

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. Ломоносова
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

на правах рукописи

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата
физико–математических наук

ДОКУКИН СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ И
ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА
ПЛАТИНА–МЕДЬ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

научные руководители:
доктор физико–математических наук,
профессор А. М. Салецкий
кандидат физико–математических наук,
доцент С. В. Колесников

МОСКВА – 2020

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Исследование формирования и свойств поверхностных сплавов (обзор литературы)	9
1.1 Формирование и свойства поверхностных сплавов	9
1.1.1 Экспериментальные и теоретические исследования формирования поверхностных сплавов	12
1.1.2 Формирование поверхностного сплава платина-медь	18
1.2 Формирование и свойства кластеров в поверхностных сплавах	21
1.2.1 Формирование и свойства фрактальных кластеров в поверхностных сплавах	21
1.2.2 Напыление и диссоциация кластеров	24
1.2.3 Электромиграция вакансионных кластеров	25
1.3 Фазовые переходы порядок-беспорядок в сплавах	26
Постановка задачи	29
Глава 2. Методика компьютерного моделирования формирования поверхностных сплавов	30
2.1 Решеточный кинетический метод Монте-Карло	31
2.1.1 Теория переходного состояния	31
2.1.2 Основные идеи кинетического метода Монте-Карло	33
2.1.3 Метод упругой ленты	38
2.1.4 Самообучающийся кинетический метод Монте-Карло	42
2.1.5 Метод средней частоты	46
2.1.6 Метод ускорения кинетического метода Монте-Карло	47
2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия	51
2.2.1 Метод сильной связи	52
2.2.2 Теория функционала плотности	54

2.2.3	Вычисление характерных параметров чистых веществ и сплавов	57
2.2.4	Поиск параметров потенциалов для моделирования взаимодействия атомов в системе Pt-Cu	59
2.3	Основные результаты второй главы	61
Глава 3. Исследование формирования пальцеобразных выростов в сплаве Pt/Cu(111)		63
3.1	Результаты СОКММК моделирования	63
3.2	Кинетика формирования сплава	67
3.3	Учет диффузии димеров	70
3.4	Ускорение моделирования формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111)	72
3.5	Основные результаты третьей главы	74
Глава 4. Исследование формирования фрактальных кластеров в сплаве Pt/Cu(111)		77
4.1	Результаты СОКММК моделирования	77
4.2	Кинетика формирования фрактальных кластеров	84
4.2.1	Форма кластеров	84
4.2.2	Фрактальная размерность кластеров	87
4.3	Основные результаты четвертой главы	93
Глава 5. Исследование формирования и свойств сплава Pt/Cu(001)		95
5.1	Исследование фазовых переходов в сплаве Pt/Cu(001)	96
5.2	Исследование диссоциации кластеров, состоящих из атомов платины, в поверхности Cu(001)	101
5.3	Исследование электромиграции вакансионных кластеров в сплаве Pt/Cu(001)	106
5.4	Основные результаты пятой главы	108
Основные результаты и выводы		110
Литература		112
Список опубликованных работ		129
Список тезисов докладов по теме диссертации		131

Введение

Актуальность темы

Исследование самоорганизации поверхностных сплавов полезно как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Экспериментальные исследования формирования поверхностных сплавов дороги, с их помощью затруднительно исследовать зависимость от внешних условий и, в большинстве случаев, они не позволяют выяснить какие процессы на атомном уровне приводят к формированию сплава. Теоретическое моделирование с использованием квантовомеханических вычислений дает наиболее точные результаты, но возможно лишь для небольших систем, состоящих из нескольких десятков или сотен атомов. В связи с этим, не теряют актуальность исследования, в которых взаимодействие атомов описывается с помощью полуэмпирических потенциалов. При таком подходе появляется возможность проводить моделирование эволюции систем, по временным и пространственным характеристикам сравнимых с экспериментальными, и непосредственно наблюдать кинетику их формирования. Знание кинетики формирования сплавов помогает лучше понять взаимодействие на атомарном уровне, а знание зависимости свойств сплавов от внешних параметров позволяет лучше подобрать условия для проведения экспериментов и использования материалов в промышленности. Платина является одним из самых дорогих металлов. В связи с этим, современное использование платины в промышленности ограничено катализом различных реакций. Медь же, в свою очередь, является одним из самых дешевых цветных металлов. Поэтому внедрение атомов платины в подложку из меди выглядит перспективно с точки зрения оптимизации расходов и получения поверхностей, обладающих необычными свойствами.

Цель и задачи работы

Основной целью работы является исследование формирования и физических свойств поверхностных сплавов Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001). В частности,

были поставлены следующие задачи:

1. Подобрать параметры потенциалов межатомного взаимодействия Pt-Cu и Pt-Pt; разработать численный метод для моделирования формирования поверхностных сплавов Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001).
2. Исследовать атомные механизмы, динамику и условия роста пальцеобразных выростов в поверхностном сплаве Pt/Cu(111).
3. Исследовать атомные механизмы, динамику и условия роста фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111).
4. Исследовать фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).
5. Исследовать растворение кластеров платины в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).
6. Исследовать влияние атомов платины на электромиграцию вакансионных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).

Научная новизна

В работе получены следующие новые научные результаты:

1. Подобраны параметры потенциалов Розато-Жиллопа-Легранда для описания взаимодействия Pt-Pt и Cu-Pt в поверхностных сплавах Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001). Впервые проведено моделирование формирования поверхностных сплавов Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001) с помощью самообучающегося кинетического метода Монте-Карло.
2. Обнаружены основные диффузионные процессы, приводящие к появлению пальцеобразных выростов на ступенях на поверхности Cu(111) при напылении атомов Pt. Впервые исследована зависимость свойств пальцеобразных выростов от температуры подложки, скорости напыления атомов и концентрации атомов платины.
3. Установлены основные атомные механизмы роста фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111). Установлена зависимость формы и фрактальной размерности фрактальных кластеров от температуры подложки, скорости напыления атомов и концентрации атомов платины.

4. Найдена зависимость структуры поверхности сплава Pt/Cu(001) от концентрации атомов платины. Обнаружен фазовый переход порядок-беспорядок при температурах 350 и 400 К и установлена зависимость времени релаксации от концентрации атомов платины.
5. Установлена зависимость структуры кластеров, состоящих из атомов платины, в поверхности Cu(001) от времени. Установлена зависимость времен релаксации от обратной температуры и начального радиуса кластеров.
6. Установлена зависимость скорости электромиграции вакансионных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) от концентрации атомов платины.

Научная и практическая ценность

Представленные в работе механизмы формирования пальцеобразных выростов и фрактальных кластеров в сплаве Pt/Cu(111) могут быть использованы при анализе и интерпретации экспериментов по изучению самоорганизации. Зависимость динамики самоорганизации от внешних параметров может быть использована для интерпретации экспериментальных результатов, выбора оптимальных параметров для дальнейших исследований и промышленного использования. Данные о фазовых переходах в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) также можно использовать для выбора внешних параметров. Информация о растворении кластеров может пригодиться в дальнейших экспериментах по исследованию формирования поверхностного сплава Pt/Cu(001) для выбора оптимального времени напыления. Данные о влиянии атомов платины на электромиграцию вакансионных кластеров в поверхности Cu(001) можно использовать для уменьшения электромиграции в медных элементах интегральных микросхем.

Положения, выносимые на защиту

1. Метод моделирования самоорганизации систем на поверхности металлов типа (111).
2. Атомные механизмы, динамика и условия роста пальцеобразных выростов и фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111).
3. Кинетика фазового перехода порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).

4. Динамика растворения кластеров платины в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).
5. Зависимость скорости электромиграции вакансионных кластеров от концентрации атомов платины в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).

Достоверность результатов

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается соответствием экспериментальным данным, квантовомеханическим расчетам и другим теоретическим исследованиям.

Апробация результатов

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях:

1. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», Москва, Россия, 8-12 апреля 2019
2. International Scientific Conference State-of-the-Art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN 2018), Москва, Россия, 17-19 октября 2018
3. Математика Компьютер Образование 2018, Дубна, Россия, 29 января – 3 февраля 2018
4. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», Москва, Россия, 9-13 апреля 2018
5. International conference on Nanoscience + Technology (ICN+T) 2018, Brno, Czech Republic, 22-27 июля 2018
6. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», Москва, Россия, 11-15 апреля 2016

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 научных статей и тезисы к 6 докладам на научных конференциях (всего 13 печатных работ).

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Вклад диссертанта в диссертационную работу является определяющим.

Глава 1

Исследование формирования и свойств поверхностных сплавов (обзор литературы)

Активное применение сплавов обусловлено необходимостью в использовании доступных материалов с необычными свойствами. Так, например, твердость оловянной бронзы, состоящей из меди и олова, существенно выше, чем у чистой меди [1, 2]. Помимо улучшения механических свойств веществ, сплавы используют для защиты поверхностей от коррозии [3], улучшения каталитических свойств [4], в электрохимии [5].

1.1 Формирование и свойства поверхностных сплавов

Рассмотрим напыление атомов некоторого вещества на подложку, состоящую из атомов другого вещества (т.е. гетероэпитаксию). В зависимости от свойств материалов и параметров эксперимента может наблюдаться три режима роста: Франка-ван дер Мерве, Странского-Крастанова и Вольмера-Вебера [6] (Рисунок 1.1). Если концентрация напыляемого вещества меньше одного монослоя (МС), то режимы Франка-ван дер Мерве и Странского-Крастанова ничем не отличаются и остается только два режима роста: послойный рост и формирование кластеров. Данный раздел посвящен первому режиму роста, а формирование

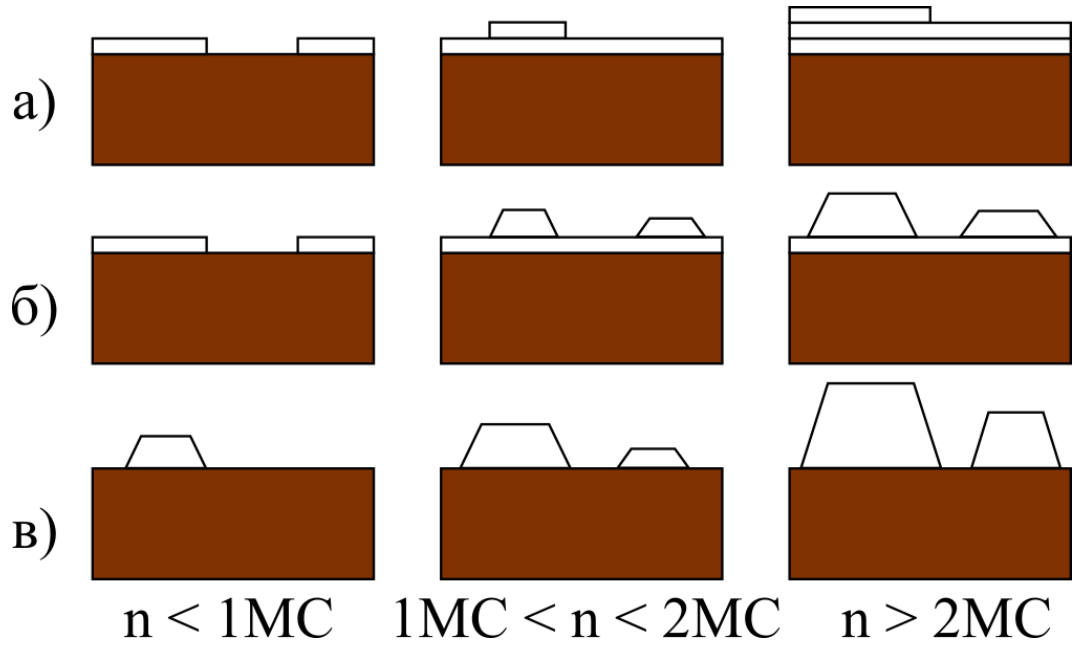


Рис. 1.1: Схематическое представление трех режимов роста: а) Франка-ван дер Мерве, б) Странского-Крастанова и в) Вольмера-Вебера. n – концентрация напыляемого вещества.

и свойства кластеров будут подробно рассмотрены в разделе 1.2.

Предположим, что атомы напыляемого вещества не собираются в кластеры. Тогда после напыления они либо погружаются в верхний слой подложки, либо подходят к ступеням¹. Атомы, подошедшие к ступени, могут либо собираться в цепочки, либо погружаться в ступень. Если атомы подложки перемешиваются с напыляемыми атомами, то образуется поверхностный сплав, в котором напыляемые атомы расположены либо случайным образом, либо образуют суперструктуру. Существует несколько способов описания таких структур. В-первых, матричный способ Парка-Маддена [7]. Предположим, что связь между векторами примитивных трансляций поверхности \mathbf{a}_s , \mathbf{b}_s и векторами примитивных трансляций подложки \mathbf{a} , \mathbf{b} описывается следующими соотношениями

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_s &= G_{11}\mathbf{a} + G_{12}\mathbf{b}, \\ \mathbf{b}_s &= G_{21}\mathbf{a} + G_{22}\mathbf{b}, \end{aligned} \tag{1.1}$$

Тогда суперструктура представляется в виде матрицы $G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}$. Такое

¹Отметим, что на данный момент невозможно экспериментально получить идеально ровную поверхность на атомном уровне и любая подложка в эксперименте состоит из террас. Из-за визуального сходства края террас принято называть ступенями.

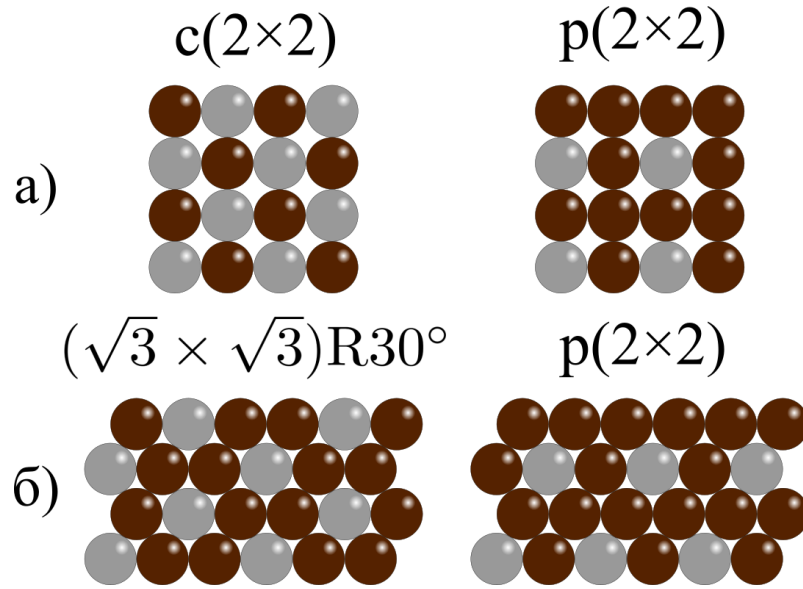


Рис. 1.2: Запись Вуд для поверхностных сплавов а) Pt/Cu(001) и б) Pt/Cu(111), в которых атомы платины расположены на расстоянии вторых и третьих ближайших соседей. Коричневые шарики символизируют атомы меди, а серые – атомы платины. На картинках представлен вид сверху.

представление является универсальным, но не очень удобным.

Если внутренние углы элементарных ячеек суперструктуры и подложки совпадают, то можно использовать более наглядную запись Вуд [6, 8]. Запись Вуд имеет следующий вид:

$$X(hkl)t(m \times n)R\varphi - lY, \quad (1.2)$$

где $X(hkl)$ характеризует поверхность идеальной подложки (например, Cu(111)), t – тип решетки (p для примитивной и c для центрированной), m и n определяются из соотношений $|\mathbf{a}_s| = m|\mathbf{a}|$ и $|\mathbf{b}_s| = n|\mathbf{b}|$, φ – угол между осями элементарных ячеек подложки и суперструктуры, l и Y – число атомов адсорбата на элементарную ячейку и его тип. Если без дополнительных пояснений понятно о какой подложке и о каком адсорбате идет речь, то $X(hkl)$ и lY обычно не указывают. Также если угол $\varphi = 0$, то его не указывают. На Рисунке 1.2 представлены записи Вуд для характерных суперструктур, которые могут образовываться при напылении атомов платины на поверхности Cu(001) и Cu(111).

1.1.1 Экспериментальные и теоретические исследования формирования поверхностных сплавов

Экспериментальные методы исследования поверхностных сплавов

Для проведения исследования формирования поверхностных сплавов требуется наличие вакуумной камеры. Наличие вакуума необходимо для минимизации концентрации примесей при проведении эксперимента. Предположим, что допустимая концентрация примесей равна 0,1 МС. Тогда при атмосферном давлении максимальное время эксперимента составляет всего лишь 0,3 нс, а при давлении 10^{-7} Па – около 6 минут [6]. Характерное время формирования сплава при комнатной температуре также составляет несколько минут. Из этого следует, что для исследования процессов при комнатной температуре, а также при более низких температурах, необходимо наличие сверхвысокого вакуума.

Экспериментальное исследование формирования и свойств поверхностных сплавов состоит из двух основных частей: приготовление исследуемого образца и анализ его поверхности. Для получения атомарно чистой подложки после предварительной очистки (механическая полировка, полоскание в деионизированной воде, кипячение в органических растворителях, химическое травление, и т.д.) используют различные сочетания следующих методов: скол, прогрев, химическая обработка и ионная бомбардировка [9]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, причем выбор метода зависит как от материала подложки, так и от постановки задачи. После изготовления подложки на неё напыляют атомы. Основным способом напыления атомов на подложку является молекулярно-лучевая эпитаксия, изобретенная в середине XX века [10]. Существуют различные типы источников напыления, но все они работают по схожему принципу: напыляемое вещество переводится в газообразное состояние путем испарения или сублимации. После этого атомы напыляемого вещества направляются в сторону подложки через отверстие, формирующее направленный пучок атомов.

Для анализа структуры поверхностных сплавов используют следующие методы: дифракция, спектроскопия, зондирование и микроскопия. Дифракционные методы основаны на анализе дифракционной картины, полученной при облучении образца электронами (дифракция медленных электронов, дифракция быстрых электронов, просвечивающая электронная дифракция и электрон-

ная Оже-дифракция), фотонами (рентгеновская дифракция под скользящими углами и фотоэлектронная дифракция) или атомами (рассеяние атомов) [11]. Дифракционная картина однозначно связана с обратной решеткой кристалла соотношением $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl}$, где \mathbf{k}_0 – вектор падающей волны, \mathbf{k} – вектор рассеянной волны, \mathbf{G}_{hkl} – вектор обратной решетки. Вектор обратной решетки связан с примитивными векторами трансляции решетки в прямом пространстве соотношением:

$$\mathbf{G}_{hkl} = 2\pi \left(\frac{[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])} + \frac{[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])} + \frac{[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])} \right), \quad (1.3)$$

где \mathbf{a}_i – вектора трансляции решетки в прямом пространстве. Таким образом, из анализа дифракционной картины можно получить информацию о структуре примитивной решетки исследуемого вещества. Из интенсивности дифракционных пучков извлекают информацию о расположении атомов внутри элементарной ячейки и наличии дефектов. Пример дифракционной картины представлен на Рисунке 1.3.

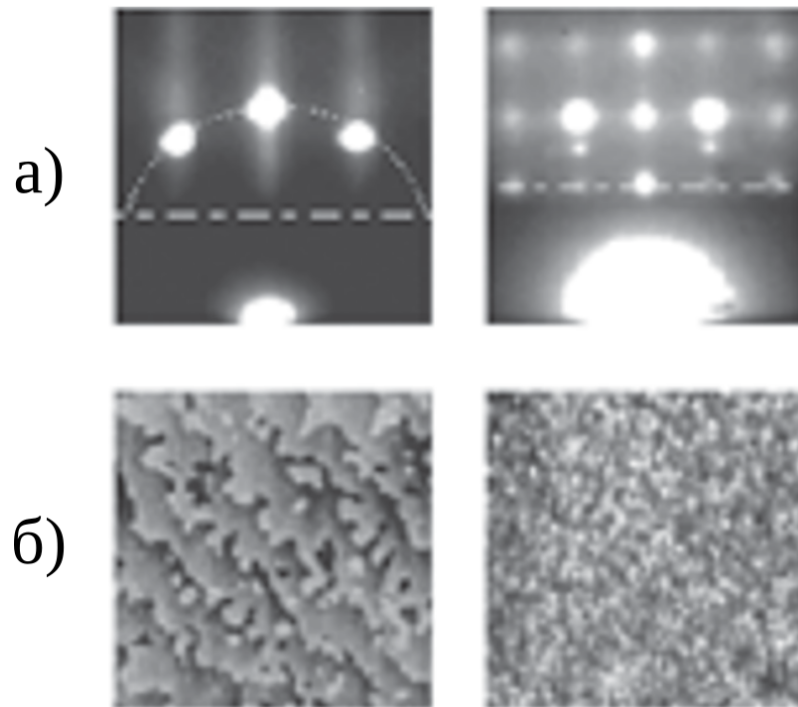


Рис. 1.3: (а) Изображения поверхности сплава SrTiO_3 , полученные с помощью дифракции быстрых электронов и (б) соответствующие им изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (изображения взяты из работы [12]).

Для анализа электронной структуры поверхности образца используют электронную спектроскопию. Электронная спектроскопия основана на анализе энергетического спектра вторичных электронов, полученных при бомбардировке поверхности образца электронами (электронная Оже-спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь энергии электронами) или фотонами (фотоэлектронная спектроскопия) [13]. Электронная спектроскопия используется для идентификации атомов, определения их химического состояния, исследования изменения состава образца с ростом глубины и определения электронной плотности.

Исследовать структуру поверхности можно также с помощью её бомбардировки ионными пучками. При этом налетающие ионы могут как упруго отражаться от поверхности (спектроскопия ионного рассеяния), так и выбивать атомы из поверхности (анализ частиц упругой отдачи и вторичная ионная масс-спектроскопия) [6]. Зондирование поверхности образца с помощью ионов используется для определения структуры поверхности, наличия ближнего порядка, проведения количественного структурного анализа (определение направления связей, межатомных расстояний), а также для оголения нижележащих слоев, путем распыления атомов из верхних слоев (ионное профилирование). Пример спектра ионного рассеяния представлен на Рисунке 1.4.

Для получения увеличенного изображения поверхности сплава используют микроскопы. Микроскопы для исследования наномасштабной структуры поверхности основаны либо на облучении поверхности образца электронами (полевая эмиссионная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, отражательная электронная микроскопия, микроскопия медленных электронов, сканирующая электронная микроскопия) или ионами (полевая ионная микроскопия), либо на сканировании поверхности образца с помощью иглы (сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия) [6]. Полевая ионная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия позволяют получать изображение с атомным разрешением. В полевой ионной микроскопии образец в форме иглы помещается в камеру, содержащую He или Ne. Адсорбированные на поверхность образца атомы газа ионизируются за счет туннелирования электронов, отрываются от поверхности образца и ускоряются полем в сторону экрана. Недостатками полевой ионной микроскопии являются ограничение на форму и материал образца, а так-

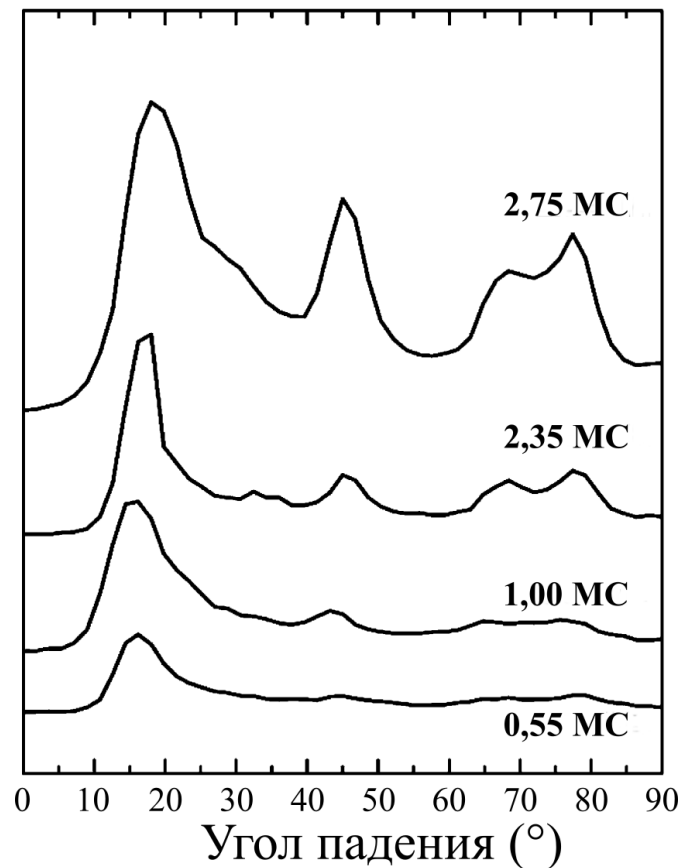


Рис. 1.4: Спектры ионного рассеяния, полученные при напылении платины на подложку Cu(001) (изображение взято из работы [14]).

же необходимость использования газа для получения изображения. Сканирующая туннельная микроскопия основана на возникновении туннельного тока между поверхностью образца и поднесенной близко к поверхности иглой. По величине тока можно определить расстояние от иглы до поверхности, а также плотность электронных состояний. С помощью сканирующего туннельного микроскопа можно не только исследовать структуру поверхности, но также целенаправленно манипулировать атомами вещества [15]. Недостатками сканирующей туннельной микроскопии являются возможность сканирования только проводящих образцов и ограниченная скорость сканирования, а, следовательно, и невозможность проведения сканирования параллельно с ростом сплава. Принцип действия атомно-силового микроскопа основан на анализе сил взаимодействия подложки с иглой микроскопа. Атомно-силовая микроскопия, также как и сканирующая туннельная микроскопия, позволяет исследовать рельеф поверхности образца на атомном уровне, но не позволяет узнать плотность состояний электронов в образце. Главным достоинством атомно-силовой микроскопии яв-

ляется возможность её применения для исследования структуры практически любой поверхности.

Теоретические методы исследования формирования и эволюции поверхностных сплавов

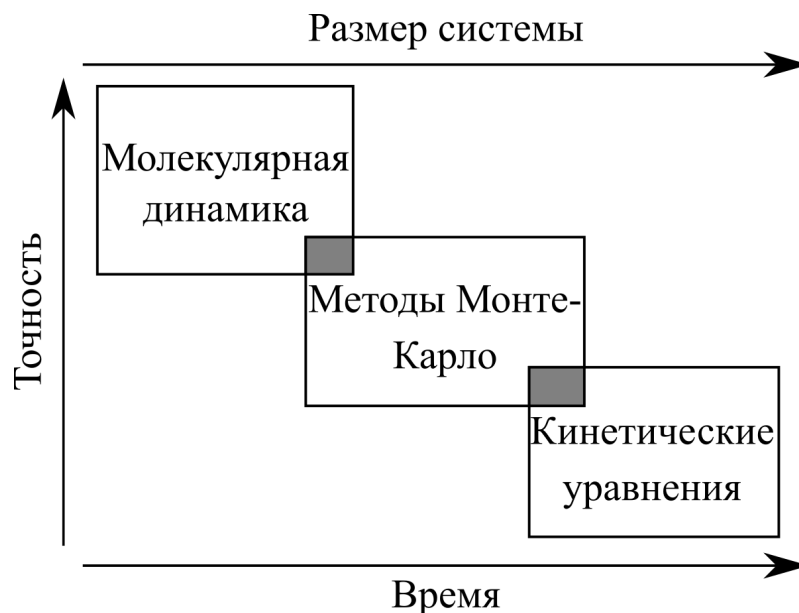


Рис. 1.5: Схематическое изображение пространственных масштабов, точности и временных масштабов методов моделирования эволюции сплава [16].

Теоретические методы моделирования эволюции поверхностного сплава делятся на три группы (Рисунок 1.5), отличающиеся по временным масштабам, точности и пространственным масштабам [16]. Наибольшая точность вычислений достигается при использовании метода молекулярной динамики. К сожалению, на сегодняшний день с помощью молекулярной динамики невозможно моделирование на временных масштабах, больших чем $\sim 10^{-5}$ с. Поэтому результаты такого моделирования можно сравнивать с экспериментальными результатами лишь качественно. Для грубого описания закономерностей процессов на больших временных масштабах используют аналитические методы (например, для оценки значения фрактальной размерности кластера может быть использован метод диффузионно-лимитированного роста [17]). Такие методы в большинстве случаев дают информацию о средних значениях параметров, но не позволяют проследить формирование сплава на атомном уровне. Посередине между методом молекулярной динамики и аналитическими методами

находятся методы Монте-Карло. Методы Монте-Карло бывают решеточными и нерешеточными. В решеточном методе атомы перемещаются только по узлам некоторой решетки, а в нерешеточном – по всему пространству. Использование решеточного метода существенно упрощает вычисления и ускоряет моделирование. Однако использовать решеточную модель можно лишь тогда, когда отсутствуют минимумы потенциальной энергии, соответствующие нахождению атомов вне узлов решетки. Основными разновидностями методов Монте-Карло, используемых для моделирования формирования поверхностных сплавов, являются кинетический метод Монте-Карло и алгоритм Метрополиса. В кинетическом методе Монте-Карло вероятности переходов между состояниями зависят от значений соответствующих диффузионных барьеров, тогда как в алгоритме Метрополиса вероятности зависят от разницы энергий начального и конечного состояний. Кинетический метод Монте-Карло более точен и позволяет проследить кинетику формирования сплава, но он более трудоемкий, чем алгоритм Метрополиса.

Большинство методов моделирования эволюции поверхностного сплава требуют вычисления энергии системы. Для этого используются либо квантовомеханические вычисления, либо классический подход [18]. Существует множество различных квантовомеханических методов моделирования систем на атомном уровне: интегрирование уравнений квантовой механики (например, квантовый метод Монте-Карло), метод сильной связи, метод функций Грина, использование теории функционала плотности, и т.д. Интегрирование уравнений квантовой механики дает наиболее точный результат, но для моделирования формирования поверхностных сплавов данная группа методов на сегодняшний день неприменима. Причиной тому является невозможность применения этих методов к системам, состоящим из $\gtrsim 100$ электронов. Теория функционала плотности не позволяет моделировать эволюцию системы на временах, сравнимых с экспериментальными, но дает возможность оценить энергии и силы взаимодействия в системах, состоящих из нескольких десятков атомов. Для моделирования продолжительной эволюции системы, состоящей из нескольких тысяч частиц, используют классический подход к описанию взаимодействия атомов. В рамках классического приближения распределением электронов либо полностью пренебрегают и рассматривают атомы как материальные точки, либо описывают взаимодействие электронов в сильно упрощенной форме. Резуль-

тат моделирования должен быть максимально приближен к экспериментальным наблюдениям. Для этого параметры классических потенциалов подбирают так, чтобы значения характерных энергий и диффузионных барьеров, полученные из экспериментальных измерений и с помощью квантовомеханических вычислений, наиболее точно совпадали со значениями, полученными с помощью классических потенциалов. Результат моделирования с использованием таких потенциалов согласуется с экспериментальными исследованиями. Например, в работе [19] были рассмотрены деформации поверхности Cu(100) при напылении на неё кластеров Co. Результаты исследования не только качественно, но и количественно согласуются с экспериментом [20]. Кроме того, было объяснено погружение атомов кобальта в подложку, обнаруженное в эксперименте [21]. При моделировании напыления атомов Co на поверхность Cu(111) был обнаружен и объяснен рост треугольных кластеров, наблюдаемый в эксперименте [22]. Было показано, что при формировании кластеров из атомов кобальта важную роль играет релаксация поверхности при наличии избыточного механического напряжения. При моделировании формирования поверхностного сплава Fe/Cu(111) было показано, что основой для роста нанопроводов из атомов меди на ступенях является ряд из атомов железа на расстоянии одного атома от края ступени [23]. Данная модель роста согласуется с экспериментальными результатами [24, 25].

1.1.2 Формирование поверхностного сплава платина-медь

В этом разделе будут представлены теоретические и экспериментальные исследования сплавов Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001).

Формирование и свойства поверхностного сплава Pt/Cu(111)

В работах [26–35] формирование и свойства поверхностного сплава Pt/Cu(111) при температурах 100 – 500 К были исследованы с помощью электронной Оже-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, дифракции медленных электронов, дифракции быстрых электронов, спектроскопии ионного рассеяния, температурной десорбционной спектроскопии, температурно-программируемой десорбции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. При напылении платины на поверхность

Cu(111) при комнатной температуре происходит послойный рост согласно механизму Франка-ван дер Мерве, по крайней мере, до 5 монослоев [26–31]. Межатомные расстояния Pt-Pt в монослое платины на 7 % больше, чем в решетке, состоящей из атомов платины [27, 29]. Прокаливание при температуре 500 К приводит к перемешиванию атомов платины и меди [27, 34], диффузионный барьер такого события $\sim 0,9$ эВ [27]. Прокаливание при температуре 573 К приводит к переходу поверхностного сплава к структуре Cu_3Pt [28, 30–32]. Исследование ранних стадий формирования сплава Pt/Cu(111) при температуре 200 К с помощью рассеяния ионов со средней энергией показало, что атомы Cu и Pt перемешиваются возле ступеней на поверхности Cu(111) [36]. Моделирование с помощью потенциалов Бозолло-Ферранте-Смита показало, что основными факторами, влияющими на результат формирования сплава Pt/Cu(111) являются тенденция к формированию связей типа Pt-Cu, соотношение между энергиями притяжения атомов Cu к атомам Pt и разница в значениях постоянной решетки Cu и Pt [37].

В работах [38–41] формирование и свойства поверхностного сплава Pt/Cu(111) при малых концентрациях атомов Pt были исследованы с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Было показано, что в случае ступенчатой поверхности меди при комнатной температуре и скорости напыления $\sim 0,006$ МС/с атомы Pt предпочтительно собираются возле ступеней и происходит перемешивание атомов [41]. При температурах 315–380 К [38, 39] и скорости напыления $\sim 0,0003$ МС/с напыление атомов платины приводит к появлению пальцеобразных выростов возле ступеней (Рисунок 1.6 а). В выростах содержатся структуры, в которых атомы платины расположены на расстоянии вторых (структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$) и третьих (структура $p(2 \times 2)$) ближайших соседей. Напыление атомов платины при температуре 550 К приводит к тому, что атомы платины оказываются равномерно распределены по террасе [38]. Обнаружено, что в сплаве Pt/Cu(111) формируются фрактальные кластеры [38, 40] (Рисунок 1.6 б,в).

Таким образом, известны некоторые свойства поверхностного сплава Pt/Cu(111). Но в работах не дано теоретическое обоснование происходящим процессам. Кроме того, не исследовано формирование поверхностного сплава Pt/Cu(001) при температурах ниже комнатной.

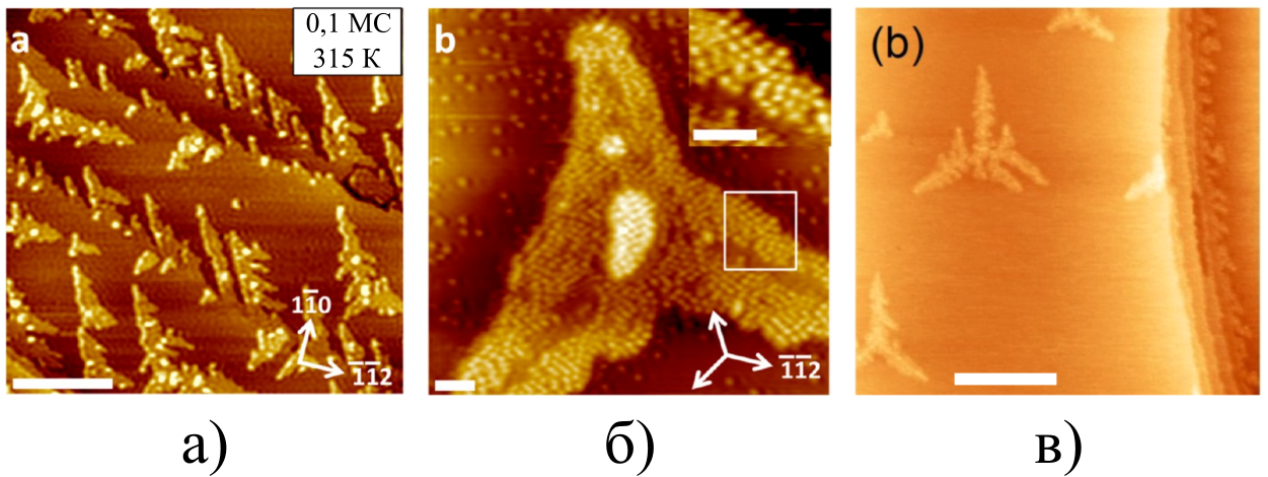


Рис. 1.6: Изображения поверхностного сплава Pt/Cu(111), полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Рисунки а) и б) взяты из работы [38]. Оба рисунка получены при температуре подложки 315 К и концентрации атомов платины 0,1 МС. Длина масштабной шкалы на Рисунке а) 50 нм., а на рисунке б) – 2 нм. Рисунок в) взят из работы [40]. Изображение получено при температуре подложки 300 К и концентрации атомов платины 0,056 МС. Длина масштабной шкалы на Рисунке в) 50 нм.

Формирование и свойства поверхностного сплава Pt/Cu(001)

Формирование и свойства поверхностного сплава Pt/Cu(001) были исследованы как экспериментально [14, 42–48] с помощью дифракции медленных электронов, рассеяния ионов, рентгеновской дифракции, электронной Оже-спектроскопии и фотоэмиссионной спектроскопии, так и теоретически [49–51] с помощью полуэмпирических потенциалов Бозолло-Ферранте-Смита и *ab initio* методов. При исследовании формирования поверхностного сплава Pt/Cu(001) с высокой концентрацией атомов Pt были обнаружены следующие особенности. После напыления 0,5 – 2 МС атомов платины на подложку Cu(001) обнаружено формирование структуры $c(2 \times 2)$ [14, 42, 43]. Отжиг такого сплава при температурах > 500 К приводит к формированию слоя $c(2 \times 2)$, покрытого сверху слоем из атомов меди со структурой $p(1 \times 1)$ [45–48]. При более высоких концентрациях атомов платины наблюдается рост тонкой пленки, состоящей только из атомов платины [43].

В теоретических работах были исследованы следующие свойства поверхностного сплава Pt/Cu(001). Обнаружено, что энергия димера, состоящего из атомов платины, находящихся на расстоянии третьих ближайших соседей (структура $p(2 \times 2)$), на 0,15 эВ меньше чем у атомов, находящихся на рассто-

янии вторых ближайших соседей (структура $c(2 \times 2)$) [49]. В работах [50, 51] найдены энергетически выгодные положения, плотность состояний и адсорбционный спектр атомов платины на поверхности Cu(001).

Однако исследования формирования поверхностного сплава Pt/Cu(001) при концентрациях атомов платины меньше 0,5 МС не представлены в литературе, а его свойства плохо изучены.

1.2 Формирование и свойства кластеров в поверхностных сплавах

1.2.1 Формирование и свойства фрактальных кластеров в поверхностных сплавах

Рост фрактальных кластеров – одно из самых удивительных природных явлений. Фрактальные кластеры могут расти, к примеру, в переохлажденных жидкостях [52], на поверхностях кристаллов [53, 54]. У фрактальных кластеров больше краевых атомов, чем у компактных кластеров, и они обладают необычными физическими и химическими свойствами. У фрактальных кластеров высокая каталитическая активность [55, 56]. Необычное расположение атомов также можно использовать для создания электрохимических устройств хранения энергии [57]. Рост фрактальных кластеров является результатом атомной самоорганизации. Следовательно, их свойства можно контролировать с помощью внешних параметров. При низких температурах и высоких скоростях напыления в поверхностных сплавах обычно образуются сильно разветвленные фрактальные кластеры [58]. А при низких температурах и высоких скоростях напыления получается большая плотность кластеров, что является ограничением для размера фрактальных кластеров.

Рост фрактальных кластеров был обнаружен в различных бинарных сплавах. Кластеры с фрактальной структурой формируются из атомов Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Fe и Ru. Рост фрактальных кластеров обычно происходит при напылении атомов на поверхности со структурой ГЦК (111) или ГПУ (0001). На таких поверхностях есть два типа ступеней (А и В). Обычно энергии атомов на ступенях А и В отличаются и наблюдается формирование фрактальных кластеров, обладающих осью симметрии третьего порядка. Было показано, что

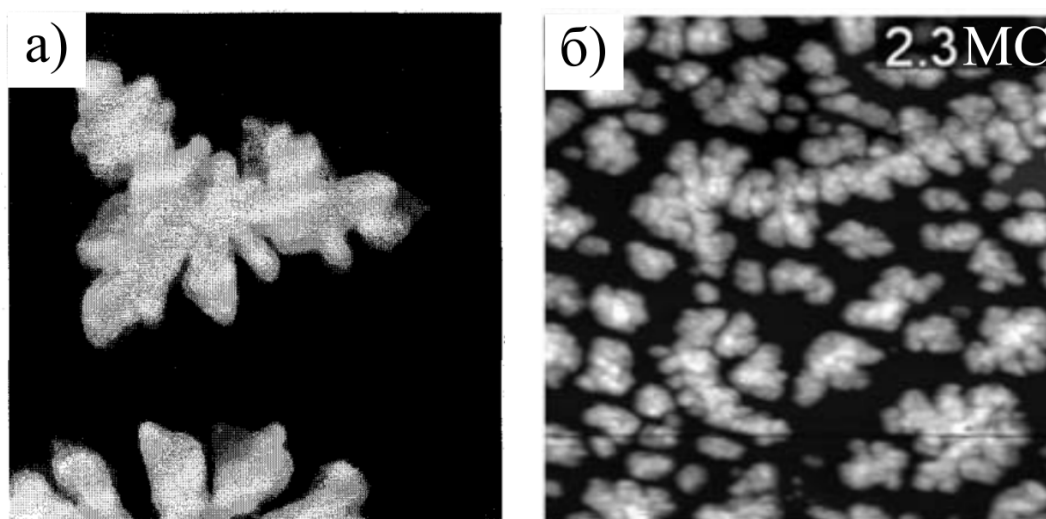


Рис. 1.7: Изображения кластеров кобальта на поверхности $\text{Cu}(111)$ при температуре 225 К [53]. Изображения кластеров железа на поверхности $\text{Ag}(111)$ при комнатной температуре [64].

электроосаждение атомов Au на подложку $\text{Pt}(111)$ с отрицательным потенциалом осаждения приводит к формированию фрактальных кластеров с осью симметрии третьего порядка [59]. В экспериментах с использованием сканирующего туннельного микроскопа была обнаружена самоорганизация атомов Co во фрактальные кластеры на поверхности $\text{Cu}(111)$ при температурах ниже 300 К [53] (Рисунок 1.7 а). Обнаружена фрактальная структура у краев кластеров из атомов Co на подложке $\text{Pd}(111)$ при температуре 495 К [60]. Формирование фрактальных кластеров из атомов Co наблюдалось при комнатной температуре на подложке $\text{Re}(0001)$ [61]. При температурах ниже 450 К формируются фрактальные кластеры из атомов платины на поверхности $\text{Ru}(0001)$ [62]. В системе $\text{Pd}/\text{Cu}(111)$ при температуре 190 К было обнаружено формирование фрактальных кластеров с осью симметрии третьего порядка [63].

Иногда энергии атомов, расположенных возле ступеней А и В, почти совпадают. В таких случаях фрактальные кластеры обладают осью симметрии шестого порядка. Формирование фрактальных кластеров такого типа было обнаружено при напылении атомов Au на поверхность $\text{Ru}(0001)$ при комнатной температуре [65]. В эксперименте наблюдалось формирование фрактальных кластеров из атомов Ag на подложке $\text{Pt}(111)$ при температурах ниже 300 К [66]. Напыление атомов Fe на поверхность $\text{Ag}(111)$ при комнатной температуре приводит к образованию фрактальных кластеров с осью симметрии шестого по-

рядка [64] (Рисунок 1.7 б).

Иногда фрактальные кластеры не обладают осью симметрии ни третьего, ни шестого порядка. Такие *асимметричные* фрактальные кластеры формируются в системе Ag/Ni(111) на ступенях при температурах ниже 800 К [67]. Напыление атомов Ag на подложку Re(0001) при комнатной температуре приводит к формированию сильно разветвленных фрактальных кластеров [68]. Фрактальные кластеры также могут формироваться на поверхностях со структурой ГЦК (100). К примеру, напыление 0,17 МС атомов Ag на поверхность Ni(100) при комнатной температуре приводит к формированию фрактальных кластеров [69].

Теоретические методы исследования формирования фрактальных кластеров можно разделить на три группы. В методах, основанных на приближении сплошной среды, производится решение уравнений диффузии и переноса тепла [70, 71]. Такой подход хорошо подходит для определения таких характеристик, как скорость роста, разветвленность и плотность размещения фрактальных кластеров. В то же время методы, основанные на приближении сплошной среды, игнорируют внутреннюю структуру фрактальных кластеров и они практически неприменимы для исследования гетерогенных систем. Простейшей атомистической моделью, которая хорошо воспроизводит фрактальную размерность фрактальных кластеров, является модель диффузионно лимитированного роста (ДЛР) [72, 73]. В этой модели атом напыляется на поверхность, некоторое время по ней перемещается случайным образом, присоединяется к краю кластера и останавливается. Такая модель хорошо работает при достаточно низких температурах. Существуют различные обобщенные модели (ОДЛР) [74, 75], учитывающие диффузию атомов вдоль краев и хорошо работающие в широком диапазоне температур. Полную информацию о структуре фрактального кластера и кинетике его формирования можно получить, используя кинетический метод Монте-Карло (КМК). КМК моделирование формирования фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Ag/Pt(111) хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными с помощью СТМ [76]. Было показано, что КМК может быть успешно использован для моделирования роста фрактальных кластеров в переохлажденном расплаве [77]. Сравнение экспериментального исследования и моделирования с помощью КМК роста Au на Ir(111) и Pt(111) выявило существенное влияние величины диффузионно-

го барьера для диффузии возле ступени на форму фрактальных кластеров [75]. Сравнение СТМ изображений и моделирования с помощью КММК позволяет оценить значения диффузионных барьеров ключевых событий в различных системах [78]. Формирование фрактальных кластеров из атомов Ag на подложке Pt(111) наблюдается как в эксперименте [66], так и в КММК моделировании [79]. В экспериментах с помощью СТМ [53] и КММК моделировании [22] наблюдается формирование фрактальных кластеров из атомов Co на поверхности Cu(111).

Был обнаружен рост фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111) [38, 40, 41]. В результате самоорганизации могут формироваться два типа кластеров. Первый тип – компактные кластеры возле ступеней (Рисунок 1.6 а,б). Структура таких кластеров похожа на структуру пальцеобразных выростов, формирующихся возле ступеней [38]. Второй тип – кластеры, формирующиеся далеко от ступеней (Рисунок 1.6 в). Иногда такие кластеры имеют ярко выраженную фрактальную форму [40]. Структура и механизмы роста таких кластеров не изучены.

1.2.2 Напыление и диссоциация кластеров

В экспериментальных исследованиях используются два режима напыления: напыление отдельных атомов и напыление небольших кластеров [80, 81]. Напыленный кластер может перемещаться по подложке. Однако чем больше размер кластера, тем, в общем случае², меньше скорость его перемещения [83]. При прокаливании подложки кластер может погрузиться в нее. К примеру, в работе [21] было показано, что наночастицы Co диаметром ~ 10 нм при температуре 600 К погружаются в поверхности Cu(001) и Ag(001).

Если энтальпия смещения атомов подложки и атомов кластера является отрицательной, то кластер начинает постепенно растворяться. Было показано, что облучение с помощью лазера с длиной волны 532 нм приводит к растворению наночастиц меди в подложке SiO₂ [84]. В 70-х годах прошлого века была экспериментально обнаружена диссоциация кластера из атомов В в подложке из Si при прокаливании [85]. С помощью *ab initio* моделирования было показа-

²Иногда наблюдается осцилляционный характер зависимости коэффициента диффузии от размера кластера, но общая тенденция к уменьшению значения коэффициента диффузии при увеличении размера кластера при этом сохраняется [82].

но, что наиболее вероятным способом перемещения атомов В является переход через междоузельное положение в присутствии атома Si [86]. В исследованиях растворения кластеров В с помощью КММК было показано, что структуры, состоящие из атома В с двумя атомами Si, находящимися в междоузельных положениях, являются центрами роста кластеров, состоящих из атомов В [87], при прокаливании при температуре 800 °С существует промежуток времени, в течение которого все атомы В находятся в междоузельных положениях [88].

В связи с тем, что энтальпия растворения платины в Cu(001) является отрицательной [43], можно ожидать, что кластер, состоящий из атомов Pt, будет растворяться в подложке Cu(001). Исследование данного процесса поможет не только лучше понять кинетику образования сплава Pt/Cu(001), но и выявить некоторые общие тенденции в диссоциации кластеров в поверхностных сплавах.

1.2.3 Электромиграция вакансионных кластеров

В последние десятилетия произошло существенное уменьшение размеров интегральных схем. В связи с этим важную роль начала играть скорость электромиграции в материалах из которых они изготавливаются. Причиной необходимости учета электромиграции является то, что электромиграция является источником деструктивных процессов в металлах [89, 90]. Однако добавление атомов примеси может замедлить электромиграцию [91]. К примеру, добавление атомов меди в подложку из алюминия существенно уменьшает скорость электромиграции и повышает долговечность устройств [92].

Существует два основных подхода к теоретическому исследованию электромиграции кластеров. В случае достаточно больших кластеров диаметром $\gtrsim 100$ нм скорость перемещения границы кластера удовлетворяет уравнению непрерывности, являющегося следствием уравнения Нернста-Эйнштейна [93, 94]. Для моделирования перемещения кластеров меньшего размера используют кинетический метод Монте-Карло (КММК) [95–99]. Для повышения точности расчетов и получения возможности рассмотрения электромиграции в гетерогенных сплавах можно использовать самообучающийся кинетический метод Монте-Карло (СОКММК). При моделировании с помощью СОКММК была обнаружена немонотонная зависимость скорости дрейфа от температуры и размера кластеров в пленках Ag(111) и Ag(001) [96]. СОКММК моделирование электромиграции кластеров Ag на поверхности Ag(111) показало, что при

добавлении одного атома меди в кластер из атомов серебра скорость дрейфа кластера существенно уменьшается [97].

Моделирование электромиграции вакансионных кластеров в поверхности Cu(001) с помощью КММК показало, что скорость дрейфа вакансионных кластеров линейно увеличивается с увеличением амплитуды электрического тока, монотонно убывает при увеличении размера кластера и обратно пропорциональна экспоненте от обратной температуры [95]. Моделирование с помощью СОКММК выявило наличие осцилляций в зависимости скорости дрейфа от размера вакансионных кластеров [99]. При моделировании электромиграции вакансионных кластеров в поверхности Cu(001), содержащей атомы Со, было обнаружено, что скорость электромиграции монотонно убывает при увеличении концентрации атомов Со и становится равной 0 при концентрации атомов Со $\sim 0,1$ МС [98].

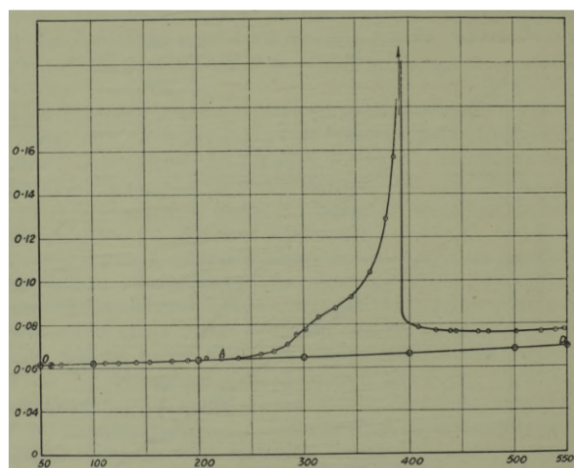
Исследования электромиграции вакансионных кластеров в сплаве Pt/Cu(001) в литературе не представлены. Данная система интересна тем, что в сплаве Pt/Cu(001) атомам платины выгодно оказаться в окружении атомов меди. Данный факт может приводить к существенному уменьшению скорости электромиграции при увеличении концентрации атомов примеси.

1.3 Фазовые переходы порядок-беспорядок в сплавах

При достаточно низкой температуре в бинарных сплавах имеется только ближний порядок – расположение атомов одного сорта скореллировано лишь локально. Если при повышении температуры радиус корреляции стремится к бесконечности, то такой переход называют фазовым переходом порядок-беспорядок. При упорядочении наблюдается изменение различных параметров. Например, в сплаве AuCu₃ фазовый переход порядок-беспорядок сопровождается резким изменением теплоемкости [100] (Рисунок 1.8 а), резким скачкообразным изменением электросопротивления [101] (Рисунок 1.8 б), постоянных упругости [101] и постоянной решетки [102].

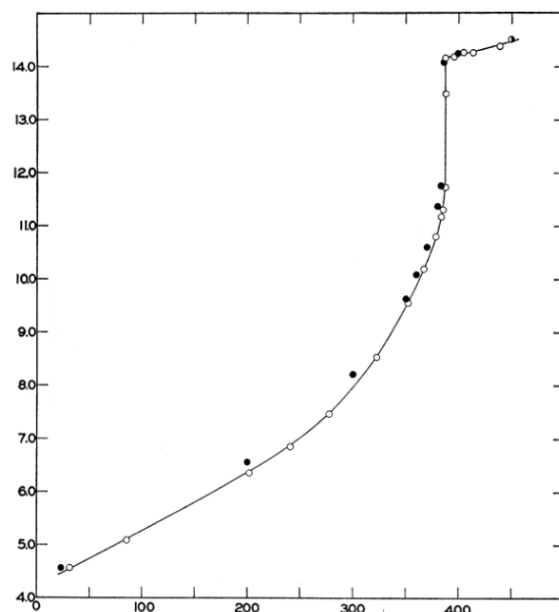
Объемные сплавы Cu-Pt образуют непрерывный ряд твердых растворов [103] (Рисунок 1.9 а). Фазовый переход порядок-беспорядок в объемных сплавах, состоящих из атомов платины и меди, происходит при температурах

Удельная теплоемкость (кал/г/°С)



Температура (°С)

Удельное электросопротивление ($\cdot 10^{-6}$ Ом·см)



Температура (°С)

Рис. 1.8: Зависимость а) удельной теплоемкости сплава AuCu_3 и б) удельного электросопротивления сплава AuCu_3 от температуры (Рисунок а взят из работы [100], а Рисунок б – из работы [101]).

от ~ 200 до 1000 К в зависимости от состава сплава. Наиболее упорядоченными являются сплавы с содержанием платины 22,5, 50, 72,5 и 86 %, что соответствует сплавам PtCu_3 , PtCu , Pt_3Cu и Pt_7Cu , причем сплав PtCu имеет структуру $L1_1$ (Рисунок 1.9 б), а сплав PtCu_3 имеет решетку сверхструктуры типа $L1_2$ [103] (Рисунок 1.9 в).

Исследование фазовых переходов в поверхностных сплавах осложняется (1) изменением расстояния между атомами вследствие релаксации поверхности, (2) изменением концентрации атомов вследствие поверхностной сегрегации и (3) зависимостью от ориентации поверхности. Известно, что фазовые переходы связаны с сегрегацией [105]. Если энергия упорядочения отрицательная, то происходит разделение на фазы с разными концентрациями атомов. В такой ситуации ближе к поверхности окажется фаза с большей концентрацией примеси [106]. Для анализа фазового состава поверхностных сплавов часто используют приближение Брэгга-Вильямса. К примеру, с его помощью произведена оценка температур переходов между структурами типа $p(2 \times 2)$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ в сплаве $\text{CuAl}(111)$ [107]. Также для моделирования фазовых переходов в поверхностных сплавах можно использовать кинетический метод Монте-Карло.

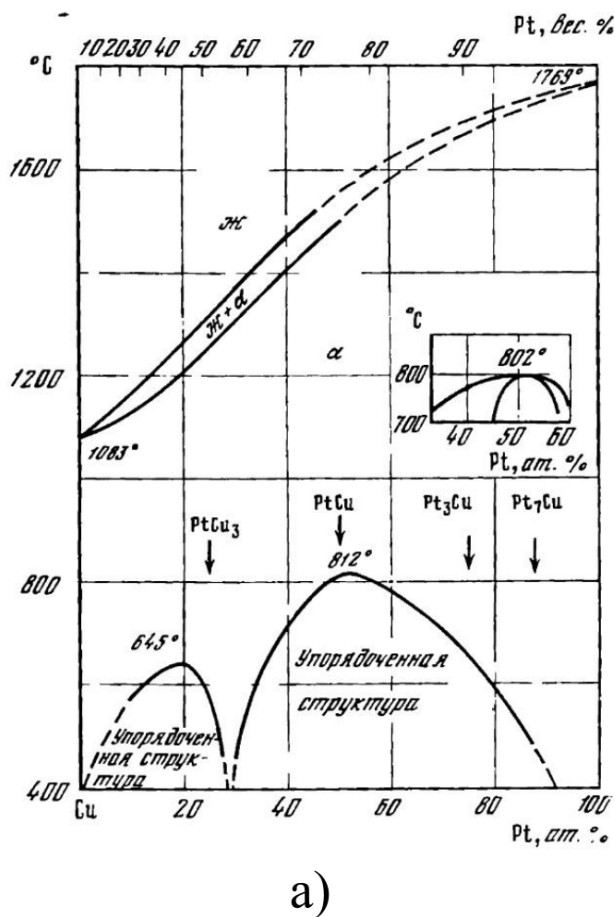


Рис. 1.9: а) Фазовая диаграмма системы Cu-Pt [103]. Элементарные ячейки структур типа б) L₁₁ и в) L₁₂ [104] в случае, когда атомы типа А являются атомами меди, а атомы типа В – атомами платины. Коричневые шарики символизируют атомы меди, а серые – атомы платины.

В работе [108] был использован кинетический метод Монте-Карло для моделирования влияния атомов кислорода на фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Cu/Au(001). Было показано, что добавление кислорода приводит к перестройке поверхностного слоя, что, в свою очередь, приводит фазовому переходу в слое, находящимся под поверхностью.

Фазовые переходы в поверхностном сплаве могут существенно изменить его структуру, механические и электронные свойства. Поэтому исследование фазовых переходов в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) является важной задачей.

Постановка задачи

Основной целью работы является исследование формирования поверхностных сплавов Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001). В частности, были поставлены следующие задачи:

1. Подобрать параметры потенциалов межатомного взаимодействия Pt-Cu и Pt-Pt; разработать численный метод для моделирования формирования поверхностных сплавов Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001).
2. Исследовать атомные механизмы, динамику и условия роста пальцеобразных выростов в поверхностном сплаве Pt/Cu(111)
3. Исследовать атомные механизмы, динамику и условия роста фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111).
4. Исследовать фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).
5. Исследовать растворение кластеров платины в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).
6. Исследовать влияние атомов Pt на электромиграцию вакансионных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(001).

Глава 2

Методика компьютерного моделирования формирования поверхностных сплавов

В данной главе описывается используемая в работе методика моделирования формирования сплавов. В настоящее время наиболее точные результаты моделирования получаются при использовании *ab initio* методов. Но использование *ab initio* методов для моделирования формирования сплавов на временах, сравнимых с экспериментальными, невозможно из-за их чрезвычайной трудоемкости. Поэтому для моделирования часто используют полуклассические потенциалы. Параметры потенциалов подбирают таким образом, чтобы полученные с их помощью значения характерных энергий и диффузионных барьеров наилучшим образом совпадали со значениями, полученными с помощью *ab initio* методов.

В данной работе были подобраны параметры потенциалов для описания взаимодействия атомов меди и платины. С помощью самообучающегося кинетического метода Монте-Карло (СОКММК) производилось моделирование формирования поверхностного сплава. Для вычисления величин диффузионных барьеров, необходимых для СОКММК моделирования, использовался метод упругой ленты (МУЛ). В сплаве платина-медь возникает большое количество потенциальных ям, что приводит к существенному уменьшению скорости мо-

делирования. Для ускорения моделирования в работе был использован метод ускорения, основанный на применении метода средней частоты (МСЧ) и методе поиска потенциальных ям.

2.1 Решеточный кинетический метод Монте-Карло

В данном разделе описаны основные идеи кинетического метода Монте Карло (КММК), а также особенности СОКММК метода, используемого для моделирования формирования поверхностного сплава платина-медь. Кроме этого, рассматривается МУЛ, используемый для вычисления величин диффузионных барьеров, и МСЧ, используемый для ускорения СОКММК.

2.1.1 Теория переходного состояния

Эволюцию многих систем можно описать как совокупность относительно редких переходов между равновесными состояниями. В таких ситуациях возможно применение теории переходного состояния (ТПС). В ТПС переход между равновесными состояниями рассматривается как поток через поверхность, разделяющую эти состояния. Предполагается, что: (1) каждое пересечение поверхности является переходом в новое состояние, (2) процесс эволюции системы является марковским, и (3) данный поток является равновесным свойством системы и для его описания не требуется знание деталей движения атомов. Если эти предположения выполняются, то частота перехода из начального равновесного состояния A в конечное равновесное состояние B через промежуточное состояние C равна [109]:

$$\nu_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\beta h} \frac{Z'}{Z} e^{-\beta \Delta E_d}, \quad (2.1)$$

где $\beta = 1/k_B T$, h – постоянная Планка, Z' и Z – канонические статистические суммы, описывающие колебательные движения системы в промежуточном и начальном состояниях, соответственно, ΔE_d – величина диффузионного барьера перехода из состояния A в состояние B через состояние C , равная разности энергий в состояниях C и A . Если система состоит из N атомов, то состоянию A соответствует $3N - 3$ колебательных степеней свободы. Из-за вырождения

колебаний вдоль направления перехода $A \rightarrow B$ промежуточному состоянию C соответствует на одну колебательную степень свободы меньше, чем состоянию A .

В связи с тем, что в формуле (2.1) диффузионный барьер ΔE_d стоит в показателе экспоненты, то его влияние на значение частоты перехода существенно выше, чем у предэкспоненциального фактора Z'/Z . Поэтому для упрощения оценки величины префактора используется несколько приближений: (1) все колебания в системе являются гармоническими и (2) реакция подложки на движение атома является адиабатической. Если при вычислении канонических статистических сумм Z' и Z учитываются только колебательные степени свободы, то их отношение равно:

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{\prod_{k=1}^{3N-4} q(\nu'_k)}{\prod_{m=1}^{3N-3} q(\nu_m)}, \quad (2.2)$$

где ν'_k и ν_m – нормальные частоты колебаний, $q(\nu)$ – статистическая сумма гармонического осциллятора с частотой ν . Из приближения (2) следует, что основное влияние на уравнение (2.2) оказывает изменение собственных частот колебаний атома. В таком случае это уравнение можно существенно упростить [110]:

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{q(\nu'_1)q(\nu'_2)}{q(\nu_1)q(\nu_2)q(\nu_3)}, \quad (2.3)$$

где ν_1, ν_2, ν_3 – частоты колебаний атома в положении равновесия, а ν'_1, ν'_2 – частоты колебаний атома в седловой точке для двух степеней свободы, соответствующих направлениям, ортогональным направлению диффузии. Исследования поверхностной диффузии атомов Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au показывают, что использование приближения (2.3) позволяет с хорошей точностью описать диффузию атомов [110].

Статистическая сумма $q(\nu)$ гармонического осциллятора в рамках квантовой механики имеет вид:

$$q(\nu) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}, \quad (2.4)$$

Тогда частота перехода равна:

$$\nu_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\beta h} \frac{\prod_{i=1}^3 (1 - e^{-\beta h \nu_i})}{\prod_{j=1}^2 (1 - e^{-\beta h \nu'_j})} e^{-\beta \Delta E_d}, \quad (2.5)$$

Для получения классических значений статистической суммы и частоты перехода рассматривают высокотемпературное приближение, соответствующее классическому пределу:

$$q(\nu) = \frac{1}{\beta h \nu}, \quad (2.6)$$

$$\nu_{A \rightarrow B} = \nu_0 e^{-\beta \Delta E_d}, \quad (2.7)$$

где префактор ν_0 определяется как:

$$\nu_0 = \frac{\nu_1 \nu_2 \nu_3}{\nu'_1 \nu'_2}, \quad (2.8)$$

Форма уравнения (2.7) аналогична по своей форме закону Аррениуса [111].

Величины предэкспоненциального фактора и диффузионного барьера зависят от температуры системы. Но при $T < 600 \text{ K}$ значения диффузионных барьеров и предэкспоненциальных факторов, соответствующих диффузии атомов и вакансий на поверхностях Cu(111) и Cu(001), слабо зависят от температуры [112–115].

2.1.2 Основные идеи кинетического метода Монте-Карло

В основе метода Монте-Карло (МК) в статистической физике лежит вычисление математических ожиданий. Конечная цель МК – вычисление величин, являющихся результатом многократного интегрирования. С математической точки зрения метод МК базируется на законе больших чисел и центральной предельной теореме [116]. Закон больших чисел гарантирует сходимость метода, а из центральной предельной теоремы следует выражение для оценки погрешности, обусловленной конечностью выборки.

Будем решать следующую задачу статистической механики. Пусть система состоит из N частиц. Каждой частице i соответствует набор динамических

переменных (s_i) . Наборы $((s_1), \dots, (s_N))$ описывают фазовое пространство Ω . Пусть x обозначает точку в фазовом пространстве Ω . Предположим, что система описывается гамильтонианом $H(x)$, в котором отсутствует член, связанный с кинетической энергией¹.

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

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} A(x) \exp\left(-\frac{H(x)}{k_B T}\right) dx, \quad (2.9)$$

где

$$Z = \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{H(x)}{k_B T}\right) dx, \quad (2.10)$$

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

$$P_{eq}(x) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(x)}{k_B T}\right) dx, \quad (2.11)$$

Подставляя (2.11) в (2.9), получим:

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} A(x) P_{eq}(x) dx \approx n^{-1} \sum_{i=1}^n A(x_i), \quad (2.12)$$

т.е. вычисление среднего значения A сводится к вычислению среднего арифметического значения. Сходимость метода обеспечивает центральная предельная теорема. Отметим, что поскольку выражение (2.11) справедливо для состояния 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 того, чтобы состояния оказались распределенными, согласно распределению $P_{eq}(x)$, вероятность

¹Вклад члена с кинетической энергией допускает аналитическое рассмотрение.

$W(x, x')$ должна удовлетворять следующим условиям:

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 условий – утверждение о связанности или эргодичности. Второе и третье условия – условия положительности и нормировки вероятности. Четвертое условие 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 $P(x_i)$, согласно которой распределены состояния, может быть записана в виде уравнения кинетического баланса [117–119]:

$$\frac{dP(x, t)}{dt} = - \sum_{x'} W(x, x') P(x, t) + \sum_{x'} W(x', x) P(x', t). \quad (2.13)$$

Первый член уравнения описывает скорость всех переходов из рассматриваемого состояния в остальные, а второй член – скорость переходов из всех остальных состояний в рассматриваемое. Стационарное решение основного уравнения (2.13) задается выражением

$$W(x, x') P_{eq}(x) = W(x', x) P_{eq}(x'), \quad (2.14)$$

которое называют условием детального равновесия или микроскопической обратимости. При разработке МК алгоритмов требуется выполнение принципа детального равновесия, так как в большинстве физически важных случаев его выполнение гарантирует достижение состояния термодинамического равновесия [119–121]. В случае канонического ансамбля из (2.14) следует, что

$$\frac{W(x, x')}{W(x', x)} = \exp\left(-\frac{H(x') - H(x)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

Тогда один из возможных способов задания вероятностей переходов следующий [122, 123]:

$$W(x', x) = \begin{cases} \omega_{xx'} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & , \text{ если } \Delta E > 0, \\ \omega_{xx'} & , \text{ если } \Delta E \leq 0, \end{cases} \quad (2.16)$$

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

$$\sum_{x'} \omega_{xx'} = 1 \quad \text{и} \quad \omega_{xx'} = \omega_{x'x}, \quad (2.17)$$

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

Рассмотрим теперь вопрос о том, как можно с помощью МК исследовать эволюцию величины $A = A(t)$, т.е. вычислять математическое ожидание физической величины A , в случае неравновесной термодинамической системы². Задача существенно осложняется тем, что, вообще говоря, использование формулы (2.12) для случая неравновесной термодинамической системы некорректно. Однако если характерные времена изменения величины $A(t)$ и функции распределения $P(x, t)$ много больше среднего времени одного МК шага

$$\tau_A, \tau_P \gg \overline{\Delta t_i}, \quad (2.18)$$

то можно считать, что рассматриваемая система, эволюционируя, проходит через последовательность квазиравновесных термодинамических состояний и для приближенного вычисления величины $A(t)$ можно использовать формулу (2.12). 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.

Рассмотрим общую схему решеточного КММК [124, 125]. Будем рассматривать канонический ансамбль. Состояние системы, состоящей из N атомов, в трехмерном пространстве задается $3N$ -мерным вектором координат атомов

²Здесь важно отметить, что каждому переходу $x_i \rightarrow x_{i+1}$ можно сопоставить некоторый временной интервал Δt_i . Тогда время эволюции системы $t = \sum_{i=1}^n \Delta t_i$, где n – количество МК шагов.

$x = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$. В каждый момент времени система находится в одном из минимумов потенциальной энергии, причем все атомы располагаются строго в узлах кристаллической решетки. Если система находилась в локальном минимуме x , то за время Δt она может перейти в один из соседних локальных минимумов x' . Вероятность перехода $W(x, x')$ либо равна нулю, если переход по тем или иным причинам считается невозможным, либо вычисляется согласно формуле (2.16). Для того, чтобы согласовать выражения (2.16) и (2.7), выберем числа $\omega_{xx'}$ следующим образом:

$$\omega_{xx'} = \begin{cases} \frac{\nu_0}{\nu_{tot}} \exp\left(-\frac{\Delta E_d^{x' \rightarrow x}}{k_B T}\right) & , \text{ если } \Delta E > 0, \\ \frac{\nu_{tot}}{\nu_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_d^{x \rightarrow x'}}{k_B T}\right) & , \text{ если } \Delta E \leq 0, \end{cases} \quad (2.19)$$

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

$$W(x, x') = \frac{\nu_0}{\nu_{tot}} \exp\left(-\frac{\Delta E_d^{x \rightarrow x'}}{k_B T}\right), \quad (2.20)$$

где

$$\nu_{tot} = \sum_{x'} W(x, x') = \sum_{\mathbf{R}_j, \mathbf{R}'_j} \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_d^{\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}'_j}}{k_B T}\right). \quad (2.21)$$

Выражение (2.21) представляет собой сумму частот всех возможных переходов из локального минимума, в котором находится система в данный момент времени. 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 γ , равномерно распределенное в интервале $(0, 1)$. Затем номер перехода α определяется из следующего соотношения:

$$\frac{\sum_{i=1}^{\alpha-1} \nu_i}{\nu_{tot}} < \gamma \leq \frac{\sum_{i=1}^{\alpha} \nu_i}{\nu_{tot}}. \quad (2.22)$$

Таким образом, на каждом шаге КММК алгоритма выбирается одно событие.

Обсудим принципы вычисления интервала времени Δt , соответствующего

одному КММК шагу. Предположим, что каждый переход $x \rightarrow x'$ является мгновенным событием, а процесс диффузии атомов является пуассоновским [116], т.е. интервал времени Δt есть непрерывная случайная величина, распределенная в интервале $(0, \infty)$ с плотностью вероятности

$$p(x) = \nu_{tot} e^{-\nu_{tot} x}, \quad (2.23)$$

где ν_{tot} вычисляется по формуле (2.21). Выбор интервала Δt в КММК алгоритмах осуществляется следующим образом. Генерируется случайное число γ' (некоррелированное со случайным числом γ), равномерно распределенное в интервале $(0, 1)$. Тогда интервал Δt находится из уравнения

$$\int_0^{\Delta t} p(x) dx = \gamma'. \quad (2.24)$$

Уравнение (2.24) с функцией распределения (2.23) имеет простое аналитическое решение:

$$\Delta t = -\frac{\ln(\gamma')}{\nu_{tot}}. \quad (2.25)$$

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

1. Вычисление частот переходов по формуле (2.7).
2. Вычисление нормировочного коэффициента ν_{tot} как суммы частот всех переходов.
3. Генерация случайного числа $\gamma \in (0, 1)$ и выбор перехода согласно (2.22).
4. Генерация случайного числа $\gamma' \in (0, 1)$ и вычисление интервала времени Δt по формуле (2.25).

2.1.3 Метод упругой ленты

Для вычисления величин диффузионных барьеров в данной работе использовался метод упругой ленты (МУЛ) [126]. В МУЛ предполагается, что при переходе между квазиравновесными состояниями система следует по диффузионному пути с наименьшей энергией. Преимуществом МУЛ является возможность

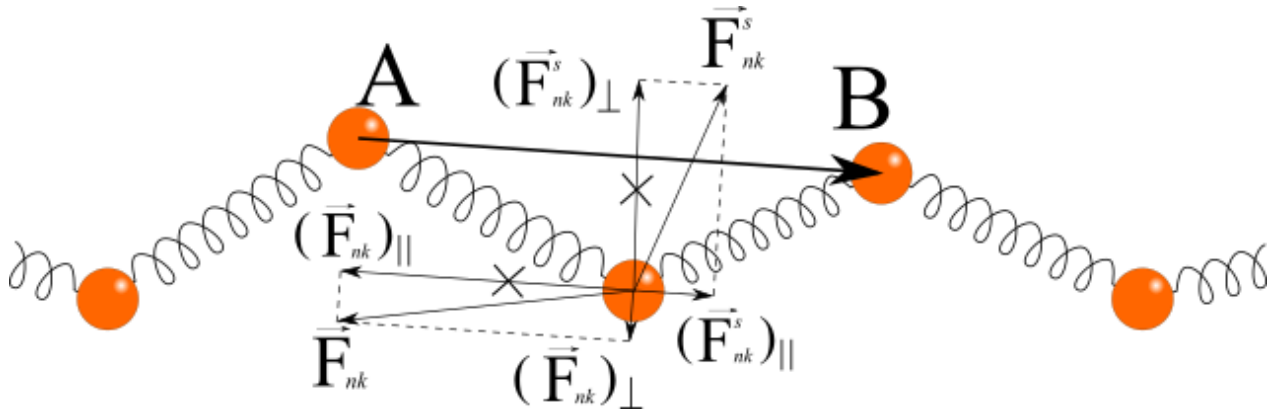


Рис. 2.1: Положения атома в пяти соседних копиях системы, вообразаемые пружины, связывающие положения атома в соседних копиях и силы, действующие на атом в копии k .

рассматривать путь системы из начального положения в конечное целиком. Благодаря этому система не может сильно отклониться от диффузионного пути с наименьшей энергией. С помощью МУЛ можно рассматривать процессы, связанные с диффузией кластеров, таких как димеры, тримеры и т.д.

Поиск диффузионного пути с помощью МУЛ осуществляется по следующему алгоритму. Сначала создают набор копий системы. Начальное и конечное состояния системы получают с помощью метода молекулярной статики [127]. Отрезки, соединяющие положения атомов в начальных и конечных состояниях системы, делят на N частей. Совокупность атомов в каждом из $N + 1$ состояний (начальное состояние, конечное состояние и $N - 1$ промежуточное состояние) называют копией системы. Состояния каждого атома в соседних копиях системы соединяют вообразаемыми пружинками³. Рассмотрим промежуточную копию системы с номером k . Каждый атом связан вообразаемыми пружинками с двумя своими состояниями в соседних копиях системы $k - 1$ и $k + 1$ (Рисунок 2.1). Проведем вектор \vec{AB} с началом в положении атома в копии системы $k - 1$ и концом в положении атома в копии системы $k + 1$. Сила \vec{F}_{nk}^{NEB} , действующая на атом с номером n в копии системы с номером k равна сумме всех межатомных сил взаимодействия с другими атомами данной копии системы \vec{F}_{nk} и сил упругости \vec{F}_{nk}^s со стороны пружин, соединяющих атом в копии k

³Для упрощения вычислений пружинками связывают только копии атомов, попадающих в сферу радиусом R_{NEB} .

с его состояниями в копиях $k - 1$ и $k + 1$:

$$\mathbf{F}_{nk}^{NEB} = \mathbf{F}_{nk} + \mathbf{F}_{nk}^s, \quad (2.26)$$

Далее с помощью метода МС производится структурная релаксация всех атомов в промежуточных копиях системы (положения атомов в начальной и конечной копиях системы при этом зафиксированы). Использование данного алгоритма приводит к тому, что копии системы преимущественно располагаются в областях с меньшей энергией (Рисунок 2.2 б). Величина диффузионного барьера непосредственно зависит от значения энергии в седловой точке, положение которой в данном случае плохо аппроксимируется. Для того, чтобы копии системы располагались вдоль диффузионного пути более равномерно, силы, действующие на атомы, проецируются на траекторию движения системы:

$$\mathbf{F}_{nk}^{NEB} = (\mathbf{F}_{nk})_{\perp} + (\mathbf{F}_{nk}^s)_{\parallel} + f(\phi_k)(\mathbf{F}_{nk}^s)_{\perp}, \quad (2.27)$$

где значки \perp и \parallel обозначают компоненты силы, перпендикулярные и параллельные траектории, соответственно, $f(\phi_k)$ – сглаживающая функция, зависящая от угла ϕ_k между соседними пружинками⁴ (Рисунок 2.1). После окончания структурной релаксации системы строится зависимость потенциальной энергии без учета упругой энергии воображаемых пружин от координаты движущегося атома или от номера копии. Данная зависимость аппроксимируется гладкой функцией. По максимуму функции можно определить значение энергии в седловой точке, что позволяет вычислить величину диффузионного барьера.

Сравнение результатов использования МУЛ для вычисления величины диффузионного барьера для диффузии атома платины в поверхности Cu(111) представлено на Рисунке 2.2. Энергетические кривые, полученные при вычислении диффузионного барьера без проецирования сил на траекторию и с проецированием сил на траекторию, изображены на Рисунках 2.2 б и 2.2 в, соответственно. Положения копий системы на энергетических кривых обозначены точками. В обоих случаях использовалось одинаковое число копий системы. Интерполяция с помощью кубического сплайна [128] энергетической кривой на Рисунке 2.2 в представлена пунктиром. Использование проецирования сил на траекторию приводит к тому, что копии располагаются равномерно по диф-

⁴Функция $f(\phi_k)$ может быть выбрана, например, в виде $f(\phi_k) = (1 + \cos(\pi \cos(\phi_k)))/2$.

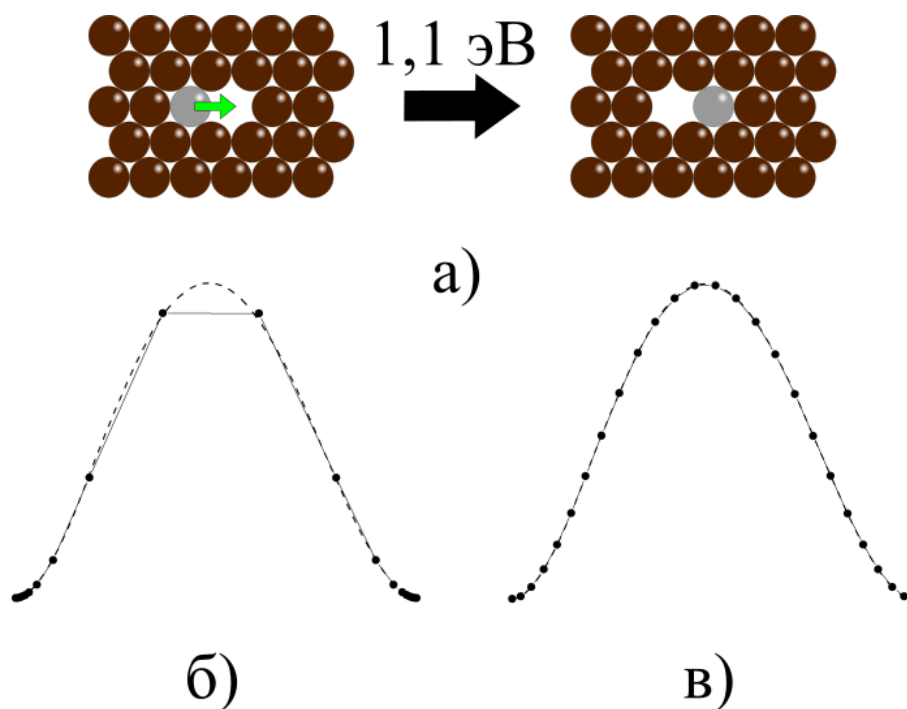


Рис. 2.2: а) диффузия атома платины в поверхности Cu(111); б), в) конечное расположение энергий копий системы на пути наименьшей энергии без проецирования сил на траекторию б) и с проецированием в). Пунктирная кривая соответствует интерполяции с помощью кубического сплайна [128] энергетической кривой.

фузионному пути. Использование проецирования сил на траекторию не только увеличивает точность вычисления величины диффузионного барьера, но также позволяет не потерять информацию о присутствии метастабильных состояний при рассмотрении более сложных событий

В данной работе МУЛ использовался для вычисления диффузионных барьеров в СОКММК. При вычислении диффузионных барьеров использовалась система, состоящая из восьми атомных слоев с 168 атомами в каждом слое ($31 \times 31 \text{ \AA}^2$) в случае поверхности Cu(111) и с 200 атомами в каждом слое ($36 \times 36 \text{ \AA}^2$) в случае поверхности Cu(001). Положения атомов в двух нижних слоях были зафиксированы. Для имитации бесконечно большой поверхности использовались периодические граничные условия в плоскости поверхности.

2.1.4 Самообучающийся кинетический метод Монте-Карло

Для моделирования формирования сплавов в данной работе использовался СОКММК [16, 129]. Основным преимуществом СОКММК алгоритмов является возможность моделирования эволюции сложных гетерогенных систем. Блок-схема СОКММК алгоритма представлена на Рисунке 2.3. Набор всех известных СОКММК алгоритму величин диффузионных барьеров будем называть базой данных СОКММК алгоритма. Программа начинает работу с пустой базой данных⁵. На каждом шаге СОКММК алгоритм производит поиск всех событий, которые могут произойти. Для каждого события производится проверка его наличия в базе данных. Если событие найдено, то используется известное значение частоты. Если данное событие в базе данных отсутствует, то вычисляются значения его диффузионного барьера и частоты и записываются в базу данных. После нахождения частот всех событий производится выбор события и вычисление времени по формулам (2.22) и (2.25).

Для включения электромиграции в СОКММК модель необходимо прибавить к значениям диффузионных барьеров [130] следующее слагаемое:

$$\Delta E_{EM}^{Cu,Pt} = -\frac{1}{2} Z_{Cu,Pt}^* e \rho (\mathbf{jR}), \quad (2.28)$$

где $Z_{Cu,Pt}^* e$ – эффективный заряд атома, ρ – объемное удельное сопротивление меди, \mathbf{j} – средняя плотность электронного тока и \mathbf{R} – вектор, проведенный из начального в конечное положение атома. Коэффициент $\rho_{vac}^* = Z_{vac}^* e \rho$ для вакансий в меди составляет $6,6 \cdot 10^{-7}$ эВ·м/А [131]. Таким образом, для вычисления диффузионных барьеров, связанных с движением атомов меди, использовался эффективный заряд $Z_{Cu}^* e = -Z_{vac}^* e = -\rho_{vac}^* / \rho$. К сожалению, эффективный заряд платины в поверхности Cu(001) неизвестен. Аналогично работе [97], было проведено моделирование с различными значениями отношения $\gamma = Z_{Pt}^* / Z_{Cu}^*$.

Если орты декартовой системы координат \mathbf{e}_x и \mathbf{e}_y ориентированы вдоль кристаллографических направлений [011] и [0 $\bar{1}$ 1], то уравнение (2.28) можно запи-

⁵Для ускорения вычислений при повторных запусках СОКММК можно стартовать с базы данных, содержащей величины диффузионных барьеров, полученных в предыдущем запуске СОКММК.

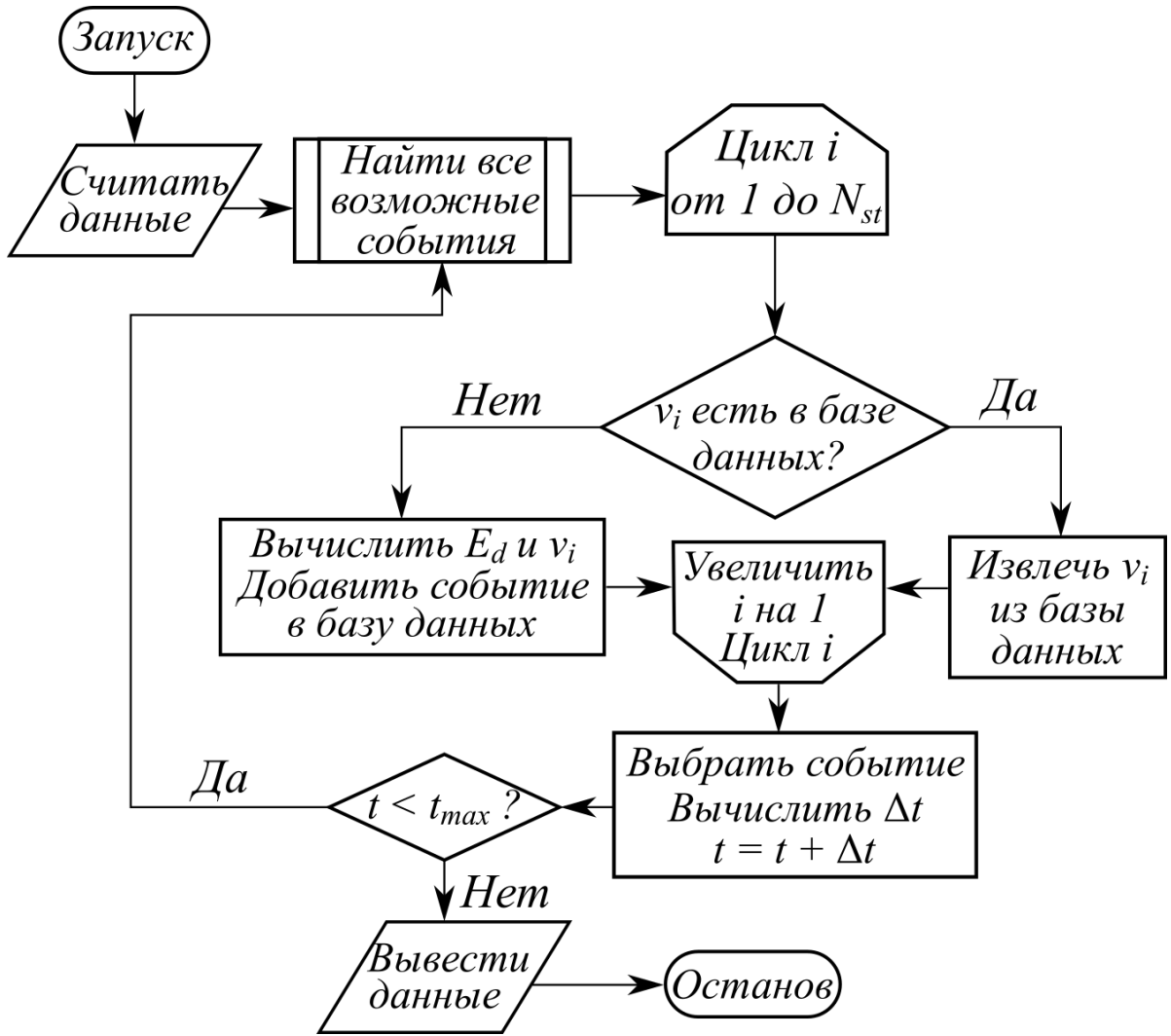


Рис. 2.3: Блок-схема СОКММК алгоритма. N_{st} – число всех возможных событий, E_d – величина диффузионного барьера, соответствующего событию с номером i и частотой ν_i .

сать в виде [98, 99]

$$\Delta E_{EM}^{Cu,Pt} = \alpha^{Cu,Pt} (\Delta n_x \cos \phi + \Delta n_y \sin \phi), \quad (2.29)$$

где $\alpha^{Cu,Pt} = -\rho_{Cu,Pt}^* j r_0 / 2$ – параметр электромиграции, $r_0 = 2,556 \text{ \AA}$ – расстояние первых ближайших соседей, ϕ – угол между \mathbf{e}_x и \mathbf{j} , $r_0 \Delta n_x = (\mathbf{R} \mathbf{e}_x)$ и $r_0 \Delta n_y = (\mathbf{R} \mathbf{e}_y)$ – смещения атома вдоль направлений \mathbf{e}_x и \mathbf{e}_y . Уравнение (2.29) можно обобщить на случай диффузии димеров [98, 99]

$$\Delta E_{EM}^{dimer} = \sum_{i=1,2} \alpha_i^{Cu,Pt} (\Delta n_{x,i} \cos \phi + \Delta n_{y,i} \sin \phi), \quad (2.30)$$

где $\alpha_i^{Cu,Pt}$ – параметр электромиграции i -го атома в димере, $r_0\Delta n_{x,i}$ и $r_0\Delta n_{y,i}$ – смещения i -го атома. Будем использовать следующие обозначения: $\alpha^{Cu} = \alpha$ и $\alpha^{Pt} = \gamma\alpha$, $\gamma \in [-1, 1]$.

Формирование поверхностного сплава Pt/Cu(111) возле ступеней

Для исследования формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) на ступенчатой поверхности Cu(111) в данной работе рассматривается следующая модель. В начальный момент времени в вычислительной ячейке, размером 100×100 атомов, находится 50 рядов атомов меди, расположенных в ГЦК узлах (Рисунок 2.4 а,б). Данные ряды атомов моделируют ступень, причем с одной стороны получается ступень типа А, а с противоположной стороны – ступень типа В. Количество рядов выбиралось таким образом, чтобы во время моделирования хотя бы один из рядов атомов меди оставался неподвижным. Такой подход позволяет одновременно рассматривать формирование сплава возле ступеней типа А и типа В. Во время экспериментального исследования поверхности Cu(111) при комнатной температуре идеально ровные ступени не формируются. Чтобы учесть данный дефект при моделировании крайние ряды атомов меди были заполнены только наполовину. После начала работы программы происходило напыление атомов платины на поверхность до тех пор, пока концентрация атомов платины не становилась равной 0,05 МС. Моделирование завершалось спустя секунду модельного времени после напыления последнего атома платины. Так как число частиц в системе не фиксировано, то данная система не является каноническим ансамблем. Поэтому вместо исходной системы рассматривается система, состоящая из двух частей. Атомы из первой части системы участвуют в диффузионных процессах, а остальные атомы находятся в резервуаре. Частота всех переходов атомов внутри резервуара равна 0. Частота перехода, связанного с напылением атома на поверхность равна $\nu_+ = F \cdot N_{ML}$, где F – скорость напыления, а N_{ML} – число атомов в монослое. При таком подходе система является каноническим ансамблем и для моделирования её эволюции можно применять КММК алгоритм, обсуждавшийся в 2.1.2.

На поверхности (111) есть два типа узлов: ГЦК и ГПУ (Рисунок 2.4 б). В данной работе рассматривались только перемещения атомов между ГЦК уз-

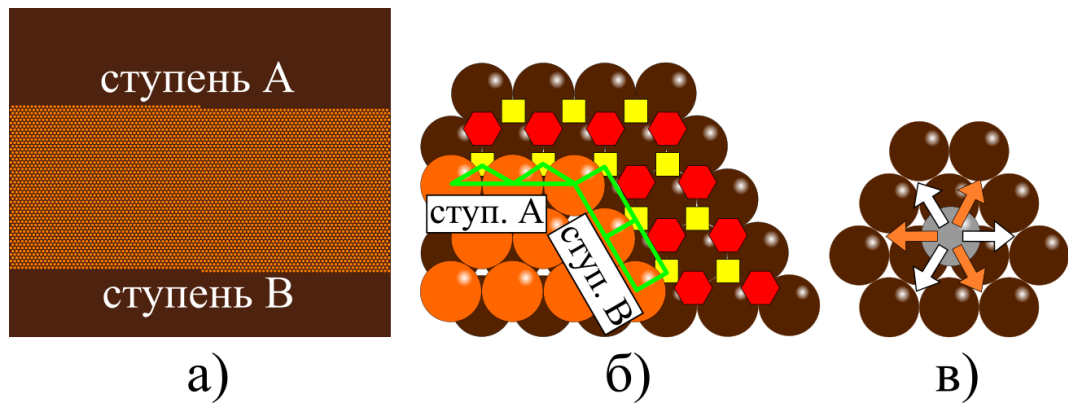


Рис. 2.4: а) Начальная конфигурация вычислительной ячейки. б) Два типа ступеней и два типа узлов на поверхности (111). Ближайшие к ступени ГЦК узлы обозначены красными шестиугольниками, а ГПУ узлы – желтыми квадратами. Зеленые линии, соединяющие центры граничных атомов ступени и ближайших к ним ГПУ узлов, помогают отличить ступень типа А от ступени типа В. в) Прыжки атома платины на поверхности (111) типа 1 и типа 2 обозначены белыми и оранжевыми линиями, соответственно. Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

лами – длинные прыжки. У свободного атома на поверхности (111) есть возможность совершить длинный прыжок в шести направлениях (Рисунок 2.4 в). Однако, в силу симметрии, существует только два направления, для которых значения диффузионных барьеров различаются. На Рисунке 2.4 в эти два типа независимых прыжков обозначены белыми и оранжевыми стрелками. Далее будем называть их прыжками типа 1 и прыжками типа 2. Учет различия двух типов прыжков дает возможность автоматически учитывать наличие двух типов ступеней на поверхности (111) (Рисунок 2.4 а,б).

Формирование фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111)

Для моделирования формирования кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111) рассматривалась следующая модель. В начальный момент времени начинается напыление атомов меди и платины на ровную поверхность Cu(111). СОКММК алгоритм аналогичен используемому при моделировании формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) возле ступеней. Однако в данном случае вместо одного резервуара с атомами платины рассматривается два резер-

вуара: один с атомами меди, а другой – с атомами платины. В связи с тем, что частота прыжка одиночного атома по поверхности $\sim 10^{12}$ Гц, а частота напыления атомов $\sim 10^2$ Гц, то одиночный атом совершает $\sim 10^{10}$ прыжков до напыления следующего атома. Для ускорения вычислений в начальный момент времени в центр ячейки помещался небольшой кластер, состоявший из менее чем 10 атомов.

Формирование поверхностного сплава Pt/Cu(001)

В данной работе также производилось моделирование формирования поверхностного сплава Pt/Cu(001) в верхнем слое подложки Cu(001). В таком сплаве большая часть узлов занята атомами меди и платины. Поэтому в СОКММК алгоритме рассматривались прыжки вакансий вместо прыжков атомов. Такой подход приводит к существенному ускорению вычислений при малых концентрациях вакансий. В данном исследовании число атомов не менялось. Поэтому система являлась каноническим ансамблем и для её исследования применялся СОКММК алгоритм, обсуждавшийся в работах [132, 133]. Размер вычислительной ячейки 100×100 атомов ($80 \times 80 \text{ \AA}^2$).

2.1.5 Метод средней частоты

В сплаве Pt/Cu(111) появляется большое количество групп потенциальных ям. В такой ситуации применение КММК становится неэффективным. Для ускорения моделирования формирования сплава Pt/Cu(111) в работе был использован алгоритм на основе метода средней частоты (МСЧ) [134–136]. Пусть известны границы группы потенциальных ям. Состояния системы внутри группы потенциальных ям будем называть промежуточными. Граничным будем называть такое состояние системы вне группы потенциальных ям, у которого среди соседних с ним состояний есть хотя бы одно промежуточное состояние. В МСЧ описание переходов системы между промежуточными состояниями сводится к описанию перехода в одно из граничных состояний.

Введем матрицу переходов \hat{T} между состояниями

$$\hat{T}_{ji} = \frac{1}{\sum_{\alpha} \nu_{i\alpha} + \sum_{\beta} \nu_{i\beta}} \nu_{ij} = \tau_i^1 \nu_{ij}, \quad (2.31)$$

где все соседние с состоянием i промежуточные состояния обозначаются индексом α , а граничные – индексом β , τ_i^1 – среднее время выхода системы из состояния i .

Пусть в начальный момент времени система находится в состоянии s_{init} . Тогда вероятность её обнаружения в начальный момент времени равна $P_i^{(0)} = \delta_{i,s_{init}}$. После n переходов система будет находиться в состоянии i с вероятностью $P_i^{(m)} = \left(\hat{T}^m\right)_{ij} P_j^{(0)}$. После большого числа переходов вероятность нахождения системы в состоянии i равна

$$P_i = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\hat{T}^m\right)_{ij} P_j^{(0)} = \left(\hat{I} - \hat{T}\right)_{ij}^{-1} P_j^{(0)}, \quad (2.32)$$

где \hat{I} – единичная матрица. Среднее время нахождения системы в состоянии i равно $\tau_i = \tau_i^1 P_i$. Средние частоты выхода системы из состояния i в граничные состояния α вычисляются по формуле

$$\langle \nu_{i\alpha} \rangle = \frac{\tau_i}{\tau_{tot}} \nu_{i\alpha}, \quad (2.33)$$

где $\tau_{tot} = \sum_i \tau_i$ – среднее время нахождения системы в группе потенциальных ям.

Далее вычисленные по формулам значения частот $\langle \nu_{i\alpha} \rangle$ и времени $\tau_{tot} = \sum_i \tau_i$ используются в следующих КММК шагах до выхода системы из группы потенциальных ям.

2.1.6 Метод ускорения кинетического метода Монте-Карло

Для иллюстрации общих идей метода поиска границы группы потенциальных ям рассмотрим одномерную диффузию одиночного атома во внешнем потенциале, представленном на Рисунке 2.5. Определим группу потенциальных ям как группу состояний, соединенных диффузионными барьерами, меньшими чем пороговый диффузионный барьер E_{tr} (Рисунок 2.5). Данное определение было ранее использовано в работах [136, 137]. После нахождения границы группы потенциальных ям можно использовать различные методы для ускорения вычислений. Однако нахождение границы группы потенциальных ям в полном

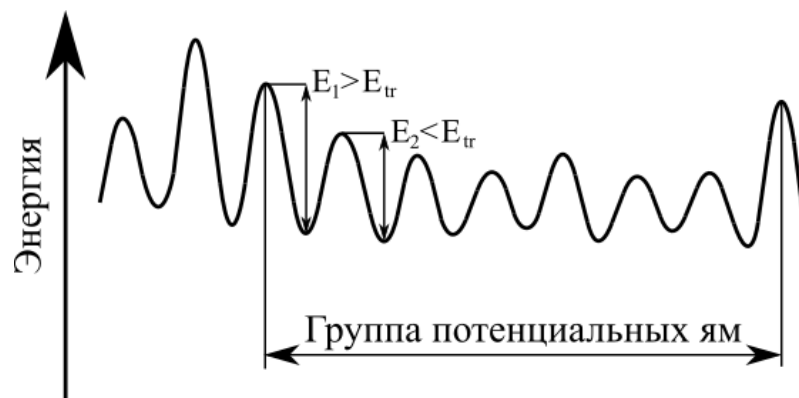


Рис. 2.5: Одномерная потенциальная кривая и группа потенциальных ям, согласно определению.

конфигурационном пространстве может быть крайне времязатратным. Вместо этого можно выделить требующие ускорения подсистемы и применить один из методов ускорения КММК (в данной работе используется МСЧ) к данному набору подсистем.

На Рисунке 2.6 представлена блок-схема алгоритма ускорения. Ускорение применяется после каждого КММК шага. Для объяснения принципов его работы рассмотрим типичную ситуацию, возникающую при моделировании формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111). На Рисунке 2.7а представлена группа потенциальных ям с наиболее простой конфигурацией, возникающая при формировании сплава Pt/Cu(111). Диффузионный барьер прыжка атома меди из положения А в положение В и обратно равен 0,10 эВ, а из положения А в положение С равен 0,50 эВ. Следовательно, совокупность положений А и В выступает в качестве ловушки для атома меди. Атом совершит в среднем порядка 10^6 прыжков между этими двумя положениями, прежде чем выпрыгнет из группы потенциальных ям⁶. В алгоритме ускорения рассматривается подсистема, состоящая из всех атомов, на движение которых может влиять подвижный атом при перемещении между промежуточными положениями. Значение порогового барьера равно $E_{tr} = 0,32$ эВ. Оно выбрано таким образом, чтобы приводить к наибольшему ускорению КММК при моделировании формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111). Важно отметить, что диффузионные барьеры прыжков атомов меди вдоль ступени А и вдоль ступени В меньше, чем 0,32 эВ. Движение атома меди вдоль ступени является одномерным движе-

⁶Будем называть такие атомы подвижными. Положения, между которыми перемещается подвижный атом будем называть промежуточными положениями подвижного атома.

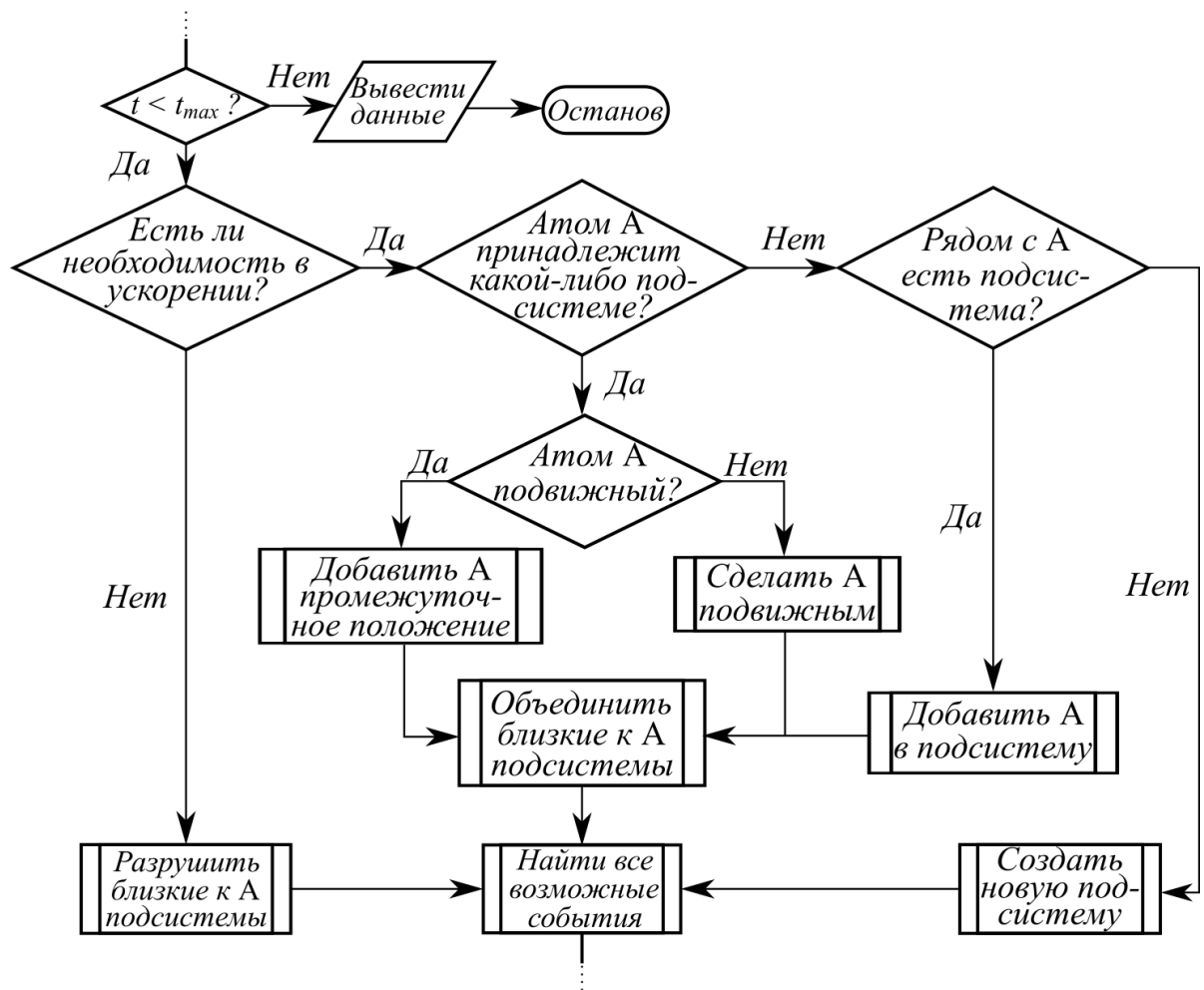


Рис. 2.6: Блок-схема алгоритма ускорения. На каждом КММК шаге атом А перемещается из начального положения в конечное.

нием и было обнаружено, что алгоритм, в котором такое движение ускоряется эффективно работает.

После каждого КММК шага сравниваются значения диффузионных барьеров, соответствующих произошедшему событию и событию, обратному к произошедшему, со значением порогового барьера E_{tr} . Предположим, что атом меди изначально находится в положении А и перемещается в положение В (см. Рисунок 2.7 а). Оба барьера для прыжков атома из положения А в положение В и из положения В в положение А меньше, чем E_{tr} . Следовательно, этот атом является подвижным, а положения А и В являются его промежуточными положениями⁷. Атомы, находящиеся ближе, чем радиус образования подсистемы $R_b = 2 \cdot a_{Cu} / \sqrt{2} \approx 5,2 \text{ \AA}$ (a_{Cu} – постоянная решетки меди) к одному из

⁷Отметим, что в данный момент этот атом может как принадлежать, так и не принадлежать некоторой подсистеме, в зависимости от предыдущих КММК шагов.

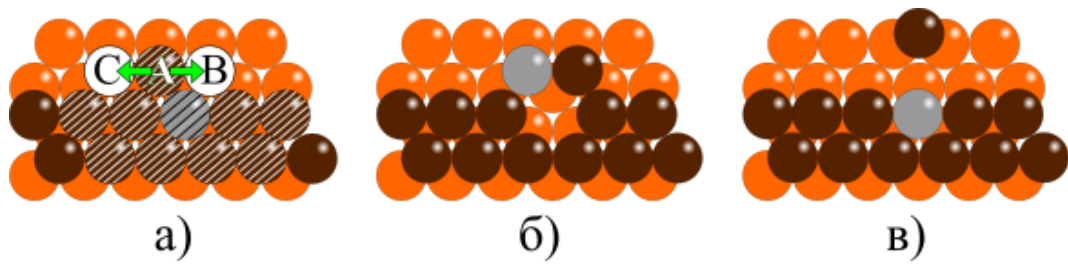


Рис. 2.7: Схематичное изображение а) ситуации, в которой возникает необходимость в ускорении моделирования; б), в) примеры граничных состояний. Оранжевыми и коричневыми шариками обозначены атомы меди, серыми – атомы платины. Белые кружки используются для обозначения положений, не занятых атомами. Буквы А, В и С обозначают положение атома. Штриховка обозначает принадлежность атома подсистеме.

промежуточных положений этого атома могут влиять на его движение. Если эти атомы и подвижный атом не принадлежат на данный момент к какой-либо подсистеме, то создается новая подсистема. Все атомы, находящиеся ближе чем R_b к одному из промежуточных положений подвижного атома, добавляются к этой подсистеме. На Рисунке 2.7 а заштрихованные атомы входят в подсистему, образованную после прыжка подвижного атома из положения А в положение В. После этого создаются два промежуточных состояния системы. В рассматриваемом примере создаются два состояния \mathfrak{A} и \mathfrak{B} , в которых подвижный атом находится в положениях А и В, соответственно. После этого производится поиск всех конечных положений всех возможных прыжков всех атомов подсистемы в каждом из промежуточных положений и они рассматриваются в качестве граничных состояний. Примеры конфигураций системы в граничных состояниях представлены на Рисунке 2.7 б,в. После этого составляется база данных, содержащая все соседние промежуточные и граничные состояния. Например, граничное состояние на Рисунке 2.7 б является соседним с промежуточным состоянием \mathfrak{B} , а граничное состояние на Рисунке 2.7 в является соседним как с состоянием \mathfrak{A} , так и с состоянием \mathfrak{B} . После составления базы данных для вычисления частот переходов всех возможных переходов из промежуточных состояний в граничные используется МСЧ. На следующем КММК шаге атомы, не принадлежащие к подсистеме рассматриваются обычным для КММК образом, а частоты переходов для атомов внутри подсистем задаются с помощью метода ускорения.

Возможно два способа формирования подсистем, содержащих несколько по-

движных атомов. Во-первых, один из атомов, не принадлежащих какой-либо подсистеме, может совершить прыжок, диффузионный барьер которого меньше E_{tr} и присоединиться к подсистеме. Во-вторых, если один из атомов, принадлежащих подсистеме, не является подвижным и совершает прыжок с диффузионным барьером менее E_{tr} , то он становится подвижным атомом.

Отметим, что у подвижного атома может быть несколько промежуточных положений. Если подвижный атом совершает прыжок с диффузионным барьером менее E_{tr} , то у него появляется новое промежуточное положение.

В некоторых ситуациях необходимо объединение подсистем. Если после КММК шага какие-либо атомы из двух различных подсистем оказываются ближе, чем R_b , то эти подсистемы объединяются в одну подсистему, содержащую все промежуточные положения всех подвижных атомов.

Иногда бывает выгодно разрушить подсистему. На каждом КММК шаге один из атомов перемещается из начального положения в конечное. Предположим, что диффузионный барьер либо произошедшего события, либо события, обратного к произошедшему, больше, чем E_{tr} . Подсистема разрушается, если хотя бы один из её атомов находится на расстоянии менее чем R_b к начальному или конечному положению прыгнувшего атома. На следующем КММК шаге пересчитываются частоты всех возможных перемещений всех атомов, принадлежавших к разрушенной подсистеме.

2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия

Для описания межатомного взаимодействия использовались полуклассические потенциалы, полученные в приближении сильной связи. Для того, чтобы потенциалы хорошо описывали свойства сплавов Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001) их параметры подбирались таким образом, чтобы наилучшим образом воспроизводились значения постоянной решетки, энергии связи и констант упругой жесткости, полученных в эксперименте, а также значения характерных энергий и диффузионных барьеров, вычисленных с помощью теории функционала плотности.

2.2.1 Метод сильной связи

Для описания взаимодействия атомов в данной работе были использованы меж-атомные потенциалы, полученные в приближении сильной связи [138, 139].

Если предположить, что плотность состояний d-зоны переходного металла не зависит от энергии (модель Фриделя), то можно показать, что в таком случае энергия притяжения пропорциональна ширине d-зоны [140]. Этот факт хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями [141]. С другой стороны, ширина прямоугольной d-зоны пропорциональна второму моменту плотности состояний электронов d-зоны [140]:

$$W = \sqrt{12\mu^{(2)}}, \quad (2.34)$$

где W и $\mu^{(2)}$ – ширина и второй момент плотности состояний электронов d-зоны. Следовательно, энергия притяжения $E^{\text{прит}}$ пропорциональна $\sqrt{\mu^{(2)}}$:

$$E^{\text{прит}} \sim \sqrt{\mu^{(2)}}, \quad (2.35)$$

В методе сильной связи показано, что второй момент $\mu^{(2)}$ выражается через магнитные квантовые числа $dd\sigma$, $dd\pi$ и $dd\delta$ (параметры Слэтера–Костера) [139]:

$$\mu^{(2)} = z(dd\sigma^2 + 2 \cdot dd\pi^2 + 2 \cdot dd\delta^2), \quad (2.36)$$

где z – координационное число.

Если предположить, что параметры Слэтера–Костера экспоненциально убывают с увеличением расстояния [142], то, с учетом (2.35), можно записать следующее выражение для энергии притяжения:

$$E_i^{\text{прит}} = -\sqrt{\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]}, \quad (2.37)$$

где α и β – типы атомов, $\xi_{\alpha\beta}$ – эффективный интеграл перескока метода сильной связи, $r_0^{\alpha\beta}$ – расстояние между ближайшими соседями в объеме вещества, r_{ij} – расстояние между атомами i и j , $q_{\alpha\beta}$ – параметр, описывающий затухание энергии притяжения с расстоянием.

Энергия отталкивания должна возрастать при сближении частиц, вслед-

ствии принципа запрета Паули. Ее можно представить в виде [139, 143]:

$$E_i^{\text{отталкив}} = \sum_j \left[A_{\alpha\beta}^1 \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) + A_{\alpha\beta}^0 \right] \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right], \quad (2.38)$$

где $A_{\alpha\beta}^0$ и $A_{\alpha\beta}^1$ – предэкспоненциальные множители, $p_{\alpha\beta}$ – параметр, описывающий затухание энергии отталкивания с расстоянием. Потенциалы, у которых энергия притяжения записывается в виде (2.37), а энергия отталкивания – в виде (2.38) называются⁸ потенциалами Розато-Жиллопа-Легранда [143] (или сокращенно РЖЛ потенциалами). Потенциальная энергия взаимодействия N атомов равна:

$$E = \sum_{i=1}^N (E_i^{\text{прит}} + E_i^{\text{отталкив}}). \quad (2.39)$$

Для вычисления характерных величин относительно больших структур (более ~ 100 атомов) за приемлемое время на современных компьютерах, используют радиус обрезания [127] R_{off} . Если провести сферу радиуса R_{off} , центр которой совпадает с центром некоторого атома, то при вычислениях будет учитываться влияние только атомов, попадающих в данную сферу. В результате, потенциал резко обрывается при $r = R_{\text{off}}$. Чтобы сгладить данный разрыв применяется функция обрезания следующего вида [144]:

$$w(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & , \quad r_{ij} \leq R_{\text{on}} \\ \frac{(R_{\text{off}}^2 - r_{ij}^2)^2 (R_{\text{off}}^2 - 3R_{\text{on}}^2 + 2r_{ij}^2)}{(R_{\text{off}}^2 - R_{\text{on}}^2)^3} & , \quad R_{\text{on}} < r_{ij} < R_{\text{off}} \\ 0 & , \quad r_{ij} \geq R_{\text{off}} \end{cases} \quad (2.40)$$

где R_{on} – параметр функции обрезания, r_{ij} – расстояние между рассматриваемыми атомами с индексами i и j .

Данные потенциалы ранее успешно применялись для исследования формирования поверхностных сплавов [19, 20, 22, 23]. Как показывает практика, использование хорошо подогнанных параметров потенциалов при моделировании с помощью КММК [22] и молекулярной динамики [127] приводит к согласию результатов моделирования с экспериментом.

⁸В первоначальном виде в работе [143] выражение для энергии отталкивания не содержало слагаемого с A_1 . Оно было добавлено позже в работе [139].

2.2.2 Теория функционала плотности

Одной из основных причин успеха теории функционала плотности (ТФП) является преодоление “экспоненциальной стенки”, возникающей при попытке точного или приближенного решения уравнения Шредингера в задаче о взаимодействии большого числа электронов [145]. ТФП позволяет существенно упростить вычисления, заменяя задачу нахождения многоэлектронной волновой функции задачей о нахождении трехмерной электронной плотности.

Вариационный принцип Хоэнберга-Кона

ТФП основана на двух теоремах Хоэнберга и Кона [146]. Гамильтониан системы из N электронов, находящихся во внешнем потенциале $v(\mathbf{r})$, имеет вид⁹

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (2.41)$$

где $\hat{T} = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – оператор кинетической энергии, оператор $\hat{V} = \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ описывает взаимодействие электронов с внешним полем, оператор $\hat{U} = \frac{1}{2} \int \frac{\psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ описывает кулоновское взаимодействие между электронами, $\psi(\mathbf{r})$ – волновая функция системы.

Электронная плотность в основном состоянии с волновой функцией Ψ определяется как

$$n(\mathbf{r}) \equiv (\Psi, \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \Psi) \quad (2.42)$$

В первой теореме утверждается, что (1) плотность основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов $n(\mathbf{r})$ в некотором внешнем потенциале $v(\mathbf{r})$ определяет этот потенциал с точностью до аддитивной константы и (2) полная энергия основного состояния является функционалом $n(\mathbf{r})$. Выделяя явным образом взаимодействие с внешним потенциалом $v(\mathbf{r})$, можно записать функционал энергии в виде

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n], \quad (2.43)$$

где $F[n]$ – функционал Хоэнберга-Кона.

Во второй теореме утверждается, что минимум функционала $E_v[n]$ соответствует электронной плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$ основного состояния, которая, в свою оче-

⁹Здесь и далее используется атомная система единиц $\hbar = e = m_e = 1$.

редь, соответствует энергии основного состояния E_0 , при условии нормировки

$$N[n] \equiv \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.44)$$

где N – число частиц в системе.

Таким образом, если известен вид функционала $F[n]$, то задача определения основного состояния и соответствующей ему электронной плотности в заданном внешнем потенциале сводится к задаче минимизации функционала от трехмерной электронной плотности.

Система уравнений Кона-Шэма

Функционал $F[n(\mathbf{r})]$ с учетом взаимодействия электронов можно записать в виде

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.45)$$

где $T_s[n(\mathbf{r})]$ – функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ – функционал обменно-корреляционной энергии. Запишем уравнение Эйлера-Лагранжа с учетом стационарности (2.43) относительно таких вариаций $n(\mathbf{r})$, при которых сохраняется полное число электронов:

$$\delta E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv \int \delta \tilde{n}(\mathbf{r}) \left\{ v_{\text{eff}} + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} T_s[n(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}=n} - \varepsilon \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.46)$$

где

$$v_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}, \quad (2.47)$$

$$v_{xc} = \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} E_{xc}[n(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}=n}, \quad (2.48)$$

\tilde{n} – электронная плотность основного состояния, соответствующего $v(\mathbf{r})$, а ε – множитель Лагранжа, обеспечивающий сохранение числа частиц.

Преобразование уравнения (2.46) приводит к системе самосогласованных уравнений Кона-Шэма [147]:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.49)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (2.50)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (2.51)$$

Для определения энергии основного состояния используется выражение

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] - \int v_{\text{xc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.52)$$

Приближение локальной плотности и обобщенное градиентное приближение

Если известен функционал обменно-корреляционной энергии $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$, то, решая систему уравнений Кона-Шэма, мы можем вычислить энергию основного состояния и электронную плотность. Для практического применения ТФП главной задачей является нахождение одновременно достаточно простого и достаточно точного выражения для функционала $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$. Можно показать [145], что $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ можно записать в общем виде как

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int e_{\text{xc}}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})])n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.53)$$

где $e_{\text{xc}}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})])$ – обменно-корреляционная энергия на одну частицу в точке \mathbf{r} , а расстояние между точками $\tilde{\mathbf{r}}$ и \mathbf{r} имеет порядок фермиевской длины волны $\lambda_{\text{F}}(\mathbf{r}) \equiv [3\pi^2n(\mathbf{r})]^{-1/3}$.

Простейшим приближением является приближение локальной плотности (local density approximation, LDA):

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}} \equiv \int e_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.54)$$

где $e_{\text{xc}}(n)$ – обменно-корреляционная энергия однородного электрона газа с плотностью n .

Можно формально разложить $n(\tilde{\mathbf{r}})$ вблизи точки \mathbf{r} :

$$n(\tilde{\mathbf{r}}) = n + \sum n_i \tilde{\mathbf{r}}_i + \frac{1}{2} \sum n_{ij} \tilde{\mathbf{r}}_i \tilde{\mathbf{r}}_j + \dots, \quad (2.55)$$

где $n = n(0)$, $n_i \equiv \nabla_i n(\mathbf{r})|_{r=0}$ и т.д.

Можно показать [145], что после подстановки данного разложения в выражение для функционала обменно-корреляционной энергии получается выражение

$$E_{xc} \equiv E_{xc}^{LDA} + \int G(n)(\nabla n)^2 d\mathbf{r} + \dots, \quad (2.56)$$

где $G(n)$ – универсальный функционал от n . Просуммировав ряд (2.56), получаем:

$$E_{xc}^{(0)} = \int \varepsilon [n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.57)$$

$$E_{xc}^{(1)} = \int f [n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.58)$$

где f – некоторый функционал, выражение $E_{xc}^{(1)}$ называют обобщенным градиентным приближением (generalized gradient approximation, GGA).

Для вычисления энергий и диффузионных барьеров с помощью ТФП использовалась программа VASP [148–152]. В качестве приближения использовалось обобщенное градиентное приближение в формулировке Пердью-Ванга 1991 года [153] в рамках метода проекционных присоединенных волн [154, 155].

2.2.3 Вычисление характерных параметров чистых веществ и сплавов

Вычисление постоянной решетки, энергии связи и упругих модулей

Плотность упругой энергии при малых деформациях твердого тела имеет следующий вид [156]

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} \varepsilon_{\lambda} \varepsilon_{\mu} \quad (2.59)$$

где индексы от 1 до 6 определяются как $1 \equiv xx$, $2 \equiv yy$, $3 \equiv zz$, $4 \equiv yz$, $5 \equiv zx$, $6 \equiv xy$, $C_{\lambda\mu}$ – постоянные упругой жесткости, $\varepsilon_{\lambda\mu}$ – компоненты тензора деформаций.

В данной работе рассматривается сплав платины и меди. Оба металла имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Плотность энергии ГЦК

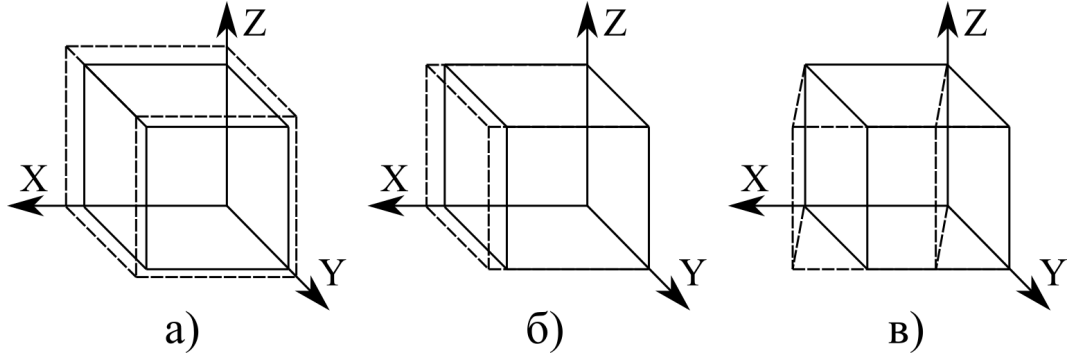


Рис. 2.8: Схематичное изображение деформаций решетки при а) однородном расширении, б) расширении вдоль оси x , в) сдвиге в плоскости xy .

кристалла равна

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + \frac{1}{4}C_{44}(\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2) + C_{12}(\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz}\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy}) \quad (2.60)$$

Следовательно в тензоре упругости ГЦК кристалла 3 независимые компоненты.

Для вычисления постоянной решетки, энергии связи и объемного модуля упругости рассмотрим деформацию однородного расширения $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \delta/3$ (Рисунок 2.8 а). При малых δ можно считать, что $U(\delta) \sim \delta^2$. Положение минимума данной зависимости определяется расстоянием ближайших соседей в ГЦК кристалле $r_0 = a/\sqrt{2}$, где a – постоянная решетки. Величина $U(r_0)$ равна значению энергии связи на один атом. Объемную плотность энергии при однородном расширении ГЦК кристалла можно записать в виде

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 = \frac{1}{2}B\delta^2 \quad (2.61)$$

где B – объемный модуль упругости.

Таким образом, величину объемного модуля упругости B можно вычислить из формулы (2.61). Для вычисления C_{11} рассмотрим деформацию расширения вдоль оси x : $\varepsilon_{xx} = \delta$ (Рисунок 2.8 б). Тогда с помощью формулы $U = \frac{1}{2}C_{11}\delta^2$ можно вычислить C_{11} . Чтобы найти C_{12} воспользуемся формулой (2.61). Наконец, рассмотрим деформация сдвига в плоскости xy : $\varepsilon_{xy} = \delta$ (Рисунок 2.8 в). Значение постоянной упругой жесткости C_{44} можно найти из формулы $U = \frac{1}{4}C_{44}\delta^2$.

Вычисление энергий связи атомов и димеров на поверхности меди

Для поиска параметров потенциалов системы Pt-Cu использовались величины характерных энергий атомов платины ($E_{1on}^{(111)}$, $E_{1in}^{(111)}$, $E_{1on}^{(001)}$, $E_{1in}^{(001)}$) и гомогенных димеров, состоящих из двух атомов платины ($E_{2on1}^{(111)}$, $E_{2in1}^{(111)}$, $E_{2on1}^{(001)}$, $E_{2in1}^{(001)}$) (Рисунок 2.9 а,б). Для вычисления энергий связи атома и димера использовались следующие формулы:

$$\begin{aligned} E_{adatom} &= E_1 - E_0, \\ E_{dimer} &= E_2 - 2E_1 + E_0, \end{aligned} \quad (2.62)$$

где E_2 – полная энергия вычислительной ячейки с гомогенным димером, состоящим из двух атомов платины, E_1 – полная энергия вычислительной ячейки с одним атомом платины и E_0 – полная энергия вычислительной ячейки без атомов платины.

Для вычисления энергий использовалась система, состоящая из пяти атомных слоев, размерами 5×5 и 6×4 атомов в случае поверхности Cu(001) и Cu(111), соответственно. Размер ячейки выбирался таким же, как в ТФП расчетах. Относительно небольшие размеры вычислительных ячеек связаны с тем, что в ТФП расчетах нет возможности рассматривать системы, состоящие из большего числа атомов. Положения атомов в двух нижних слоях были закреплены. Для нахождения конечного положения остальных атомов был использован метод молекулярной статики [127]. В плоскости, параллельной поверхности подложки, использовались периодические граничные условия для имитации бесконечно большой поверхности. Для вычисления диффузионных барьеров при подборе параметров потенциалов использовались аналогичные вычислительные ячейки.

2.2.4 Поиск параметров потенциалов для моделирования взаимодействия атомов в системе Pt-Cu

Параметры потенциалов взаимодействия Cu-Pt и Pt-Pt подбирались таким образом, чтобы наилучшим образом воспроизводились значения характерных энергий и диффузионных барьеров, вычисленных с помощью ТФП, а также значения постоянной решетки a , энергии связи E_c и объемного модуля упругости B платины, полученные в эксперименте. Вычислялись следующие характерные энергии сплава Pt-Cu (см. Рисунок 2.9 и Табл. 2.1): энергии связи атома плати-

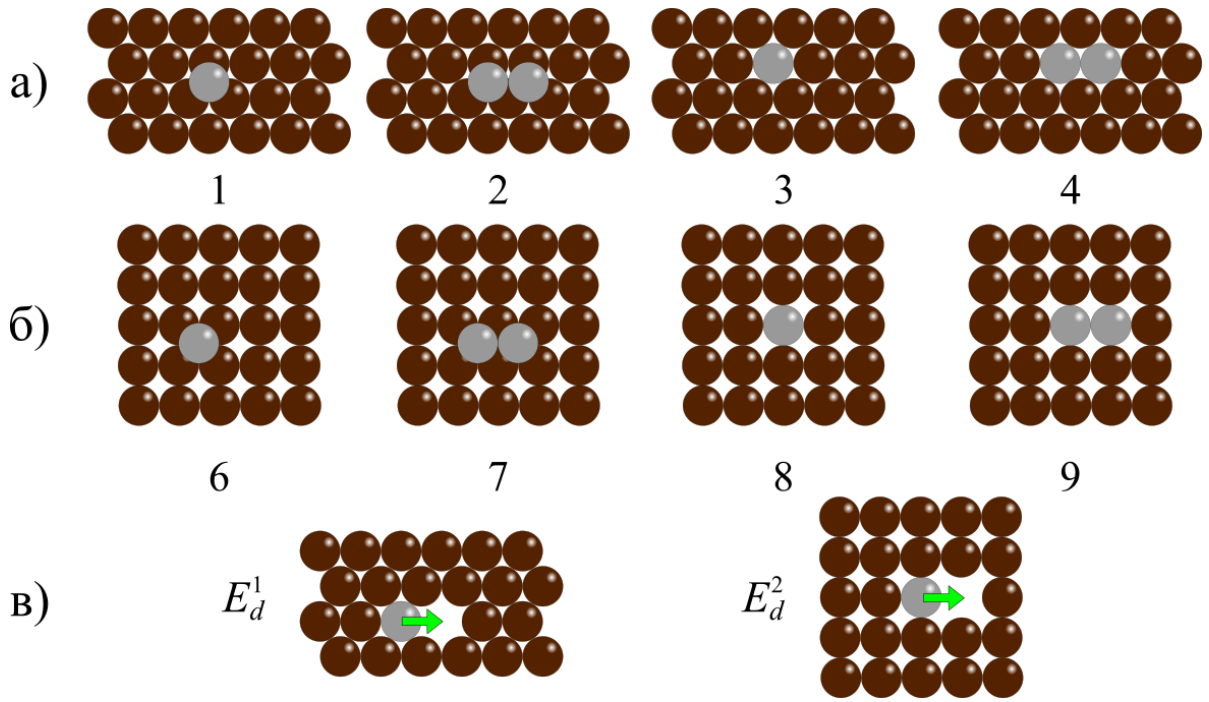


Рис. 2.9: Схематичное изображение верхнего слоя вычислительной ячейки, используемой для поиска параметров потенциалов Cu-Pt: а) атом платины и гомогенный димер, состоящий из двух атомов платины на и в поверхности Cu(111), б) атом платины и гомогенный димер, состоящий из двух атомов платины на и в поверхности Cu(001) и в) диффузионные барьеры, используемые при подборе параметров потенциалов. Коричневые шарики символизируют атомы меди, а серые – атомы платины.

ны E_{1on} , а также гомогенного димера, состоящего из двух атомов платины, E_{2on1} на поверхностях Cu(111) и Cu(001), энергия растворения атома платины E_{1in} , а также энергия связи гомогенного димера, состоящего из двух атомов платины, E_{2in1} в поверхностях Cu(111) и Cu(001). Для успешного применения КММК алгоритма необходимо, чтобы величины диффузионных барьеров, вычисленные с помощью полуэмпирических потенциалов, не слишком сильно отличались от значений, вычисленных с помощью ТФП. В связи с этим, в процедуру подбора значений параметров потенциалов были включены значения диффузионных барьеров для прыжка атома платины в поверхностях Cu(111) и Cu(001) (E_d^1 и E_d^2 на Рисунке 2.9).

Величины, использованные в процедуре подбора параметров потенциалов, представлены в Таблице 2.1. Значения объемных свойства платины, энергий связи и диффузионных барьеров хорошо воспроизводятся. Значения подобранных параметров потенциалов представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.1: Данные, использованные для подбора параметров РЖЛ потенциалов и значения, вычисленные с помощью потенциалов с подобранными параметрами. Объемные свойства платины (постоянная решетки a , энергия связи E_c и объемный модуль упругости B) были взяты из работы [139]. Значения диффузионных барьеров и энергий связи были вычислены с помощью программы VASP [149–152, 157]. Конфигурации атомов, энергии для которых приведены в таблице, представлены на Рисунке 2.9.

	Величина	Конфигурация (Рисунок 2.9)	Данные	Значение, вычисленное с РЖЛ потенциалами
Pt (ГЦК)	a		3,924 Å	3,929 Å
	E_c		5,853 эВ	5,867 эВ
	B		2,88 Мбар	2,93 Мбар
Cu-Pt	$E_{1on}^{(111)}$	1	−4,958 эВ	−4,836 эВ
	$E_{2on1}^{(111)}$	2	−0,335 эВ	−0,498 эВ
	$E_{1in}^{(111)}$	3	−2,963 эВ	−3,007 эВ
	$E_{2in1}^{(111)}$	4	0,154 эВ	0,348 эВ
	$E_{1on}^{(001)}$	5	−5,522 эВ	−5,370 эВ
	$E_{2on1}^{(001)}$	6	−0,218 эВ	−0,204 эВ
	$E_{1in}^{(001)}$	7	−2,760 эВ	−2,885 эВ
	$E_{2in1}^{(001)}$	8	0,156 эВ	0,326 эВ
	E_d^1		1,100 эВ	1,017 эВ
	E_d^2		0,535 эВ	0,620 эВ

Таблица 2.2: Значения параметров потенциалов.

Параметр	Cu-Cu[22]	Cu-Pt	Pt-Pt
A^1 (эВ)	0,000	0,240	−0,216
A^0 (эВ)	0,085	0,230	0,107
ξ (эВ)	1,224	2,033	1,904
p	10,939	10,597	10,425
q	2,280	3,606	4,116
r_0 (Å)	2,556	2,716	2,986

2.3 Основные результаты второй главы

1. Подобраны параметры РЖЛ потенциалов для описания взаимодействия Pt-Pt и Cu-Pt в сплавах Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001). Потенциалы хорошо

воспроизводят экспериментальные значения постоянной решетки, энергии связи и объемного модуля упругости платины, а также значения характерных энергий и диффузионных барьеров, вычисленных с помощью ТФП.

2. На основе СОКММК, МУЛ и МСЧ разработан комплекс программ для моделирования следующих физических процессов: рост пальцеобразных выростов возле ступеней на поверхности Cu(111) при напылении атомов платины и формирование фрактальных кластеров на поверхности Cu(111) при одновременном напылении атомов платины и меди.

Глава 3

Исследование формирования пальцеобразных выростов в сплаве Pt/Cu(111)

3.1 Результаты СОКММК моделирования

В этом разделе обсуждаются результаты моделирования формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) с помощью СОКММК. Результаты качественно согласуются с экспериментальными данными [38]. Подробное обсуждение механизма формирования сплава представлено в следующем разделе.

На Рисунке 3.1 представлены последовательные стадии формирования поверхностного сплава при температуре 315 К и скорости напыления атомов платины 0,0025 МС/с. Поверхностный сплав формируется возле ступеней. При увеличении концентрации атомов платины на ступенях появляются пальцеобразные выросты. К концу моделирования в вычислительной ячейке оказывалось по 4–5 пальцеобразных выростов на каждой из ступеней (А и В). Следовательно, средняя толщина пальцеобразных выростов составляет 5,1–6,4 нм. Данный факт согласуется с экспериментом [38].

Пусть L_0 – начальная длина ступени (Рисунок 3.1 а), а L – средняя длина ступени после напыления атомов платины. В качестве количественной меры средней длины пальцеобразных выростов будем рассматривать относительную длину $l = L/L_0$ ступени. Зависимость относительной длины l ступеней А и В от концентрации атомов платины представлена на Рисунке 3.2. Относительная

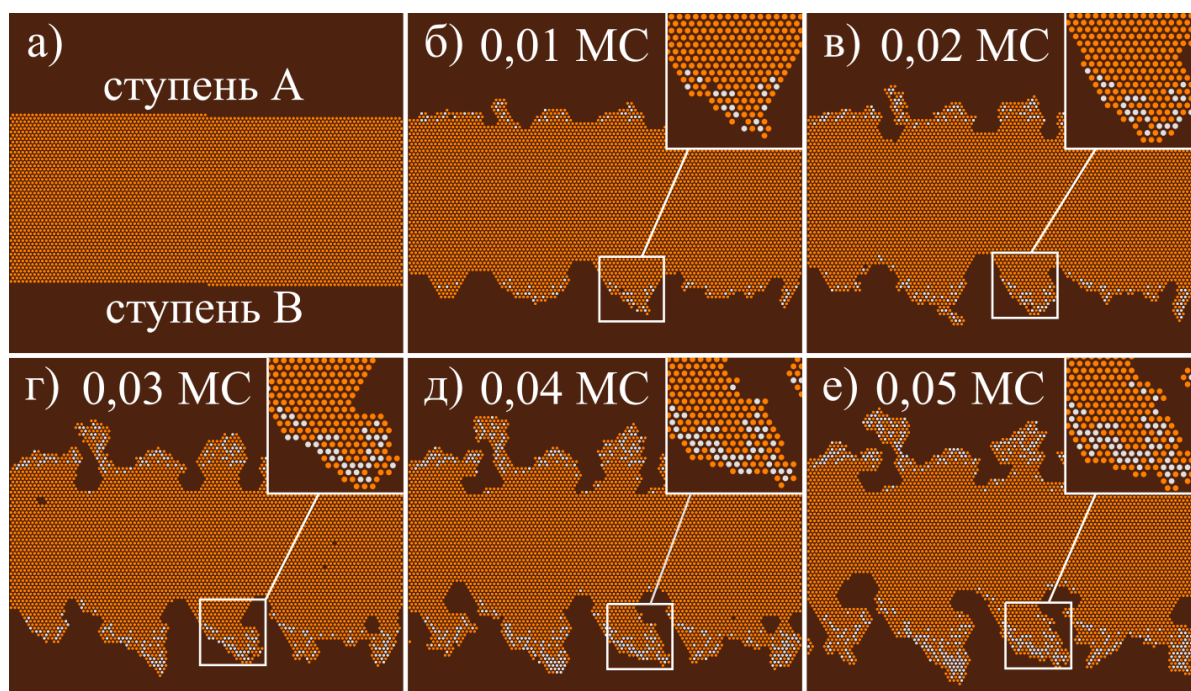


Рис. 3.1: Вид сверху на вычислительную ячейку при температуре 315 К и скорости напыления атомов платины 0,0025 МС/с: а) начальная конфигурация, б-е) конфигурации после напыления 0,01–0,05 МС атомов платины. Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

длина l монотонно возрастает с увеличением концентрации атомов платины. Как видно из графика, пальцеобразные выросты на ступени В длиннее, чем на ступени А. Относительная длина ступеней уменьшается с увеличением скорости напыления (Рисунок 3.2 а). Это связано с тем, что атомы платины и меди не успевают перемешиваться при высоких скоростях напыления. При скоростях напыления более 0,1 МС/с атомы платины и меди не перемешиваются. В таком режиме возле ступеней формируются нанопровода, состоящие из атомов платины.

Рассмотрим влияние изменения температуры на формирование пальцеобразных выростов при температуре подложки в диапазоне 315 ± 30 К. Зависимость относительной длины l ступеней А и В от концентрации атомов платины при скорости напыления $F = 0,0025$ МС/с и различных температурах подложки представлена на Рисунке 3.2 б. Как видно из графиков, относительная длина пальцеобразных выростов увеличивается с увеличением температуры. Пальцеобразные выросты на ступени В длиннее, чем на ступени А при всех температурах. Их относительная длина монотонно увеличивается с увеличени-

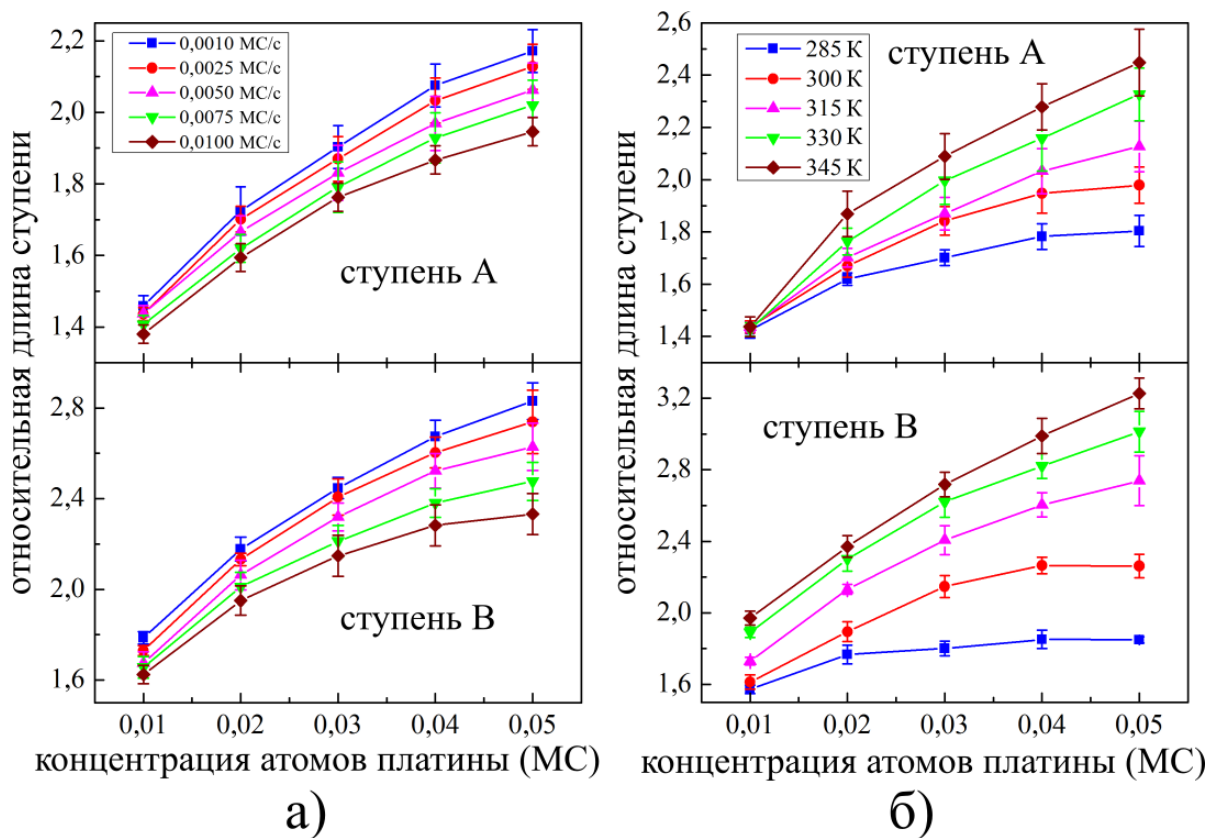


Рис. 3.2: Зависимость относительной длины ступеней А и В от концентрации атомов платины при а) температуре подложки 315 К и скорости напыления атомов платины 0,001–0,01 МС/с б) скорости напыления атомов платины 0,0025 МС/с и температурах подложки 285–345 К.

ем концентрации атомов платины. При температурах ниже 285 К формирования пальцеобразных выростов не обнаружено.

В эксперименте [38] помимо пальцеобразных выростов на ступенях было обнаружено появление кластеров, состоящих из атомов платины и меди. Возможно два механизма формирования таких кластеров. Во-первых, отдельные атомы меди могут отрываться от ступеней и объединяться с атомами платины в кластеры. При рассмотренных в данном разделе внешних параметрах атомы меди не отрываются от ступеней, поэтому такой механизм формирования кластеров не наблюдался. Во-вторых, во время роста пальцеобразного выроста он может истончиться в основании и оторваться от ступени. Данный механизм наблюдался при моделировании. Формирование кластеров, состоящих из атомов платины и меди, наблюдалось только при малой скорости напыления атомов платины $F < 0,005$ МС/с, когда на ступенях образуются достаточно большие выросты. Вероятность формирования кластеров увеличивается с ро-

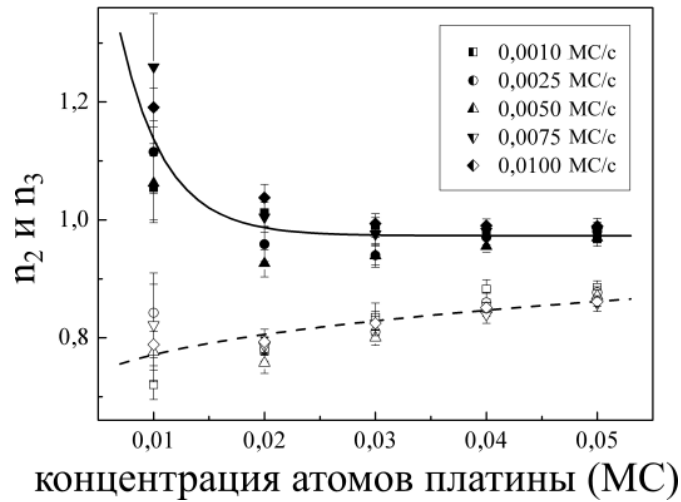


Рис. 3.3: Зависимость относительного числа вторых n_2 (сплошная линия) и третьих n_3 (пунктирная линия) соседей от концентрации атомов платины при скорости напыления атомов платины 0,001–0,01 МС/с и температуре подложки 315 К.

стом температуры. Это связано с увеличением относительной длины ступени при повышении температуры.

Рассмотрим формирование сверхструктур $p(2 \times 2)$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ в сплаве Pt/Cu(111). Нахождение двух атомов платины на расстоянии третьих ближайших соседей энергетически невыгодно ($E_{2он3}^{(111)} \sim 0,01$ эВ). Это же характерно и для атомов платины, находящихся на расстоянии вторых ближайших соседей. Кроме того, анализ величин диффузионных барьеров показывает, что отсутствуют процессы, благодаря которым с высокой вероятностью могли бы формироваться структуры $p(2 \times 2)$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Атомы платины, погруженные в ступень, распределены случайным образом. Некоторые атомы платины могут располагаться на расстоянии вторых и третьих ближайших соседей. На Рисунке 3.3 представлена зависимость относительного числа вторых $n_2 = N_2/N_1$ и третьих $n_3 = N_3/N_1$ соседей от концентрации атомов платины, где N_1 , N_2 и N_3 – число пар, состоящих из атомов платины, расположенных на расстоянии первых, вторых и третьих ближайших соседей, соответственно. Значения n_2 и n_3 стремятся к 1 с ростом концентрации атомов платины. Ситуация $n_2 = n_3 = 1$ соответствует монослою, состоящему только из атомов платины. Интересно отметить, что $n_2 > n_3$ при всех концентрациях атомов платины. Данный результат является следствием кинетики перемешивания атомов платины и меди возле ступеней. Отметим, что небольшие участки сверхструктур в пальцеобразных

выростах были обнаружены в экспериментальном исследовании [38].

3.2 Кинетика формирования сплава

Рассмотрим процесс напыления атомов платины на поверхность Cu(111) при температуре 315 К. После напыления атом может перемещаться по поверхности. Этому событию соответствует диффузионный барьер 0,05 эВ (частота $1,4 \cdot 10^{11}$ Гц при температуре 315 К) (Рисунок 3.4 а). Также атом платины после напыления может погрузиться в подложку. Погружение может осуществляться посредством двух событий в зависимости от наличия в поверхности вакансий. Диффузионный барьер, соответствующий погружению атома платины в подложку, посредством выталкивания атома меди, равен 0,79 эВ (частота 0,05 Гц при температуре 315 К) (Рисунок 3.4 б). Так как время моделирования ~ 10 с, то этим событием можно пренебречь. При температуре 315 К концентрация вакансий в поверхности Cu(111) составляет $\sim 10^{-9}$. Следовательно, для погружения в поверхность атому необходимо совершить не менее 10^9 прыжков по поверхности. Наибольшая ширина террасы в эксперименте составляет около 50 нм [38]. Для присоединения к ступени при движении по такой террасе атому требуется совершить $\sim 10^4$ прыжков. Следовательно, атом платины не успевает погрузиться в подложку до присоединения к ступени. В работе рассматривались скорости напыления атомов платины $\leq 0,01$ МС/с, то есть до появления на поверхности нового атома предыдущий атом успевал совершить порядка 10^4 прыжков. Таким образом, можно утверждать, что при температуре 315 К все напыленные атомы платины достигают ступеней. Из этого следует, что для моделирования формирования сплава Pt/Cu(111) можно использовать однослойную модель. Такую модель можно использовать при температурах $T \lesssim 350$ К, когда можно пренебречь погружением атома платины в подложку после его напыления на поверхность Cu(111).

Вероятность отрыва атомов меди от ступеней при температуре 315 К мала. До появления на поверхности Cu(111) атомов платины все¹ атомы меди находятся в ГЦК узлах (Рисунок 2.4 б). Так как атомы платины не взаимодействуют с атомами меди вдали от ступеней, то можно для упрощения считать,

¹Так как концентрация дефектов в поверхности Cu(111) при температуре 315 К незначительна, то в работе они не рассматриваются.

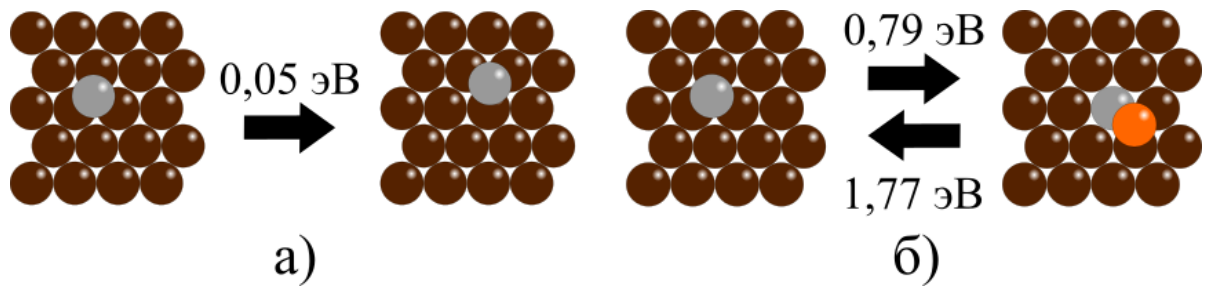


Рис. 3.4: а) Диффузия одиночного атома платины по поверхности Cu(111). б) Погружение одиночного атома платины в поверхность Cu(111). Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

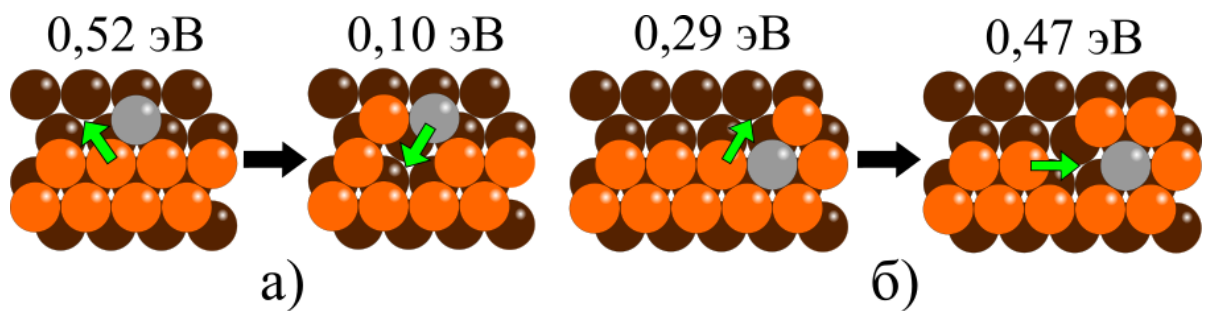


Рис. 3.5: Наиболее вероятные механизмы а) погружения атома платины в ступень А б) окружения атома платины атомами меди на ступени А. Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

что атомы платины перемещаются только по ГЦК узлам с помощью длинных прыжков. В таком случае для перемещения одиночных атомов платины по поверхности необходимо использовать значение диффузионного барьера, вычисленное по формуле [158]:

$$E_d^{long} = E_d^{short} + kT \ln 6, \quad (3.1)$$

где E_d^{short} – величина диффузионного барьера для перемещения одиночного атома между ГЦК и ГПУ узлами, k – постоянная Больцмана, T – температура подложки. Вычисленное по этой формуле значение диффузионного барьера равно 0,09 эВ.

При температурах $T \lesssim 350$ К после того как атом платины подходит к ступени он с высокой вероятностью в неё погружается (Рисунок 3.5 а). Далее атом платины может быть окружен атомами меди. Наиболее вероятный механизм

этого события представлен на Рисунке 3.5 б. Один из атомов меди рядом с атомом платины выпрыгивает из ступени, а другой атом меди занимает его место. Диффузионные барьеры этих событий равны 0,29 эВ и 0,47 эВ, соответственно. В результате система переходит в энергетически более выгодное состояние. Атом платины, окруженный атомами меди, не может перемещаться. Этот процесс приводит к формированию выступа на ступени. Атомы меди возле такого выступа могут легко выпрыгнуть из ступени и передвигаться вдоль ступени. Механизм формирования выступов на ступени В аналогичен рассмотренному процессу на ступени А.

Для формирования пальцеобразных выростов на ступенях атомы меди должны иметь возможность огибать углы на ступенях. Диффузионные барьеры для таких событий представлены на Рисунке 3.6. Все эти барьеры меньше 0,53 эВ. Поэтому атомы меди могут легко передвигаться вдоль ступеней при температуре подложки 315 К. Однако при меньших температурах атомы меди много времени проводят в углах между ступенями и пальцеобразные выросты не формируются. Для формирования пальцеобразного выроста на ступени А (В) атом меди должен выйти из угла на ступень В (А). Диффузионный барьер этого события равен 0,53 эВ (0,43 эВ). В результате атомы меди выходят на ступень А чаще, чем на ступень В. Поэтому для формирования пальцеобразного выроста на ступени В появляется больше возможностей, чем на ступени А. Это объясняет почему на ступени В при всех рассмотренных значениях скорости напыления атомов платины и температуры подложки формируются более длинные пальцеобразные выросты, чем на ступени А.

Наконец, рассмотрим ситуацию, когда сначала один атом платины погрузился в ступень и оказался полностью окружен атомами меди, а затем к нему подходит другой атом платины. Эти два атома платины находятся на расстоянии вторых ближайших соседей (Рисунок 3.7). Второй атом платины может погрузиться в ступень. Механизм этого события похож на механизм погружения, представленный на Рисунке 3.5 а. Но в данном случае вероятность погружения в ступень меньше из-за более высокой величины диффузионного барьера второго события. В результате атомы платины редко оказываются на расстоянии третьих ближайших соседей несмотря на то, что такое распределение атомов платины энергетически более выгодно. Это объясняет почему число атомов платины, находящихся на расстоянии вторых ближайших соседей больше, чем на

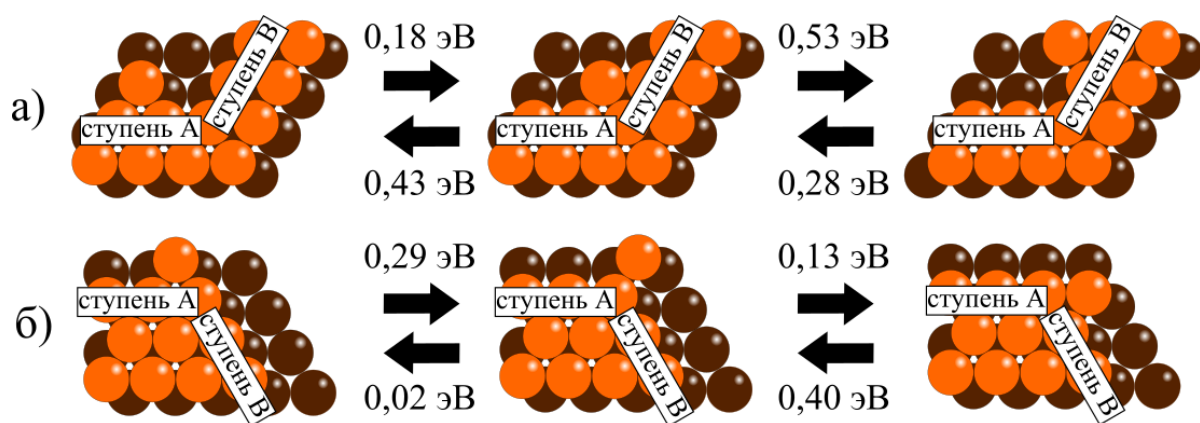


Рис. 3.6: Диффузионные барьеры обхода углов, образованных ступенями А и В, атомом меди. Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно.

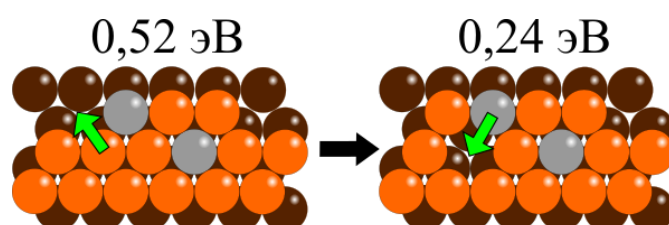


Рис. 3.7: Наиболее вероятный механизм погружения атома платины в ступень А когда рядом находится другой атом платины, погруженный в ступень и окруженный атомами меди. Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

расстоянии третьих ближайших соседей (Рисунок 3.3). Отметим, что обсуждаемые выше события являются наиболее вероятными, но не единственно возможными. Тем не менее, они отражают основные тенденции при формировании поверхностного сплава Pt/Cu(111).

3.3 Учет диффузии димеров

На поверхности (111) возможно три принципиально различных типа прыжка димеров (Рисунок 3.8). Так как каждый из перемещающихся атомов может быть как атомом платины, так и атомом меди, то были рассмотрены прыжки как гомогенных димеров Cu-Cu и Pt-Pt, так и гетерогенных димеров Cu-Pt и Pt-Cu. При вычислении частот событий для префакторов прыжков димеров использовалось значение 10^{13} Гц [83, 159].

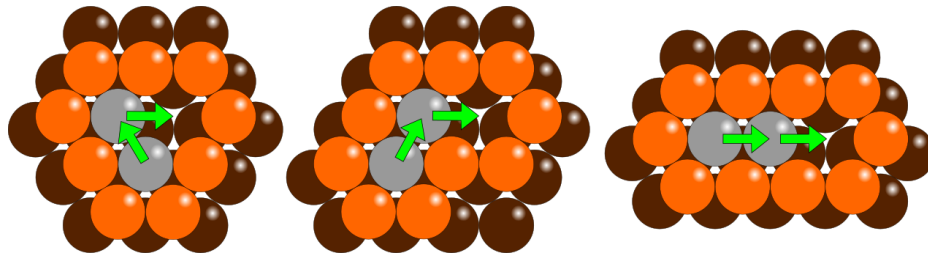


Рис. 3.8: Три различных типа прыжка димера, состоящего из двух атомов платины на поверхности Cu(111). Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

Диффузия гомогенных димеров Cu-Cu связана в основном с перемещением атомов внутри групп потенциальных ям и не оказывает существенного влияния на структурные изменения в сплаве. Вероятность образования гомогенного димера Pt-Pt при рассматриваемых температурах, скоростях напыления и концентрациях атомов Pt крайне мала. Поэтому далее будет сравниваться вклад диффузии одиночных атомов платины с суммарным вкладом диффузии гетерогенных димеров Cu-Pt и Pt-Cu.

После напыления на поверхность Cu(111) атом платины подходит к ступени (Рисунок 3.9 а). В ситуации на Рисунке 3.9 а относительное количество прыжков димеров Cu-Pt на порядок меньше, чем прыжков атома платины. Следовательно, в большинстве случаев атом платины будет погружаться в ступень, выталкивая при этом атом меди (Рисунок 3.9 б). Как показали вычисления, в ситуации на Рисунке 3.9 б учет димеров не оказывает какого либо влияния на результат моделирования. Далее к погруженному атому платины подходит следующий атом платины (Рисунок 3.9 в). В ситуации на Рисунке 3.9 в относительное количество прыжков димеров Cu-Pt на несколько порядков больше, чем прыжков атома Pt. Прыжки гетерогенных димеров приводят перемещению второго атома платины вдоль ступени, что, в свою очередь, приводит к изменению расстояния между двумя атомами Pt. Существует вероятность того, что атом платины оказывается окруженным подошедшими к нему атомами меди (Рисунок 3.9 г). В ситуации, представленной на Рисунке 3.9 г относительное количество прыжков димеров Cu-Pt на порядок больше, чем прыжков атома платины. В результате, атом платины медленно перемещается вдоль ступени, однако скорость его перемещения невелика относительно скорости перемещения атомов меди вдоль края ступени.

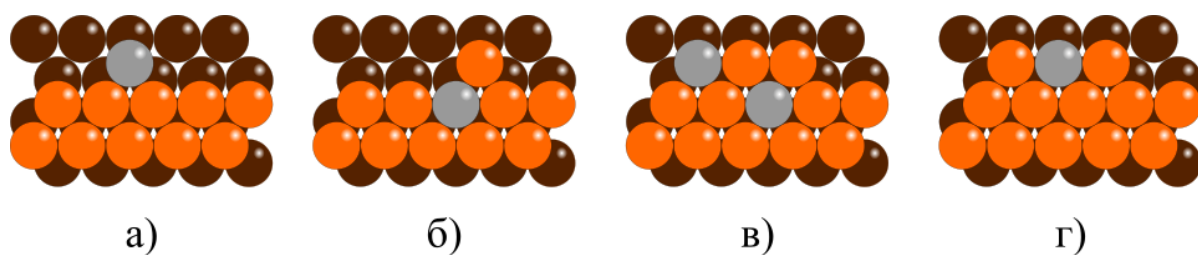


Рис. 3.9: Конфигурации атомов, возникающих при формировании сплава Pt/Cu(111) с наибольшей вероятностью. Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

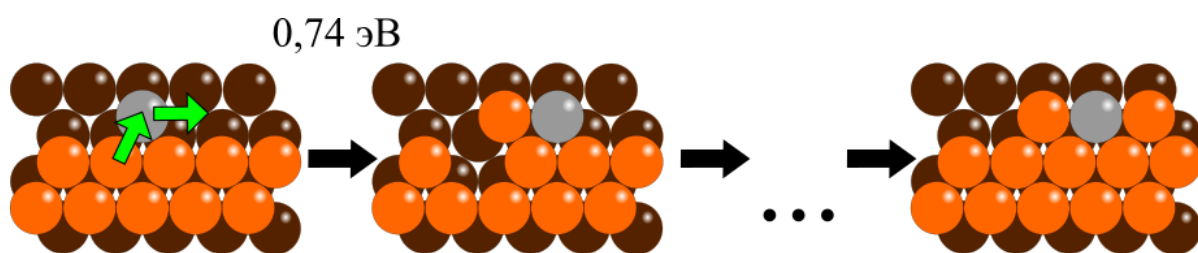


Рис. 3.10: Смещение гетерогенного димера Pt-Cu, приводящее к частичному окружению атома платины атомами меди. Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

Отметим, что при учете прыжков димеров появляются новые диффузионные пути окружения атома платины атомами меди на ступени. К примеру, последовательное смещение гетерогенного димера (Рисунок 3.10) приводит к частичному окружению атома платины, расположенного возле ступени типа А, атомами меди. Также учет диффузии димеров приводит к изменению распределения атомов платины по ближайшим соседям. Согласно нашим оценкам, учет диффузии димеров не приводит к качественным изменениям результатов моделирования формирования сплава Pt/Cu(111).

3.4 Ускорение моделирования формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111)

На Рисунке 3.11 представлены относительные времена работы алгоритма ускорения, КММК алгоритма, а также времени вычисления диффузионных барье-

ров². На первом этапе программа вычисляет барьеры, необходимые для моделирования одномерного движения атомов меди вдоль ступеней. После этого на вычисление барьеров тратится меньше времени до тех пор, пока не появляются первые атомы платины. После этого одновременно происходят два конкурирующих процесса. С одной стороны, с увеличением концентрации атомов платины увеличивается количество возможных событий. С другой стороны, база данных постоянно пополняется новыми барьерами. Таким образом, относительное время, затрачиваемое программой на вычисление барьеров, достигает максимума и начинает уменьшаться. Как видно из графика, относительное время, затрачиваемое на ускорение, также достигает максимума в некоторый момент времени после окончания напыления атомов платины. Атомы платины являются источником появления групп потенциальных ям в сплаве Pt/Cu(111). Кроме того, атомам платины энергетически выгодно быть окруженными атомами меди. Поэтому после окончания напыления атомов платины их остается все меньше и меньше на ступенях с течением времени. Следовательно, после окончания напыления атомов платины постепенно исчезает причина появления групп потенциальных ям, а вместе с ней и необходимость применения алгоритма ускорения.

На Рисунке 3.12 представлено отношение процессорного времени, затрачиваемого на моделирование формирования сплава в течение одинаковых промежутков времени с алгоритмом ускорения и без него. Данная величина характеризует относительную эффективность алгоритма ускорения. На Рисунке 3.12 разными цветами изображены области, соответствующие трем характерным этапам моделирования. Эффективность ускорения увеличивается на первом этапе (концентрация атомов платины 0–0,01 МС), уменьшается на втором этапе (концентрация атомов платины 0,01–0,03 МС) и остается постоянной в пределах погрешности на третьем этапе (концентрация атомов платины 0,03–0,05 МС). Скорость вычислений с использованием алгоритма ускорения увеличивается более чем в 5000 раз на каждом этапе. Эффективность ускорения зависит в первую очередь от размера подсистем. Действительно, процессорное время, необходимое для формирования подсистемы, имеет порядок $O(N_{tr}^2 N_{abs})$, где N_{tr} – число промежуточных состояний, а N_{abs} – число граничных состояний. В начале моделирования (этап 1) основное время затрачивается на ускорение

²Вычисления проводились на суперкомпьютере “Ломоносов” на 6-ядерных процессорах Intel Xeon X5670 с частотой 2,93 ГГц в 12 потоков.

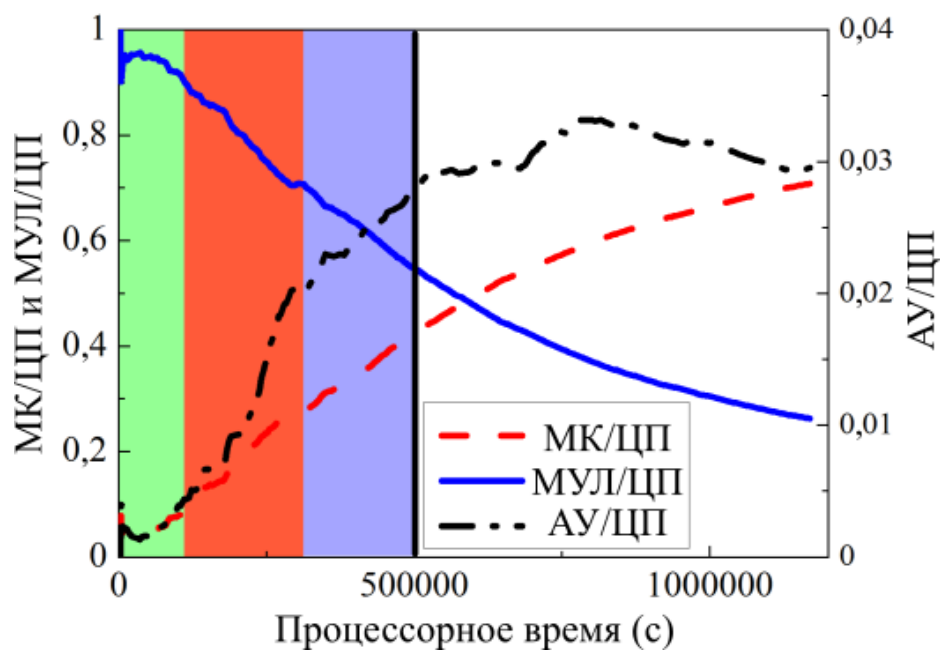


Рис. 3.11: Отношение времени, затраченного программой на алгоритм ускорения (АУ), КММК шаги (МК) и на вычисление барьеров (МУЛ) к процессорному времени (ЦП). Сплошной вертикальной линией обозначен момент окончания напыления атомов платины. Цветными областями обозначены этапы эволюции системы.

одномерного движения атомов меди возле ступеней. На этом этапе формируются большие подсистемы, содержащие множество промежуточных состояний. Ускорение такого движения является времязатратной операцией. Ускорение на втором этапе более эффективно, чем на первом. В начале этого этапа ускорение является крайне эффективным, потому что атомов платины достаточно мало и формируются относительно небольшие подсистемы. При этом, с одной стороны, с увеличением концентрации атомов платины размеры подсистем увеличиваются, что приводит к уменьшению эффективности ускорения. С другой стороны, атомы платины постепенно погружаются глубже в ступень, ступени становятся более грубыми и размер подсистем уменьшается. В конце второго этапа вклад этих процессов становится примерно равным. В связи с этим, на третьем этапе эффективность алгоритма ускорения постоянна в пределах погрешности.

3.5 Основные результаты третьей главы

1. С помощью СОКММК моделирования исследовано формирование поверхностного сплава Pt/Cu(111). Напыление атомов платины на ступенча-

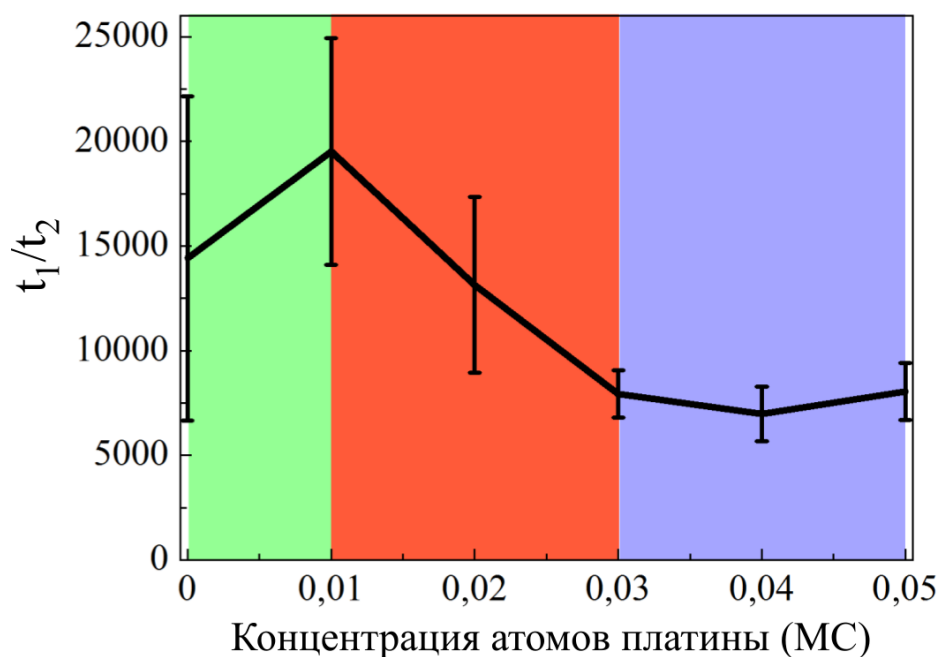


Рис. 3.12: Зависимость отношения процессорного времени, затраченного на моделирование эволюции системы в течение одинакового времени с использованием алгоритма ускорения (t_2) и без использования алгоритма ускорения (t_1) от концентрации атомов платины. Цветными областями обозначены этапы эволюции системы. На графике показано 5 точек. Каждая точка на графике является средним по 100 численным экспериментам. Планки погрешностей представляют стандартное отклонение от этого среднего значения. Сплошные линии нарисованы для удобства восприятия.

тую поверхность Cu(111) приводит к формированию возле ступеней пальцеобразных выростов при температурах подложки 285–345 К и скоростях напыления атомов платины менее 0,01 МС/с. Средняя длина пальцеобразных выростов растет при увеличении концентрации атомов платины, с увеличением температуры подложки и при уменьшении скорости напыления атомов платины. На ступени типа В длина пальцеобразных выростов больше, чем на ступени типа А. Пальцеобразные выросты могут истончаться у основания и отрываться от ступени, что приводит к образованию кластеров, состоящих из атомов платины и меди.

2. Атомы платины расположены случайным образом возле ступеней. Число атомов платины, расположенных на расстоянии вторых ближайших соседей, больше, чем число атомов платины, расположенных на расстоянии третьих ближайших соседей. Учет диффузии димеров не приводит к качественному изменению результатов моделирования. Показано, что исполь-

зование метода ускорения, основанного на предложенном методе поиска границ групп потенциальных ям, приводит к ускорению моделирования формирования сплава Pt/Cu(111) более чем в 5000 раз.

Глава 4

Исследование формирования фрактальных кластеров в сплаве Pt/Cu(111)

Как было показано в экспериментальных исследованиях [38, 40, 41], в медно-платиновом сплаве на поверхности Cu(111) при температуре подложки 300–315 К наблюдается рост фрактальных кластеров. Однако концентрация атомов платины в данных работах не была измерена. Для того, чтобы узнать как относительная концентрация атомов платины (n_{Pt}/n_{tot}) влияет на свойства кластера было проведено СОКММК моделирование с различными значениями отношения n_{Pt}/n_{tot} от 0 до 1, где n_{Pt} – число атомов платины в кластере, а n_{tot} – полное число атомов в кластере.

4.1 Результаты СОКММК моделирования

Полная скорость напыления равна сумме скоростей напыления атомов платины и меди: $F = F_{Pt} + F_{Cu}$, и $F_{Pt}/F_{Cu} = n_{Pt}/n_{Cu}$ (n_{Cu} – число атомов меди в кластере). На Рисунке 4.1 а–е представлены результаты СОКММК моделирования при температуре 300 К и скорости напыления $F = 0,025$ МС/с. Все представленные на Рисунке кластеры содержат 4000 атомов. При отсутствии атомов платины формируются шестиугольные кластеры из атомов меди (Рисунок 4.1 а), ранее обнаруженные в эксперименте [160] и моделировании [129]. При относительной концентрации атомов платины от 0,2 до 0,6 формируют-

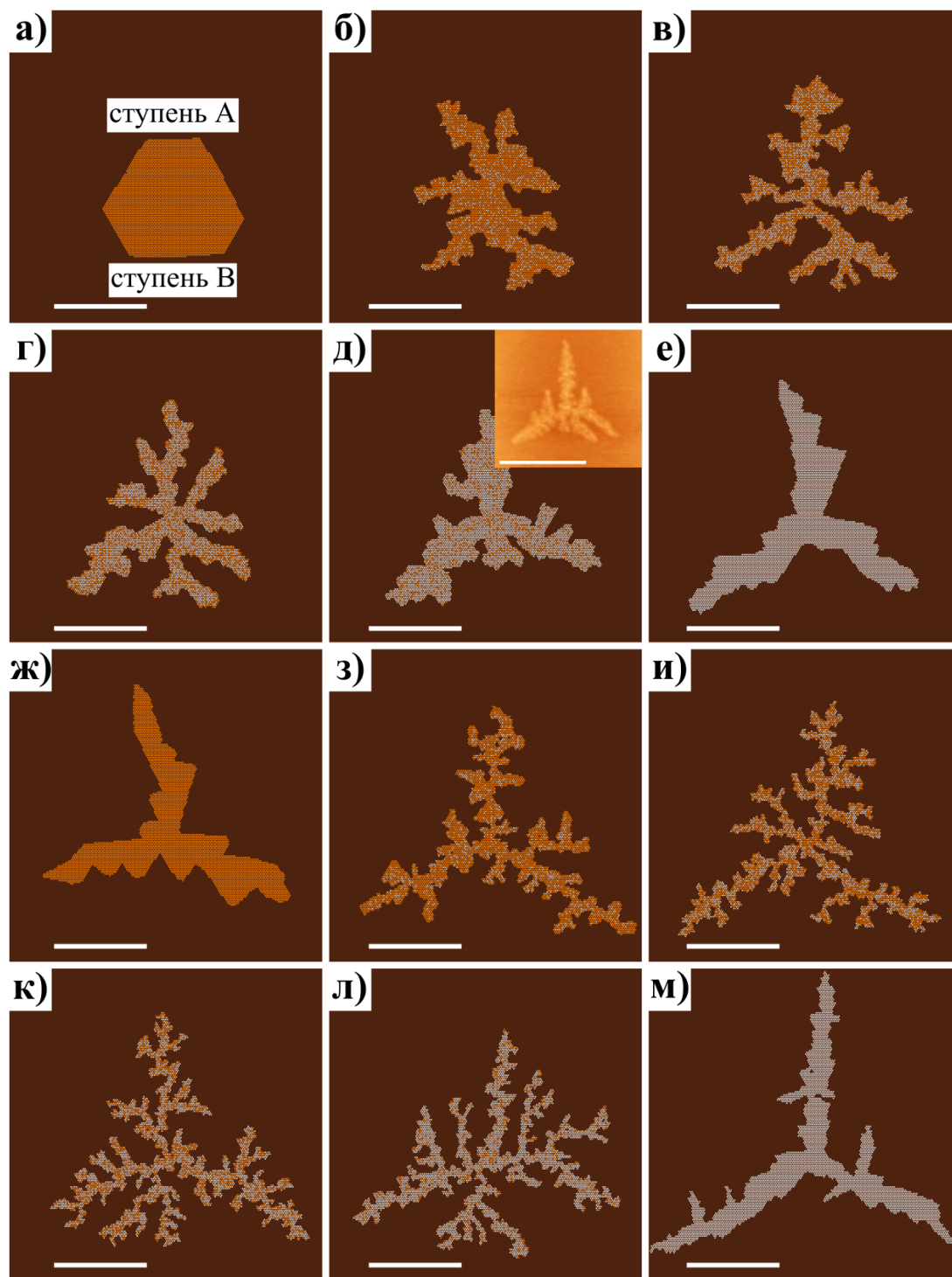


Рис. 4.1: Вид сверху на вычислительную ячейку после напыления 4000 атомов при скорости напыления атомов 0,025 МС/с и температурах подложки 300 К (а–е) и 200 К (ж–м). Относительная концентрация атомов платины на Рисунках (а–е) равна 0, (б,з) – 0,2, (в,и) – 0,4, (г,к) – 0,6, (д,л) – 0,8, (е,м) – 1,0. Длина масштабной линейки равна 10 нм. Оранжевые шарики символизируют атомы меди, а серые – атомы платины. Рисунок на вставке на Рисунке (д) взят из работы [40]. Длина масштабной линейки на вставке равна 50 нм.

ся асимметричные фрактальные кластеры (Рисунок 4.1 б–г). При повышении относительной концентрации атомов платины формируются кластеры с осью симметрии третьего порядка (Рисунки 4.1 д–е). Интересно отметить, что фрактальный кластер, изображенный на Рисунке 4.1 д, очень похож на обнаруженный в экспериментальной работе [40] (см. вставку на Рисунке 4.1 д). Наконец, кластер, состоящий только из атомов платины (Рисунок 4.1 е), является компактным, но его форма не является треугольной.

Известно, что при понижении температуры кластеры становятся более разветвленными [58]. На Рисунке 4.1 ж–м представлены результаты СОКММК моделирования при температуре 200 К и скорости напыления $F = 0,025$ МС/с. При такой температуре как кластеры, состоящие только из атомов меди, так и кластеры, состоящие только из атомов платины, обладают осью симметрии третьего порядка (Рисунок 4.1 ж,м). Понижение симметрии кластеров, состоящих из атомов меди, связано с кинетикой формирования сплава и будет подробно обсуждаться в следующем разделе. Форма кластеров, состоящих как из атомов меди, так и из атомов платины, является промежуточной между треугольной и сильно разветвленной (Рисунок 4.1 з–л). При сравнении Рисунка 4.1 б–д и Рисунка 4.1 з–л обнаруживаются две особенности: (1) при температуре 200 К фрактальные кластеры являются более разветвленными, чем при комнатной температуре, (2) наиболее разветвленные кластеры образуются при относительной концентрации атомов платины близкой к 0,5 (т.е. когда $n_{Pt} \approx n_{Cu}$).

Диффузионный барьер, связанный с присоединением атома меди к ступени равен 0,03 эВ, а обратный – 0,58 эВ. Следовательно, отрыв атомов меди от ступени маловероятен при температурах $T \lesssim 250$ К. Поэтому при напылении только атомов платины на поверхность Cu(111) при температуре 200 К должны формироваться только кластеры с большой концентрацией атомов платины (Рисунок 4.1 м). При комнатной температуре атомы меди могут отрываться от ступеней и взаимодействовать с атомами платины. Поэтому при комнатной температуре могут формироваться смешанные фрактальные кластеры, состоящие из атомов платины и меди. Отметим, что экспериментальные изображения, полученные с помощью СТМ иглы (см. вставку на Рисунок 4.1 д), больше похожи на смешанный кластер, состоящий из атомов платины и меди, чем на кластер, состоящий только из атомов платины.

Для количественного описания степени разветвленности кластера исполь-

зовались две величины: относительная длина границы кластера и фрактальная размерность [161]. Относительная длина границы кластера – это отношение числа граничных атомов к полному числу атомов в кластере. Определение фрактальной размерности фрактального кластера непростая задача, так как эти кластеры строго математически не являются фракталами. Поэтому (1) фрактальная размерность может зависеть от числа атомов и (2) при рассматриваемом размере кластеров методы вычисления фрактальной размерности дают большую погрешность. Далее будут представлены результаты, полученные для кластеров, состоящих из 1000 и 4000 атомов. В работе будут сравниваться три широко используемых метода вычисления фрактальной размерности: согласно определению Колмогорова [162, 163] (Метод 1), метод исследования зависимости массы кластера от его радиуса [75, 161] (Метод 2) и метод, основанный на вычислении корреляционных функций [72, 161] (Метод 3). Эти методы будут более подробно описаны в следующем разделе.

Зависимость фрактальной размерности D_F и относительной длины границы кластера L от скорости напыления представлена на Рисунке 4.2 а. Относительная концентрация атомов платины равна 0,5 (т.е. $n_{Pt} = n_{Cu}$) и температура подложки 200 К, что соответствует сильно разветвленным фрактальным кластерам. Относительная длина границы кластера L монотонно увеличивается с увеличением скорости напыления F . Зависимость $L(F)$ хорошо аппроксимируется логарифмической функцией $L(F) = a \ln \frac{F}{[\text{МС/с}]} + b$, где $a = 0,023$ и $b = 0,556$ в случае кластера, состоящего из 1000 атомов и $a = 0,024$ и $b = 0,535$ в случае кластера, состоящего из 4000 атомов. При всех значениях скорости напыления F относительная длина границы кластера больше у кластеров меньшего размера. Вместе с этим, фрактальная размерность D_F монотонно уменьшается с увеличением скорости напыления F . Эта зависимость также хорошо аппроксимируется логарифмической функцией $D_F(F) = a \ln \frac{F}{[\text{МС/с}]} + b$, где $a = -0,008$ и $b = 1,693$. В данном случае используется одна линия для аппроксимации результатов, полученных с помощью всех трех методов для больших (4000 атомов) и малых (1000 атомов) кластеров, поскольку фрактальная размерность идеального самоподобного фрактального кластера не должна зависеть от его размера и метода вычисления фрактальной размерности. Видно, что фрактальная размерность медленно меняется в диапазоне $0,001 \text{ МС/с} \leq F \leq 1 \text{ МС/с}$. При увеличении скорости напыления в 1000 раз значение фрактальной размерности

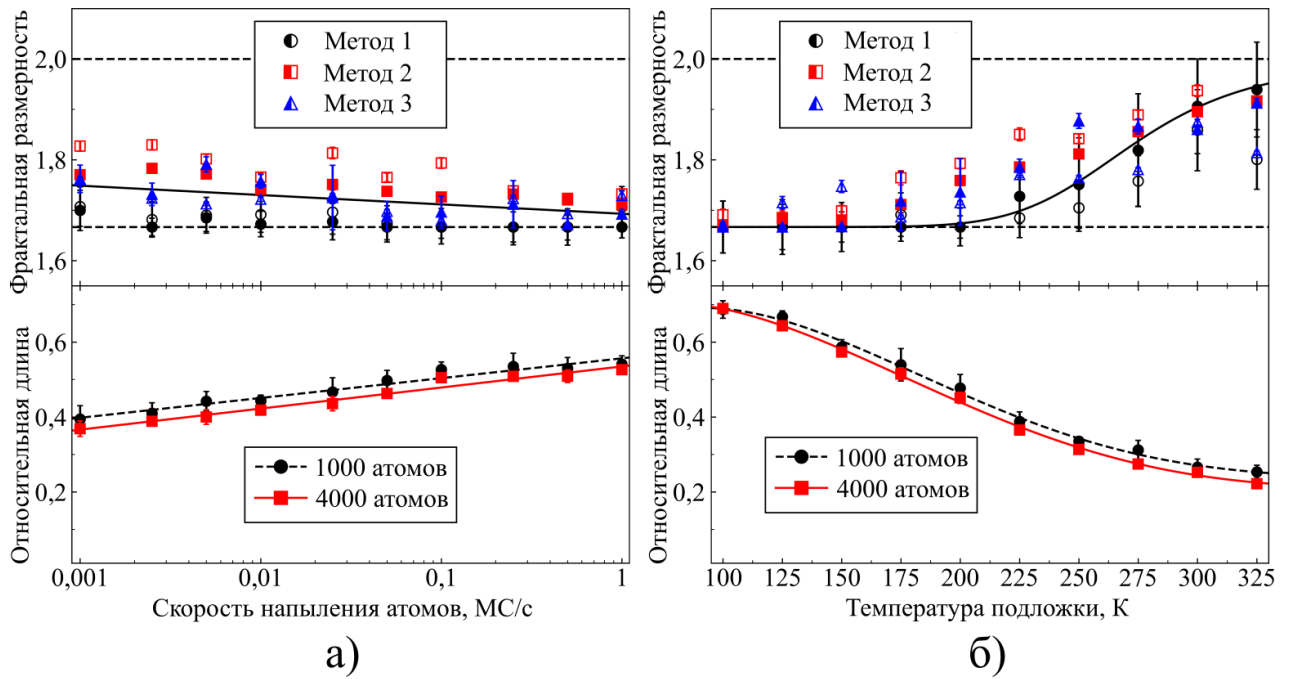


Рис. 4.2: Зависимость фрактальной размерности и относительной длины границы кластера от а) скорости напыления и б) температуры подложки. Фрактальным размерностям маленьких (1000 атомов) и больших (4000 атомов) кластеров соответствуют пустые и заполненные значки, соответственно. Относительная концентрация атомов платины 0,5. Температура подложки на Рисунке а) равна 200 К. Скорость напыления атомов на рисунке б) равна 0,025 МС/с. Пунктирные линии на верхних графиках соответствуют значениями фрактальной размерности $5/3$ и 2 . Результаты моделирования на рисунке а) аппроксимированы с помощью логарифмических функций, а на рисунке б) – с помощью уравнения (4.7) (верхний график) и полиномиальных функций (нижний график).

уменьшается только на 0,05. Поэтому, для уменьшения времени, необходимого для проведения вычислений, в работе было использовано значение скорости напыления 0,025 МС/с.

На Рисунке 4.2 б представлена зависимость фрактальной размерности D_F и относительной длины границы кластера L от температуры подложки T . Скорость напыления атомов равна 0,025 МС/с, а относительная концентрация атомов платины в кластере равна 0,5 (т.е. $n_{Pt} = n_{Cu}$) при всех значениях температуры. Фрактальная размерность монотонно увеличивается от значения $D_F \approx 5/3$ при температуре 100 К до значения $D_F \approx 1,9$ при температуре 325 К. Фрактальная размерность $D_F = 2$ соответствует случаю компактного кластера, а фрактальная размерность $D_F = 5/3$ соответствует случаю фрактального кластера в модели диффузионно-лимитированного роста (ДЛР) [72, 73]. Анало-

гичный переход от фрактальных кластеров к компактным кластерам при увеличении температуры был ранее представлен в работе [164]. Этот постепенный переход можно объяснить в обобщенной модели диффузионно-лимитированного роста (ОДЛР), в которой учитывается эффективное значение диффузионного барьера E_{edge} прыжка атома вдоль ступеней [75]. Сплошная линия на верхнем графике на Рисунке 4.2 б представляет собой фрактальную размерность, вычисленную с помощью ОДЛР.

Относительная длина границы кластера монотонно уменьшается с увеличением температуры. Этот факт также говорит о том, что кластер при увеличении температуры становится более компактным. Для компактных кластеров $L(N) \sim N^{-0,5}$, где N – число атомов в кластере, и $L(N) \sim 2L(4N)$. Из Рисунка 4.2 б видно, что (1) $D_F < 2$ и (2) $L(N) \approx L(4N)$ при всех значениях температуры $T < 325$ К. Следовательно, при относительной концентрации атомов платины в кластере равной 0,5 форма смешанных кластеров, состоящих из атомов платины и меди, близка к фрактальной в широком диапазоне скоростей напыления атомов и температур подложки.

Рассмотрим два температурных режима: 300 К (при этой температуре формирование смешанных кластеров, состоящих из атомов платины и меди, наблюдалось в эксперименте [40]) и 200 К (при этой температуре должен наблюдаться рост более разветвленных фрактальных кластеров при одновременном напылении атомов платины и меди, согласно результатам моделирования). Зависимости фрактальной размерности D_F и относительной длины границы кластера L от относительной концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{tot} в кластере при температурах подложки 200 К и 300 К представлены на Рисунке 4.3 а и Рисунок 4.3 б, соответственно. В обоих случаях скорость напыления составляла 0,025 МС/с. Интересно сравнить данные результаты с изображениями вычислительной ячейки, представленными на Рисунке 4.1. Если $n_{Pt}/n_{tot} = 0$ и $T = 300$ К, то $D_F = 2$ и $L(N) \approx 2L(4N)$ (Рисунок 4.3 б), где N – число атомов в кластере. Видно, что кластеры, состоящие только из атомов меди, являются компактными при комнатной температуре (Рисунок 4.1 а). Фрактальная размерность кластеров, состоящих только из атомов меди, равна $D_F \approx 2$ при $T = 200$ К, но отношение $L(N)/L(4N) = 1,513$ меньше 2 (Рисунок 4.3 а). В данном случае кластеры, состоящие только из атомов меди, еще не являются фрактальными кластерами, но уже не являются компактными (см. Рисунок 4.1 ж).

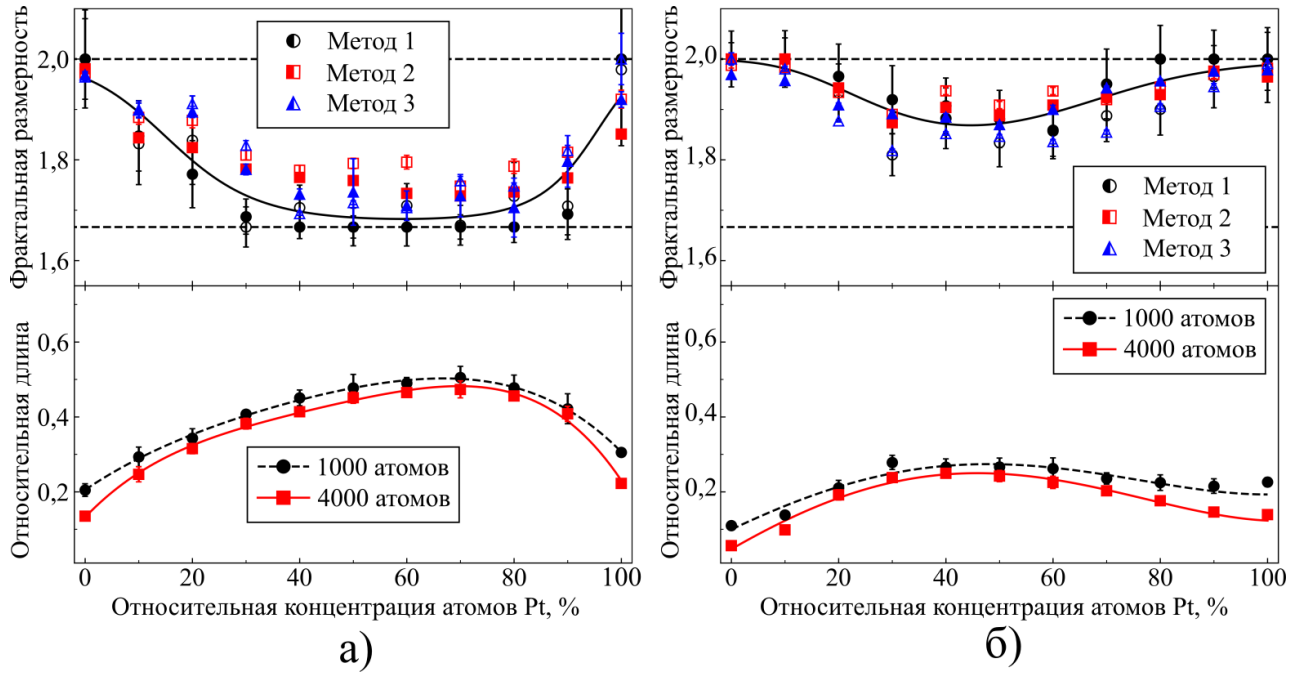


Рис. 4.3: Зависимость фрактальной размерности и относительной длины границы кластера от относительной концентрации атомов платины при температуре подложки а) 200 К и б) 300 К. Фрактальным размерностям маленьких (1000 атомов) и больших (4000 атомов) кластеров соответствуют пустые и заполненные значки, соответственно. Скорость напыления атомов равна 0,025 МС/с. Пунктирные линии на верхних графиках соответствуют значениями фрактальной размерности $5/3$ и 2 . Результаты моделирования аппроксимированы с помощью уравнения (4.7) (верхние графики) и полиномиальных функций (нижние графики).

Аналогичная ситуация наблюдается в случае кластеров, состоящих только из атомов платины, при температуре 300 К (Рисунок 4.1 е и Рисунок 4.3 б). Во всех остальных случаях, представленных на Рисунке 4.1, кластеры являются фрактальными кластерами: $D_F < 2$ и $L(N)/L(4N) < 2$. У зависимостей, представленных на Рисунках 4.3 а и 4.3 б есть несколько похожих особенностей: (1) максимум зависимости $L(n_{Pt}/n_{tot})$ соответствует минимуму зависимости $D_F(n_{Pt}/n_{tot})$ и (2) минимум отношения $L(N)/L(4N)$ соответствует максимуму зависимости $L(n_{Pt}/n_{tot})$ ¹. Экстремальные значения функций $D_F(n_{Pt}/n_{tot})$, $L(n_{Pt}/n_{tot})$ и $L(N)/L(4N)$ соответствуют наиболее разветвленным фракталь-

¹Относительная длина границы кластера L и фрактальная размерность D_F могут зависеть от четырех параметров: числа атомов в кластере N , относительной концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{tot} , скорости напыления атомов F и температуры подложки T . Если значения некоторых из этих параметров зафиксированы, то для удобства они опущены. К примеру, $L(N) \equiv L(N, n_{Pt}/n_{tot} = \text{const}, F = \text{const}, T = \text{const})$.

ным кластерам. Стоит отметить, что эти экстремальные значения соответствуют различным относительным концентрациям атомов платины: $n_{Pt}/n_{tot} \approx 0,4$ при 300 К и $n_{Pt}/n_{tot} \approx 0,6$ при 200 К. Эту особенность и немонотонную зависимость фрактальной размерности $D_F(n_{Pt}/n_{tot})$ можно объяснить с помощью ОДЛР если предположить, что среднее значение диффузионного барьера для прыжка атома вдоль ступени E_{edge} зависит от отношения n_{Pt}/n_{tot} .

4.2 Кинетика формирования фрактальных кластеров

Обсудим основные результаты моделирования формирования фрактальных кластеров, состоящих из атомов меди и платины на поверхности Cu(111): (1) переход от шестиугольной формы кластера к треугольной при увеличении относительной концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{tot} при температуре 300 К и (2) немонотонную зависимость фрактальной размерности от отношения n_{Pt}/n_{tot} и интерпретацию этого явления в рамках модели ОДЛР.

4.2.1 Форма кластеров

Форма кластеров зависит от соотношения между величинами диффузионных барьеров, соответствующих огибанию углов и прыжкам вдоль ступени, и значением скорости напыления атомов. Симметрия кластера определяется анизотропией барьеров, соответствующих огибанию углов [76, 165]. Если величины диффузионных барьеров для перемещения атомов вдоль ступеней А и В равны значениям диффузионных барьеров для обратных событий, то симметрия кластера и симметрия подложки должны совпадать. Следовательно, кластеры на поверхности (111) кристалла с ГЦК решеткой должны обладать осью симметрии шестого порядка. Если анизотропия диффузионных барьеров для огибания углов нарушает данную симметрию, то кластер обладает осью симметрии третьего порядка. Обсудим данный эффект на примере кластеров, состоящих только из атомов меди либо только из атомов платины, на поверхности Cu(111).

Диффузионные барьеры для огибания углов атомом меди при перемещении вдоль края кластера, состоящего из атомов меди, представлены на Рисунке 4.4 а. Энергии атома меди возле ступени А и ступени В совпадают, но на-

блюдается анизотропия в диффузионных барьерах. Для перехода со ступени А на ступень В атому меди необходимо перепрыгнуть со ступени А на угол (величина диффузионного барьера равна $E_{A \rightarrow C} = 0,29$ эВ), а затем спрыгнуть с угла на ступень В (величина диффузионного барьера равна $E_{C \rightarrow B} = 0,13$ эВ). Величины диффузионных барьеров для обратных событий равны $E_{B \rightarrow C} = 0,40$ эВ и $E_{C \rightarrow A} = 0,02$ эВ. В обоих случаях эффективные значения диффузионного барьера для огибания угла равны $E_{eff} = E_{A \rightarrow C} + E_{C \rightarrow B} = E_{B \rightarrow C} + E_{C \rightarrow A} = 0,42$ эВ. Следовательно, частота события, связанного с огибанием угла, равна $\nu_{eff} = \nu_0 \exp(-E_{eff}/kT) = 9 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ при 300 К и $\nu_{eff} = 26 \text{ с}^{-1}$ при 200 К. Мобильность атомов при движении вдоль края кластера определяется соотношением между частотой огибания углов и частотой напыления атомов $\nu_+ = F \cdot N_{ML} \approx 4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, где $F = 0,025 \text{ МС/с}$ – скорость напыления атомов и $N_{ML} \approx 1,6 \cdot 10^5$ – число атомов в монослое (в вычислительной ячейке). Видно, что $\nu_{eff}(T = 300 \text{ К}) \gg \nu_+ \gg \nu_{eff}(T = 200 \text{ К})$. Следовательно, при температуре 300 К атомы меди без затруднений перемещаются вокруг кластера, состоящего из атомов меди, поэтому данный кластер обладает осью симметрии шестого порядка (см. Рисунок 4.1 а). Но движение атомов меди вокруг кластера, состоящего из атомов Си при температуре 200 К затруднено. Поэтому при температуре 200 К анизотропия в барьерах $E_{C \rightarrow A}$ и $E_{C \rightarrow B}$ будет играть ключевую роль в формировании кластеров, состоящих только из атомов меди. Действительно, если атом меди находится в положении С, то на ступень А он выпрыгивает в 70 раз чаще, чем на ступень В. В результате, кластер растет в сторону, перпендикулярную ступени А, и обладает осью симметрии третьего порядка (см. Рисунок 4.1 ж). Отметим, что природа этого эффекта кинетическая и не связана с разностью между энергиями атома меди возле разных ступеней.

Проведем аналогичный анализ для кластеров, состоящих только из атомов платины, на поверхности Cu(111). В данном случае диффузионные барьеры прыжков, связанных с огибанием углов, равны $E_{A \rightarrow C} = 0,38$ эВ, $E_{C \rightarrow B} = 0,29$ эВ, $E_{B \rightarrow C} = 0,65$ эВ и $E_{C \rightarrow A} = 0,08$ эВ (Рисунок 4.4 г). Энергия атома платины, расположенного возле ступени В, меньше, чем возле ступени А. Но при рассматриваемых температурах не происходит огибания углов²: $\nu_{eff} = 1,8 \text{ с}^{-1}$ при 300 К, $\nu_{eff} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 200 К и $\nu_+ \gg \nu_{eff}(T = 300 \text{ К}) \gg$

²Для оценки частоты ν_{eff} используется значение среднего эффективного диффузионного барьера $E_{eff} = (E_{A \rightarrow C} + E_{C \rightarrow B} + E_{B \rightarrow C} + E_{C \rightarrow A})/2 = 0,7$ эВ.

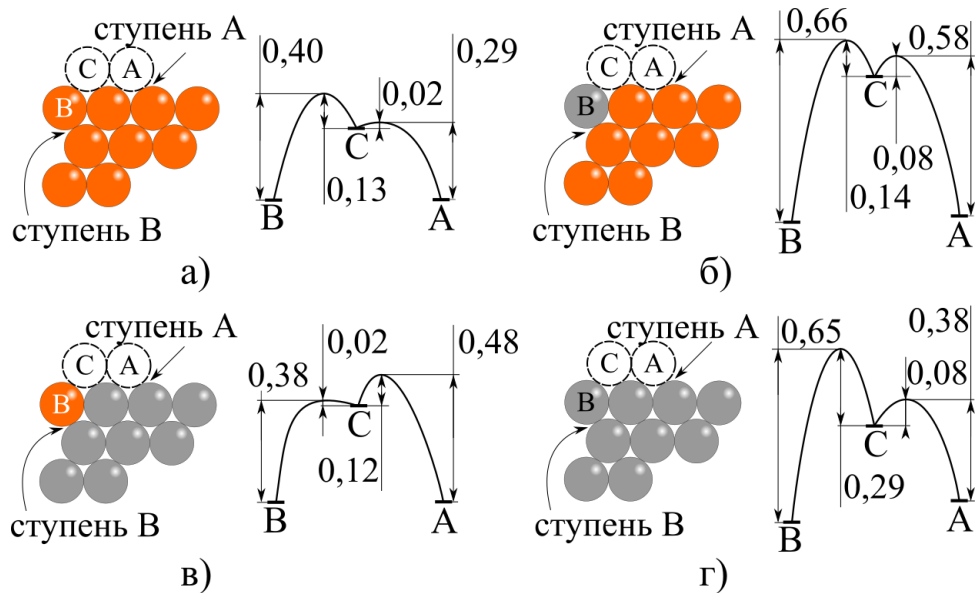


Рис. 4.4: Величины диффузионных барьеров (в эВ) для огибания углов атомами меди (а, в) и платины (б, г). Оранжевые шарики символизируют атомы меди, серые – атомы платины.

$\nu_{eff}(T = 200K)$. Поэтому, если атом платины находится в положении С, то он выпрыгивает на ступень А в 10^4 ($2 \cdot 10^7$) раз чаще, чем на ступень В при температуре 300 К (200 К). Следовательно, при рассматриваемых температурах кластеры, состоящие только из атомов платины, растут перпендикулярно ступеням типа А и обладают осью симметрии третьего порядка (см. Рисунок 4.1 е,м).

Анализ формирования смешанных кластеров, состоящих из атомов платины и меди, существенно более сложен из-за огромного числа возможных конфигураций. Рассмотрим, к примеру, два случая: (1) диффузию атома платины возле кластера, состоящего только из атомов меди (Рисунок 4.4 б), и (2) диффузию атома меди возле кластера, состоящего только из атомов платины (Рисунок 4.4 в). В случае (1) анизотропия, связанная с различием в значениях диффузионных барьеров для перемещения атома возле углов, меньше, чем в рассмотренных выше случаях. Величины диффузионных барьеров равны $E_{A \rightarrow C} = 0,58$ эВ, $E_{C \rightarrow B} = 0,14$ эВ, $E_{B \rightarrow C} = 0,66$ эВ и $E_{C \rightarrow A} = 0,08$ эВ; $\nu_+ \gg \nu_{eff}(T = 300K) \gg \nu_{eff}(T = 200K)$, и огибания углов не происходит ни при 200 К, ни при 300 К. Но $\exp((E_{C \rightarrow B} - E_{C \rightarrow A})/kT) \approx 10$ (32) при 300 К (200 К) и распределение атомов платины между ступенями А и В кластера, состоящего из атомов меди, более изотропно, чем в случае кластера, состоящего из атомов платины. Второй случай более интересен в связи с тем, что у диф-

фузионных барьеров наблюдается инвертированная анизотропия в сравнении с рассмотренными ранее случаями. В данном случае диффузионные барьеры для огибания углов равны $E_{A \rightarrow C} = 0,48$ эВ, $E_{C \rightarrow B} = 0,02$ эВ, $E_{B \rightarrow C} = 0,38$ эВ и $E_{C \rightarrow A} = 0,12$ эВ (Рисунок 4.4 в). Это означает, что атомы меди, находящиеся в углу кластера, состоящего из атомов платины, чаще выпрыгивают на ступень В, чем на ступень А. Наличие событий, связанных с инвертированной анизотропией приводит к исчезновению оси симметрии третьего порядка в смешанных кластерах, состоящих из атомов платины и меди, даже при температуре 200 К (см., например, Рисунок 4.1 л). Наличие таких событий также ускоряет переход от кластеров с осью симметрии шестого порядка к кластерам с осью симметрии третьего порядка при температуре 300 К.

4.2.2 Фрактальная размерность кластеров

Рассмотрим методы вычисления фрактальной размерности. Самым простым методом (Метод 1) является вычисление фрактальной размерности, согласно определению

$$D_F = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln(1/\epsilon)}, \quad (4.1)$$

где $N(\epsilon)$ – минимальное число n -мерных кубов с длиной ребра ϵ , необходимых для того, чтобы покрыть весь фрактальный кластер. Принимая во внимание симметрию поверхности Cu(111), в данной работе фрактальные кластеры покрывались равносторонними треугольниками с длиной стороны $\epsilon = \frac{nr_0}{[\text{Å}]}$, где r_0 – расстояние между ближайшими соседями в кристалле Cu и $n \in \mathbb{N}$. В данном случае $N(\epsilon)$ – минимальное число равносторонних треугольников, содержащих атомы меди или платины, находящиеся на поверхности. На практике можно построить зависимость $\ln N(\epsilon)$ от $\ln(\epsilon)$ и аппроксимировать линейную часть зависимости функцией

$$\ln N(\epsilon) = A - D_F \ln(\epsilon). \quad (4.2)$$

Однако для кластеров, содержащих 1000 или 4000 атомов, линейная аппроксимация (4.2) дает заниженные значения фрактальной размерности ($D_F < 2$) компактных треугольных и шестиугольных кластеров. Для того чтобы принять во внимание конечность размера кластера для аппроксимации была использо-

вана следующая функция

$$\ln N(\epsilon) = A - D_F \ln(\epsilon) + B \exp(C \ln(\epsilon)), \quad (4.3)$$

где A , B и C – константы. Обсуждение применения нелинейных функций для вычисления фрактальной размерности можно найти в книге [161].

Другим широко распространенным методом вычисления фрактальной размерности (Метод 2) является метод исследования зависимости массы кластера от его радиуса [75, 161]. В круге, радиуса R с центром в центре роста фрактального кластера, находится $N(R) \sim R^{D_F}$ атомов. Можно аппроксимировать зависимость $\ln N(R)$ от $\ln R$ с помощью нелинейной функции

$$\ln N(R) = A + D_F \ln \frac{R}{[\text{Å}]} + B \exp\left(C \ln \frac{R}{[\text{Å}]}\right), \quad (4.4)$$

где A , B и C – некоторые константы.

Фрактальную размерность кластера можно также вычислить (Метод 3) с помощью анализа корреляционной функции плотности распределения атомов [72, 161]

$$C(r) = N^{-1} \left\langle \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \right\rangle, \quad (4.5)$$

где плотность $\rho(\mathbf{r})$ равна 1 в случае если узел занят атомом и равна 0 для всех остальных узлов, N – число атомов в кластере, а угловые скобки представляют усреднение по всем направлениям \mathbf{r} . В случае фрактальных кластеров, расположенных на некоторой поверхности, $C(r) \sim r^{D_F-2}$. С помощью этого выражения можно определить D_F , аппроксимируя соответствующую дважды логарифмическую зависимость с помощью нелинейной функции

$$\ln C(r) = A + (D_F - 2) \ln \frac{r}{[\text{Å}]} + B \exp\left(C \ln \frac{r}{[\text{Å}]}\right), \quad (4.6)$$

где A , B и C – некоторые константы.

Как видно из Рисунков 4.2 и 4.3, значения, полученные с помощью этих трех методов, качественно согласуются друг с другом. Отсутствие количественного согласия связано с небольшим размером кластеров. Видно, что использование метода определения зависимости массы кластера от его радиуса приводит к

заниженному значению фрактальной размерности некомпактного (но не фрактального) кластера, состоящего только из атомов платины, при температуре 300 К (Рисунок 4.1 е) и кластера, состоящего только из атомов меди, при температуре 200 К (Рисунок 4.1 ж). Сравнение результатов, полученных с помощью разных методов, позволяет оценить систематическую погрешность вычисления фрактальной размерности как $\delta D_F \approx 0,1$. Данная погрешность сопоставима по порядку с величиной случайной погрешности определения фрактальной размерности с помощью Метода 1. Большие значения случайной и систематической погрешностей указывают, в первую очередь, на то, что фрактальные кластеры, состоящие из $N \leq 4000$ атомов, не являются фракталами в строго математическом смысле. С другой стороны, использование фрактальной размерности дает возможность четко отличать фрактальные кластеры от некомпактных. С этой точки зрения фрактальная размерность является более удобной характеристикой кластера, чем относительная длина его границы. Тем не менее, для того, чтобы полностью охарактеризовать структуру кластера, также необходима информация об относительной длине его границы. Например, фрактальные размерности кластера, состоящего только из атомов меди, при температуре 300 К и кластера, состоящего только из атомов платины, при температуре 300 К одинаковы. В то же время, анализ относительной длины границы кластеров позволяет прийти к заключению, что кластер, состоящий только из атомов меди, является компактным, а кластер, состоящий только из атомов платины, не является компактным. Далее будем рассматривать усредненные значения фрактальной размерности.

Как видно из Рисунков 4.2 и 4.3, фрактальная размерность кластеров меняется от $5/3$ до 2. Данный результат согласуется с ОДЛР [75, 166]. Согласно этой модели фрактальная размерность равна

$$D_F = \frac{4\sqrt{\nu_0 t} \exp(-E_{edge}/2kT) + 5}{2\sqrt{\nu_0 t} \exp(-E_{edge}/2kT) + 3}, \quad (4.7)$$

где $\nu_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ – частотный префактор, k – постоянная Больцмана, T – температура подложки, E_{edge} – эффективный диффузионный барьер перемещения атома вдоль края кластера, а время t определяется временем диффузии вдоль краев кластеров. В общем случае оба параметра E_{edge} и t могут зависеть от скорости напыления атомов F , температуры подложки T и относительной

концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{tot} . Значение диффузионного барьера E_{edge} должно быть согласованным с величинами диффузионных барьеров, вычисленных с помощью МУЛ и использованных в СОКММК.

Зависимость E_{edge} от отношения n_{Pt}/n_{tot} интуитивно понятна. Действительно, отношение n_{Pt}/n_{tot} определяет компонентный состав кластера и искривленность ступеней, и, как следствие, величину эффективного диффузионного барьера E_{edge} . На Рисунке 4.5 представлены некоторые диффузионные барьеры прыжков вдоль ровных ступеней смешанного кластера, состоящего из атомов платины и меди. Величины диффузионных барьеров прыжков атомов меди вдоль ступеней, состоящих из атомов меди (перемещения $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ на Рисунке 4.5 а), равны 0,22 эВ (ступень А) и 0,31 эВ (ступень В). Поэтому диффузионный барьер E_{edge} должен быть не меньше 0,22 эВ и не больше 0,31 эВ в случае кластера, состоящего только из атомов меди. Величины диффузионных барьеров прыжков атомов платины вдоль ступеней, состоящих из атомов платины (перемещения $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ на Рисунке 4.5 г), равны 0,31 эВ (ступень А) и 0,65 эВ (ступень В). Поэтому значение E_{edge} в случае кластера, состоящего только из атомов платины должно быть не меньше 0,31 эВ и не больше 0,65 эВ. В результате, кластер, состоящий из атомов платины, более разветвлен, чем кластер, состоящий из атомов меди (см. Рисунок 4.1 ж,м и Рисунок 4.3 а).

Теперь обсудим что происходит в случае смешанного кластера, состоящего из атомов платины и меди. В случае, если атом меди перемещается вдоль ступени, состоящей из атомов меди (Рисунок 4.5 а), то он притягивается к атому платины. Величины диффузионных барьеров для перемещений $C \rightarrow B$ и $D \rightarrow E$ равны 0,50 эВ (ступень А) и 0,74 эВ (ступень В). В результате получаем, что: (1) величина диффузионного барьера E_{edge} увеличивается и (2) атомы меди окружают атом платины (см. Главу 3), что приводит к увеличению кривизны ступеней. Число изломов³ на ступени возрастает с увеличением кривизны ступени, что также приводит к увеличению E_{edge} (Рисунок 3.6). Если атом платины погружается в ступень, а другой атом платины движется вдоль ступени, то они отталкиваются друг от друга (Рисунок 4.5 б). Тем не менее, величина эффективного диффузионного барьера увеличивается. Это связано с тем, что значения диффузионных барьеров для перемещения атома платины вдоль ступени, состоящей из атомов меди (перемещения $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ на

³В английской литературе в данной ситуации используется термин "kink".

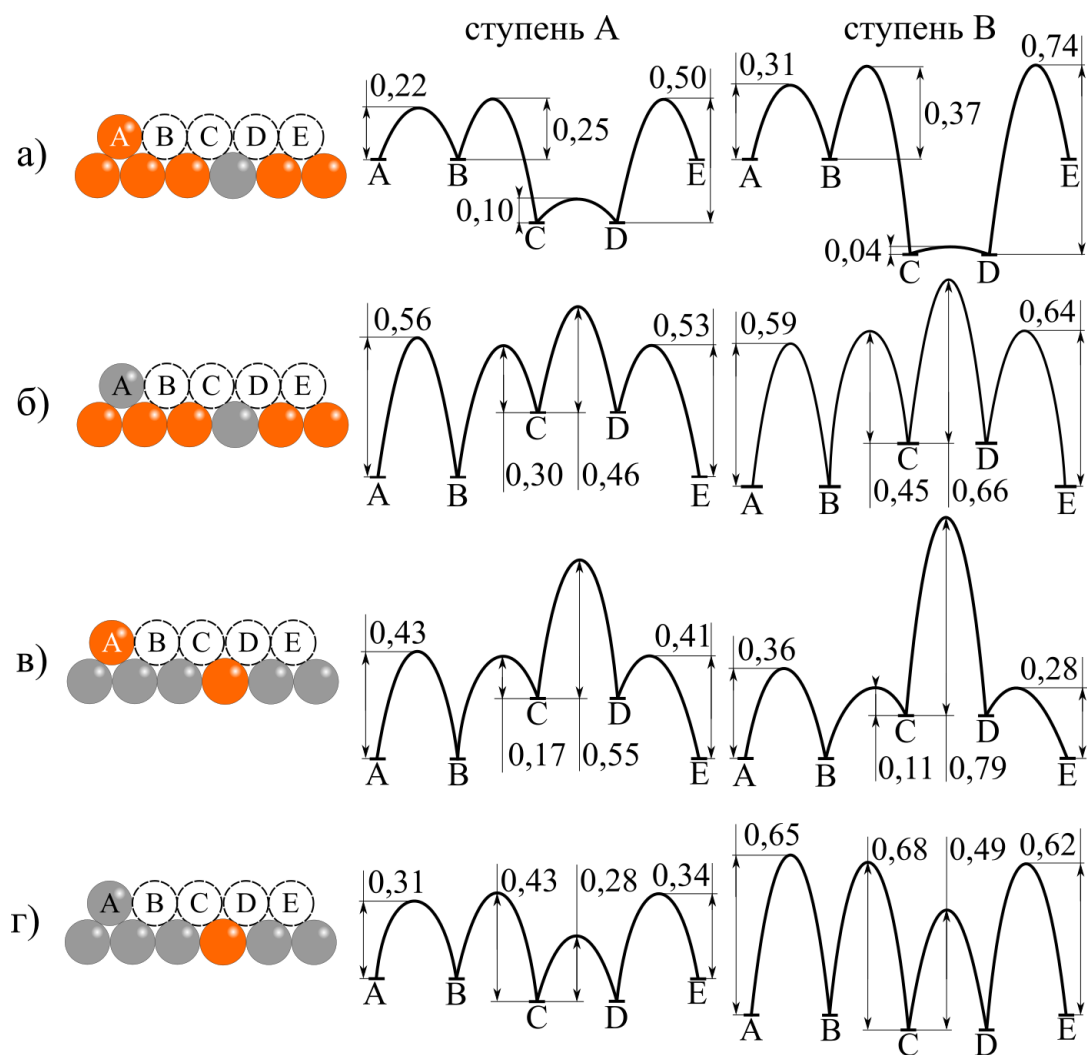


Рис. 4.5: Значения диффузионных барьеров (в эВ) прыжков атомов меди (а, в) и платины (б, г) вдоль краев кластеров. Оранжевые шарики символизируют атомы меди, серые – атомы платины.

Рисунке 4.5 б), выше, чем в случае движения атома меди: 0,56 эВ (ступень А) и 0,59 эВ (ступень В). Погружение атома меди в ступень, состоящую из атомов платины, очень похоже на рассмотренный выше случай. Атомы платины и меди притягиваются друг у другу (Рисунок 4.5 г). Диффузионные барьеры прыжков, соответствующих отдалению атома платины от атома меди, $C \rightarrow B$ и $D \rightarrow E$ равны 0,43 эВ (ступень А) и 0,68 эВ (ступень В). Погружение атома платины в ступень приводит к увеличению кривизны ступени и увеличению диффузионного барьера E_{edge} . Атомы меди отталкиваются друг от друга на ступени, состоящей из атомов платины (Рисунок 4.5 в). Величина диффузионного барьера, связанного с перемещением атома меди вдоль ступени А, состоящей из атомов платины (перемещения $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ на Рисунке 4.5 в), выше, чем в

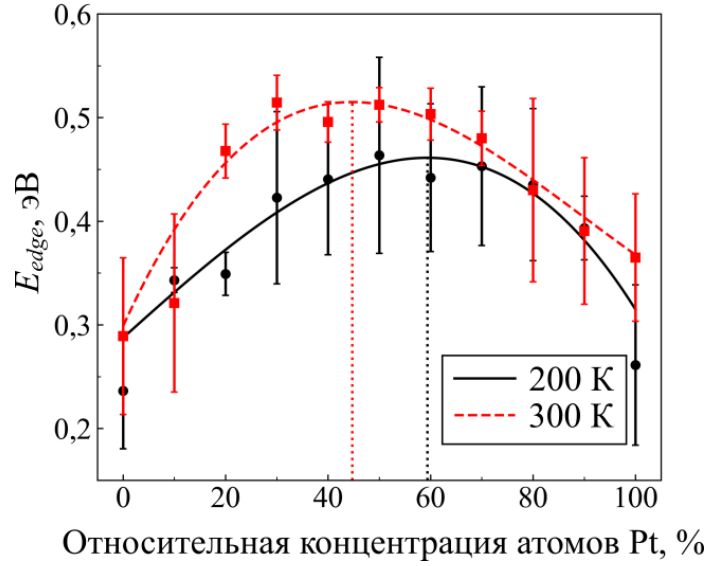


Рис. 4.6: Зависимость величины среднего диффузионного барьера для перемещения возле краев кластера E_{edge} от относительной концентрации атомов платины в кластере. Результаты моделирования аппроксимированы с помощью кубического полинома (4.8). Максимумы кривых показаны с помощью пунктирных линий.

случае перемещения атома платины: 0,43 эВ вместо 0,31 эВ⁴. Обобщая приведенный выше анализ диффузионных барьеров, можно утверждать, что значение эффективного диффузионного барьера E_{edge} должно нелинейным образом зависеть от относительной концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{tot} и должно иметь максимум для смешанных кластеров, состоящих из атомов платины и меди,.

Для количественного анализа зависимости $E_{edge}(n_{Pt}/n_{tot})$ рассмотрим следующую процедуру. Зависимость фрактальной размерности от температуры подложки (Рисунок 4.2 б) можно аппроксимировать с помощью ОДЛР (4.7) [75]. Значения $\langle\sqrt{\nu_0 t}\rangle_T = 4,8 \cdot 10^4$ и $\langle E_{edge}\rangle_T = 0,49$ эВ дают наилучшую аппроксимацию. На Рисунке 4.2 б фрактальная размерность при этих параметрах представлена сплошной линией. Для того, чтобы подчеркнуть, что значения E_{edge} и $\sqrt{\nu_0 t}$ усреднены по диапазону температур от 100 К до 325 К, будем использовать обозначение $\langle \dots \rangle_T$. Частотный префактор ν_0 равен 10^{12} с^{-1} , следовательно, среднее время диффузии атома вдоль ступени можно оценить как $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Параметры E_{edge} и $\sqrt{\nu_0 t}$ входят в формулу (4.7) неэквивалентным

⁴Возле края ступени В наблюдается противоположная ситуация: диффузионный барьер для атома меди (0,36 эВ) ниже, чем для атома платины (0,65 эВ).

образом. Диффузионный барьер E_{edge} входит в экспоненту, а $\sqrt{\nu_0 t}$ – в префактор. Поэтому, можно учитывать только зависимость E_{edge} от отношения n_{Pt}/n_{tot} , а $\sqrt{\nu_0 t} = 4,8 \cdot 10^4$ считать постоянным. Тогда величины диффузионных барьеров E_{edge} можно вычислить для каждого значения n_{Pt}/n_{tot} , используя усредненное значение фрактальной размерности на Рисунке 4.3 и уравнение (4.7). Таким образом были получены значения диффузионных барьеров E_{edge} при температурах 200 К и 300 К (Рисунок 4.6). Величины диффузионных барьеров согласуются с нашими качественными рассуждениями, основанными на анализе простых диффузионных барьеров. Значения E_{edge} при $n_{Pt}/n_{tot} = 0,5$ и температурах 200 К и 300 К близки к значению $\langle E_{edge} \rangle_T = 0,49$ эВ. Зависимости $E_{edge}(n_{Pt}/n_{tot})$ могут быть аппроксимированы с помощью кубического полинома

$$E_{edge}(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3, \quad (4.8)$$

где $x = n_{Pt}/n_{tot}$, $a_0 = 0,288$, $a_1 = 0,445$, $a_2 = -0,023$, $a_3 = -0,395$ при 200 К и $a_0 = 0,299$, $a_1 = 1,088$, $a_2 = -1,621$, $a_3 = 0,602$ при 300 К. Максимум функции (4.8) соответствует значению отношения $n_{Pt}/n_{tot} = 0,59$ при 200 К и $n_{Pt}/n_{tot} = 0,45$ при 300 К. После подстановки (4.8) в (4.7) получаются гладкие зависимости E_{edge} от относительной концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{tot} (сплошные линии на Рисунке 4.3). Обобщая приведенные выше результаты, приходим к заключению, что немонотонную зависимость фрактальной размерности от отношения n_{Pt}/n_{tot} можно объяснить в рамках ОДЛР если предположить, что зависимость диффузионного барьера E_{edge} от отношения n_{Pt}/n_{tot} имеет форму (4.8).

4.3 Основные результаты четвертой главы

1. С помощью СОКММК моделирования исследован рост фрактальных кластеров, состоящих из атомов платины и меди, на поверхности Cu(111) при различных относительных концентрациях атомов платины, температурах подложки 200 и 300 К и скоростях напыления 0,001–1 МС/с. Обнаружено, что фрактальная размерность кластеров при увеличении скорости напыления логарифмически уменьшается, в то время как относительная длина границы – логарифмически увеличивается. Форма кластеров слабо зависит от скорости напыления атомов. Показано, что для классификации

формы фрактального кластера необходимо знать как его фрактальную размерность, так и относительную длину его границы.

2. При увеличении температуры подложки фрактальная размерность кластеров монотонно увеличивается, а относительная длина границы монотонно уменьшается. Зависимость фрактальной размерности от температуры хорошо аппроксимируется с помощью зависимости, полученной в ОДЛР.
3. Увеличение относительной концентрации атомов платины при температуре 300 К приводит к переходу от кластеров, обладающих осью симметрии шестого порядка, к кластерам, обладающим осью симметрии третьего порядка. При температуре 200 К и относительной концентрации атомов платины 0.6 предсказан рост фрактальных кластеров с фрактальной размерностью близкой к $5/3$. Изменение формы кластера можно объяснить с помощью анализа анизотропии барьеров, связанных с огибанием углов, а немонотонную зависимость фрактальной размерности от относительной концентрации атомов платины – с помощью ОДЛР. Также в работе представлено обобщение ОДЛР на зависимость от концентрации.

Глава 5

Исследование формирования и свойств сплава Pt/Cu(001)

Рассмотрим напыление атомов платины на поверхность Cu(001). Диффузионный барьер, соответствующий погружению атома платины в поверхность на место атома меди (Рисунок 5.1 а)) равен 0,53 эВ (частота $1,3 \cdot 10^3$ Гц). Диффузионный барьер, соответствующий перемещению атома платины по поверхности Cu(001) (Рисунок 5.1 б)) равен 0,96 эВ (частота $7,6 \cdot 10^{-5}$ Гц). Поэтому при температурах менее 500 К после напыления на поверхность Cu(001) атом платины погружается в поверхность на место атома меди. Помешать погружению атома платины может появление рядом другого атома платины. Далее рассматривается процесс формирования сплавов при относительно небольших скоростях напыления атомов платины (менее 1 МС/с), поэтому вероятность появления димеров из атомов платины крайне мала. Следовательно, атомы пла-

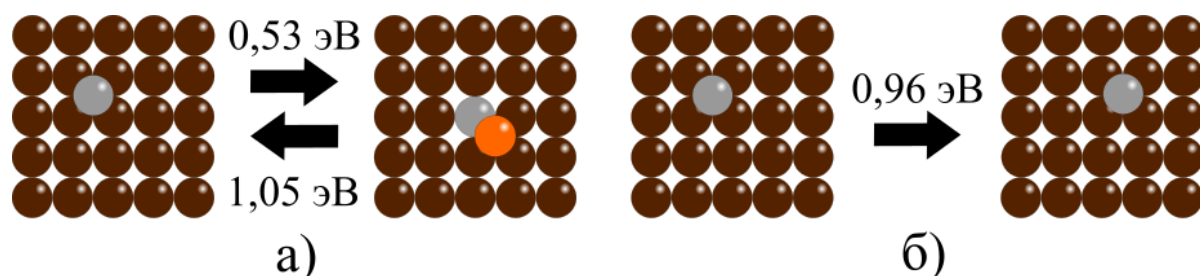


Рис. 5.1: а) Диффузия одиночного атома платины по поверхности Cu(001)
б) Погружение одиночного атома платины в поверхность Cu(001). Коричневым и оранжевым цветом обозначены атомы меди из подложки и на поверхности, соответственно. Серым цветом обозначены атомы платины.

тины после напыления будут погружаться в подложку с выталкиванием атома меди. Поэтому в работе рассматривается формирование сплава в верхнем слое поверхности Cu(001).

5.1 Исследование фазовых переходов в сплаве Pt/Cu(001)

В данном разделе рассмотрим фазовый переход в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) при температурах 300–400 К. Обсудим вкратце формирование сплава, состоящего из атомов платины и меди, в верхнем слое подложки Cu(001). После погружения в подложку атом платины перемещается посредством вакансионного механизма диффузии. Значение диффузионного барьера, соответствующего этому событию, равно 0,535 эВ. Его частота зависит от концентрации вакансий в верхнем слое подложки Cu(001). Концентрацию вакансий можно оценить с помощью формулы

$$n_{vac} = \exp\left(-\frac{G^F}{k_B T}\right), \quad (5.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура подложки и $G^F = 0,393$ эВ [167] энергия Гиббса формирования вакансии в верхнем слое подложки.

Детальный анализ начальной стадии формирования сплава Pt/Cu(001) представлен в работе [49]. Но данный анализ не позволяет полностью описать процесс формирования сплава, так как характерное время упорядочения в данном сплаве на несколько порядков больше времени погружения атома платины. Для исследования фазовых переходов в сплаве Pt/Cu(001) использовалась следующая СОКММК модель. Предположим, что: (1) в начальный момент времени ($t = 0$) атомы платины расположены случайным образом в верхнем слое подложки Cu(001), (2) атомы меди, вытолкнутые на поверхность атомами платины при их погружении, не оказывают влияния на диффузию атомов в верхнем слое подложки, (3) диффузия атомов происходит за счет вакансионного механизма. Для ускорения вычислений в вычислительную ячейку помещалась только одна вакансия. Следовательно, концентрация вакансий во время моделирования равна $\tilde{n}_{vac} = 10^{-4}$ МС (размер вычислительной ячейки составляет 100×100

атомов). Значение \tilde{n}_{vac} больше, чем концентрация вакансий n_{vac} , вычисленная по формуле (5.1) при температурах 300–400 К. Следовательно, для получения правильного значения времени моделирования \tilde{t} его нужно пересчитывать по формуле

$$t = \tilde{t} \cdot \tilde{n}_{vac}/n_{vac}. \quad (5.2)$$

Из вычислений с помощью ТФП следует, что атомы платины, расположенные на расстоянии вторых ближайших соседей в верхнем слое подложки Cu(001), отталкиваются друг от друга [168]. Атомы платины, расположенные на расстоянии третьих ближайших соседей в верхнем слое подложки Cu(001), отталкиваются слабее, чем расположенные на расстоянии вторых ближайших соседей¹. На первый взгляд, при концентрации атомов платины равной 0,25 МС это соотношение должно приводить к формированию поверхностного сплава со структурой $p(2 \times 2)$. Однако, энергия отталкивания атомов платины, расположенных на расстоянии вторых ближайших соседей в верхнем слое подложки Cu(001), относительно невелика. Поэтому может происходить формирование поверхностного сплава со структурой $c(2 \times 2)$. Для определения типа атомного упорядочения в поверхностном сплаве, состоящем из атомов платины и меди, при температурах 300 К, 350 К и 400 К в данной работе вычислялись парные корреляционные функции атомов Pt.

Определим парную корреляционную функцию атомов платины как [169]

$$C(r) = \frac{1}{N_{ML}} \left\langle \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \right\rangle - n_{Pt}, \quad (5.3)$$

где плотность $\rho(\mathbf{r})$ равна 1 в случае, если ГЦК узел занят атомом платины и 0 в остальных случаях, n_{Pt} – концентрация атомов Pt и N_{ML} – число атомов в монослое, угловые скобки представляют усреднение по всем направлениям \mathbf{r} . Предположим, что после напыления атомы платины расположены случайным образом и, следовательно, $C(r, t = 0) = 0$. Тип атомного упорядочения в сплаве при $t > 0$ характеризуется положениями экстремумов корреляционной функции. На Рисунке 5.2 представлены корреляционные функции при температуре 300 К, усредненные по 100 численным экспериментам. Можно точно

¹Энергии связи димера, состоящего из двух атомов Pt в верхнем слое подложки Cu(001), вычисленные с помощью РЖЛ потенциалов, равны $E_{2in1} = 0,326$ эВ, $E_{2in2} = 0,179$ эВ и $E_{2in3} = 0,076$ эВ.

определить знак корреляционной функции для первых 10 ближайших соседей через 40 с после окончания напыления. Через 4000 с после окончания напыления однозначно определяются значения корреляционной функции для первых 50 ближайших соседей (на Рисунке 5.2 показаны значения корреляционной функции для первых 20 ближайших соседей). Ситуация при 40000 с аналогична ситуации при 4000 с. Поэтому можно считать, что распределение атомов в сплаве Pt/Cu(001) при $t = 4000$ с становится равновесным. Для сравнения на Рисунке 5.2 с пунктирными линиями показаны корреляционные функции для идеальной поверхности (001) со структурой $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$. Для удобства восприятия значения корреляционных функций, соответствующих структурам $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$, поделены на 3 и 2,5, соответственно. Из Рисунка 5.2 видно, что знак корреляционной функции первых 20 ближайших соседей такой же, как и для корреляционной функции идеальной структуры $c(2 \times 2)$. Это означает, что атомы платины расположены в поверхности Cu(001) в виде кластеров со структурой $c(2 \times 2)$. В то же время число атомов, расположенных на расстоянии третьих ближайших соседей, больше, чем на расстоянии вторых ближайших соседей. Таким образом, сплав состоит из областей со структурой $c(2 \times 2)$, разделенных небольшими областями со структурой $p(2 \times 2)$.

Для того, чтобы определить имеется ли в сплаве дальний порядок, можно аппроксимировать модуль корреляционной функции с помощью функции [169]:

$$|C(r)| = \frac{A}{r^\delta} e^{-r/\xi} + C_\infty, \quad (5.4)$$

где ξ – корреляционный радиус, $A = \text{const}$ и $C_\infty = \lim_{r \rightarrow \infty} |C(r)|$. Константа C_∞ играет роль параметра порядка при фазовом переходе порядок-беспорядок. Из-за ограниченного размера вычислительной ячейки наблюдение значений корреляционной функции при $r \rightarrow \infty$ невозможно. Более того, параметр δ существенно меньше 1 для двумерных систем [170]. Поэтому можно аппроксимировать функцию

$$\ln(|C(r)| - C_\infty) = \ln A - \frac{1}{\xi} \ln \frac{r}{[\text{Å}]}, \quad (5.5)$$

с помощью линейных функций в диапазоне $[r_{min}, r_{max}]$, выбранного таким образом, чтобы исключить флуктуации $|C(r)|$ на малых и больших расстояниях. Значение C_∞ может быть либо равно 0, либо больше 0. Если функция (5.5) с $C_\infty = 0$ аппроксимируется лучше, то в сплаве дальний порядок отсутствует. В

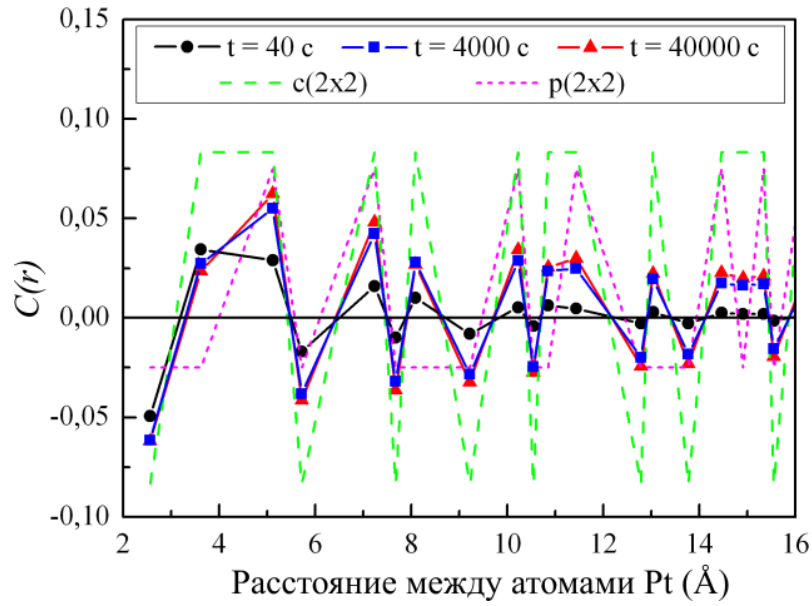


Рис. 5.2: Парная корреляционная функция атомов платины $C(r)$ через 40 с, 4000 с и 40000 с после окончания напыления атомов. Концентрация атомов платины равна 0,25 МС. Температура подложки 300 К. Пунктирными линиями представлены корреляционные функции идеальных структур $c(2 \times 2)$ (деленная на 3) и $p(2 \times 2)$ (деленная на 2,5).

противном случае ($C_\infty \neq 0$) в сплаве есть дальний порядок.

При концентрации атомов платины меньше 0,3 МС дальний порядок отсутствует при всех температурах в диапазоне 300–400 К. При концентрациях атомов платины 0,3 МС и больше при температурах 350 К и 400 К наблюдается переход к дальнему порядку (см. Рисунок 5.3). Вблизи фазового перехода порядок-беспорядок корреляционный радиус ξ резко возрастает.

В начале моделирования ($t = 0$) сплав находится в неупорядоченном состоянии ($C(r) = 0$). Определим время релаксации τ как время установления дальнего порядка в сплаве. Увеличение концентрации атомов платины приводит к увеличению времени релаксации τ , в то время как увеличение температуры подложки приводит к уменьшению времени релаксации τ (Рисунок 5.4). Так как при комнатной температуре переход к дальнему порядку не наблюдался, то можно установить нижний предел времени релаксации при 300 К: $\tau \gtrsim 10^5$ с. На Рисунке 5.4 представлено время релаксации при температурах 350 и 400 К. Ошибка определения времени релаксации $\Delta\tau$ может быть определена по полуширине пика $\xi(t)$. Можно аппроксимировать функцию $\ln \tau(n_{Pt})$ с помощью линейной зависимости $\ln \frac{\tau}{[c]} = a \cdot n_{Pt} + b$, где $a = 0,136 \text{ МС}^{-1}$ и $b = 1,682$

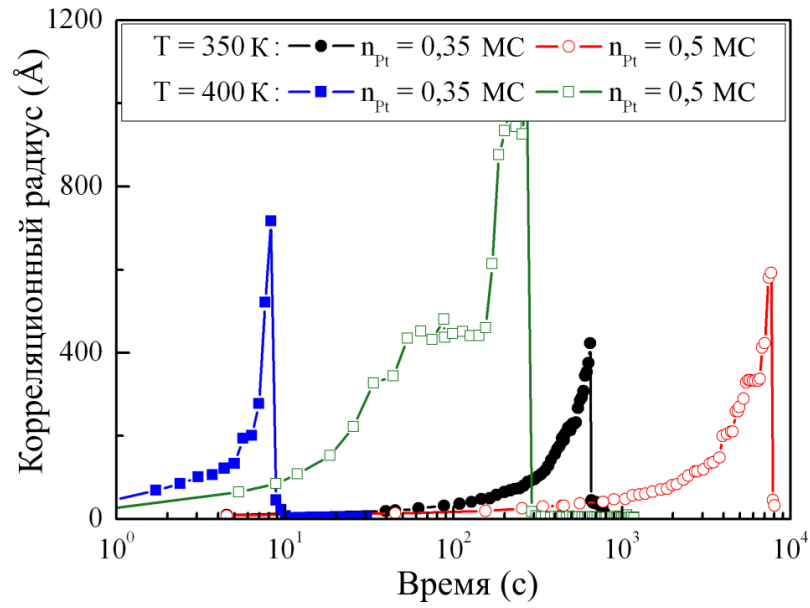


Рис. 5.3: Временная зависимость корреляционного радиуса при 350 К и 400 К, концентрации атомов платины 0,35 МС и 0,5 МС.

при $T = 350$ К, и $a = 0,207 \text{ МС}^{-1}$ и $b = -5,069$ при $T = 400$ К. Отметим, что при учете взаимодействия атомов платины с атомами меди, вытолкнутыми на поверхность время релаксации τ может быть значительно больше. Поэтому предложенная модель дает заниженные оценки времен релаксации.

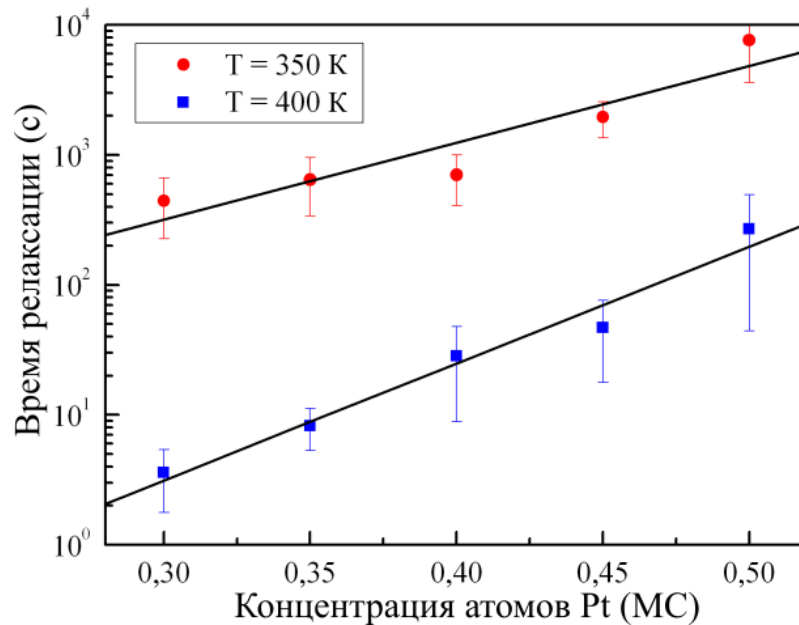


Рис. 5.4: Зависимость времени релаксации от концентрации атомов платины при 350 К и 400 К. Аппроксимации с помощью экспоненциальных функций представлены с помощью сплошных линий.

5.2 Исследование диссоциации кластеров, состоящих из атомов платины, в поверхности Cu(001)

Можно напылять не только одиночные атомы, но и кластеры, состоящие из нескольких десятков атомов [80, 81]. После напыления такие кластеры могут погружаться в подложку Cu(001) [21]. Атомам платины энергетически выгодно оказаться окруженными атомами меди. Поэтому кластер, состоящий из атомов платины, при попадании в подложку, состоящую из атомов меди, начинает постепенно растворяться.

Для моделирования растворения кластера, состоящего из атомов платины, в верхнем слое подложки Cu(001) использовалась следующая модель: (1) в начальный момент времени ($t = 0$) в верхнем слое подложки Cu(001) находится круглый однослойный кластер радиусом R_0 , состоящий из атомов платины, (2) все атомы платины расположены в ГЦК узлах подложки Cu(001), (3) атомы меди, вытолкнутые на поверхность атомами платины при их погружении, не оказывают влияния на диффузию атомов в верхнем слое подложки, (4) диффузия атомов происходит за счет вакансионного механизма. Было смоделировано растворение кластеров с начальными радиусами R_0 от 15 Å до 40 Å, что соответствует концентрации атомов платины от 1 % до 8 %. При таких концентрациях атомов платины при температурах 300-400 К и $t \rightarrow \infty$ формируется неупорядоченный сплав (см. раздел 5.1). В таком сплаве распределение атомов близко к случайному. Для ускорения моделирования рассматривалась диффузия только одной вакансии, поэтому времена моделирования пересчитывались с помощью формулы (5.2).

На Рисунке 5.5 представлено радиальное распределение $N_k(r_k)$ атомов платины в верхнем слое подложки Cu(001) при растворении кластера, состоящего из атомов платины, где N_k – число атомов платины в коаксиальном с кластером кольце радиуса $r_k = kr_0$ и ширины $r_0 = a/\sqrt{2} = 2,556$ Å; $k \in \mathbb{N}$. Начальный радиус кластера $R_0 = 40$ Å. Средняя концентрация атомов платины в вычислительной ячейке 7,72 %. Точками на Рисунке 5.5 показаны распределения, полученные при моделировании растворения кластера при температуре 350 К. Каждое значение было усреднено по 100 численным экспериментам. Погрешность вычисления составляет несколько процентов величины и на Рисунке 5.5

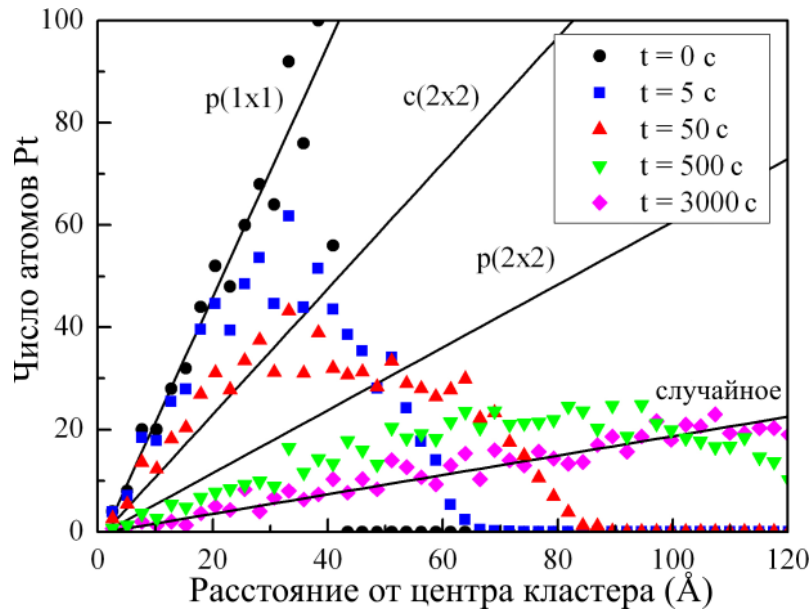


Рис. 5.5: Радиальное распределение атомов платины в верхнем слое подложки Cu(001) при растворении кластера. Начальный радиус кластера $R_0 = 40 \text{ \AA}$. Температура подложки 350 К. Цветными точками обозначены распределения, усредненные по 100 численным экспериментам. Сплошными линиями показаны радиальные распределения, соответствующие идеальным $p(1 \times 1)$, $c(2 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ структурам, а также случайному распределению атомов платины с концентрацией 7,72 %.

не представлена. Сплошными линиями на Рисунке 5.5 показаны радиальные распределения, соответствующие идеальным $p(1 \times 1)$, $c(2 \times 2)$, $p(2 \times 2)$ структурам, а также случайному распределению атомов платины с концентрацией 7,72 %.

На начальной стадии растворения ($t < 50 \text{ с}$) в центре кластера расположено «плотное ядро», в котором атомы платины находятся на расстоянии первых или вторых ближайших соседей. На Рисунке 5.5 этой области соответствуют точки между прямыми $p(1 \times 1)$ и $c(2 \times 2)$. Определим границу области с плотным ядром R_2 как пересечение радиального распределения атомов платины и прямой $c(2 \times 2)$. При $r > R_2$ от центра кластера атомы платины находятся на расстоянии вторых или третьих ближайших соседей. Будем называть данную область «рыхлой структурой». На Рисунке 5.5 этой области соответствуют точки, лежащие между прямыми $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$. Определим внешнюю границу области с рыхлой структурой R_3 как пересечение радиального распределения атомов платины и прямой $p(2 \times 2)$. На расстоянии $r > R_3$ от центра структура кластера является неупорядоченной. Определим внешнюю границу области с

неупорядоченной структурой R_{rand} как пересечение радиального распределения атомов платины и прямой, соответствующей случайному распределению атомов платины. Будем считать, что граница кластера определяется значением R_{rand} .

Растворение кластера происходит следующим образом. Плотное ядро сначала расширяется, затем уменьшается в размере и, наконец, исчезает в момент времени $t = \tau_2$ ($R_2(\tau_2) = 0$). Начальное расширение кластера является результатом сильного отталкивания между атомами платины. При $t > \tau_2$ центр кластера имеет рыхлую структуру, описанную в предыдущем разделе (распределение атомов платины такое же, как в сплаве $c(2 \times 2)$). Рыхлая структура исчезает в момент $t = \tau_3$ ($R_3(\tau_3) = 0$). Времена τ_2 и τ_3 характеризуют динамику растворения кластера. Время τ_3 на порядок больше, чем время τ_2 , в связи с тем, что отталкивание между атомами платины, расположенными на расстоянии вторых ближайших соседей, меньше, чем отталкивание между атомами платины, расположенными на расстоянии первых соседей. При $t > \tau_3$ структура кластера является неупорядоченной и он ведет себя как двумерное облако броуновских частиц. После $t \sim 1$ ч кластер полностью растворяется ($R_{rand} \rightarrow \infty$). Функции $R_{2,3}(t)$ являются немонотонными и после начального расширения кластера стремятся к нулю. В то же время функция $R_{rand}(t)$ монотонно возрастает.

Рассмотрим более подробно динамику ядра кластера после начального расширения. На Рисунке 5.6 приведены зависимости радиусов плотного ядра R_2 и рыхлой структуры R_3 от времени при различных температурах подложки Cu(001) в диапазоне 300–350 К. Начальный радиус кластера составляет $R_0 = 40$ Å. Усредненные значения радиусов представлены на Рисунке 5.6 с помощью точек. Сплошные линии представляют линейные функции $R_{2,3} = a_{2,3}t + b_{2,3}$, где коэффициенты $a_{2,3}$ и $b_{2,3}$ получены с помощью метода наименьших квадратов. Из Рисунка 5.6 видно, что функции $R_{2,3}(t)$ убывают пропорционально времени. Происхождение этой линейной зависимости легко понять в рамках простейшей аналитической модели растворения. Если N – число атомов в двумерном кластере, то скорость растворения пропорциональна периметру кластера $P \sim \sqrt{N}$. Зависимость количества атомов в кластере от времени можно найти из уравнения $dN(t)/dt = -\alpha\sqrt{N}$, $\alpha = \text{const}$ с начальным условием $N(0) = N_0$. Решением этого уравнения является $N(t) = (N_0 - \alpha t^2/2)^2$. Следовательно, радиус кластера составляет $R(t) = r_0\sqrt{N(t)/\pi}$ и, наконец, $R(t) = R_0 - t \cdot \alpha r_0/2\sqrt{\pi}$.

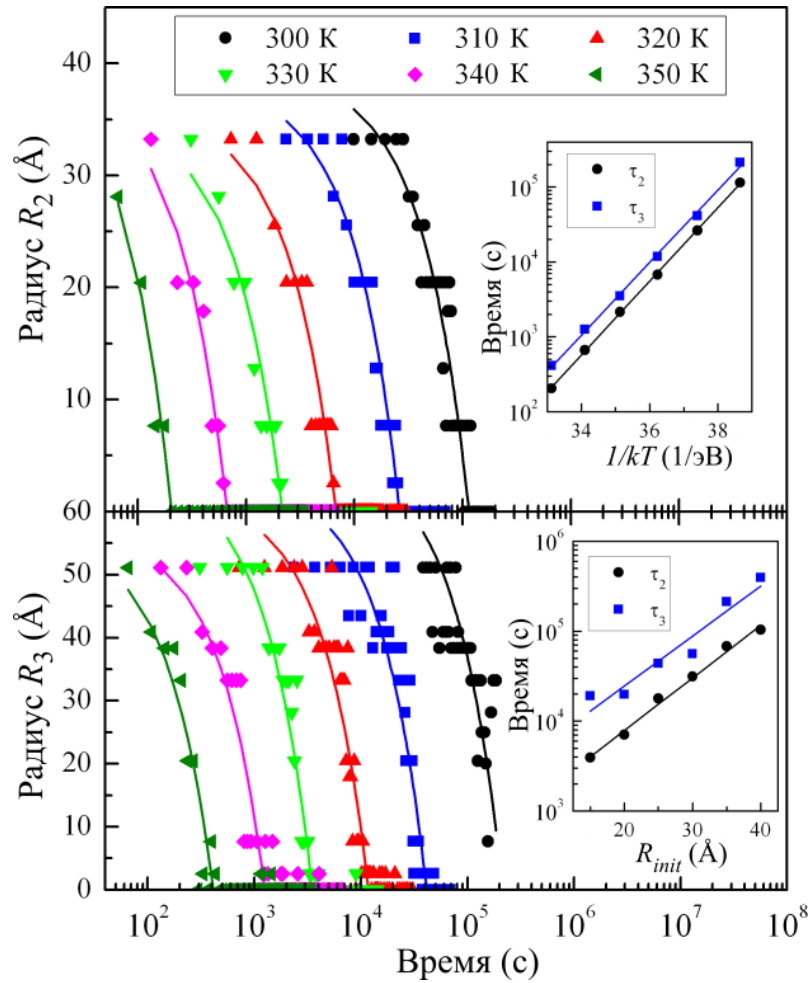


Рис. 5.6: Зависимости радиусов R_2 и R_3 кластера, состоящего из атомов платины, от времени при температурах 300–350 К. Начальное расширение кластера на рисунке не представлено. Цветными точками обозначены распределения, усредненные по 100 численным экспериментам. Сплошными линиями показаны аппроксимации с помощью линейных функций $R_{2,3} = a_{2,3}t + b_{2,3}$. На верхней вставке представлены зависимости времен τ_2 и τ_3 от обратной температуры подложки Cu(001). Сплошными линиями на верхней вставке показаны аппроксимации с помощью функций $\tau_{2,3} = \tau_{2,3}^0 \exp(E_{2,3}/k_B T)$. На нижней вставке представлены зависимости времен τ_2 и τ_3 от начального радиуса кластера R_0 при температуре 300 К. Сплошными линиями на нижней вставке показаны аппроксимации с помощью функций $\tau_{2,3} = \bar{\tau}_{2,3}^0 \exp(\alpha_{2,3} R_0)$.

Характерные времена растворения кластера можно вычислить по формуле $\tau_{2,3} = -b_{2,3}/a_{2,3}$, если известны значения коэффициентов $a_{2,3}$ и $b_{2,3}$. На верхней вставке на Рисунке 5.6 представлены зависимости времен τ_2 и τ_3 от обратной температуры. Видно, что в интервале температур 300–350 К эти зависимости могут быть аппроксимированы с помощью функций $\tau_{2,3} = \tau_{2,3}^0 \exp(E_{2,3}/k_B T)$, где $E_2 = 1,134$ эВ, $\tau_2^0 = 1,0 \cdot 10^{-14}$ с и $E_3 = 1,115$ эВ, $\tau_3^0 = 3,6 \cdot 10^{-14}$ с. Харак-

теристические времена τ_2 и τ_3 зависят экспоненциально от начального радиуса кластера R_0 . На нижней вставке на Рисунке 5.6 представлены зависимости τ_2 и τ_3 от радиуса R_0 в диапазоне от 15 Å до 40 Å при температуре 300 К. Видно, что эти зависимости могут быть аппроксимированы с помощью функций $\tau_{2,3} = \bar{\tau}_{2,3}^0 \exp(\alpha_{2,3} R_0)$, где $\alpha_2 = 0,135 \text{ Å}^{-1}$, $\bar{\tau}_2^0 = 5,3 \cdot 10^2 \text{ с}$ и $\alpha_3 = 0,128 \text{ Å}^{-1}$, $\bar{\tau}_3^0 = 1,9 \cdot 10^3 \text{ с}$.

Из Рисунка 5.7 видно, что атомы платины, расположенные на периферии кластера, ведут себя как облако невзаимодействующих броуновских частиц. Среднеквадратичное смещение броуновской частицы в двумерном случае пропорционально времени $\langle r^2 \rangle = 4Dt$, где D – коэффициент диффузии. Следовательно, радиус облака броуновских частиц увеличивается пропорционально квадратному корню времени $R_{rand} \sim \sqrt{t}$. В интервале температур 300–350 К зависимости $R_{rand}(\sqrt{t})$ можно аппроксимировать с помощью функций $R_{rand} = \tilde{a}\sqrt{t} + \tilde{b}$. На вставке на Рисунке 5.7 представлена зависимость коэффициента диффузии $D \approx \tilde{a}^2/4$ от обратной температуры $1/k_B T$ для кластера с начальным радиусом $R_0 = 40 \text{ Å}$. Хорошо видно, что эту зависимость можно аппроксимировать с помощью функции $D = D_0 \exp(-\tilde{E}/k_B T)$, где $\tilde{E} = 1,005 \text{ эВ}$ и $D_0 = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ Å}^2/\text{с}$.

Итак, после начального расширения кластера, состоящего из атомов платины, в верхнем слое подложки Cu(001) одновременно происходят два процесса: (1) линейное уменьшение плотного ядра кластера и рыхлой структуры, (2) броуновское движение атомов Pt на периферии кластера (где сплав имеет неупорядоченную структуру). Получены следующие соотношения: $E_2 > E_3 > \tilde{E}$ и $\tilde{E} \approx 1 \text{ эВ}$. Эти результаты можно легко объяснить. Энергия активации для прыжка атома платины в верхнем слое подложки Cu(001) представляет собой сумму свободной энергии Гиббса образования вакансии в верхнем слое $G^F = 0,393 \text{ эВ}$ и величины диффузионного барьера этого прыжка $E_d = 0,535 \text{ эВ}$: $E_A = G^F + E_d = 0,928 \text{ эВ}$. Из этого выражения видно, что $\tilde{E} \approx E_A$. Следовательно, атомы платины на периферии кластера не взаимодействуют друг с другом. Наличие вакансии в рыхлой структуре энергетически невыгодно, и еще более невыгодно наличие вакансии в плотном ядре. Поэтому выполняются неравенства: $E_2 > E_3 > \tilde{E}$.

Отметим, что рассмотренная выше простая однослойная модель растворения кластера, состоящего из атомов платины, в верхнем слое подложки Cu(001)

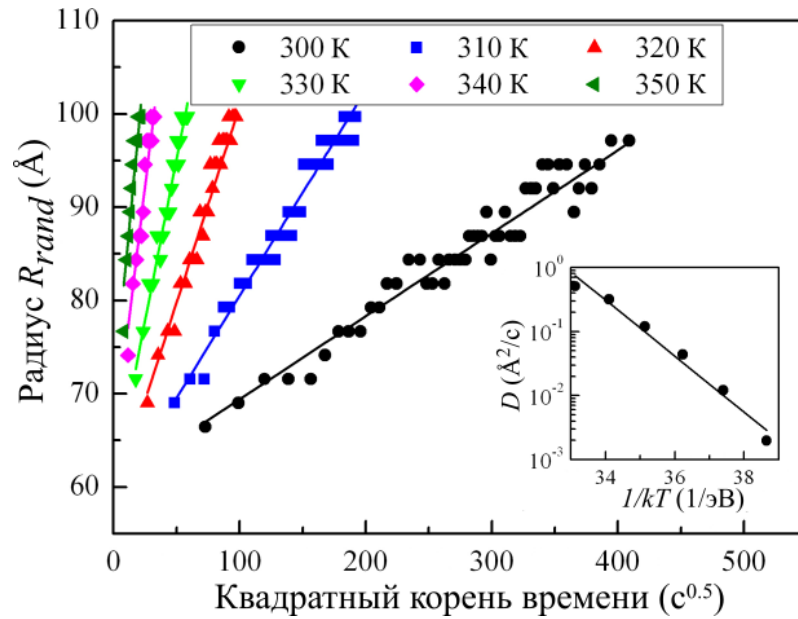


Рис. 5.7: Зависимость радиуса R_{rand} кластера, состоящего из атомов платины, от квадратного корня времени при 300–350 К. Цветными точками обозначены распределения, усредненные по 100 численным экспериментам. Сплошными линиями на верхней вставке показаны аппроксимации с помощью функций $R_{rand} = \tilde{a}\sqrt{t} + \tilde{b}$. На вставке представлены зависимости D от обратной температуры подложки Cu(001). D – коэффициент диффузии атомов платины. Сплошными линиями на вставке показаны аппроксимации с помощью функций $D = D_0 \exp(-\tilde{E}/k_B T)$.

позволяет сделать важные выводы о природе растворения кластеров Pt в общем случае. Ожидается, что растворение трехмерного кластера после начального расширения также является суперпозицией двух процессов, происходящих одновременно: линейного уменьшения плотного ядра кластера и броуновского движения атомов на периферии кластера.

5.3 Исследование электромиграции вакансионных кластеров в сплаве Pt/Cu(001)

Обсудим электромиграцию вакансионных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(001). В отсутствие электрического поля на предварительной стадии моделирования из случайно распределенных вакансий формируется вакансионный кластер. Основная стадия моделирования начинается после того, как кластер достигает состояния равновесия. Типичные значения плотно-

сти тока в экспериментах по исследованию электромиграции составляют $j \sim 10^9 \div 10^{12}$ А/м² [171–173], а параметр электромиграции равен $\alpha \sim 10^{-7} \div 10^{-4}$ эВ. В то же время типичное значение диффузионных барьеров для прыжков атомов в верхнем слое подложки Cu(001) составляет порядка 0,1 эВ. Поэтому электромиграцию вакансионных кластеров при $\alpha < 10^{-4}$ эВ смоделировать трудно. К счастью, скорость диффузии вакансионных кластеров прямо пропорциональна параметру α в широком диапазоне значений параметра α до $\alpha = 10^{-3}$ эВ [95, 98]. Поэтому при моделировании был использован параметр электромиграции $\alpha = 1$ мэВ. При рассмотрении различных значений параметра $\gamma = \alpha^{Pt}/\alpha^{Cu}$ в диапазоне $[-1, 1]$ было обнаружено, что в пределах погрешности скорость диффузии вакансионных кластеров не зависит от значения параметра γ . Структура поверхности сплава тоже не зависит от значения параметра γ . Поэтому далее представлены скорости диффузии вакансионных кластеров усредненные по значениям параметра γ .

Основные особенности электромиграции вакансионных кластеров, полученные в случае чистой поверхности Cu(001) [99] (линейная зависимость скорости диффузии от параметра α , осцилляции в зависимости от размера кластера, независимость от угла ϕ), остаются в силе и в случае поверхностного сплава Pt/Cu(001). Однако, наличие погруженных атомов платины приводит к уменьшению скорости диффузии вакансионных кластеров. Для обсуждения этого эффекта, удобно определить нормированную скорость диффузии как $V_n = V/V_0$, где V и V_0 – скорости диффузии вакансионных кластеров в сплаве Pt/Cu(001) и в чистой поверхности Cu(001) при одинаковых условиях. Зависимости нормированной скорости диффузии вакансионных кластеров от концентрации атомов платины при 300 К представлены на Рисунке 5.8. Причина уменьшения скорости диффузии вакансионных кластеров следующая. Приближение вакансии к атому платины приводит к увеличению энергии на 0,148 эВ. Следовательно, между вакансионными кластерами и атомами платины действуют силы отталкивания. Поэтому вакансионные кластеры избегают сближения с атомами платины.

Как видно из Рисунка 5.8, нормированное значение скорости диффузии вакансионных кластеров не зависит от их размера. Атомы платины могут двигаться в верхнем слое подложки Cu(001). Поэтому вакансионные кластеры движутся в верхнем слое Pt/Cu(001) практически без деформаций. Скорость диффузии

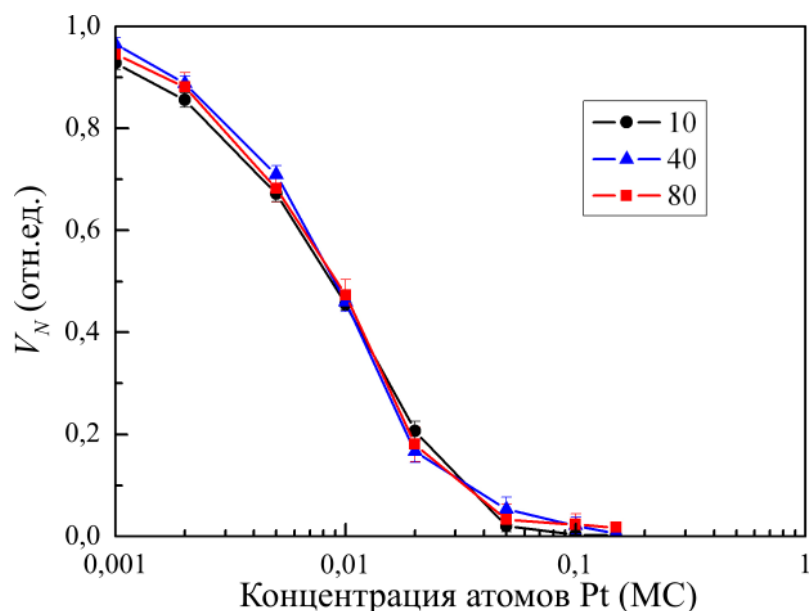


Рис. 5.8: Нормированное значение скорости диффузии вакансионного кластера в верхнем слое подложки Cu(001) в зависимости от концентрации атомов платины для вакансионных кластеров, состоящих из 10, 40 и 80 вакансий. V_N – скорость вакансионного кластера. Температура подложки равна 300 К и $\alpha = 1$ мэВ.

вакансионных кластеров уменьшается, главным образом, из-за ограниченности скорости диффузии атомов платины, которая, в свою очередь, практически не зависит от размера вакансионного кластера. Таким образом, нормированное значение скорости диффузии вакансионных кластеров не зависит от их размера.

5.4 Основные результаты пятой главы

1. С помощью СОКММК моделирования исследованы основные диффузионные процессы, происходящие при формировании сплава, состоящего из атомов платины и меди, в верхнем слое подложки Cu(001). Обнаружено, что при напылении малых концентраций атомов платины ($< 0,1$ МС) формируется неупорядоченный сплав. При больших концентрациях атомов платины ($0,1 \text{ МС} \leq n_{Pt} < 0,3 \text{ МС}$) формируется сплав, состоящий из участков со структурой $c(2 \times 2)$. При дальнейшем увеличении концентрации атомов платины ($0,3 \text{ МС} \leq n_{Pt} \leq 0,5 \text{ МС}$) и температуре $T = 350\text{--}400$ К может происходить фазовый переход порядок-беспорядок, приводящий к формированию структуры с дальним порядком.

2. При растворении двумерного кластера, состоящего из атомов платины, после начального расширения плотного ядра происходят следующие процессы: линейное уменьшение радиуса плотного ядра и рыхлой структуры, а также броуновское движение атомов платины на периферии кластера. Время растворения экспоненциально зависит от начального размера кластера и от обратной температуры. Коэффициент диффузии атомов платины на периферии кластера экспоненциально зависит от обратной температуры подложки.
3. Исследована электромиграция вакансионных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(001). Зависимости скорости диффузии от параметра электромиграции, направления тока и размера кластера такие же, как в случае поверхности Cu(001) без примесей. Наличие атомов платины в поверхности Cu(001) существенно уменьшает подвижность вакансионных кластеров в процессе электромиграции.

Основные результаты и выводы

1. Определены параметры потенциалов Розато-Жиллопа-Легранда для описания взаимодействия Pt-Pt и Cu-Pt в поверхностных сплавах Pt/Cu(111) и Pt/Cu(001). На основе самообучающегося кинетического метода Монте-Карло, метода упругой ленты и метода средней частоты разработан комплекс программ для моделирования эволюции системы атомов на поверхности металла. Предложен метод ускорения, увеличивающий скорость моделирования формирования поверхностного сплава более чем в 5000 раз по сравнению с обычным СОКММК моделированием.
2. Объяснено формирование на ступенях пальцеобразных выростов в поверхностном сплаве Pt/Cu(111) при температурах подложки 285 – 345 К и скоростях напыления атомов Pt 0,001 – 0,01 МС/с. Выявлены основные диффузионные процессы, приводящие к появлению пальцеобразных выростов на ступенях. Исследована зависимость свойств пальцеобразных выростов от температуры подложки, скорости напыления атомов и концентрации атомов платины. Установлено, что при увеличении концентрации атомов платины и температуры подложки длина пальцеобразных выростов монотонно увеличивается, а при увеличении скорости напыления атомов платины длина пальцеобразных выростов монотонно уменьшается. Обнаружено, что число атомов платины, расположенных на расстоянии вторых соседей больше, чем число атомов платины, расположенных на расстоянии третьих ближайших соседей.
3. Объяснено формирование фрактальных кластеров, состоящих из атомов меди и платины, на поверхности Cu(111) при температурах подложки 100

– 325 К, скоростях напыления атомов 0,001 – 1 МС/с и относительной концентрации атомов платины 0 – 1. Установлено, что фрактальная размерность кластеров слабо зависит от скорости напыления атомов, монотонно увеличивается с ростом температуры и достигает минимума при относительной концентрации атомов платины 0,6 (0,4) при температуре подложки 200 К (300 К). Представлено обобщение ОДЛР для бинарного сплава. Показано, что для полноценного описания формы фрактального кластера необходимо знать не только его фрактальную размерность, но и относительную длину его границы. Установлены основные атомные механизмы роста фрактальных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(111).

4. Обнаружен фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001). Найдена зависимость распределения атомов платины в поверхности Cu(001) от концентрации атомов платины. Обнаружена экспоненциальная зависимость времени релаксации от концентрации атомов платины при температурах подложки 350 и 400 К.
5. Исследована диссоциация кластеров, состоящих из атомов платины, в поверхности Cu(001). Обнаружено наличие трех характерных областей внутри кластера во время его растворения. Установлено, что размер кластера увеличивается пропорционально корню от времени, в то время как внутренняя часть кластера уменьшается пропорционально времени. Показано, что время растворения кластера экспоненциально зависят от обратной температуры и начального радиуса кластера.
6. Исследована электромиграция вакансионных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(001). Установлено, что скорость электромиграции монотонно уменьшается с увеличением концентрации атомов платины. Показано, что при увеличении концентрации атомов платины до 0,04 МС скорость электромиграции уменьшается в 10 раз.

Литература

- [1] Fifty Materials That Make the World / I. Baker. — Switzerland: Springer International Publishing, 2018. — С. 215–222.
- [2] Smithells Metals Reference Book / W. Gale, T. Totemeier. — Elsevier, 2003.
- [3] Passive films at the nanoscale / V. Maurice, P. Marcus // *Electrochim. Acta.* — 2012. — № 84. — С. 129 – 138.
- [4] Making the hydrogen evolution reaction in polymer electrolyte membrane electrolyzers even faster / J. Tymoczko, F. Calle-Vallejo, W. Schuhmann, A. S. Bandarenka // *Nat. Commun.* — 2016. — № 7. — С. 10990.
- [5] The electrochemistry of nanostructured Ni-W alloys / M. P. Quiroga Argañaraz, S. B. Ribotta, M. E. Folquer и др. // *J. Solid State Electrochem.* — 2013. — № 17. — С. 307–313.
- [6] Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, В. И. Сергиенко и др. — М.: Наука, 2006.
- [7] Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption / R. L. Park, H. H. Madden // *Surf. Sci.* — 1968. — № 11. — С. 188 – 202.
- [8] Vocabulary of Surface Crystallography / E. A. Wood // *J. Appl. Phys.* — 1964. — № 35. — С. 1306–1312.
- [9] Solid surfaces, interfaces and thin films / H. Lüth. — Springer, 2001. — № 4.
- [10] Molecular beam epitaxy / A. Cho, J. Arthur // *Prog. Solid State Chem.* — 1975. — № 10. — С. 157 – 191.

- [11] Diffraction from disordered surfaces: an overview / M. Lagally, D. Savage, M. Tringides // Reflection high-energy electron diffraction and reflection electron imaging of surfaces. — Springer, 1988. — С. 139–174.
- [12] Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) for in situ characterization of thin film growth / G. Koster // In situ characterization of thin film growth. — Elsevier, 2011. — С. 3–28.
- [13] Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter - an overview / K. Siegbahn // J. Electron Spectrosc. — 1985. — № 36. — С. 113 – 129.
- [14] Growth of thin platinum films on Cu(100): CAICISS, XPS and LEED studies / M. Walker, C. Parkinson, M. Draxler, C. McConville // Surf. Sci. — 2005. — № 584. — С. 153 – 160.
- [15] Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope / D. M. Eigler, E. K. Schweizer // Nature. — 1990. — № 344. — С. 524–526.
- [16] Кинетический метод Монте-Карло: математические основы и приложения к физике низкоразмерных наноструктур / С. В. Колесников, А. М. Салецкий, С. А. Докукин, А. Л. Клавсюк // Матем. моделирование. — 2018. — № 30. — С. 48–80.
- [17] Fractal dimensions for diffusion-limited aggregation / M. Tokuyama, K. Kawasaki // Phys. Lett. A. — 1984. — № 100. — С. 337 – 340.
- [18] Molecular Dynamics Simulation: From “Ab Initio” to “Coarse Grained” / C. Lorenz, N. L. Doltsinis // Handbook of Computational Chemistry. — Dordrecht: Springer Netherlands, 2016. — С. 1–61.
- [19] Strain relief and island shape evolution in heteroepitaxial metal growth / V. S. Stepanyuk, D. I. Bazhanov, A. N. Baranov и др. // Phys. Rev. B. — 2000. — № 62. — С. 15398–15401.
- [20] Direct Evidence for Mesoscopic Relaxations in Cobalt Nanoislands on Cu(001) / O. Mironets, H. L. Meyerheim, C. Tusche и др. // Phys. Rev. Lett. — 2008. — № 100. — С. 096103.

- [21] Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces / C. G. Zimmermann, M. Yeadon, K. Nordlund и др. // Phys. Rev. Lett. — 1999. — № 83. — С. 1163–1166.
- [22] Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111) / N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, P. Bruno и др. // Phys. Rev. B. — 2008. — № 77. — С. 125437.
- [23] Atomic-scale self-organization of Fe nanostripes on stepped Cu(111) surfaces: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations / N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, W. Hergert и др. // Phys. Rev. B. — 2008. — № 77. — С. 085430.
- [24] Magnetism in one dimension: Fe on Cu(111) / J. Shen, R. Skomski, M. Klaua и др. // Phys. Rev. B. — 1997. — № 56. — С. 2340–2343.
- [25] Structural and magnetic phase transitions of Fe on stepped Cu(111) / J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser и др. // Phys. Rev. B. — 1997. — № 56. — С. 11134–11143.
- [26] Growth of Pt/Cu(111) characterised by Auger electron spectroscopy, core level photoemission and X-ray photoelectron diffraction / R. Belkhou, N. Barrett, C. Guillot и др. // Appl. Surf. Sci. — 1993. — № 65. — С. 63 – 70.
- [27] Growth of Pt thin films on Cu(111) and formation of Pt/Cu surface alloys: Growth mechanism and diffusion barrier / J. Boo, S.-Y. Lee, S.-B. Lee и др. // J. Korean Phys. Soc. : JKPS. — 1999. — № 35. — С. S554–S559.
- [28] Stacking and structure of platinum on Cu(111) up to five monolayers / Y. Shen, D. O'Connor, R. MacDonald // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. — 1998. — № 135. — С. 361 – 365.
- [29] Growth and reactivity of evaporated platinum films on Cu(111): a study by AES, RHEED and adsorption of carbon monoxide and xenon / J. Fusy, J. Menaucourt, M. Alnot и др. // Appl. Surf. Sci. — 1996. — № 93. — С. 211 – 220.
- [30] Thin film growth of Pt on Cu(111): a LEIS study / Y. Shen, D. O'Connor, K. Wandelt, R. MacDonald // Surf. Sci. — 1996. — № 357. — С. 921 – 925.

- [31] Growth and structure of thin Pt films on Cu(111) studied by low energy Li⁺ ion scattering / Y. Shen, D. O'Connor, B. King, R. MacDonald // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. — 1996. — № 115. — С. 191 – 195.
- [32] A core-level photoemission spectroscopy study of the formation of surface alloy Cu/Pt(111): comparison with Pt/Cu(111) / N. Barrett, R. Belkhou, J. Thiele, C. Guillot // Surf. Sci. — 1995. — № 331. — С. 776 – 781.
- [33] Formation of a surface alloy by annealing of Pt/Cu(111) / R. Belkhou, N. Barrett, C. Guillot и др. // Surf. Sci. — 1993. — № 297. — С. 40 – 56.
- [34] Growth and characterization of ultrathin Pt films on Cu(111) / U. Schröder, R. Linke, J.-H. Boo, K. Wandelt // Surf. Sci. — 1996. — № 357. — С. 873 – 878.
- [35] Adsorption properties and formation of PtCu surface alloys / U. Schröder, R. Linke, J.-H. Boo, K. Wandelt // Surf. Sci. — 1996. — № 352. — С. 211 – 217.
- [36] Step mediated surface alloy formation of Pt/Cu(111) / P. Dastoor, D. O'Connor, D. MacLaren и др. // Surf. Sci. — 2005. — № 588. — С. 101 – 107.
- [37] Atomistic modeling of Pt deposition on Cu(111) and Cu deposition on Pt(111) / A. Canzian, H. O. Mosca, G. Bozzolo // Surf. Rev. Lett. — 2004. — № 11. — С. 235–243.
- [38] Atomic Scale Surface Structure of Pt/Cu(111) Surface Alloys / F. R. Lucci, T. J. Lawton, A. Pronschinske, E. C. H. Sykes // J. Phys. Chem. C. — 2014. — № 118. — С. 3015–3022.
- [39] H₂ Activation and Spillover on Catalytically Relevant Pt–Cu Single Atom Alloys / F. R. Lucci, M. D. Marcinkowski, T. J. Lawton, E. C. H. Sykes // J. Phys. Chem. C. — 2015. — № 119. — С. 24351–24357.
- [40] Formation of Pt and Rh Nanoclusters on a Graphene Moiré Pattern on Cu(111) / E. Soy, Z. Liang, M. Trenary // J. Phys. Chem. C. — 2015. — № 119. — С. 24796–24803.

- [41] Electrochemical Reduction of CO₂ on Ni- and Pt-Epitaxially Grown Cu(111) Surfaces / N. Todoroki, N. Yokota, S. Nakahata и др. // *Electrocatalysis*. — 2016. — № 7. — С. 97–103.
- [42] Growth of Rh, Pd, and Pt films on Cu(100) / G. W. Graham, P. J. Schmitz, P. A. Thiel // *Phys. Rev. B*. — 1990. — № 41. — С. 3353–3359.
- [43] Growth of PtCu(100): formation of a surface alloy / R. Belkhou, J. Thiele, C. Guillot // *Surf. Sci.* — 1997. — № 377. — С. 948 – 952.
- [44] A search for clock reconstruction in fcc (001) surfaces induced by monolayer metal films: PdCu(001), PtCu(001) and Pd/Pt/Cu(001) / Y. Shen, J. Yao, D. O'Connor и др. // *Solid State Commun.* — 1996. — № 100. — С. 21 – 26.
- [45] Composition and structure of Cu₃Pt(001): a (1x1) Cu termination with c(2x2) underlayer ordering / Y. Shen, D. O'Connor, K. Wandelt // *Surf. Sci.* — 1998. — № 406. — С. 23 – 31.
- [46] A tensor LEED determination of the structure and compositional profile of a Cu{100}-c(2x2)-Pt surface alloy / E. AlShamaileh, H. Younis, C. Barnes и др. // *Surf. Sci.* — 2002. — № 515. — С. 94 – 102.
- [47] Cu-capped surface alloys of Pt/Cu{100} / E. AlShamaileh, C. J. Barnes, A. Wander // *J. Phys.: Condens. Matt.* — 2003. — № 15. — С. 1879–1887.
- [48] Modification of formate stability by alloying: the Cu(100)-c(2x2)-Pt system / J. P. Reilly, D. O'Connell, C. J. Barnes // *J. Phys.: Condens. Matt.* — 1999. — № 11. — С. 8417–8430.
- [49] Growth of Pt/Cu(100): an atomistic modeling comparison with the Pd/Cu(100) surface alloy / G. Demarco, J. E. Garcés, G. Bozzolo // *Surf. Sci.* — 2003. — № 526. — С. 309 – 322.
- [50] Ab initio Investigation of Pt Dimers on Cu(001) Surface / G. Pal, G. Lefkidis, W. Hübner // *J. Phys. Chem. A*. — 2009. — № 113. — С. 12071–12078.
- [51] Electronic excitations and optical spectra of Pt₂ and Pt₄ on Cu(001) modeled by a cluster / G. Pal, G. Lefkidis, W. Hübner // *Phys. Status Solidi (b)*. — 2010. — № 247. — С. 1109–1115.

- [52] Supercooling, isothermal soaking and liquid phase separation of Cu–Co alloys / Z. Sun, X. Song, Z. Hu и др. // *J. Alloys Compd.* — 2001. — № 319. — С. 266 – 270.
- [53] Growth of Co on Cu(111): subsurface growth of trilayer Co islands / M. Pedersen, I. Bönicke, E. Lægsgaard и др. // *Surf. Sci.* — 1997. — № 387. — С. 86 – 101.
- [54] Multiscale simulations of the early stages of the growth of graphene on copper / P. Gaillard, T. Chanier, L. Henrard и др. // *Surf. Sci.* — 2015. — № 637. — С. 11 – 18.
- [55] Hierarchical Cu-Ni-Pt dendrites: Two-step electrodeposition and highly catalytic performances / H. Zhang, H. Wang, J. Cao, Y. Ni // *J. Alloys Compd.* — 2017. — № 698. — С. 654 – 661.
- [56] Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Silver Dendrites / M. H. Rashid, T. K. Mandal // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — № 111. — С. 16750–16760.
- [57] Electrochemical synthesis of polyaniline cross-linked NiMoO₄ nanofibre dendrites for energy storage devices / R. Ramkumar, M. M. Sundaram // *New J. Chem.* — 2016. — № 40. — С. 7456–7464.
- [58] Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds / J. Evans, P. Thiel, M. Bartelt // *Surf. Sci. Rep.* — 2006. — № 61. — С. 1 – 128.
- [59] Diffusion-limited electrodeposition of ultrathin Au films on Pt(111) / E. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun и др. // *Surf. Sci.* — 2004. — № 572. — С. 115 – 125.
- [60] Submonolayer regime of Co epitaxy on Pd(111): Morphology and electronic structure / M. Wasniowska, W. Wulfhekel, M. Przybylski, J. Kirschner // *Phys. Rev. B.* — 2008. — № 78. — С. 035405.
- [61] The Growth of Cobalt on a Rhenium (0001)-Surface at 300 K / M. Parschau, K. Christmann // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1995. — № 99. — С. 1376–1380.

- [62] Growth and thermal evolution of submonolayer Pt films on Ru(0001) studied by STM / U. Käsberger, P. Jakob // Surf. Sci. — 2003. — № 540. — C. 76 – 88.
- [63] Submonolayer growth of Pd on Cu(111) studied by scanning tunneling microscopy / A. B. Aaen, E. Lægsgaard, A. Ruban, I. Stensgaard // Surf. Sci. — 1998. — № 408. — C. 43 – 56.
- [64] Modification of the Growth of Iron on Ag(111) by Predeposited Organic Monolayers / F. Buchner // STM Investigation of Molecular Architectures of Porphyrinoids on a Ag(111) Surface: Supramolecular Ordering, Electronic Properties and Reactivity. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. — C. 129–140.
- [65] Fractal growth of two-dimensional islands: Au on Ru(0001) / R. Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther, R. J. Behm // Phys. Rev. Lett. — 1991. — № 67. — C. 3279–3282.
- [66] Diffusion-Limited Aggregation with Active Edge Diffusion / H. Röder, K. Bromann, H. Brune, K. Kern // Phys. Rev. Lett. — 1995. — № 74. — C. 3217–3220.
- [67] Ultrathin silver films on Ni(111) / A. Meyer, J. I. Flege, R. E. Rettew и др. // Phys. Rev. B. — 2010. — № 82. — C. 085424.
- [68] Nucleation and growth of silver films on a rhenium (0001) surface: a combined STM and LEED study / M. Parschau, D. Schlatterbeck, K. Christmann // Surf. Sci. — 1997. — № 376. — C. 133 – 150.
- [69] The growth of Ag films on Ni(100) / A. Brodde, G. Wilhelmi, D. Badt и др. // J Vac Sci Technol B Microelectron Nanometer Struct Process Meas Phenom. — 1991. — № 9. — C. 920–923.
- [70] Dendritic growth into undercooled alloy metals / J. Lipton, M. Glicksman, W. Kurz // Mater. Sci. Eng. C. — 1984. — № 65. — C. 57 – 63.
- [71] Phase field simulation of Al–Si binary dendritic growth and micro-segregation patterns under convection / M. Liu, K. Wang, D. Xia, T. Jiang // J. Alloys Compd. — 2014. — № 589. — C. 431 – 435.

- [72] Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon / T. A. Witten, L. M. Sander // Phys. Rev. Lett. — 1981. — № 47. — С. 1400–1403.
- [73] Diffusion-limited aggregation / T. A. Witten, L. M. Sander // Phys. Rev. B. — 1983. — № 27. — С. 5686–5697.
- [74] Dendritic islands in metal-on-metal epitaxy I. Shape transitions and diffusion at island edges / M. Bartelt, J. Evans // Surf. Sci. — 1994. — № 314. — С. L829 – L834.
- [75] Dendritic to non-dendritic transitions in Au islands investigated by scanning tunneling microscopy and Monte Carlo simulations / S. Ogura, K. Fukutani, M. Matsumoto и др. // Phys. Rev. B. — 2006. — № 73. — С. 125442.
- [76] Anisotropic corner diffusion as origin for dendritic growth on hexagonal substrates / H. Brune, H. Roder, K. Bromann и др. // Surf. Sci. — 1996. — № 349. — С. L115–L122.
- [77] Simulation of dendritic growth into an undercooled melt using kinetic Monte Carlo techniques / T. P. Schulze // Phys. Rev. E. — 2008. — № 78. — С. 020601.
- [78] Bonding-Geometry Dependence of Fractal Growth on Metal Surfaces / Z. Zhang, X. Chen, M. G. Lagally // Phys. Rev. Lett. — 1994. — № 73. — С. 1829–1832.
- [79] Morphology transition of Ag ultrathin films on Pt (111): Kinetic Monte Carlo simulation / S. Chen, J. Luo, S. Bu // Appl. Surf. Sci. — 2014. — № 301. — С. 289 – 292.
- [80] Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters / I. M. Goldby, B. von Issendorff, L. Kuipers, R. E. Palmer // Rev. Sci. Instrum. — 1997. — № 68. — С. 3327–3334.
- [81] Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity / K. Wegner, W. J. Stark, S. E. Pratsinis // Mater. Lett. — 2002. — № 55. — С. 318 – 321.

- [82] Atomic view of cluster diffusion on metal surfaces / G. Kellogg // *Progr. Surf. Sci.* — 1996. — № 53. — С. 217 – 223.
- [83] Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(111) / K. Kyuno, G. Ehrlich // *Surf. Sci.* — 1999. — № 437. — С. 29 – 37.
- [84] Effects of laser irradiation on nanoparticle evolution in SiO₂ implanted with Cu ions / K. Masuo, O. Plaksin, Y. Fudamoto и др. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* — 2006. — № 247. — С. 268 – 270.
- [85] Diffusion of boron from shallow ion implants in silicon / S. Wagner // *J. Electrochem. Soc.* — 1972. — № 119. — С. 1570–1576.
- [86] *Ab initio* pseudopotential calculations of B diffusion and pairing in Si / J. Zhu, T. D. dela Rubia, L. H. Yang и др. // *Phys. Rev. B.* — 1996. — № 54. — С. 4741–4747.
- [87] B diffusion and clustering in ion implanted Si: The role of B cluster precursors / L. Pelaz, M. Jaraiz, G. H. Gilmer и др. // *Appl. Phys. Lett.* — 1997. — № 70. — С. 2285–2287.
- [88] The fraction of substitutional boron in silicon during ion implantation and thermal annealing / M. J. Caturla, M. D. Johnson, T. Diaz de la Rubia // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — № 72. — С. 2736–2738.
- [89] Electromigration Damage in Aluminum Film Conductors / M. J. Attardo, R. Rosenberg // *J. Appl. Phys.* — 1970. — № 41. — С. 2381–2386.
- [90] Electromigration - A brief survey and some recent results / J. R. Black // *IEEE Trans. Electron Devices.* — 1969. — № 16. — С. 338–347.
- [91] Electromigration in metals / P. S. Ho, T. Kwok // *Rep. Prog. Phys.* — 1989. — № 52. — С. 301–348.
- [92] Reduction of Electromigration in Aluminum Films by Copper Doping / I. Ames, F. M. d'Heurle, R. E. Horstmann // *IBM J. Res. Dev.* — 1970. — № 14. — С. 461–463.

- [93] Complex Shape Evolution of Electromigration-Driven Single-Layer Islands / P. Kuhn, J. Krug, F. Hausser, A. Voigt // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — № 94. — C. 166105.
- [94] Complex Pattern Formation from Current-Driven Dynamics of Single-Layer Homoepitaxial Islands on Crystalline Conducting Substrates / A. Kumar, D. Dasgupta, D. Maroudas // *Phys. Rev. Appl.* — 2017. — № 8. — C. 014035.
- [95] Electromigration-induced flow of islands and voids on the Cu(001) surface / H. Mehl, O. Biham, O. Millo, M. Karimi // *Phys. Rev. B.* — 2000. — № 61. — C. 4975–4982.
- [96] Anisotropy of electromigration-induced void and island drift / A. Latz, S. P. Sindermann, L. Brendel и др. // *J. Phys.: Condens. Matt.* — 2013. — № 26. — C. 055005.
- [97] Impurity-induced island pinning during electromigration / M. Jongmanns, A. Latz, D. E. Wolf // *EPL.* — 2015. — № 110. — C. 16001.
- [98] Kinetic Monte Carlo simulation of small vacancy clusters electromigration on clean and defective Cu(100) surface / S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky // *Eur. Phys. J. B.* — 2019. — № 92. — C. 14.
- [99] Electromigration of Small Vacancy Clusters on the (100) Copper Surface / S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky // *JETP Lett.* — 2018. — № 108. — C. 18–22.
- [100] The atomic rearrangement process in the copper-gold alloy Cu_3Au / C. Sykes, F. W. Jones, W. L. Bragg // *Proc. Roy. Soc. A.* — 1936. — № 157. — C. 213–233.
- [101] The Variation of the Principal Elastic Moduli of Cu_3Au with Temperature / S. Siegel // *Phys. Rev.* — 1940. — № 57. — C. 537–545.
- [102] Relation between the degree of order and the lattice parameter of Cu_3Au / W. Betteridge // *J. Inst. Met.* — 1948. — № 75. — C. 559–570.
- [103] Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей. — М.:Наука, 1979.

- [104] The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1 / M. J. Mehl, D. Hicks, C. Toher и др. // *Comput. Mater. Sci.* — 2017. — № 136. — С. S1 – S828.
- [105] Phase transitions on alloy surfaces / Y. Teraoka // *Surf. Rev. Lett.* — 1996. — № 03. — С. 1791–1809.
- [106] Surface segregation and bulk phase separation in segregating alloys / Y. Teraoka, T. Seto // *Surf. Sci.* — 1991. — № 255. — С. 209 – 218.
- [107] $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ substitutionally ordered structure on fcc (111) surfaces of binary alloys / Y. Teraoka // *Surf. Sci.* — 1990. — № 235. — С. 249 – 258.
- [108] Segregation induced order-disorder transition in Cu(Au) surface alloys / L. Zou, W. A. Saidi, Y. Lei и др. // *Acta Mater.* — 2018. — № 154. — С. 220 – 227.
- [109] A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events / A. F. Voter // *J. Chem. Phys.* — 1997. — № 106. — С. 4665–4677.
- [110] Predicted diffusion rates on fcc (001) metal surfaces for adsorbate/substrate combinations of Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au / D. E. Sanders, A. E. DePristo // *Surf. Sci.* — 1992. — № 260. — С. 116 – 128.
- [111] Surface energetics in a heteroepitaxial model system: Co/Cu(111) / J. E. Prieto, J. de la Figuera, R. Miranda // *Phys. Rev. B.* — 2000. — № 62. — С. 2126–2133.
- [112] Diffusion processes relevant to homoepitaxial growth on Ag(100) / U. Kürpick, T. S. Rahman // *Phys. Rev. B.* — 1998. — № 57. — С. 2482–2492.
- [113] Monovacancy diffusion on Ag(100), Cu(100), and Ni(100): Prefactors and activation barriers / U. Kürpick, T. S. Rahman // *Phys. Rev. B.* — 1999. — № 59. — С. 11014–11019.
- [114] Self-diffusion on (100), (110), and (111) surfaces of Ni and Cu: A detailed study of prefactors and activation energies / U. Kürpick // *Phys. Rev. B.* — 2001. — № 64. — С. 075418.

- [115] Effect of adsorbate interactions on adatom self-diffusion on Cu(111) and Ni(111) surfaces / U. Kürpick // *Phys. Rev. B.* — 2002. — № 66. — С. 165431.
- [116] Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Д. В. Херман. — М.: Наука, 1990.
- [117] Dynamic properties of the Monte Carlo method in statistical mechanics / H. Müller-Krumbhaar, K. Binder // *J. Stat. Phys.* — 1973. — № 8. — С. 1–24.
- [118] Monte Carlo computer experiments on critical phenomena and metastable states / K. Binder // *Adv. Phys.* — 1974. — № 23. — С. 917–939.
- [119] Monte Carlo Investigations of Phase Transitions and Critical Phenomena / K. Binder // *Phase Transitions and Critical Phenomena.* — N.Y.: Academic, 1976.
- [120] Monte Carlo computations on the Ising lattice / L. Fosdick // *Methods Comput. Phys.* — 1963. — № 1. — С. 245.
- [121] Применение метода Монте-Карло в статистической физике / И. З. Фишер // *УФН.* — 1959. — № 69. — С. 349–369.
- [122] Monte Carlo Methods / J. Hammersley, D. Handscomb. — N.Y.: Chapman & Hall, 1964.
- [123] Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth и др. // *J. Chem. Phys.* — 1953. — № 21. — С. 1087–1092.
- [124] Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100) / A. F. Voter // *Phys. Rev. B.* — 1986. — № 34. — С. 6819–6829.
- [125] Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations / K. A. Fichtorn, W. H. Weinberg // *J. Chem. Phys.* — 1991. — № 95. — С. 1090–1096.
- [126] Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points / G. Henkelman, H. Jónsson // *J. Chem. Phys.* — 2000. — № 113. — С. 9978–9985.

- [127] Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques / E. B. Tadmor, R. E. Miller. — Cambridge: University Press, 2011.
- [128] Численные методы / В. И. Приклонский. — МГУ, 1999.
- [129] Self-learning kinetic Monte Carlo method: Application to Cu(111) / O. Trushin, A. Karim, A. Kara, T. S. Rahman // Phys. Rev. B. — 2005. — № 72. — С. 115401.
- [130] Theory of Electromigration / R. S. Sorbello // Solid State Physics. — Academic Press, 1998. — № 51 of Solid State Physics. — С. 159 – 231.
- [131] Electromigration of vacancies in copper / J. Hoekstra, A. P. Sutton, T. N. Todorov, A. P. Horsfield // Phys. Rev. B. — 2000. — № 62. — С. 8568–8571.
- [132] The role of the diffusion of dimers in the formation of Co nanostructures embedded into Cu(100) surface / S. Kolesnikov, A. Klavsyuk, A. Saletsky // Eur. Phys. J. B. — 2013. — № 86. — С. 399.
- [133] амоорганизация наноструктур из атомов железа в первом слое поверхности меди (100) / С. В. Колесников // Письма в ЖЭТФ. — 2014. — № 99. — С. 329–332.
- [134] An energy basin finding algorithm for kinetic Monte Carlo acceleration / B. Puchala, M. L. Falk, K. Garikipati // J. Chem. Phys. — 2010. — № 132. — С. 134104.
- [135] Low-temperature study of the magnetic properties of finite atomic chains / S. V. Kolesnikov // JETP Lett. — 2016. — № 103. — С. 588–592.
- [136] A local superbasin kinetic Monte Carlo method / K. A. Fichthorn, Y. Lin // J. Chem. Phys. — 2013. — № 138. — С. 164104.
- [137] Kinetic activation-relaxation technique / L. K. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi и др. // Phys. Rev. E. — 2011. — № 84. — С. 046704.
- [138] Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — М.: Мир, 1979.

- [139] Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. — 1993. — № 48. — С. 22–33.
- [140] Electronic structure of materials / A. P. Sutton. — Clarendon Press, 1993.
- [141] On the calculation of surface tension in transition metals / F. Cyrot-Lackmann // Surf. Sci. — 1969. — № 15. — С. 535 – 548.
- [142] Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation / D. Tománek, A. A. Aligia, C. A. Balseiro // Phys. Rev. B. — 1985. — № 32. — С. 5051–5056.
- [143] Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model / V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand // Philos. Mag. A. — 1989. — № 59. — С. 321–336.
- [144] CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations / B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson и др. // J. Comput. Chem. — 1983. — № 4. — С. 187–217.
- [145] Nobel Lecture: Electronic structure of matter---wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. — 1999. — № 71. — С. 1253–1266.
- [146] Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — № 136. — С. B864–B871.
- [147] Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — № 140. — С. A1133–A1138.
- [148] Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Comput. Mater. Sci. — 1996. — № 6. — С. 15 – 50.
- [149] *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. — 1993. — № 47. — С. 558–561.
- [150] Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Comput. Mater. Sci. — 1996. — № 6. — С. 15 – 50.

- [151] *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. — 1993. — № 47. — С. 558–561.
- [152] *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. — 1994. — № 49. — С. 14251–14269.
- [153] Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. — 1992. — № 45. — С. 13244–13249.
- [154] Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Phys. Rev. B. — 1994. — № 50. — С. 17953–17979.
- [155] From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. B. — 1999. — № 59. — С. 1758–1775.
- [156] Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — М.: Наука, 1978.
- [157] Growth of the Pt/Cu(111) surface alloy: Self-learning kinetic Monte Carlo simulations / S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk // J. Alloys Compd. — 2018. — № 763. — С. 719–727.
- [158] Formation of gold nanocontacts in an ultrahigh vacuum transmission electron microscope: A kinetic Monte Carlo simulation / S. V. Kolesnikov, I. N. Kolesnikova, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky // EPL. — 2013. — № 103. — С. 48002.
- [159] Diffusion of small two-dimensional Cu islands on Cu(111) studied with a kinetic Monte Carlo method / A. Karim, A. N. Al-Rawi, A. Кара и др. // Phys. Rev. B. — 2006. — № 73. — С. 165411.
- [160] Homoepitaxial growth on nominally flat and stepped Cu(111) surfaces: island nucleation in fcc sites vs. hcp stacking fault sites / M. Giesen, H. Ibach // Surf. Sci. — 2003. — № 529. — С. 135 – 143.
- [161] Fractal Growth Phenomena / T. Vicsek. — 2nd edition. — World Scientific, 1992.

- [162] The dimension of chaotic attractors / J. Farmer, E. Ott, J. A. Yorke // *Physica D*. — 1983. — № 7. — С. 153 – 180.
- [163] A new metric invariant of transient dynamical systems and automorphisms in Lebesgue spaces / A. N. Kolmogorov // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. — 1958. — № 119. — С. 861 – 864.
- [164] Building one- and two-dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surfaces / H. Röder, E. Hahn, H. Brune и др. // *Nature*. — 1993. — № 366. — С. 141–143.
- [165] Origin of Compact Triangular Islands in Metal-on-Metal Growth / S. Ovesson, A. Bogicevic, B. I. Lundqvist // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — № 83. — С. 2608–2611.
- [166] Generalization and the Fractal Dimensionality of Diffusion-Limited Aggregation / M. Matsushita, K. Honda, H. Toyoki и др. // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1986. — № 55. — С. 2618–2626.
- [167] Co diffusion in the near-surface region of Cu / T. Siahaan, O. Kurnosikov, H. J. M. Swagten и др. // *Phys. Rev. B*. — 2016. — № 94. — С. 195435.
- [168] Diffusion-mediated processes in Pt/Cu(001) surface alloy / S. Dokukin, S. Kolesnikov, A. Saletsky, A. Klavsyuk // *Surf. Sci.* — 2020. — № 692. — С. 121515.
- [169] Models of disorder: the theoretical physics of homogeneously disordered systems / J. M. Ziman и др. — CUP Archive, 1979.
- [170] Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Физматлит, 1995. — № 5.
- [171] Visualizing the Electron Scattering Force in Nanostructures / C. Tao, W. G. Cullen, E. D. Williams // *Science*. — 2010. — № 328. — С. 736–740.
- [172] Electromigration and the structure of metallic nanocontacts / R. Hoffmann-Vogel // *Appl. Phys. Rev.* — 2017. — № 4. — С. 031302.

- [173] Simulation of electromigration effects on voids in monocrystalline Ag films / A. Latz, S. Sindermann, L. Brendel и др. // Phys. Rev. B. — 2012. — № 85. — С. 035449.

Список опубликованных работ

По теме диссертации были опубликованы следующие статьи:

В журналах, индексируемых в WoS и попадающих в первый квартиль:

1. Growth of the Pt/Cu(111) surface alloy: Self-learning kinetic Monte Carlo simulations / S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – № 763. – С. 719–727. Импакт-фактор: 4,65 (Web of Science)

В журналах, индексируемых в WoS, но не попадающих в первый квартиль:

2. Efficient energy basin finding method for atomistic kinetic Monte Carlo models / Dokukin S. A., Kolesnikov S. V., Saletsky A. M. // Computational Materials Science. – 2018. – № 155. – С. 209–215. Импакт-фактор: 2,863 (Web of Science)
3. Diffusion-mediated processes in Pt/Cu(001) surface alloy / S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk // Surface Science. – 2020. – № 692. – С. 121515. Импакт-фактор: 1,466 (Web of Science)
4. Dendritic growth of the Pt–Cu islands on Cu(111) surface: Self-learning kinetic Monte Carlo simulations / Dokukin S. A., Kolesnikov S. V., Saletsky A. M. // Surface Science. – 2019. – № 689. – С. 121464. Импакт-фактор: 1,466 (Web of Science)

В журналах, индексируемых в Scopus:

5. Semiempirical potentials for Pt/Cu(100) surface alloy investigation / S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk // AIP Conference Proceedings. – 2019. – № 2064 – С. 030003–1–030003–7. Импакт-фактор: 0,6 (Scopus)

В журналах, индексируемых в RSCI:

6. Диффузия димеров атомов при формировании поверхностного сплава Pt/Cu(111) / Докукин С. А., Колесников С. В., Салецкий А. М. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. – 2019. – № 4. – С. 46–51. Импакт-фактор: 1,01 (РИНЦ)
7. Кинетический метод Монте-Карло: математические основы и приложения к физике низкоразмерных наноструктур / С. В. Колесников, А. М. Салецкий, С. А. Докукин, А. Л. Клавсюк // Математическое моделирование. – 2018. – № 30 – С. 48–80. Импакт-фактор: 0,929 (РИНЦ)

Список тезисов докладов по теме диссертации

1. Исследование роста дендритов при формировании поверхностного сплава Pt/Cu(111) / Докукин С.А. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»
2. Semiempirical potentials for Pt/Cu(100) surface alloy investigation / Dokukin S.A., Kolesnikov S.V., Saletsky A.M., Klavsyuk A.L. // Abstracts for the International Scientific Conference State-of-the-Art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN 2018)
3. Исследование формирования поверхностного сплава Pt-Cu с помощью метода самообучающегося кинетического Монте Карло / Докукин С.А., Колесников С.В., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л. // Тезисы конференции Математика Компьютер Образование 2018
4. Моделирование формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) методом самообучающегося кинетического Монте Карло / Докукин С.А. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»
5. Growth of Pt/Cu(111) surface alloy: fitting of the interatomic potentials and kinetic Monte Carlo simulation / Kolesnikov S.V., Dokukin S.A., Klavsyuk A.L., Saletsky A.M. // International conference on Nanoscience + Technology (ICN+T) 2018 Abstract book
6. Теоретическое исследование формирования поверхностного сплава платина-медь / Докукин С.А. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016»

Благодарности

В первую очередь я хотел бы поблагодарить моих научных руководителей проф. Салецкого А.М. и доц. Колесникова С.В. за предложенную мне интересную научную тему, полезные обсуждения, конструктивные замечания, всестороннюю помощь в публикации результатов и предоставленную возможность проводить расчеты на кафедральном суперкомпьютере.

Также хотел бы поблагодарить доц. Клавсюка А.Л. за помощь с расчетами с помощью теории функционала плотности, плодотворные обсуждения полученных результатов и многочисленные советы.

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

Хотел бы поблагодарить фонд «БАЗИС» за финансовую поддержку исследований.

Я благодарен Цысарь К.М., Смеловой Е.М., Кабанову Н.С. и Сыромятникову А.Г. за многочисленные советы и благоприятную атмосферу, созданную и поддерживаемую в лаборатории.

Особо хочу поблагодарить моих родителей за терпение и неоценимую поддержку.