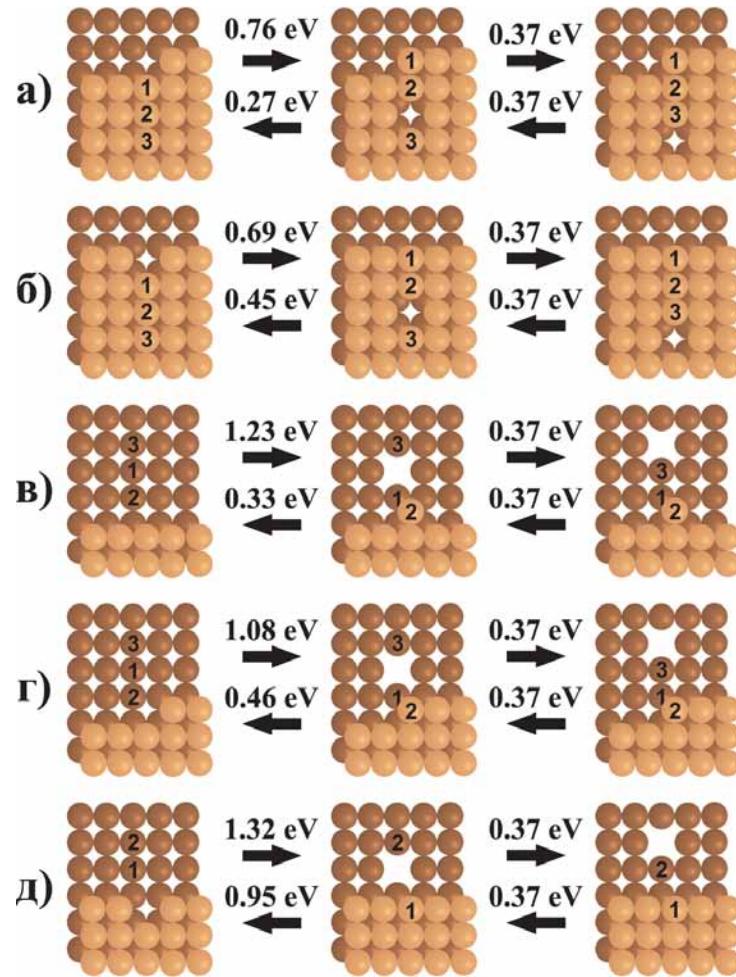


Рис. 5.5: Переходы, ответственные за образование свободных поверхностных вакансий: (а) на верхней части ступени вблизи выступа, (б) на верхней части ступени вблизи Π-образного выступа, (в) на нижней части ступени вблизи ровного её участка, (г) на нижней части ступени вблизи выступа и (д) на нижней части ступени вблизи Π-образного выступа.

Очевидно, что каждая такая неровность на ступени имеет по два выступа, вблизи которых формирование вакансий происходит более интенсивно, чем вблизи ровных участков ступени. Механизм формирования вакансии вблизи выступа изображен на рис. 5.5 (а), а среднее время протекания данного процесса приблизительно равно  $\tau_{kink}^{up} \approx 6.1 \cdot 10^{-2}$  с при температуре 400 К. Отметим, что в результате образования вакансии таким способом выступ сдвигается на расстояние ближайших соседей

вдоль ступени. Таким образом, выступ на ступени является стабильным источником поверхностных вакансий.

С наибольшей вероятностью свободные поверхностные вакансию образуются вблизи П-образных выступов (рис. 5.5 (б)): среднее время образования вакансию при температуре 400 К составляет всего  $\tau_{\text{double kink}}^{\text{up}} \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$  с. Однако, в процессе формирования вакансию П-образный выступ исчезает, следовательно, данная конфигурация нетипична для ступени и не может быть постоянным источником поверхностных вакансий. Тем ни менее, П-образные выступы играют важную роль в процессе формирования вакансий вблизи ровных участков ступени. Если произошло событие (A→B), изображенное на рис. 5.4, то вероятность прыжка атома 1 вдоль края ступени при температуре 400 К равна  $p_{\text{shift}} = 0.42$ . После этого атом 2 может прыгнуть по направлению к атому 3, преодолевая энергетический барьер 0.32 эВ, т.е. образуется П-образный выступ. Время образования П-образного выступа на ровной ступени можно оценить, как  $\tau_{\text{new double kink}} \approx (\nu_{A \rightarrow B} \cdot p_{\text{shift}})^{-1} = 6.5$  с при температуре 400 К. Поскольку при одинаковой температуре  $\tau_{\text{new double kink}} \gg \tau_{\text{double kink}}^{\text{up}}$ , время образования вакансию на ровном участке ступени посредством формирования П-образного выступа приблизительно равно  $\tilde{\tau}_{\text{edge}}^{\text{up}} \approx \tau_{\text{new double kink}}$ , т.е. значительно меньше, чем  $\tau_{\text{edge}}^{\text{up}}$ .

Для того чтобы понять, как неровность ступени влияет на процесс формирования поверхностных вакансий, определим критическую длину гладкой ступени, как  $L_{\text{crit}}^{\text{up}} = r_0 \cdot \tilde{\tau}_{\text{edge}}^{\text{up}} / \tau_{\text{kink}}^{\text{up}}$ , где  $r_0$  – расстояние ближайших соседей. Физический смысл введенной величины состоит в следующем: если средняя длина гладких участков ступени больше, чем  $L_{\text{crit}}^{\text{up}}$ , то вакансию образуются преимущественно вблизи гладких участков ступени; в противном случае вакансию образуются в основном вблизи выступов. Для поверхности Cu(100) критическая длина гладкой ступени  $L_{\text{crit}}^{\text{up}}$  равна 136 нм, 54 нм и 27 нм при температуре 300 К, 350 К и 400 К, соответственно.

Рассмотрим теперь механизмы формирования свободных поверхностных вакансий на нижней части ступени. Как видно из рис. 5.5 (в-г), вакансию образуются вблизи ровных участков ступени и выступов следующим образом: сначала атом 1

выталкивает наверх атом 2, затем, атом 3 прыгает по направлению к атому 1. Средние времена образования вакансий для случаев (в) и (г) при температуре 400 К равны  $\tau_{edge}^{down} \approx 2.1 \cdot 10^4$  с и  $\tau_{kink}^{down} \approx 1.3 \cdot 10^2$  с, соответственно. Механизм образования свободной вакансии вблизи П-образного выступа отличается от изложенного выше: сначала атом 1 встает на место П-образного выступа, затем, атом 2 прыгает в направлении ступени. Поскольку событие на первом этапе этого процесса связано с преодолением высокого энергетического барьера (1.32 эВ), наличие П-образных выступов не оказывает влияния на процесс формирования вакансий на нижней части ступени. Критическую длину гладкой ступени в данном случае можно определить, как  $L_{crit}^{down} = r_0 \cdot \tau_{edge}^{down} / \tau_{kink}^{down}$ . Для поверхности Cu(100) критическая длина гладкой ступени  $L_{crit}^{down}$  равна 226 нм, 85 нм и 41 нм при температуре 300 К, 350 К и 400 К, соответственно. Отметим, что для поверхности Cu(100) выполняется соотношение  $L_{crit}^{down} > L_{crit}^{up}$ .

Теперь обсудим, как взаимодействие между СТМ иглой и поверхностью Cu(100) влияет на энергетические барьеры для событий. Отметим, что поскольку в процессе сканирования поверхности меди часть атомов подложки переходит на кончик СТМ иглы, то вне зависимости от того, из какого металла была изначально сделана СТМ игла, её кончик через некоторое время (обычно в процессе настройки СТМ) "обрасывает" атомами подложки. При этом на кончике СТМ иглы оказывается только один атом, через который и осуществляется процесс сканирования [114]. Расположение остальных атомов на кончике СТМ иглы не оказывает сильного влияния ни на получаемое СТМ изображение, ни на энергетические барьеры событий, происходящих под иглой. Поэтому СТМ игла моделируется в виде правильной пирамиды из 30 атомов Cu, как изображено на рис. 5.6 (а).

В качестве примера рассмотрим сдвиг димера рядом с выступом (рис. 5.6). В зависимости от положения СТМ иглы энергетический барьер данного события может либо увеличиться, либо уменьшиться. Наибольшее уменьшение энергетического барьера происходит в том случае, если кончик СТМ иглы располагается непосредственно над выступом ( $x \approx y \approx 0$ ). В этом случае энергетический барьер может быть

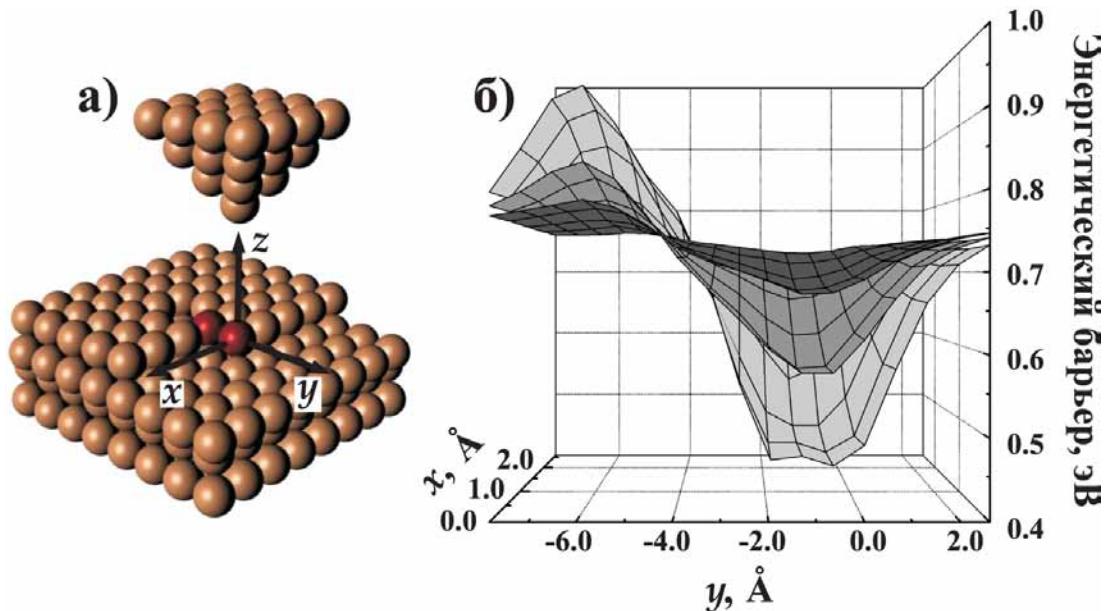


Рис. 5.6: Влияние СТМ иглы на диффузию димера: (а) конечная конфигурация системы после сдвига димера в присутствии СТМ иглы, (б) зависимость энергетического барьера для сдвига димера от положения СТМ иглы. Темно-серая, серая и светло-серая поверхности на графике (б) соответствуют различному расстоянию между СТМ иглой и поверхностью Cu(100): 3.8 Å, 3.4 Å и 3.0 Å.

уменьшен почти на 0.3 эВ при расстоянии между поверхностью Cu(100) и СТМ иглой примерно 3.0 Å. Однако, дальнейшее уменьшение энергетического барьера затруднительно, поскольку, когда СТМ игла приближается к поверхности Cu(100) ближе, чем на 3.0 Å, она оказывается в зоне отталкивания и энергетический барьер возрастает. Заметим, что когда СТМ игла находится в зоне отталкивания поверхности, процесс сканирования становится непредсказуемым, т.к. возрастает вероятность изменения формы СТМ иглы в результате взаимодействия с поверхностью. По этим причинам, далее рассматривается взаимодействие СТМ иглы с поверхностью подложки только в зоне притяжения.

Аналогично процессу, приведенному выше в качестве примера, были вычислены изменения энергетических барьеров для всех событий, рассматриваемых в данной модели (переходы одиночных атомов Cu в пределах монослоя, сдвиги и вращения

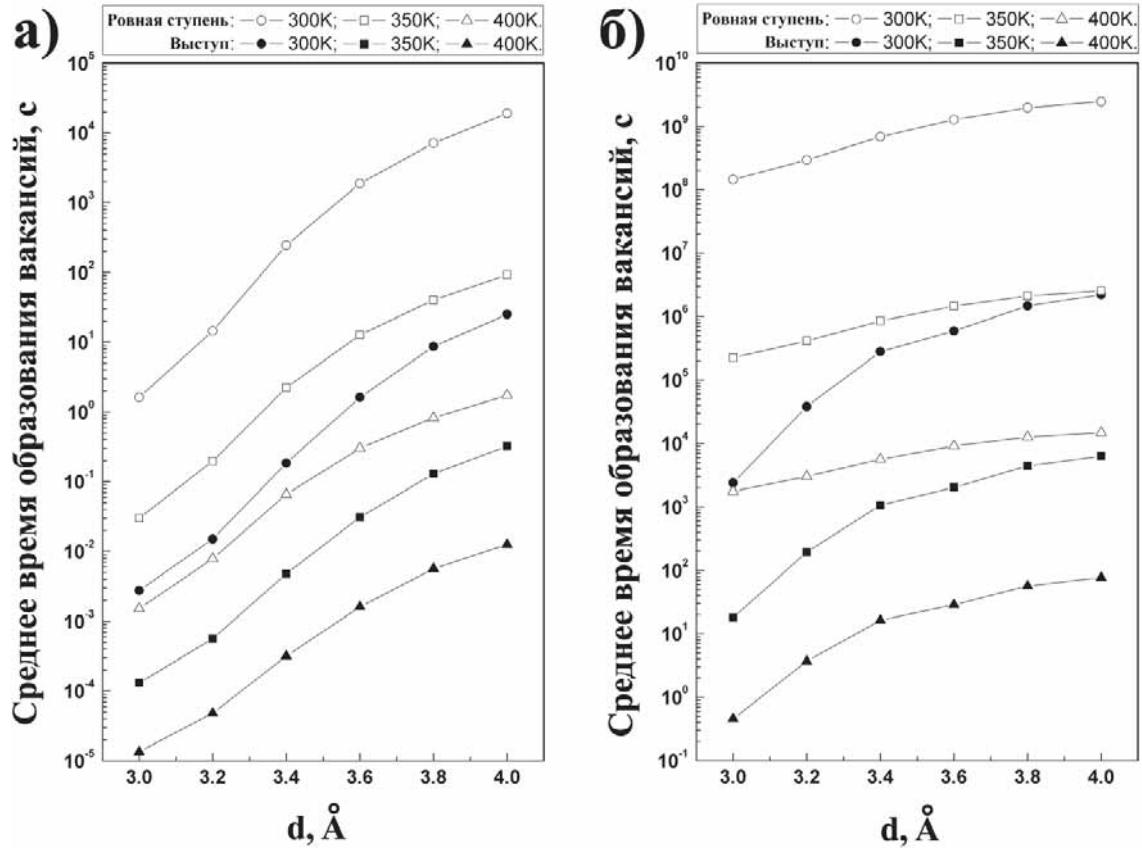


Рис. 5.7: Среднее время образования вакансий на (а) верхней и (б) нижней частях ступени вблизи ровных участков (светлые точки) и выступов (темные точки) в зависимости от расстояния  $d$  между кончиком СТМ иглы и поверхностью Cu(100) при различной температуре.

димеров и переходы атомов Cu между слоями поверхности), вызванные взаимодействием поверхности с СТМ иглой. На основе этих расчетов определены минимальные времена формирования свободных поверхностных вакансий под СТМ иглой, как на верхней, так и на нижней частях ступени. На рис. 5.7 (а) изображен график зависимости среднего времени образования вакансий вблизи ровных участков  $\tau_{edge}^{up}$  и выступов  $\tau_{kink}^{up}$  на верхней части ступени от расстояния между СТМ иглой и поверхностью Cu(100) при различных температурах. Как видно из графика, локальная интенсивность формирования поверхностных вакансий может быть увеличена за счет взаимодействия с СТМ иглой в  $10^3$ – $10^4$  раз. Этот эффект сравним с локальным уве-

личением температуры подложки на 75–100 К.

График зависимости среднего времени образования вакансий вблизи ровных участков  $\tau_{edge}^{down}$  и выступов  $\tau_{kink}^{down}$  на нижней части ступени от расстояния между СТМ иглой и поверхностью Cu(100) при различных температурах изображен на рис. 5.7 (б). Локальная интенсивность образования поверхностных вакансий за счет взаимодействия с СТМ иглой может быть увеличена в 10–100 раз, что эквивалентно локальному увеличению температуры подложки на 25–50 К. Из рис. 5.7 видно, что интенсивность формирования свободных поверхностных вакансий на верхней части ступени значительно больше, чем на нижней части ступени. Причем, непосредственно под СТМ иглой эта разница в интенсивностях становится еще более заметной, поэтому в следующем разделе будет рассмотрено только формирование вакансий на верхней части ступени.

### 5.3 Увеличение скорости формирования поверхностных вакансий при сканировании

В этом параграфе с помощью КММК моделируются различные способы сканирования поверхности Cu(100). Рассматриваются два режима движения СТМ иглы. Исследуется зависимость интенсивности формирования свободных поверхностных вакансий на верхней части ступени от скорости движения СТМ иглы.

Для исследования методом КММК была использована вычислительная ячейка, изображенная на рис. 5.8. В направлении параллельном ступени наложены периодические граничные условия, в то время как в направлении перпендикулярном ступени наложены специфические граничные условия<sup>2</sup>, обсуждаемые ниже. Если в процессе диффузии вакансия попадает в зону, обозначенную, как "Счетчик вакансий", то она убирается из рассмотрения и считается вакансией, которая навсегда покинула ступень. Аналогично, если атом Cu оказывается в зоне "Счетчик атомов Cu" он уби-

---

<sup>2</sup>Автор никогда не встречал в литературе подобных граничных условий, поэтому считает уместным привести в тексте диссертации их описание.

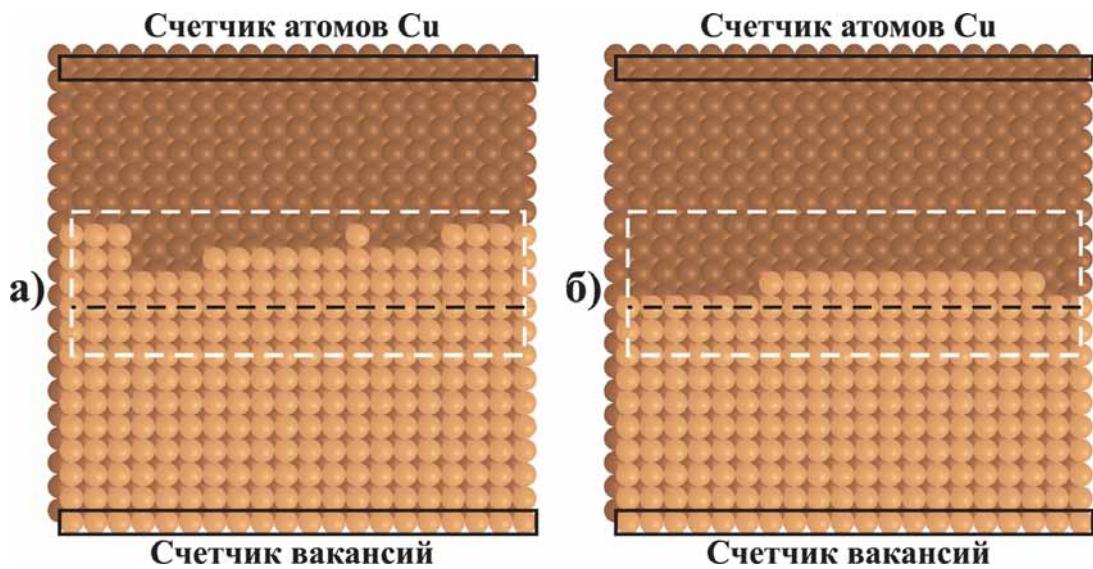


Рис. 5.8: Морфология поверхности Cu(100) по результатам КММК моделирования: (а) СТМ игла движется параллельно ступени (режим А) и (б) СТМ игла движется перпендикулярно ступени (режим Б). Температура подложки  $T = 400$  K, расстояние между кончиком СТМ иглы и поверхностью  $d = 3.0$  Å, скорость сканирования 1000 нм/с. Площадь ячейки моделирования  $5.1 \times 5.1$  нм<sup>2</sup>. Время моделирования 0.5 с. Белой штриховой линией показана область перемещения СТМ иглы. Черной штриховой линией показано начальная конфигурация ступени.

рается из модельной системы и считается атомом, который покинул ступень навсегда. Вообще-то говоря, использование данных граничных условий эквивалентно подсчету вакансий (атомов Cu), которые могут в процессе диффузии удалиться от ступени на расстояние больше, чем половина вертикальной длины модельной ячейки<sup>3</sup>. Число таких вакансий (атомов Cu) уменьшается при увеличении вертикальной длины ячейки, однако, для изучения общих свойств формирования поверхностных вакансий вертикальная длина ячейки может быть зафиксирована, и должна быть достаточно большой для независимости процессов, происходящих вблизи ступени и вблизи "счетчиков". Вертикальная длина модельной ячейки, используемой для получения

<sup>3</sup>Здесь подразумевается длина ячейки в направлении перпендикулярном ступени и лежащем в плоскости поверхности Cu(100).

приведенных ниже результатов, равна 5.1 нм.

Как обсуждалось в параграфе 5.3, вклады различных механизмов формирования вакансий в общий процесс связаны со средней длиной гладких участков ступени. Моделируя эволюцию ступени для ячеек с различной горизонтальной длиной<sup>4</sup>, было найдено, что при температуре 400 К средняя длина гладких участков ступени на поверхности Cu(100) равна  $\tilde{L} \approx 3$  нм. Таким образом, поверхностные вакансы формируются преимущественно вблизи выступов. Удельная интенсивность формирования поверхностных вакансий при температуре 400 К оказалась равна  $N/L = 0.56 \pm 0.09 \text{ с}^{-1} \cdot \text{нм}^{-1}$ , где  $N$  - число вакансий, образующихся за секунду,  $L$  - горизонтальная длина модельной ячейки. Удельная интенсивность формирования вакансий не зависит от  $L$  при  $L > 5.1$  нм (20 атомных рядов). Следовательно, для адекватного моделирования формирования поверхностных вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100) достаточно модельной ячейки размером  $5.1 \times 5.1$  нм<sup>2</sup>.

Область, в пределах которой движется СТМ игла, изображена на рис. 5.8 белой штриховой линией. Рассмотрим два режима движения СТМ иглы: параллельно (режим А) и перпендикулярно (режим Б) ступени со сдвигами на один атомный ряд. Конфигурации ступени после сканирования в течение 0.5 секунд в обоих режимах представлены на рис. 5.8. Преимущества и недостатки сканирования в этих режимах (с точки зрения увеличения интенсивности формирования поверхностных вакансий) обсуждаются ниже.

Рассмотрим сначала сканирование поверхности Cu(100) в режиме А. В параграфе 5.2 было показано, что если СТМ игла располагается вблизи ступени, то как свободные вакансы, так и неровности ступени формируются вблизи иглы с высокой вероятностью. После чего неровность начинает расти вдоль ступени за счет формирования вакансий вблизи выступов на краях неровности. Если скорость роста неровности больше, чем скорость движения СТМ иглы (рис. 5.9 (а)), то СТМ игла часто располагается над неровностью ступени и не может влиять на скорость образования вакансий. Для того, чтобы интенсивность образования вакансий возросла необходи-

---

<sup>4</sup>Здесь подразумевается длина ячейки в направлении параллельном ступени.

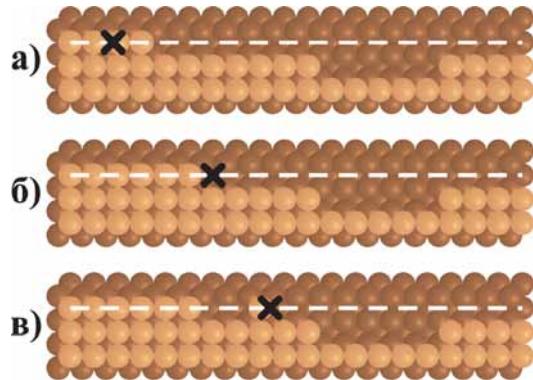


Рис. 5.9: Движение СТМ иглы в режиме А с разной скоростью: (а) скорость сканирования меньше скорости роста неровности на ступени, (б) скорости сканирования и роста неровности на ступени совпадают и (в) скорость сканирования выше, чем скорость роста неровности. Траектория движения кончика СТМ иглы и его положение в рассматриваемый момент времени показаны белой штриховой линией и черным крестом, соответственно.

мо увеличить скорость сканирования. Когда скорости роста неровности на ступени и движения СТМ иглы вдоль ступени одинаковы (рис. 5.9 (б)), СТМ игла располагается преимущественно над выступом, где формирование поверхностных вакансий наиболее вероятно. В результате, интенсивность формирования вакансий возрастает. Если же скорость движения СТМ иглы превосходит скорость роста неровности, то СТМ игла захватывает атом Си и двигает его вдоль края ступени (рис. 5.9 (в)). Такой атом Си становится центром роста новой неровности на ступени. В этом случае интенсивность формирования поверхностных вакансий увеличивается за счет увеличения количества выступов на ступени. Следовательно, основными преимуществами режима сканирования А являются возможность продолжительного расположения СТМ иглы над выступами на ступени и увеличение количества выступов.

Основной недостаток режима А также хорошо виден из рис. 5.9. В процессе диффузии некоторое количество поверхностных вакансий возвращается обратно на ступень, в результате чего на ступени формируются пустоты. Когда СТМ игла движется вдоль таких пустот, она не оказывает влияния на процессы формирования

поверхностных вакансий. Этого недостатка лишен режим сканирования Б, поскольку, двигаясь перпендикулярно к ступени, СТМ игла пересекает её во всех местах, увеличивая тем самым вероятность формирования неровностей. Следовательно, сканирование в режиме Б приводит к увеличению интенсивности формирования поверхностных вакансий за счет увеличения числа выступов на ступени. С другой стороны, при таком режиме сканирования СТМ игла очень редко оказывается непосредственно над выступами на ступени, вблизи которых ускорение процесса формирования вакансий наиболее эффективно. Это является основным недостатком сканирования в режиме Б.

Увеличение скорости сканирования может приводить не только к увеличению (как в случае режима А), но и к уменьшению интенсивности формирования поверхностных вакансий. Рассмотрим более подробно причины этого явления. В качестве примера вновь рассмотрим процесс формирования поверхностных вакансий вблизи ровного участка ступени (рис. 5.4). Среднее время формирования вакансии в результате этого процесса можно оценить следующим образом:  $\tau_{edge}^{up} \approx (\nu_{A \rightarrow B} \cdot p_{B \rightarrow D})^{-1}$ , где  $\nu_{A \rightarrow B}$  – частота перехода ( $A \rightarrow B$ ), а  $p_{B \rightarrow D}$  – вероятность перехода ( $B \rightarrow D$ ). Средний интервал времени между двумя этими переходами пропорционален  $\nu_{A \rightarrow B}^{-1}$  и зависит от положения СТМ иглы. Если СТМ игла располагается неподвижно над атомом 1 (рис. 5.4 (B)), то как частота  $\nu_{A \rightarrow B}$ , так и вероятность  $p_{B \rightarrow D}$  максимальны. Следовательно, минимальное среднее время формирования вакансии  $\tau_{edge}^{up MIN} \approx (\nu_{A \rightarrow B}^{MAX} \cdot p_{B \rightarrow D}^{MAX})^{-1}$  соответствует нулевой скорости движения СТМ иглы. В том случае, если скорость сканирования отлична от нуля, то величины  $\nu_{A \rightarrow B}$  и  $p_{B \rightarrow D}$  не могут быть максимальными одновременно, и среднее время, за которое происходит событие ( $A \rightarrow B \rightarrow D$ ), всегда больше, чем  $\tau_{edge}^{up MIN}$ . Следовательно, интенсивность образования поверхностных вакансий убывает при увеличении скорости сканирования. Однако, при любой скорости сканирования СТМ игла оказывает влияние либо на  $\nu_{A \rightarrow B}$ , либо на  $p_{B \rightarrow D}$ , поэтому эффект увеличения интенсивности образования вакансий не пропадает даже при больших скоростях сканирования.

На рис. 5.10 представлены результаты моделирования методом КММК, показы-

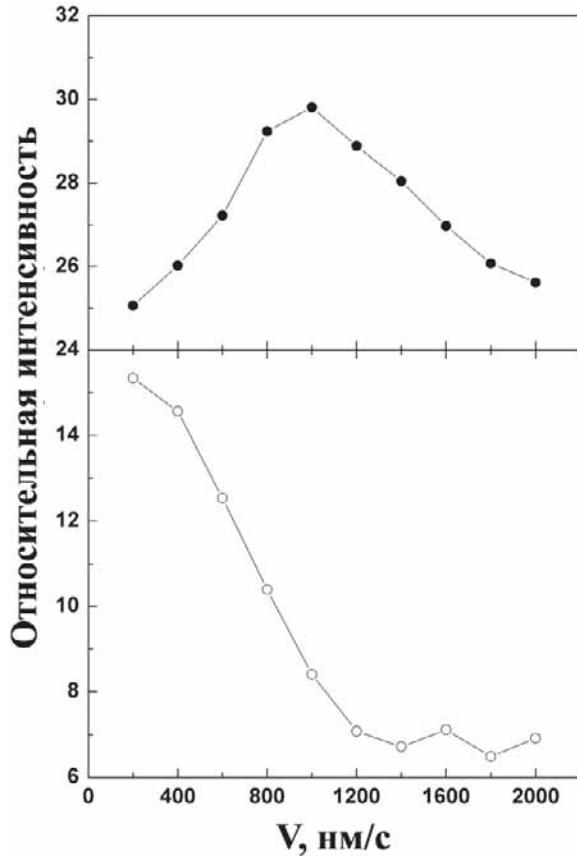


Рис. 5.10: Зависимость относительной интенсивности образования поверхностных вакансий от скорости сканирования. Темные и светлые точки соответствуют режимам сканирования А и Б. Температура пожложки  $T = 400$  K, расстояние между кончиком СТМ иглы и поверхностью  $d = 3.0$  Å.

вающие, как относительная интенсивность образования поверхностных вакансий<sup>5</sup> на верхней части ступени зависит от скорости сканирования в различных режимах. Как видно из рисунка, при любой скорости сканирования интенсивность образования вакансий в режиме сканирования А больше, чем в Б. Однако, режим сканирования Б представляет интерес с теоретической точки зрения, т.к. иллюстрирует убывание интенсивности формирования вакансий при возрастании скорости сканирования. Ин-

<sup>5</sup>Под относительной интенсивностью образования вакансий здесь понимается отношение интенсивности образования вакансий при сканировании к интенсивности образования вакансий без взаимодействия с СТМ.

тенсивность образования вакансий убывает при скорости сканирования 200-1200 нм/с и остается постоянной при больших скоростях сканирования. При сканировании поверхности Cu(100) в режиме А зависимость интенсивности формирования вакансий от скорости сканирования оказывается более сложной. Интенсивность формирования поверхностных вакансий возрастает при скорости сканирования 200-1000 нм/с за счет увеличения вероятности расположения СТМ иглы над выступами на ступени и увеличения количества этих выступов. При скорости сканирования выше 1000 нм/с интенсивность формирования вакансий убывает по тем же причинам, что при сканировании в режиме Б. Наиболее важным результатом с практической точки зрения является тот факт, что относительная интенсивность формирования поверхностных вакансий возрастает почти в 30 раз при движении СТМ иглы параллельно ступени со скоростью 1000 нм/с. Конечно, в том случае, если площадь сканирования будет больше, то фактор увеличения интенсивности образования вакансий окажется меньше, чем 30, однако, условия сканирования, отвечающие наиболее интенсивному формированию вакансий, останутся теми же.

Наконец отметим, что помимо свободных вакансий на поверхности Cu(100) образуются также свободные атомы Cu. Интенсивность формирования свободных атомов Cu также возрастает при сканировании ступени. Однако, интенсивность формирования свободных атомов Cu составляет не более 5% от интенсивности формирования свободных вакансий, поэтому наличие в системе свободных атомов Cu не оказывает сильного влияния на эволюцию ступени и, как следствие, на процесс формирования свободных вакансий.

## 5.4 Основные результаты пятой главы

В результате исследования методами МД и КММК процессов образования вакансий были получены следующие основные результаты.

1. Несмотря на существенные смещения атомов Cu вблизи края ступени, диффузия поверхностных вакансий на нижней части ступени, а также на верхней

части ступени на расстоянии более двух атомных рядов от её края, происходит также как на чистой поверхности Cu(100).

2. Подробно исследованы механизмы образования свободных поверхностных вакансий, как на верхней, так и на нижней частях ступени. Поверхностные вакансию могут образовываться как вблизи ровных участков ступени, так и вблизи выступов. Доминирование одного или другого механизма зависит от отношения средней длины гладких участков ступени к критической длине гладкой ступени. На поверхности Cu(100) при температуре 400 К доминирует механизм образования вакансий вблизи выступов. Причем интенсивности образования вакансий на верхней части ступени при температуре 300-400 К на 4-5 порядков больше, чем на нижней.
3. Исследовано влияние взаимодействия между СТМ иглой и поверхностью Cu(100) на локальную интенсивность образования поверхностных вакансий. Максимальное увеличение интенсивности образования вакансий достигается при расстоянии 3.0 Å между СТМ иглой и поверхностью. На верхней части ступени локальная интенсивность образования вакансий может быть увеличена на 3-4 порядка, что эквивалентно локальному увеличению температуры на 75-100 К. На нижней части ступени локальная интенсивность образования вакансий возрастает не столь сильно, на 1-2 порядка, что эквивалентно локальному повышению температуры на 25-50 К.
4. Исследованы различные режимы сканирования поверхности ступенчатой поверхности Cu(100). Показано, что морфология ступни и интенсивность образования поверхностных вакансий существенно зависят как от направления, так и от скорости сканирования. При температуре 400 К увеличение интенсивности образования вакансий на ступени максимально, когда сканирование производится параллельно ступени со скоростью близкой к 1000 нм/с. Такой способ увеличения концентрации поверхностных вакансий может быть применен при проведении экспериментов, в том случае, если требуется повышенная концен-

трация вакансий на поверхности (например, для ускорения процесса формирования наноструктур из погруженных в первый слой атомов).

Наконец, заметим, что в отличие от работы [73], мы рассматривали только ступени, направленные вдоль  $[110]$ . Что же касается ступеней, направленных вдоль  $[100]$ , то такую ступень можно рассматривать, как ступень, край которой состоит преимущественно из выступов. По этой причине анализ механизмов образования поверхностных вакансий, приведенный в параграфе 5.2 также применим к ступеням, направленным вдоль  $[100]$ .

## Основные результаты и выводы

1. На основе метода молекулярной динамики и кинетического метода Монте-Карло разработана методика численного моделирования эволюции системы атомов на поверхности металла при различных внешних условиях, в том числе в процессе сканирования поверхности.
2. Показано, что в системе Co/Cu(100) атомная релаксация на границе раздела кластер-подложка приводит к изменению энергетических барьеров (вплоть до 0.1 эВ) для диффузионных процессов вблизи кластеров. Однако при температуре близкой к комнатной данный эффект не оказывает существенного влияния на эволюцию системы атомов.
3. Выявлены основные диффузионные процессы, приводящие к формированию двухслойных островов Co на поверхности Cu(100). Исследованы основные этапы формирования двухслойных кластеров, а также влияние температуры подложки и скорости напыления атомов Co на динамику их роста.
4. Установлены основные атомные механизмы, приводящие к диффузии атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), и образованию связанныхnanoструктур. Исследованы внешние условия, при которых возможно формирование связанных nanoструктур без покрытия их атомами подложки. При этом, образующиеся таким образом nanoструктуры, представляют собой стабильные при температуре вплоть до 400 К угловые цепочки в 1-2 атома толщиной.
5. Исследована атомная релаксация поверхности Cu(100) вблизи ступени и ее влияние на процессы диффузии поверхностных вакансий. Установлено, что существенное изменение энергетических барьеров происходит только для диффузии вакансий на верхней части ступени в непосредственной близости от ее края.
6. Выяснены основные диффузионные процессы, отвечающие за формирование свободных поверхностных вакансий. Доминирование тех или иных механизм-

мов образования вакансий связано с гладкостью ступени и, в конечном счете, определяется температурой подложки. Установлено, что вакансии формируются преимущественно на верхней части ступени.

7. Изучено взаимодействие поверхности Cu(100) с иглой сканирующего туннельного микроскопа. Обнаружено, что это взаимодействие может приводить как к увеличению, так и к уменьшению энергетических барьеров для диффузионных переходов, происходящих непосредственно под СТМ иглой. Показано, что влияние процесса сканирования на ступенчатую поверхность Cu(100) сводится к уменьшению гладкости ступени и увеличению интенсивности образования поверхностных вакансий.

# Литература

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Quantum Density Oscillation in an Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **137**, A1697 (1965).
- [3] R. Zeller, P.H. Dederichs, Electronic Structure of Impurities in Cu, Calculated Self-Consistently by Korringa-Kohn-Rostoker Green's-Function Method, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1713 (1989).
- [4] R. Podloncky, R. Zeller, P.H. Dederichs, Electronic structure of magnetic impurities calculated from first principles, *Phys. Rev. B* **22**, 5777 (1980).
- [5] V.S. Stepnyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Metamagnetic states of 3d nanostructures on the Cu(001) surface, *J. of Magn. and Magn. Mat.* **165**, 272 (1997).
- [6] V.S. Stepnyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Magnetic dimers of transition-metal atoms on the Ag(001) surface, *Phys. Rev. B* **54**, 14121 (1996).
- [7] V.S. Stepnyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Imperfect magnetic nanostructures on a Ag(001) surface, *Phys. Rev. B* **59**, 1681 (1999).
- [8] P. Lang, V.S. Stepnyuk, K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Local moments of 3d, 4d and 5d atoms at Cu and Ag(001) surfaces, *Sol. State Comm.* **92**, 755 (1994).

- [9] K. Wildberger, V.S. Stepnyuk, P. Lang, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Magnetic nanostructures: *4d* clusters on Ag(001), *Phys. Rev. Lett.* **75**, 509 (1995).
- [10] S. Pick, V.S. Stepnyuk, A.L. Klavsyuk, L. Niebergall, W. Hergert, J. Kirchner, P. Bruno, Magnetism and structure on the atomic scale: Small cobalt clusters in Cu(100), *Phys. Rev. B* **70**, 224419 (2004).
- [11] S. Pick, V.S. Stepnyuk, A.N. Baranov, W. Hergert, P. Bruno, Effect of atomic relaxation on magnetic properties of adatoms and small clusters, *Phys. Rev. B* **68**, 104410 (2003).
- [12] B. Lazarovits, L. Szunyogh, P. Weinberger, Fully relativistic calculation of magnetic properties of Fe, Co, and Ni adclusters on Ag(100), *Phys. Rev. B* **65**, 104441 (2002).
- [13] I. Cabria, B. Nonas, R. Zeller, P.H. Dederichs, Orbital magnetism of transition-metal adatoms and clusters on the Ag and Au(001) surfaces, *Phys. Rev. B* **65**, 054414 (2002).
- [14] V.S. Stepnyuk, W. Hergert, K. Wildberger, R. Zeller, and P.H. Dederichs, Magnetism of *3d*, *4d*, and *5d* transition-metal impurities on Pd(001) and Pt(100) surfaces, *Phys. Rev. B* **53**, 2121 (1996).
- [15] D. Parikh, B. Craver, H.N. Nounu, F.-O. Fong, and J.C. Wolfe, Nanoscale Pattern Definition on Nonplanar Surfaces Using Ion Beam Proximity Lithography and Conformal Plasma-Deposited Resist, *J. of Micro. Sys.* **17**, 735 (2008).
- [16] J.C. Wolfe and B.P. Craver, Neutral particle lithography: a simple solution to charge-related artefacts in ion beam proximity printing, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 024007 (2008).
- [17] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [18] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).

- [19] H.K. Wickramasinghe, Scanned probe microscope, *Scientific American* **261**, 98 (1989).
- [20] R. Weisendanger, Scanning probe microscopy and spectroscopy: Methods and applications, Cambridge University Press (1994).
- [21] D.M. Eigler and E.K. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope, *Nature London* **344**, 524 (1990).
- [22] U. Karpick and T.S. Rahman, Tip Induced Motion of Adatoms on Metal Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2765 (1999).
- [23] J.A. Stroscio and R.J. Celotta, Controlling the Dynamics of a Single Atom in Lateral Atom Manipulation, *Science* **306**, 242 (2004).
- [24] H. Yildirim, A. Kara, and T.S. Rahman, Tip-induced adatom extraction and cluster manipulation, *Phys. Rev. B* **75**, 205409 (2007).
- [25] H.C. Manoharan, C.P. Lutz and D.M. Eigler, Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure, *Nature* **403**, 512 (2000).
- [26] Z. Gai, B. Wu, J.P. Pierce, G.A. Farnan, D. Shu, M. Wang, Z. Zhang, J. Shen, Self-Assembly of Nanometr-Scale Magnetic Dots with Narrow Size Distributions on an Insulation Substrate, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 235502 (2002).
- [27] F.C. Frank and J.H. van der Merwe, One-dimensional dislocations. I Static theory, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 205 (1949).
- [28] F.C. Frank and J.H. van der Merwe, One-dimensional dislocations. II Misfitting monolayers and oriented overgrowth, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 216 (1949).
- [29] J.H. van der Merwe, Misfitting monolayers and oriented overgrowth, *Disc. Faraday Soc.* **5**, 201 (1949).
- [30] J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal, and R. Miranda, Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111), *Phys. Rev. B* **47**, 13043 (1993).

- [31] U. Ramsperger, A. Vaterlaus, P. Pfäffli, U. Maier, and D. Pescia, Growth of Co on a stepped and a flat Cu(001) surface, *Phys. Rev. B* **53**, 8001 (1996).
- [32] P. Gambardella, M. Blanc, L. Bürgi, K. Kuhnke, K. Kern, Co growth on Pt(997): from monoatomic chains to monolayer completion, *Surf. Sci* **449**, 93-103 (2000).
- [33] F. Nouvertne, U. May, M. Bamming, A. Rampe, U. Korte, G. Guntherodt, R. Pentcheva, M. Scheffler, Atomic exchange processes and bimodal initial growth of Co/Cu(001), *Phys. Rev. B* **60**, 14382 (1999).
- [34] O.V. Lysenko, V.S. Stepnyuk, W. Hergert, J. Kirschner, Mesoscopic Relaxation in Homoepitaxial Metal Growth, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126102 (2002).
- [35] V.S. Stepnyuk, D.I. Bazhanov, A.N. Baranov, W. Hergert, P.H. Dederichs, J. Kirschner, Strain relief and island shape evolution in heteroepitaxial metal growth, *Phys. Rev. B* **62**, 15398 (2000).
- [36] V.S. Stepnyuk, D.I. Bazhanov, A.N. Baranov, W. Hergert, A.A. Katsnelson, P.H. Dederichs, J. Kirschner, Atomistic processes and the strain distribution in the early stages of thin film growth, *Appl. Phys. A* **72**, 443 (2001).
- [37] V.S. Stepnyuk, D.I. Bazhanov, W. Hergert, J. Kirschner, Strain and adatom motion on mesoscopic islands, *Phys. Rev. B* **63**, 153406 (2001).
- [38] V.S. Stepnyuk, D.V. Tsivlin, D. Sander, W. Hergert, J. Kirschner, Mesoscopic scenario of strain-relief at metal interfaces, *Thin Solid Films* **428**, 1 (2003).
- [39] A. Golzhauser, G. Erhlich, Atom Movement and Binding on Surface Clusters: Pt on Pt(111) Clusters, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1334 (1996).
- [40] S.C. Wang, G. Erhlich, Adatom Motion to Lattice Steps: A Direct View, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 41 (1993).
- [41] A.F. Voter, Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100), *Phys. Rev. B* **34**, 6819 (1986).

- [42] S. Ovesson, A. Bogicevich, B.I. Lundqvist, Origin of Compact Triangular Islands in Metal-on-Metal Growth, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2608 (1999).
- [43] M. Müller, K. Albe, Island shapes, island densities, and stacking-fault formation on Ir(111): Kinetic Monte Carlo simulations and experiments, *Phys. Rev. B* **71**, 075407 (2005).
- [44] F. Silly, M. Pivetta, M. Ternes, F. Patthey, J.P. Pelz, and W.-D. Schneider, Creation of an Atomic Superlattice by Immersing Metallic Adatoms in a Two-Dimensional Electron Sea, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 016101 (2004).
- [45] K.H. Lau, W. Kohn, Indirect long-range oscillatory interaction between adsorbed atoms, *Surf. Sci.* **75**, 69 (1978).
- [46] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S.S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles, *Science* **16**, 1130 (2003).
- [47] J. Goddard and J.G. Wright, The effect of solution pH and applied magnetic field on the electrodeposition of thin single-crystal films of cobalt, *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 807 (1964).
- [48] W.A. Jesser and J.W. Matthews, Pseudomorphic deposits of cobalt on copper, *Phil. Mag.* **17**, 461 (1968).
- [49] L. Gonzalez, R. Miranda, M. Salmerón, J.A. Vergés, and F. Ynduráin, Experimental and theoretical study of Co adsorbed at the surface of Cu: Reconstructions, charge-density waves, surface magnetism, and oxygen adsorption, *Phys. Rev. B* **24**, 3245 (1981).
- [50] M.T. Kief and W.F. Egelhoff, Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(100), and Cu(110): A comprehensive study of metastable film growth, *Phys. Rev. B* **47**, 10785 (1993).

- [51] A. Clarke, G. Jennings, R.F. Willis, P.J. Rous, and J.B. Pendry, A LEED determination of the structure of cobalt overlayers grown on a single-crystal Cu(001) substrate, *Surf. Sci.* **187**, 327 (1987).
- [52] J.R. Cerdá, P.L. de Andres, A. Cebollada, R. Miranda, E. Navas, P. Schuster, C.M. Schneider, and J. Kirschner, Epitaxial growth of cobalt films on Cu(100): a crystallographic LEED determination, *J.Phys.: Condens. Matter* **5**, 2055 (1993).
- [53] J. Sainio, E. Alshamaileh, J. Lahtinen, and C.J. Barnes, Initial growth of Co on Cu(001) studied with LEED I(V), *Surf. Rev. Lett.* **10**, 641 (2003).
- [54] S. Ferrer, E. Vlieg, and I.K. Robinson, Epitaxial submonolayer cobalt films on Cu(100) studied by X-ray diffraction, *Surf. Sci.* **250**, L363 (1991).
- [55] A.K. Schmid and J. Kirschner, In situ observation of epitaxial growth of Co thin films on Cu(100), *Ultramicroscopy* **42**, 483 (1992).
- [56] A.K. Schmid, D. Atlan, H. Itoh, B. Heinrich, T. Ichinokawa, and J. Kirschner, Fast interdiffusion in thin films: Scanning-tunneling-microscopy determination of surface diffusion through microscopic pinholes, *Phys. Rev. B* **48**, 2855 (1993).
- [57] H. Li and B.P. Tonner, Structure and growth mode of metastable fcc cobalt ultrathin films on Cu(001) as determined by angle-resolved x-ray photoemission scattering, *Surf. Sci.* **237**, 141 (1990).
- [58] J. Fassbender, R. Allenspach, and U. Durig, Intermixing and growth kinetics of the first Co monolayers on Cu(001), *Surf. Sci.* **383**, L742 (1997).
- [59] R. Pentcheva and M. Scheffler, Stable and metastable structures of Co on Cu(001): An *ab initio* study, *Phys. Rev. B* **61**, 2211 (1999).
- [60] R. Pentcheva, K.A. Fichthorn, M. Scheffler, T. Bernhard, R. Pfandzelter, H. Winter, Non-Arrhenius Behavior of the Island Density in Metal Heteroepitaxy: Co on Cu(001), *Phys. Rev. Lett.* **90**, 076101 (2003).

- [61] R.A. Miron, K.A. Fichthorn, Heteroepitaxial growth of Co/Cu(001): An accelerated molecular dynamics simulation study, *Phys. Rev. B* **72**, 035415 (2005).
- [62] C.G. Zimmermann, M. Yeadon, K. Nordlund, J.M. Gibson, R.S. Averback, Burrowing of Co nanoparticles on clean Cu and Ag surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1163 (1999).
- [63] J. Frantz, K. Nordlund, Mechanism of Co nanocluster burrowing on Cu(100), *Phys. Rev. B* **67**, 075415 (2003).
- [64] M.L. Grant, B.S. Swartzentruber, N.C. Bartelt, J.B. Hannon, Diffusion kinetics in the Pd/Cu(001) surface alloy, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4588 (2001).
- [65] R. van Gastel, E. Somfai, S.B. van Albada, W. van Saarloos, J.W.M. Freenkeen, Vacancy diffusion in the Cu(001) surface I: an STM study, *Surf. Sci.* **521**, 10 (2002).
- [66] O. Kurnosikov, T.J. Kohlhepp, W.J.M. de Jonge, Can surface embedded atoms be moved with an STM tip? *Euro. Phys. Lett.* **64**, 77 (2003).
- [67] A.K. Schmid, J.C. Hamilton, N.C. Bartelt, R.Q. Hwang, Surface alloy formation by interdiffusion across a linear interface, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2977 (1996).
- [68] T. Flores, S. Jughans, M. Wuttig, Atomic mechanisms for the diffusion of Mn atoms incorporated in the Cu(100) surface: an STM study, *Surf. Sci.* **371**, 1 (1997).
- [69] S. Horch, H.T. Lorensen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Norskov, F. Besenbacher, Enhancement of surface self-diffusion of platinum atoms by adsorbed hydrogen, *Nature (London)* **398**, 134 (1999).
- [70] А.Н. Баранов, Физические свойства адатомов и малых кластеров на поверхности металлов, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва (2002).
- [71] T. Hoshino, W. Schweika, R. Zeller, P.H. Dederichs, Impurity-impurity interactions in Cu, Ni, Ag, and Pd, *Phys. Rev. B* **47**, 5106 (1993).

- [72] G. Treglia, B. Legrand, A. Saul, T. Flores, M. Wuttig, Theoretical study of surface alloy formation through generation and annihilation of vacancies, *Surf. Sci.* **352-354**, 552 (1996).
- [73] H. Ibach, M. Giesen, T. Flores, M. Wuttig, G. Treglia, Vacancy generation at steps and the kinetics of surface alloy formation, *Surf. Sci.* **364**, 453 (1996).
- [74] A. Kiejna, Vacancy formation and O adsorption at the Al(111) surface, *Phys. Rev. B* **68**, 235405 (2003).
- [75] F. Montalenti, A.F. Voter, R. Ferrando, Spontaneous atomic shuffle in flat terraces, *Phys. Rev. B* **66**, 205404 (2002).
- [76] P.A. Korzhavyi, I.A. Abrikosov, B. Johansson, First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals, *Phys. Rev. B* **59**, 11693 (1999).
- [77] H.M. Polatoglou, Vacancy-formation energies at the (111) surface and in bulk Al, Cu, Ag, and Rh, *Phys. Rev. B* **48**, 1877 (1993).
- [78] Yu.N. Devyatko, S.V. Rogozhkin, A.V. Fadeev, Point defects at low-index surfaces of fcc metals: Formation energies of vacancies and adatom-vacancy pairs, *Phys. Rev. B* **63**, 193401 (2001).
- [79] K.F. McCarty, J.A. Nobel, N.C. Bartelt, Vacancies in solids and the stability of surface morphology, *Nature* **412**, 622 (2001).
- [80] C.E. Botez, P.F. Miceli, Temperature-dependent vacancy formation during the growth of Cu on Cu(001), *Phys. Rev. B* **66**, 195413 (2002).
- [81] Y. Shim, V. Borovikov, B.P. Uberuaga, A.F. Voter, J.G. Amar, Vacancy formation and strain in low-temperature Cu/Cu(100) growth, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116101 (2008).

- [82] M. Schmid, G. Leonardelli, M. Sporn, E. Platzgummer, W. Hebenstreit, M. Pinczolits, P. Varga, Oxigen-induced vacancy formation on a metal surface, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 355 (1999).
- [83] A. Eichler, J. Hafner, Adsorbate-induced vacancy formation and substrate relaxation on Cr(100), *Phys. Rev. B* **62**, 5163 (2000).
- [84] M. Giesen, Step and island dynamics at solid/vacuum and solid/liquid interfaces, *Prog. Surf. Sci.* **68**, 1 (2001).
- [85] R. Koch, J.J. Schulz, K.H. Rieder, Scanning tunneling microscopy artifact and real structure: steps of Ag(110), *Europhys. Lett.* **48**, 554 (1999).
- [86] Л.И. Ястребов, А.А. Кацнельсон, Основы одноэлектронной теории твердого тела. М.: Наука, 1981; М.: Мир, 1987.
- [87] R. Car, M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [88] F. Cleri, V. Rosato, Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [89] A.P. Sutton, Electronic structure of materials, Oxford: Clarendon Press (1994).
- [90] D.G. Pettifor, D.L. Weaire, The Recursion Method and Its Applications, Springer Series in Solid-State Science, Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [91] N.A. Levanov, V.S. Stepnyuk, W. Hergert, D.I. Bazhanov, P.H. Dederichs, A.A. Katsnelson, C. Massobrio, Energetics of Co adatoms on the Cu(100) surface, *Phys. Rev. B* **61**, 2230 (2000).
- [92] A.F. Voter, A method for accelerating the molecular dynamics of infrequent events, *Chem. Phys.* **106**, 4665 (1997).

- [93] D.E. Sanders, A.E. DePristo, Predicted diffusion rates on fcc (001) metal surfaces for adsorbate/substrate combinations of Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, *Surf. Sci.* **260**, 116 (1992).
- [94] J.E. Priesto, J. de la Figuera, R. Miranda, Surface energetics in a heteroepitaxial model system: Co/Cu(111), *Phys. Rev. B* **62**, 2126 (2000).
- [95] U. Kürpick, T.S. Rahman, Diffusion processes relevant to homoepitaxial growth on Ag(100), *Phys. Rev. B* **57**, 2482 (1998).
- [96] U. Kürpick, T.S. Rahman, Monovacancy diffusion on Ag(100), Cu(100), and Ni(100): Prefactors and activation barriers, *Phys. Rev. B* **59**, 11014 (1999).
- [97] U. Kürpick, Self-diffusion on (100), (110), and (111) surfaces of Ni and Cu: A detailed study of prefactors and activation energies, *Phys. Rev. B* **64**, 075418 (2001).
- [98] U. Kürpick, Effect of adsorbate interaction on adatom self-diffusion on Cu(111) and Ni(111) surfaces, *Phys. Rev. B* **66**, 165431 (2002).
- [99] Д.В. Хеерман, Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике, М.: Hayka, 1990.
- [100] A. Papoulis, Probability, Random Variables and Stochastic Processes, Tokyo: McGraw-Hill, 1965.
- [101] H. Müller-Krumbhaar, K. Binder, Dynamic properties of the Monte Carlo method in statistical mechanics, *J. Stat. Phys.* **8**, 1 (1973).
- [102] K. Binder, Monte Carlo computer experiments on critical phenomena and metastable states, *Adv. Phys.* **23**, 917 (1974).
- [103] K. Binder, Phase Transitions and Critical Phenomena, Ed. C. Domb, M.S. Green. N.Y.: Academic, 1976.
- [104] L.D. Fosdick, Monte Carlo computations on the Ising lattice, *Methods Comput. Phys.* **1**, 245 (1963).

- [105] И.З. Фишер, Применение метода Монте-Карло в статистической физике, *УФН* **69**, 349 (1959).
- [106] J.M. Hammersley, D.C. Handscomb, Monte Carlo Methods, N.Y.: Chapman & Hall, 1964.
- [107] N. Methropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [108] K.A. Fichthorn, W.H. Weinberg, Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.* **95**, 1090 (1991).
- [109] R.C. Longo, V.S. Stepnyuk, W. Hergert, A. Vega, L.J. Gallero, J. Kirschner, Interface intermixing in metal heteroepitaxy on the atomic scale, *Phys. Rev. B* **69**, 073406 (2004).
- [110] S.K. Nayk, P. Jena, V.S. Stepnyuk, W. Hergert, Effect of atomic relaxation on the magnetic moment of Fe, Co and Ni dimers supported on Cu(001), *Surf. Sci.* **491**, 219 (2001).
- [111] N.N. Nigulyaev, V.S. Stepnyuk, P. Bruno, L. Diekhoner, P. Wahl, K. Kern, Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111), *Phys. Rev. B* **77**, 125437 (2008).
- [112] G. Colizzi, G. Biddau, V. Fiorentini, Indium on Cu(100) from first principles: energetics, complex formation, and diffusion of adsorbates and vacancies on terraces and at steps, *Phys. Rev. B* **79**, 165441 (2009).
- [113] G. Boisvert, L.J. Lewis, Self-diffusion of adatoms, dimers, and vacancies on Cu(100), *Phys. Rev. B* **56**, 7643 (1997).
- [114] В.Л. Миронов, Основы сканирующей зондовой микроскопии, М.: Техносфера, 2005.

## **Список опубликованных работ**

1. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky, Atomic-scale self-organization of Co nanostructures embedded into Cu(100), *Phys. Rev. B* **79**, 115433(1-5) (2009).
2. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Моделирование процесса образования вакансий при сканировании поверхности Cu(100), *Письма в ЖЭТФ*, том **89**, вып. 9, с. 560-563 (2009).
3. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Формирование двухслойных островов Со на поверхности Cu(100), *Физика твердого тела*, том **51**, вып. 6, с. 1183-1187 (2009).
4. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky, Vacancy formation on stepped Cu(100) accelerated with STM: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B* **80**, 245412(1-7) (2009).

## **Список тезисов докладов по теме диссертации**

1. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky, Self-organization of Co atoms embedded into the first layer of a Cu(100) surface, Шестнадцатая международная конференция "Математика. Компьютер. Образование", Пущено, 2009, с. 49.
2. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Эпитаксиальный рост кластеров Со на поверхности Cu(100), Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Кемерово, 2009, с. 122.
3. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, Моделирование самоорганизации атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов", секция "Физика", подсекция "Физика твердого тела", М.: Издательство МГУ, 2009, с. 10.
4. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Моделирование эпитаксиального роста двухслойных кластеров Со на поверхности Cu(100), Международная конференция "Современные проблемы вычислительной математики и математической физики" памяти академика А.А. Самарского к 90-летию со дня рождения, Москва, 2009, с. 346.
5. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky, Self-organization of Co atoms embedded into the first layer of a Cu(100) surface, Nanotechnology international forum "Rusnanotech 09", Moscow, 6-8 October 2009, p. 187.

## **Благодарности**

В первую очередь я хотел бы поблагодарить моих научных руководителей проф. Салецкого Александра Михайловича и к.ф.-м.н. Клавсюка Андрея Леонидовича за предложенную мне интересную научную тему, постоянную поддержку, а также всестороннюю помошь при обсуждении и публикации результатов.

Также я благодарен моим коллегам из Московского государственного университета к.ф.-м.н. Полякову О.П., к.ф.-м.н. Бажанову Д.И. и Степанюку О.В. за внимательные и плодотворные обсуждения полученных мной результатов на научных семинарах.

Мне хочется выразить благодарность директору НИВЦ МГУ проф. Тихонравову А.В. за предоставленную возможность выполнять необходимые мне расчеты на суперкомпьютерном комплексе МГУ.

Особо хочу поблагодарить мою семью за терпение и неоценимую поддержку.