

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

на правах рукописи

КОЛЕСНИКОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

САМООРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА
ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико–математических наук

Научный консультант:

доктор физико–математических наук, профессор
Салецкий Александр Михайлович

МОСКВА – 2021

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Формирование и свойства наноструктур на поверхности металлов (обзор литературы)	19
1.1 Формирование наноструктур на поверхности металлов	20
1.1.1 Формирование компактных кластеров и одномерных наноструктур	23
1.1.2 Формирование плоских дендритов	38
1.1.3 Рост графена на поверхности металлов	42
1.2 Формирование наноструктур в приповерхностных слоях металлов	47
1.2.1 Механизмы диффузии атомов, погруженных в приповерхностные слои	48
1.2.2 Формирование погруженных наноструктур и поверхностных сплавов	52
1.2.3 Формирование наноструктур под поверхностью	60
1.3 Магнитные свойства наноструктур на поверхности металлов . . .	63
1.3.1 Магнитные свойства атомов	64
1.3.2 Магнитные свойства малых кластеров	66
1.3.3 Магнитные свойства атомных цепочек	68
1.4 Выводы	75
Глава 2. Методика исследования	78
2.1 Теория функционала плотности	79
2.1.1 Теоремы Хоэнберга-Кона	79
2.1.2 Самосогласованные уравнения Кона-Шэма	81
2.1.3 Спин-поляризованные системы	83
2.1.4 Приближения для обменно-корреляционного функционала	84
2.1.5 Теорема Гельмана-Фейнмана	85

2.2	Метод молекулярной динамики	87
2.2.1	Потенциальная энергия взаимодействия атомов	90
2.2.2	Поиск параметров межатомных потенциалов	95
2.2.3	Вычисление диффузионных барьеров	103
2.3	Кинетический метод Монте-Карло	108
2.3.1	Метод Монте-Карло в статистической физике	108
2.3.2	Решеточный кинетический метод Монте-Карло	112
2.3.3	Методы ускорения кинетического метода Монте-Карло . .	125
2.3.4	Кинетический метод Монте-Карло для магнитных моментов	127
2.4	Основные результаты второй главы	130
Глава 3. Наноструктуры на поверхности меди		132
3.1	Самоорганизация кластеров кобальта на поверхности Cu(001) . .	133
3.1.1	Формирование двухслойных кластеров кобальта на поверхности Cu(001)	133
3.1.2	Анизотропия диффузионных барьеров вблизи кластеров Co на поверхности Cu(001)	140
3.1.3	Влияние погружения атомов на плотность размещения кластеров Co и Fe на поверхности Cu(001)	145
3.2	Образование муаровой структуры графена на поверхности Cu(111)	152
3.2.1	Муаровая структура графена при различных параметрах потенциала Леннарда-Джонса	153
3.2.2	Влияние температуры на энергию связи и расстояние меж- ду графеном и поверхностью меди	161
3.2.3	Моделирование взаимодействия графена с поверхностью меди с помощью модифицированного потенциала Морзе	166
3.3	Формирование дендритов Pt/Cu на поверхности Cu(111)	171
3.4	Основные результаты третьей главы	188
Глава 4. Наноструктуры в поверхности меди		192

4.1	Самоорганизация и магнитные свойства наноструктур из Co и Fe в первом слое поверхности Cu(001)	193
4.1.1	Основные закономерности самоорганизации наноструктур из атомов Co	194
4.1.2	Роль диффузии димеров в процессе формирования наноструктур Co	200
4.1.3	Самоорганизация наноструктур из атомов Fe	208
4.1.4	Магнитные свойства наноструктур из атомов Co и Fe, погруженных в первый слой поверхности Cu(001)	211
4.2	Диффузия атомов Co в приповерхностной области Cu(001)	215
4.3	Формирование и свойства сплава Pt/Cu в первом слое поверхности меди	224
4.3.1	Кинетика формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111)	224
4.3.2	Фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001)	234
4.3.3	Кинетика растворения кластеров Pt в поверхности Cu(001)	241
4.4	Образование вакансий в поверхности Cu(001) при взаимодействии с СТМ иглой	248
4.4.1	Механизмы формирования вакансий на ступенях поверхности Cu(001)	248
4.4.2	Увеличение скорости формирования поверхностных вакансий при взаимодействии с СТМ иглой	253
4.5	Электромиграция вакансионных кластеров в первом слое поверхности Cu(001)	261
4.5.1	Электромиграция вакансионных кластеров на идеальной поверхности Cu(001)	263
4.5.2	Влияние точечных дефектов поверхности на электромиграцию вакансионных кластеров	270

4.5.3	Влияние электромиграции на формирование наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001)	274
4.6	Основные результаты четвертой главы	277
Глава 5. Магнитные свойства атомных цепочек на поверхности меди		282
5.1	Магнитные свойства ферромагнитных атомных цепочек	283
5.1.1	Магнитные свойства атомных цепочек Co-Au на поверхности Cu(110)	284
5.1.2	Магнитные свойства ферромагнитных атомных цепочек в приближении диффузии одной доменной стенки	292
5.1.3	Обобщение приближения диффузии одной доменной стенки на случай двойных атомных ферромагнитных цепочек	304
5.2	Магнитные свойства антиферромагнитных атомных цепочек	320
5.2.1	Магнитные свойства атомных цепочек Mn-Au на поверхности меди	320
5.2.2	Магнитные свойства антиферромагнитных атомных цепочек в приближении диффузии одной доменной стенки	324
5.2.3	Обобщение приближения диффузии одной доменной стенки на случай двойных атомных антиферромагнитных цепочек	331
5.3	Основные результаты пятой главы	341
Заключение		345
Литература		349
Список публикаций по теме диссертационной работы		390

Введение

Прежде чем переходить к формальным вопросам, которые принято обсуждать во введении к диссертационной работе, мне хотелось бы кратко выразить свое личное отношение к той области науки, которой я занимаюсь на протяжении большей части своей научной жизни, и которой посвящена данная диссертационная работа. В 2010 году во введении к диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н. [1] я достаточно подробно обсудил пророческую лекцию Ричарда Фейнмана [2], прочитанную им в канун нового 1960 года. За прошедшие 11 лет предсказания Фейнмана о перспективах развития нанотехнологий сбылись в еще большей степени. Наверное, не стоило бы об этом писать ещё раз, если бы не одна цитата, на которую мне хотелось бы здесь обратить внимание. В начале своей знаменитой лекции Фейнман пишет: *«Мне хочется обсудить одну малоизученную область физики, которая представляется весьма важной и перспективной. Она отличается от других направлений тем, что почти не связана с фундаментальными проблемами физики. Её можно сравнить скорее с физикой твердого тела, где исследуют множество странных, но чрезвычайно важных и полезных эффектов, происходящих в сложных системах и неожиданных ситуациях»*. На мой взгляд это одно из наиболее удачных определений физики наноструктур. Однако, за прошедшие 60 лет физика наноструктур из «малоизученной области» превратилась в огромную научную индустрию, идущую рука об руку с современным высокотехнологичным производством вычислительной техники, средств связи и многих других вещей непосредственно связанных с нашей повседневной жизнью.

О том, насколько важна стала физика наноструктур, можно судить хотя бы по тому за какие достижения в XXI веке вручалась Нобелевская премия по физике. На мой взгляд, за прошедшие 20 лет XXI века можно выделить три наиболее значимых открытия в физике: (1) открытие графена (Нобелевская премия 2010 года [3, 4]), (2) обнаружение бозона Хиггса на Большом адронном коллайдере (Нобелевская премия 2013 года [5, 6]) и (3) наблюдение гравитационных волн с помощью детектора LIGO (Нобелевская премия 2017 года [7]). Если последние два открытия являются важней-

шими с точки зрения фундаментальной физики, то открытие и исследование свойств графена является частью физики наноструктур и представляет огромный практический интерес. Однако, открытие графена было не единственным событием в физике наноструктур, за которое вручалась Нобелевская премия. Здесь стоит упомянуть и открытие гигантского магнетосопротивления (Нобелевская премия 2007 года), и создание технологий манипулирования квантовыми системами (Нобелевская премия 2012 года), и изобретение синих светодиодов (Нобелевская премия 2014 года), и изобретение оптического пинцета (Нобелевская премия 2018 года). Все эти открытия и изобретения так или иначе связаны с физикой наноструктур и развитием нанотехнологий.

Среди различных направлений физики наноструктур видное место занимают исследования формирования и свойств наноструктур на металлических подложках и, в частности, поверхности меди. Ниже мы рассмотрим, как общеизвестные факты (глава 1), так и оригинальные результаты (главы 3, 4, 5), представляющие интерес с точки зрения развития этой области науки.

Актуальность темы диссертации

Исследование формирования и физических свойств наноструктур является одной из актуальных задач современной физики. Необходимость подобных исследований связана со следующими двумя причинами. Во-первых, использование наноструктур в технических целях очень перспективно с точки зрения создания новых средств хранения, обработки и передачи информации, создания новых наноструктурированных материалов с заданными физическими свойствами, новых катализаторов, лекарственных препаратов и т.д. Во-вторых, исследование свойств одномерных и двумерных наноструктур открывает путь к исследованию фундаментальных законов статистической физики и квантовой механики, которые для низкоразмерных систем могут кардинально отличаться от привычных нам законов в трехмерном пространстве. Исследование наноструктур на поверхности металлов и, в частности, меди занимает видное место в физике наноструктур. Ежегодно по данной тематике публикуются

тысячи научных работ, в том числе в таких престижных журналах, как Science и Nature. Следует особо отметить, что проведение экспериментов в данной области требует использования дорогостоящего оборудования, а теоретические методы, как правило, настолько сложны, что задачи редко удается решать в аналитическом виде. В этих условиях важную роль играет компьютерное моделирование, которое, с одной стороны, позволяет разобраться в фундаментальных основах происходящих явлений, а, с другой стороны, может подсказать экспериментаторам наилучшие условия для проведения экспериментов.

Цель и задачи работы

Основная цель работы – исследование на атомном уровне процессов формирования наноструктур и сплавов на поверхности меди, выявление оптимальных условий их формирования и определение механических и магнитных свойств этих структур. Для достижения основной цели были поставлены *следующие задачи*:

1. Разработать комплекс программ, позволяющий моделировать самоорганизацию наноструктур на поверхности металла и исследовать их физические свойства.
2. Разработать аналитический метод, позволяющий исследовать магнитные свойства одинарных и двойных атомных цепочек на поверхности металлов.
3. Провести исследования
 - самоорганизации малых кластеров из атомов Co и Fe на поверхности Cu(001);
 - формирования компактных кластеров и плоских дендритов из атомов Pt и Cu на поверхности Cu(111);
 - атомных процессов, приводящих к формированию поверхностного сплава Pt/Cu и фазовым переходам в нем;
 - взаимодействия между поверхностью меди и атомами углерода, приводящего к появлению муаровой структуры графена на поверхности Cu(111);

- электромиграции малых вакансионных кластеров на идеальной и дефектной поверхности Cu(001);
- механизмов диффузии атомов Co в приповерхностной области Cu(001);
- атомных процессов, приводящих к формированию поверхностных вакансий при взаимодействии поверхности с иглой сканирующего туннельного микроскопа;
- магнитных свойств одинарных и двойных ферромагнитных и антиферромагнитных атомных цепочек конечной длины на поверхности металлов.

Объекты и предмет исследования

Объектом исследования являются наноструктуры на поверхности меди. Выбор меди в качестве подложки обусловлен двумя причинами. Во-первых, медь является единственным элементом среди d-металлов первого переходного ряда, который встречается в природе в свободном виде, что делает подложки из меди относительно недорогими по сравнению с подложками из других переходных металлов. Во-вторых, медь обладает рядом уникальных физических свойств, среди которых высокие значения электропроводности (второе место среди переходных металлов после серебра), теплопроводности и пластичности. Высокая концентрация поверхностных вакансий открывает возможность выращивания на поверхности меди погруженных наноструктур, а поверхностные сплавы меди активно используются в химической промышленности в качестве катализаторов. Кроме того, было обнаружено, что подложки из меди являются перспективными с точки зрения выращивания на них графена высокого качества.

В работе исследованы наноструктуры из атомов кобальта, железа и платины. Выбор этих элементов не случаен. Наноструктуры из железа и кобальта обладают ярко выраженными магнитными свойствами на и в поверхности меди, они перспективны с точки зрения развития нанoeлектроники и дальнейшей миниатюризации носителей информации. Платина является очень активным катализатором многих химических реакций, что делает поверхностные сплавы платина-медь перспективными для хи-

мической промышленности.

Предметом исследования являются самоорганизация и физические свойства различных наноструктур на подложках меди. Самоорганизация наноструктур на поверхности металлов является наиболее дешевым и, как следствие, наиболее перспективным методом получения наносплавов и наноструктурированных поверхностей в промышленных масштабах. Однако возможность самоорганизации тех или иных структур существенно зависит от внешних условий, поэтому исследование механизмов и условий формирования наноструктур и наносплавов является важнейшей задачей, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Среди многочисленных физических свойств наноструктур особое место занимают их магнитные свойства, что связано с перспективами их применения в нанoeлектронике, устройствах записи и хранения информации, датчиках магнитного поля. Поэтому исследованию магнитных свойств наноструктур в диссертационной работе уделено повышенное внимание.

Научная новизна работы

В диссертационной работе впервые получены следующие научные результаты:

1. Разработан комплекс программ, позволяющий моделировать самоорганизацию наноструктур и поверхностных сплавов на идеальных и дефектных поверхностях гцк металлов при различных температурах и внешних силовых полях.
2. Предложен новый аналитический метод, позволяющий исследовать магнитные свойства одинарных и двойных атомных цепочек конечной длины на поверхностях металлов, в том числе вычислять времена спонтанного и вынужденного перемагничивания цепочек, строить кривые намагничивания, вычислять коэрцитивную силу.
3. Определены основные атомные процессы, отвечающие за самоорганизацию малых кластеров из атомов Co и Fe на поверхности Cu(001) и в её первом приповерхностном слое. Выявлено влияние температуры подложки, скорости оса-

ждения атомов и их концентрации на эволюцию поверхности. Определены магнитные свойства наноструктурированной поверхности меди.

4. Установлены основные атомные процессы, отвечающие за самоорганизацию компактных кластеров и плоских дендритов из атомов Pt и Cu на поверхности Cu(111). Исследовано влияние температуры подложки, скорости осаждения атомов и их концентрации на эволюцию системы атомов. Определена структура поверхностного сплава Pt-Cu, формирующегося вблизи краев компактных кластеров, а также фрактальная размерность плоских дендритов.
5. Исследованы процессы формирования поверхностного сплава Pt/Cu. Установлено влияние температуры подложки, скорости осаждения атомов и их концентрации на эволюцию поверхностного сплава. Объяснено формирование пальцеобразных выступов на поверхности Cu(111). В поверхностном сплаве Pt/Cu(001) обнаружен и исследован фазовый переход порядок-беспорядок. Определен механизм растворения кластеров Pt в первом слое поверхности Cu(001).
6. Предложены оптимальные параметры потенциала Леннарда-Джонса, описывающие взаимодействие между графеном и поверхностью Cu(111). Обнаружено, что расстояние между графеном и поверхностью линейно возрастает с увеличением температуры. Предложен новый вид потенциалов для описания взаимодействия между графеном и атомами меди, позволяющий точно воспроизводить муаровую структуру графена на поверхности Cu(111).
7. Исследована электромиграция малых вакансионных кластеров на идеальной и дефектной поверхности Cu(001). Обнаружена и объяснена осцилляционная зависимость скорости электромиграции вакансионных кластеров от их размера. Изучено влияние точечных дефектов, расположенных в первом приповерхностном слое меди, на скорость электромиграции вакансионных кластеров.
8. Определены основные атомные процессы, отвечающие за диффузию атомов Co

в приповерхностной области Cu(001). Предложена диффузионная модель, описывающая погружение атомов Co в приповерхностные слои Cu(001) и дающая количественное согласие с экспериментальными данными.

9. Исследовано формирование вакансий на поверхности Cu(001) при её взаимодействии с иглой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Установлена зависимость скорости формирования поверхностных вакансий от скорости и направления движения СТМ иглы, а также от расстояния между СТМ иглой и поверхностью меди.
10. Определены магнитные свойства различных одинарных и двойных ферромагнитных и антиферромагнитных атомных цепочек конечной длины на поверхности металлов. Изучено влияние размерного и краевых эффектов на магнитные свойства атомных цепочек. Исследовано перемангничивание атомных цепочек во внешнем магнитном поле и в силовом поле иглы сканирующего туннельного микроскопа.

Научная и практическая значимость работы

Представленные в диссертационной работе результаты имеют как научную, так и практическую ценность. С научной точки зрения наибольшую ценность представляют собой результаты и методы, которые могут быть применены в дальнейших научных исследованиях. К таким результатам можно отнести найденные в работе параметры потенциала взаимодействия Pt-Cu, новый вид потенциала взаимодействия графен-медь, обобщение модели диффузионно-лимитированного роста на случай двухкомпонентных кластеров, новый аналитический метод расчета магнитных свойств ферромагнитных и антиферромагнитных атомных цепочек конечной длины, новую модель диффузии атомов Co в приповерхностных слоях меди, обнаружение фазового перехода порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu и предсказание осцилляционной зависимости скорости электромиграции малых вакансионных кластеров от их размера.

Практическую ценность имеют, в первую очередь, результаты исследования самоорганизации наноструктур и формирования поверхностных сплавов при различных внешних условиях. В частности, в диссертационной работе были определены условия формирования кластеров Fe и Co на поверхности Cu(001), связанных наноструктур из атомов Fe и Co в первом слое поверхности Cu(001), плоских дендритов из атомов Pt и Cu и пальцеобразных выступов на поверхности Cu(111), поверхностных сплавов Pt/Cu(001) и Pt/Cu(111). Эти результаты могут быть полезны экспериментаторам, занимающимся выращиванием компактных наноструктур и поверхностных сплавов, в том числе для их технического применения. Так кластеры из атомов Co и Fe могут быть использованы для создания запоминающих устройств, а поверхностные сплавы платина-медь применяются в химической промышленности в качестве катализаторов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (гранты 15-32-20560, 12-02-31115 и 10-02-01274) и РНФ (проект 21-72-20034). Полученные результаты могут представлять научный и практический интерес для ряда научно-исследовательских организаций и институтов РАН, таких как МФТИ, ИФТТ РАН, ИОФАН, МИРЭА, ФИАН, МИЭТ, ИФТ РАН и т.д.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанный метод моделирования на основе самообучающегося алгоритма Монте-Карло высокоэффективен для исследования самоорганизации наноструктур и поверхностных сплавов как для идеальных, так и для дефектных поверхностей металлов при различных температурах и внешних силовых полях.
2. Предложенный аналитический метод изучения магнитных свойств атомных цепочек позволяет определять времена спонтанного и вынужденного перемагничивания одинарных и двойных цепочек, строить кривые намагничивания, вычислять коэрцитивную силу как одинарных, так и двойных цепочек.
3. Самоорганизация атомов Co на поверхности Cu(001) происходит путем форми-

рования двухслойных кластеров кобальта, которое происходит в две стадии. На первой стадии образуются кластеры в первом слое, с одновременным уменьшением числа атомов во втором слое. На второй стадии происходит формирование второго слоя до полного покрытия атомами первого слоя.

4. На поверхности Cu(111) при комнатной температуре формируются два типа кластеров из атомов Pt и Cu. Это компактные кластеры Pt–Cu, расположенные вблизи атомных ступеней, которые образуются в результате отрыва пальцевидных выступов от ступени и плоские дендриты из атомов Pt и Cu вдали от атомных ступеней с фрактальной размерностью логарифмически убывающей с увеличением скорости осаждения атомов и возрастающей с увеличением температуры.
5. Поверхностный сплав Pt/Cu(111) при осаждении платины на поверхность Cu(111) при температуре выше 285 К формируется с образованием пальцевидных выступов различной длины. В поверхностном сплаве Pt/Cu(001) при температурах 300–400 К происходит фазовый переход порядок-беспорядок. При этом время релаксации поверхностного сплава экспоненциально зависит от концентрации атомов Pt и растет с понижением температуры.
6. Корректное моделирование муаровой структуры графена на поверхности Cu(111) возможно с использованием нового потенциала на основе потенциала Морзе. Полученная с использованием нового потенциала муаровая структура качественно согласуется с СТМ изображениями, а толщина муаровой структуры и энергия связи графена с поверхностью меди в пределах погрешности совпадает с экспериментальными данными.
7. Осцилляционная зависимость скорости дрейфа при электромиграции малых вакансионных кластеров от их размера обусловлена различием механизмов диффузии «быстрых» и «медленных» кластеров. Влияние примеси на электромиграцию вакансионных кластеров сводится к уменьшению их скорости дрейфа

и существенно зависит от того, образуются ли компактные кластеры из атомов примеси.

8. Диффузия атомов Co в приповерхностной области при температуре ниже 800 К происходит преимущественно по вакансионному механизму. Предложенная диффузионная модель количественно описывает погружение атомов Co в приповерхностную область.
9. Взаимодействие между поверхностью Cu(001) и СТМ иглой приводит к локальному увеличению скорости образования поверхностных вакансий, которое зависит как от направления, так и от скорости перемещения иглы. Максимальное увеличение скорости образования вакансий достигается при расстоянии 3.0 Å между поверхностью и СТМ иглой.
10. Магнитные свойства атомных цепочек конечной длины на поверхности металлов, в первую очередь скорости их перемагничивания, существенно зависят от их размера и краевых эффектов.

Степень достоверности и апробация результатов

Представленные в диссертационной работе результаты получены с использованием современных методов компьютерного моделирования и теоретической физики. Физика является экспериментальной наукой, поэтому степень достоверности теоретических результатов определяется, в первую очередь, сравнением этих результатов с экспериментальными данными. Большая часть результатов, представленных в диссертационной работе, находится в количественном или хорошем качественном согласии с экспериментальными данными, опубликованными в ведущих мировых научных журналах. Часть полученных результатов находится в хорошем согласии с теоретическими и компьютерными исследованиями других научных групп, их достоверность также не вызывает сомнения. Наконец, в диссертационной работе предсказан ряд новых эффектов, не наблюдавшихся до сих пор экспериментально и не обсуждавшихся в статьях других авторов. Эти результаты также можно считать с большой вероят-

ностью достоверными, поскольку они получены в рамках тех же методов и тех же приближений, что и экспериментально подтвержденные результаты.

Результаты диссертационной работы неоднократно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях по проблемам физики конденсированного состояния. Основные результаты диссертационной работы были представлены автором лично на следующих международных конференциях:

- 2-й международный форум «Rusnanotech 2009» (Москва, Россия, 2009);
- 27-я европейская конференция по физике поверхности ECOSSE 27 (Гронинген, Нидерланды, 2010);
- международная конференция DUBNA-NANO2010 (Дубна, Россия, 2010);
- 29-я европейская конференция по физике поверхности ECOSSE 29 (Эдинбург, Великобритания, 2012);
- международная конференция DUBNA-NANO2012 (Дубна, Россия, 2012);
- 32-я европейская конференция по физике поверхности ECOSSE 32 (Гренобль, Франция, 2016);
- международная конференция по нанонауке и технологии ICN+T (Брно, Чехия, 2018);
- 3-я международная балтийская конференция по магнетизму IBCM-2019 (Светлогорск, Россия, 2019).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 36 статей в рецензируемых международных научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus. Из них 7 статей опубликованы в журналах из списка Топ-25 по импакт-фактору по версии Thomson Reuters, таких как Physical Review B, Journal of Alloys and Compounds, Physical Chemistry Chemical Physics и Успехи физических наук. Это

позволяет считать, что результаты диссертационной работы соответствуют современному мировому уровню исследований в области физики конденсированного состояния вещества, являются обоснованными и достоверными.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Вклад автора в диссертационную работу является определяющим, это касается как постановки решаемых задач, так и основных идей, теоретических моделей, методов и выводов диссертационной работы.

Публикации [1-8,13,14,20,22,34,35] написаны в соавторстве с А.Л. Клавсюком. В этих работах А.Л. Клавсюком были выполнены квантовомеханические вычисления магнитных свойств и энергий связи атомов. Исследования самоорганизации наноструктур кинетическим методом Монте-Карло и механических свойств наноструктур методом классической молекулярной динамики были выполнены автором.

Публикации [11,12,17] написаны в соавторстве с К.М. Цысарь. В этих работах К.М. Цысарь были выполнены квантовомеханические вычисления магнитных свойств отдельных атомов. Исследования коллективных магнитных свойств атомных цепочек конечной длины были выполнены автором.

Часть представленных результатов ранее вошла в кандидатскую диссертационную работу С.В. Колесникова «Исследование самоорганизации наноструктур на поверхности меди», защищенную под руководством А.М. Салецкого и А.Л. Клавсюка в 2010 году (диссертационный совет Д.501.002.01), а также в кандидатскую диссертационную работу С.А. Докукина «Исследование самоорганизации и физических свойств поверхностного сплава платина–медь», защищенную под руководством А.М. Салецкого и С.В. Колесникова в 2020 году (диссертационный совет МГУ.01.01).

Структура и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 395 страницах, включает в себя 121 рисунок и 13

таблиц. Общее число ссылок на литературные источники составляет 405. Каждая глава начинается с небольшой вступительной части, содержащей краткое содержание и основные задачи главы. В конце диссертационной работы сформулированы основные результаты, полученные в ней, и выводы.

Глава 1

Формирование и свойства наноструктур на поверхности металлов (обзор литературы)

Разнообразие наноструктур, которые могут формироваться в двухкомпонентных системах на поверхности переходных металлов потрясает воображение. Это могут быть компактные нанокластеры [8, 9, 10], нанопровода и атомные цепочки [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19], плоские дендриты [20, 21, 22, 23], а также промежуточные экзотические объекты такие, как, например, пальцеобразные выступы [24]. При повышении температуры подложки атомы примеси могут погружаться в приповерхностные слои, образуя при этом либо связанные наноструктуры [25, 26], либо поверхностные сплавы [27, 28, 29, 30]. В зависимости от формы и компонентного состава наноструктуры могут обладать различными физическими свойствами. В результате чего наноструктурированные поверхности и поверхностные сплавы являются перспективными материалами с точки зрения их практического применения в различных областях физики и физической химии таких, как спинтроника [31, 32], создание новых магнитных материалов и компактных носителей информации [33, 34, 35], квантовая передача информации [36], катализ [24, 37] и т.д.

Отдельного внимания заслуживает возможность выращивания графена на по-

верхностях переходных металлов [38, 39, 40]. Выраженный таким образом графен может быть затем снят с поверхности металла и перенесен на подложки другого типа, или использован каким-либо другим образом. Другая интересная возможность состоит в использовании графена находящегося на поверхности металла для выращивания упорядоченных систем нанокластеров [41]. Нанокластеры, выращенные на графене обладают, как правило большей пространственной упорядоченностью и большей однородностью по размеру, чем нанокластеры, выращенные непосредственно на поверхности металла.

Не имея возможности в рамках одной главы охватить все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные и теоретические работы по данной теме, сконцентрируемся лишь на небольшой части работ, необходимых для лучшего понимания материала изложенного в последующих главах.

1.1 Формирование наноструктур на поверхности металлов

Для создания компактных наноструктур на поверхности кристаллов широко применяется метод литографии [42, 43]. Этот метод позволяет создавать различные структуры с линейными размерами больше 10 – 20 нм с высокой степенью точности. Однако для создания наноструктур меньших размеров метод литографии неприменим. Далее в этом параграфе мы обсудим перспективные методы создания наноструктур на поверхности металлов, такие как манипулирование атомами с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и формирование наноструктур в результате самоорганизации.

Исследование и создание структур атомных размеров стало возможным после изобретения СТМ [44] и других видов сканирующих микроскопов [45, 46, 47]. В таких микроскопах острая игла придвигается на расстояние порядка нескольких ангстрем к исследуемому объекту, что дает возможность проводить измерения, недоступные для других экспериментальных методов. Помимо исследования характеристик атом-

ных систем, СТМ можно использовать для создания искусственных наноструктур с точно заданным расположением атомов. Для этого СТМ иглу подводят близко к адатому¹ на поверхности металла. Между СТМ иглой и адатомом возникает сильное электрическое взаимодействие, в результате которого адатом начинает двигаться по поверхности подложки вслед за СТМ иглой. Возможность создания искусственных наноструктур с помощью СТМ была впервые продемонстрирована сотрудниками научного отдела IBM в 1990 году [48]. При температуре 4 К из атомов Хе на поверхности Ni(110) был выложен логотип IBM (рис. 1.1).

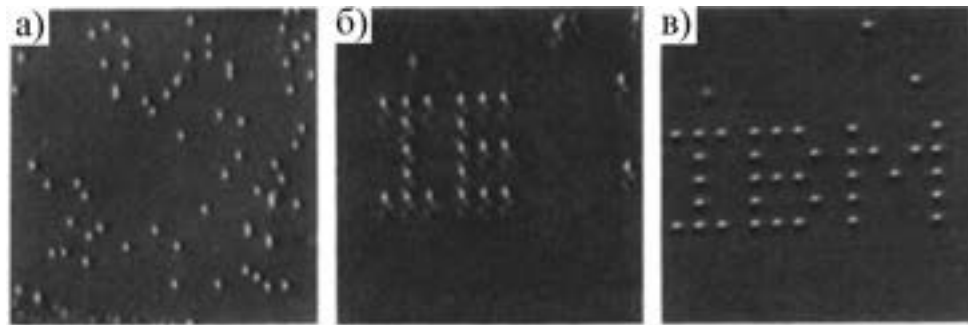


Рис. 1.1: Создание логотипа IBM из атомов Хе на поверхности Ni(110) с помощью СТМ [48]: (а) начальное расположение атомов, (б) одна из промежуточных конфигураций, (в) конечное расположение атомов.

Возможность манипулирования адатомами на поверхности объясняется тем, что диффузионные барьеры для прыжков адатомов по направлению к СТМ игле уменьшаются, а барьеры для прыжков в противоположном направлении наоборот увеличиваются [49, 50]. Теоретические исследования показали, что с помощью СТМ можно передвигать не только отдельные атомы, но и небольшие атомные кластеры [51]. Изучение свойств искусственно созданных наноструктур привело к открытию ряда новых физических явлений, таких, например, как квантовый конфайнмент [52].

Стоит отметить, что в некоторых случаях взаимодействие между атомами поверхности и СТМ иглой может приводить к неожиданным на первый взгляд последстви-

¹Одиночный атом на поверхности принято называть адатомом, от английского слова «adatom», что можно дословно перевести, как «дополнительный атом».

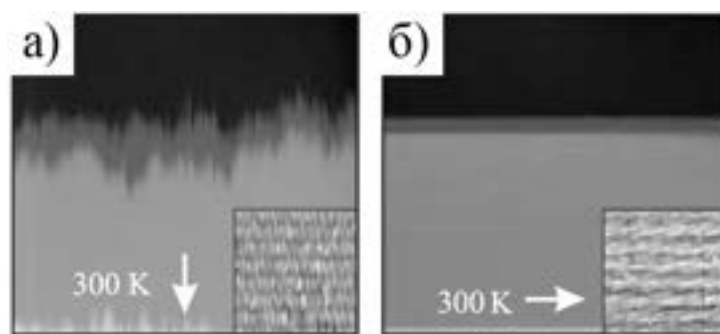


Рис. 1.2: СТМ изображения ступени на поверхности $\text{Ag}(110)$ при комнатной температуре [53]. Стрелками указаны направления, вдоль которых перемещалась СТМ игла.

ям. Например, в работах [53, 54] было обнаружено, что направление сканирования поверхности $\text{Ag}(110)$ влияет на форму атомных ступеней, расположенных на поверхности (рис. 1.2). В случае сканирования поверхности при комнатной температуре в направлении перпендикулярном ступеням (рис. 1.2а) их изображение оказалось неровным. В то же время, при сканировании в направлении параллельном ступеням (рис. 1.2б) ступени выглядят ровными. Результаты этого эксперимента можно интерпретировать следующим образом. Ступени поверхности $\text{Ag}(110)$ являются ровными при комнатной температуре, а неровность ступеней на рис. 1.2а связана с взаимодействием между поверхностью и острием СТМ иглы. Из сравнения экспериментальным данных и результатов моделирования методом Монте-Карло была определена энергия взаимодействия СТМ иглы с поверхностью $\text{Ag}(110)$: 0.14 эВ. Аналогично было обнаружено взаимодействие СТМ иглы с поверхностью $\text{Pb}(110)$. Необходимо отметить, что изменение формы атомной ступени при взаимодействии с СТМ иглой неизбежно должно приводить к локальному изменению концентрации адатомов и поверхностных вакансий. Мы подробно рассмотрим этот вопрос в параграфе 4.4 на примере поверхности $\text{Cu}(001)$.

Создание наноструктур с помощью СТМ является очень трудоемким и, следовательно, дорогостоящим процессом. Поэтому более перспективным методом с точки зрения массового производства является формирование наноструктур вследствие их

самоорганизации при эпитаксиальном росте тонких пленок. Для качественного описания эпитаксиального роста тонких пленок используется модель Франка и Ван-дер-Мерве [55, 56]. Это одномерная модель, в которой система из одинаковых сферически симметричных частиц находится в синусоидальном потенциале, имитирующем подложку. Энергия системы складывается из энергии частиц в синусоидальном потенциале и энергии их взаимодействия друг с другом. Равновесное состояние системы находится путем минимизации её энергии. Основной вывод модели состоит в следующем: если равновесные постоянные решетки для кристаллов подложки и примеси различаются менее чем на 9%, то происходит послойный рост тонкой пленки, причем атомы примеси должны располагаться точно в минимумах потенциальной энергии подложки. Несмотря на то, что данный вывод был получен в предположении, что взаимодействие между атомами описывается потенциалом Леннадр-Джонса, он хорошо согласуется с рядом экспериментальных результатов [57].

1.1.1 Формирование компактных кластеров и одномерных наноструктур

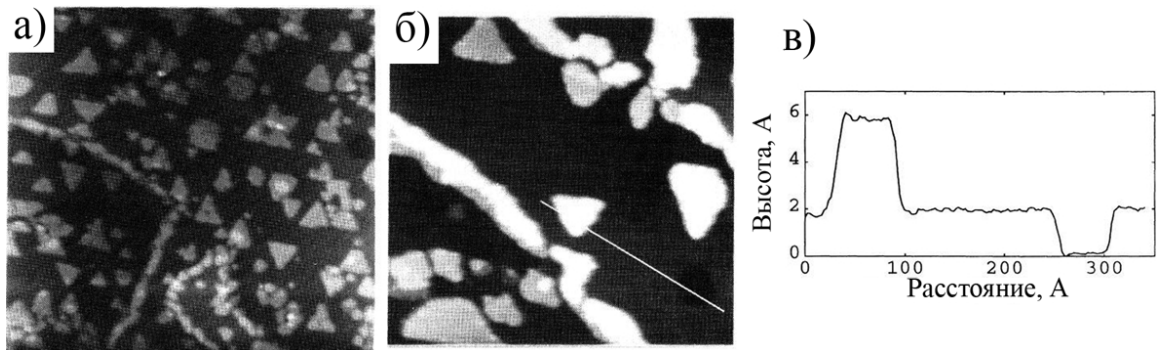


Рис. 1.3: СТМ изображение поверхности $\text{Cu}(111)$ после осаждения 0.6 МС кобальта [8]: (а) участок поверхности размером $200 \times 200 \text{ нм}^2$, (б) увеличенный фрагмент изображения размером $51.5 \times 51.5 \text{ нм}^2$, (в) высота кластера Со и вакансионного кластера, показанных на фрагменте (б).

Существует большое количество эпитаксиальных систем, проявляющих необыч-

ные механизмы роста. Ярким примером служит рост тонких пленок Co на поверхности Cu(111) [8]. Постоянные решетки кристаллов меди и кобальта различаются всего на 1.9% ($a_{\text{Cu}} = 3.615 \text{ \AA}$ и $a_{\text{Co}} = 3.545 \text{ \AA}$), т.е. согласно модели Франка и Ван-дер-Мерве эпитаксиальный рост в системе Co/Cu(111) должен происходить послойно. Однако, как видно из рис. 1.3, рост Co на поверхности Cu(111) не является послойным. Первый монослой кобальта практически не смачивает подложку, в результате чего на поверхности Cu(111) растут двухслойные острова почти треугольной формы. Отметим еще несколько интересных деталей. Во-первых, рядом с двухслойным кластером Co находится вакансионный кластер (см. рис. 1.3б,в), причем в отличие от кластеров Co вакансионный кластер имеет шестиугольную форму. Во-вторых, на рис. 1.3а отчетливо видны атомные ступени, декорированные атомами Co. Таким образом, в одном эксперименте мы видим формирование трех различных типов наноструктур: одномерные структуры, атомные кластеры и вакансионные кластеры. Обсудим каждый из этих типов наноструктур более подробно.

Одномерные наноструктуры

За последние два десятилетия было исследовано большое количество эпитаксиальных систем, в которых формируются одномерные атомные цепочки и нанопровода на металлических подложках [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. В качестве примера, на рис. 1.4 схематически показаны наноструктуры кобальта, которые формируются на поверхности Pt(997) при различных температурах. Для эпитаксиальной системы Co/Pt(997) характерно, что диффузионный барьер для прыжка атома Co по террасе мал, и атом Co успевает подойти к ступени до осаждения следующего атома. При этом вероятность отпрыгнуть от ступени для атомов Co пренебрежимо мала, поскольку диффузионный барьер для этого события больше 1 эВ. Таким образом, атомы Co случайным образом двигаются вдоль ступени. При встрече двух таких атомов образуется димер, который становится центром роста наноструктуры. Количество центров роста и дальнейшая эволюция системы зависит от скорости осаждения, степени покрытия и температуры. При этом основным фактором, определяющим тип

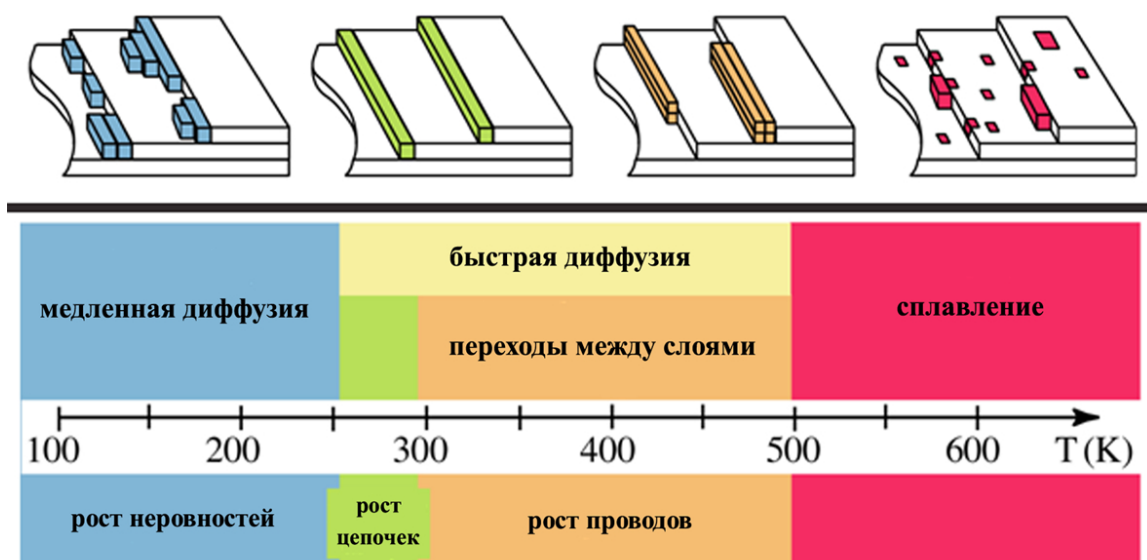


Рис. 1.4: Образование различных наноструктур Co на поверхности Pt(997) в зависимости от температуры подложки [58].

образующихся наноструктур, является скорость диффузии атомов Co вдоль ступени, экспоненциально зависящая от температуры. При температуре ниже 250 K скорость диффузии вдоль ступени мала, что приводит к росту неровностей возле неё. В интервале температур от 250–290 K адатомы Co двигаются вдоль ступени достаточно интенсивно, вследствие чего формируются атомные цепочки. При дальнейшем увеличении температуры активизируются диффузионные переходы между слоями, и вместо атомных цепочек формируются нанопровода толщиной в несколько атомов. При температуре свыше 500 K происходит погружение атомов Co в поверхность Pt(997), т.е. происходит образование поверхностного сплава. Как видно из рис. 1.4, атомные провода формируются лишь в узком интервале температур. Было также обнаружено, что для атомов Cu на поверхности Pt(997) нижняя граница этого интервала равна 175 K, а для атомов Ag, Co и Fe – 250 K [59]. Верхняя граница для всех приведенных примеров ограничена комнатной температурой.

Похожие результаты получаются и при осаждении атомов Co и Fe на ступенчатую поверхность Cu(111) [17, 61]. Механизм роста одномерных металлических нано-

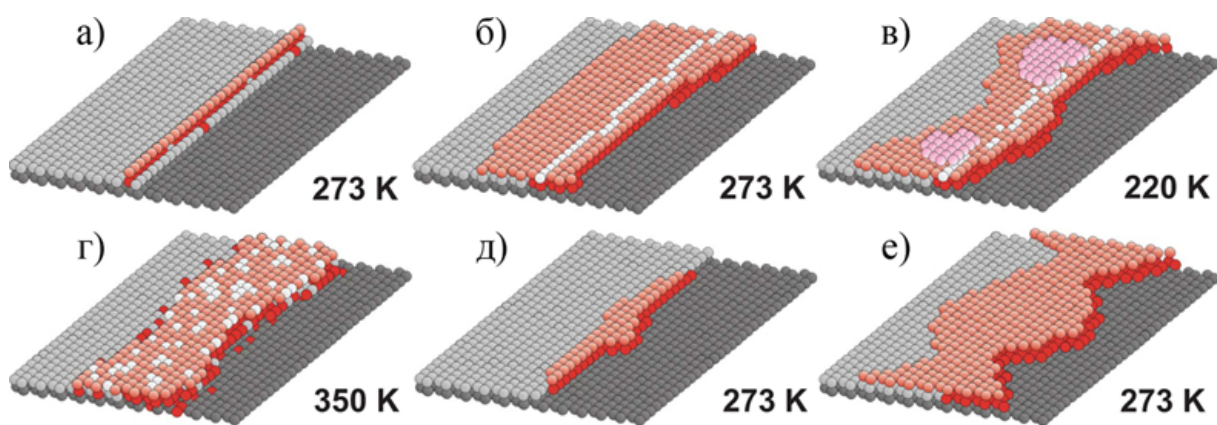


Рис. 1.5: Результаты моделирования [60] роста наноструктур из атомов Fe на ступенчатой поверхности Cu(111) при разных условиях: (а) $T = 273$ К, $D = 0.045$ МС, (б) $T = 273$ К, $D = 0.3$ МС, (в) $T = 220$ К, $D = 0.3$ МС, (г) $T = 350$ К, $D = 0.3$ МС, (д) $T = 273$ К, $D = 0.045$ МС, без учета релаксации, (е) $T = 273$ К, $D = 0.3$ МС, без учета релаксации.

структур на ступенчатой поверхности меди был предложен в работах [17, 62]. Формирование одномерных наноструктур на ступени происходит в два этапа. На первом этапе адатомы Fe подходят к ровной ступени и вытесняют оттуда атомы Cu. К концу первого этапа формируется одноатомная цепочка железа, отделенная от края ступени рядом из атомов меди. На втором этапе адатомы присоединяются к сформировавшейся на первом этапе цепочке из атомов Fe, расширяя её и нарастая на неё сверху. Происходящие на втором этапе процессы были подробно исследованы теоретически [60] с помощью кинетического метода Монте-Карло (см. параграф 2.3). Как видно из рис. 1.5, морфология поверхности существенно зависит как от температуры подложки, так и от количества D осажденного железа. При $D \ll 1$ и температуре 273 К на ступени формируются двухрядные цепочки атомов Fe (рис. 1.5а), причем один из атомных рядов оказывается погруженным в медную ступень, в второй ряд атомов Fe располагается строго над первым. При увеличении количества осажденного железа до $D = 0.3$ МС двухрядная цепочка разрастается в широкий и достаточно ровный двухслойный нанопровод (рис. 1.5б), второй слой которого содержит цепочку

атомов Cu. При понижении температуры до 220 К нанопровод становится трехслойным и существенно искривляется (рис. 1.5в), а при повышении температуры до 350 К происходит образование поверхностного сплава Fe/Cu вблизи ступени (рис. 1.5г), т.е. общая картина роста наноструктур соответствует экспериментальной работе [58].

На этом примере отметим, что большим преимуществом кинетического метода Монте-Карло является возможность «отключать» те или иные эффекты. Например, для того, чтобы продемонстрировать влияние релаксации поверхности вблизи атомных ступеней на формирование нанопроводов, в работе [60] были заново пересчитаны все диффузионные барьеры, но без учета релаксации поверхности, и повторно проведено моделирование роста нанопроводов при температуре 273 К. Оказалось, что при $D \ll 1$ вместо двухрядных цепочек атомов Fe (рис. 1.5а) формируются небольшие продолговатые кластеры (рис. 1.5д), а при $D = 0.3$ МС эти кластеры разрастаются в неровный двухслойный нанопровод (рис. 1.5е). Таким образом выяснилось, что явление релаксации поверхности вблизи ступеней является критически важным для формирования двухрядных цепочек Fe и ровных нанопроводов.

В дальнейшем нас будут интересовать в основном магнитные свойства одинарных и двойных атомных цепочек (см. параграф 1.3.3 и главу 5). Здесь же хотелось бы отметить еще одно интересное свойство одинарных атомных цепочек – существование структурных фазовых переходов при низких температурах [63, 64, 65]. Например, недавно было экспериментально обнаружено наличие двух фаз в длинных атомных цепочках Co на поверхности Cu(775)[65]. Измерения с помощью СТМ показали, что при температуре 5 К расстояние между атомом Co и его двумя первыми ближайшими соседями равно 0.20 нм и 0.31 нм, т.е. происходит димеризация атомов Co. При повышении температуры до 91 К расстояния между атомами в цепочке становятся одинаковыми. Таким образом, при температуре 5–91 К наблюдаются структурный фазовый переход. Димеризация атомных цепочек кобальта при низких температурах была подтверждена с помощью вычислений в рамках теории функционала плотности [66, 67]. Энергия ΔE димеризации атомов Co оказалась порядка нескольких миллиэлектронвольт: 2 мэВ/атом на поверхности Cu(111), 4 мэВ/атом на поверхности

Cu(332) и 6 мэВ/атом на поверхности Cu(775). Таким образом, энергия димеризации цепочек зависит от ширины террас на поверхности меди. Кроме того, энергия димеризации атомов Co может возрасти до величины 18 мэВ/атом за счет взаимодействия цепочки с СТМ иглой [66]. Для более детального исследования структурного фазового перехода было выполнено моделирование методом Монте-Карло [66, 67]. Было показано, что для цепочки из 32 атомов Co с энергией димеризации 16 мэВ/атом критическая температура структурного фазового перехода равна 71 К, что согласуется с результатами экспериментальной работы [68]. Отметим, что при увеличении длины цепочки критическая температура фазового $T_{кр}$ перехода уменьшается и стремится к нулю в пределе бесконечной цепочки, что согласуется с известным результатом одномерной модели Изинга. Результаты, полученные методом Монте-Карло [67] могут быть аппроксимированы эмпирической формулой $T_{кр} = A\Delta E / \ln N$, где $A = 20.16$ К/мэВ, N – число атомов в цепочке.

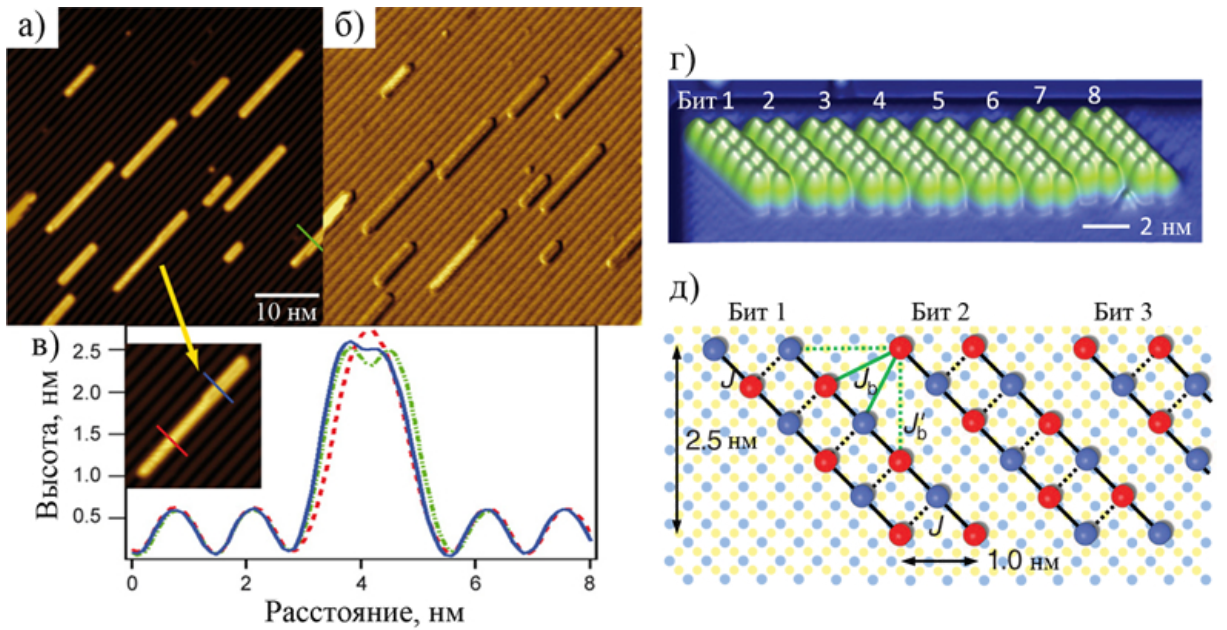


Рис. 1.6: СТМ изображения (а,б) и поперечные профили (в) цепочек из атомов Co на поверхности Ir(001) [19], полученные в результате самоорганизации. СТМ изображение (г) и схематическое изображение (д) двойных атомных цепочек Fe созданных на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ с помощью СТМ [69].

Отдельного внимания заслуживают двойные атомные цепочки из атомов железа и кобальта [19, 69]. Как будет показано в параграфе 1.3.3, такие цепочки могут обладать необычными магнитными свойствами, что делает их перспективными с точки зрения практического применения. Здесь же отметим, что двойные атомные цепочки могут формироваться в результате самоорганизации [19] (рис. 1.6а,б,в), а могут быть созданы с помощью описанной выше техники манипулирования атомами СТМ иглой [69] (рис. 1.6г,д). В последнем случае могут быть созданы компактно расположенные биты информации. При этом плотность записи информации достигает величины 1 бит на 9 нм^2 , что на порядок превышает максимальную плотность записи информации, достигнутой на сегодняшний день.

Атомные кластеры

Атомные кластеры на поверхности кристаллов являются на сегодняшний день, пожалуй, самыми тщательно изученными наноструктурами. Поэтому мы не будем даже пытаться дать хоть сколько-нибудь полный обзор литературы на эту тему. Вместо этого сконцентрируемся на двух частных вопросах. Во-первых, обсудим методы моделирования роста атомных кластеров, во-вторых, рассмотрим вопрос о релаксации самих кластеров и поверхности подложки рядом с ними.

При определении наиболее выгодных с энергетической точки зрения конфигураций атомных кластеров могут быть использованы первопринципные методы, такие как теория функционала плотности (ТФП). Однако, найденные таким образом конфигурации кластеров зачастую не реализуются в эксперименте. Например, в работе [70] методом ТФП были исследованы различные стабильные и метастабильные структуры из атомов Со на поверхности Cu(001). При этом наиболее выгодными структурами с энергетической точки зрения оказались двухслойные кластеры Со покрытые одним слоем меди. Однако, в эксперименте рост подобных наноструктур не реализуется. Действительно, при комнатной температуре в эпитаксиальной системе Со/Cu(001) наблюдается рост двухслойных кластеров кобальта [9] (рис. 1.7). А при повышении температуры в системе Со/Cu(001) происходит бимодальный рост

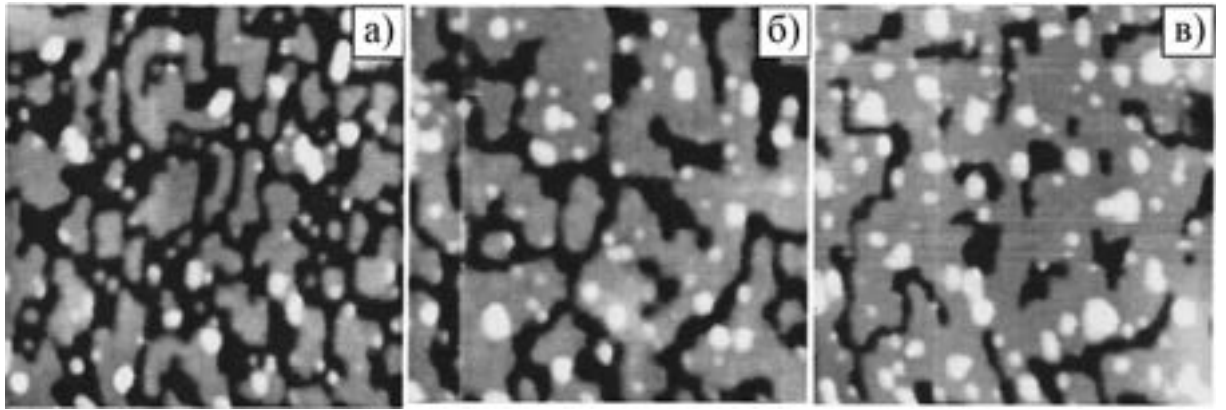


Рис. 1.7: СТМ изображения [9] поверхности $\text{Cu}(001)$ после осаждения 0.55 (а), 0.63 (б) и 0.91 (в) монослоев кобальта. Линейные размеры участков СТМ изображения: 500 Å, 400 Å и 500 Å, соответственно.

кластеров [10]. Суть этого явления заключается в том, что часть адатомов Co погружается в подложку, вытесняя на поверхность атомы Cu . В результате, на поверхности $\text{Cu}(001)$ образуются малые острова Co и большие острова Cu , декорированные атомами Co .

Другим теоретическим методом, позволяющим моделировать начальный этап формирования атомных кластеров, является метод ускоренной молекулярной динамики (УМД) [71]. В отличие от обычного метода молекулярной динамики (см. параграф 2.2), в УМД потенциальная энергия взаимодействия атомов заменяется на эффективную потенциальную энергию таким образом, чтобы уменьшить величины диффузионных барьеров, не меняя при этом соотношения между частотами прыжков атомов по поверхности. В работе [71] с помощью УМД была сделана попытка объяснить формирование двухслойных кластеров Co на поверхности $\text{Cu}(001)$. Однако, УМД имеет ряд существенных ограничений, поэтому вопрос выяснения механизмов и условий формирования двухслойных кластеров Co на поверхности $\text{Cu}(001)$ остается открытым (мы подробно обсудим этот вопрос в параграфе 3.1).

Наиболее успешным методом моделирования процессов самоорганизации на по-

поверхности металла является кинетический метод Монте-Карло (КММК), предложенный Вотером в 1986 году [72] для моделирования диффузии кластеров Rh по поверхности Rh(100). Основам КММК посвящен параграф 2.3. Здесь же мы рассмотрим наиболее удачные на наш взгляд примеры применения КММК для моделирования атомных кластеров. Например, в работе [73] исследовалось формирование компактных треугольных кластеров Al на поверхности Al(111) в процессе эпитаксиального роста. Было показано, что ориентация треугольных кластеров связана с анизотропией диффузионных барьеров для прыжков атомов вблизи углов кластеров. Этим же объясняется и корреляция между ориентацией анизотропных дендритов, растущих при низкой температуре, и ориентацией треугольных островов, формирующихся при более высокой температуре. После выявления основных диффузионных событий, отвечающих за наблюдаемые величины (плотность размещения кластеров, их форма и т.д.), появляется возможность корректировать значения соответствующих диффузионных барьеров. Такой подход был успешно применен при исследовании эпитаксиальной системы Ir/Ir(111) [74].

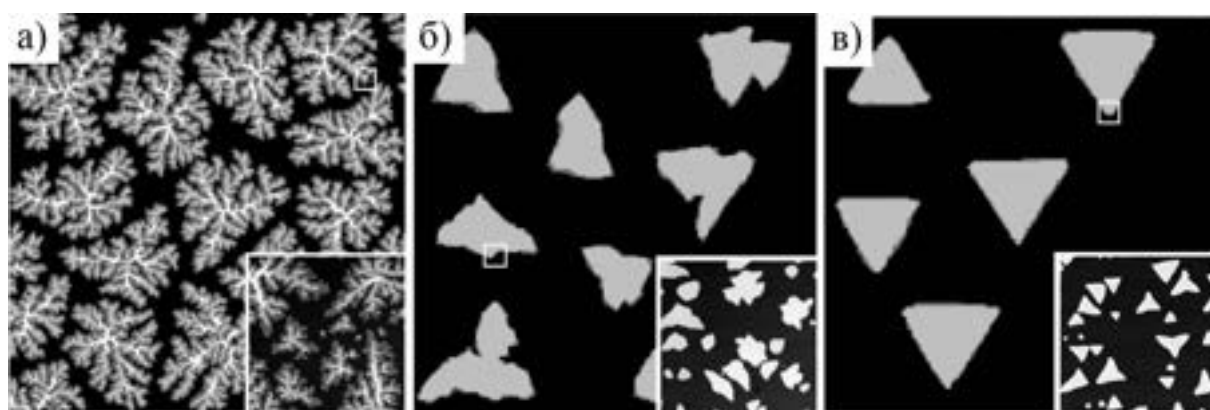


Рис. 1.8: Результаты моделирования роста кластеров Co на поверхности Cu(111) при различных температурах [20]: (а) 135 К, (б) 250 К, (в) 290 К. На вставках показаны в меньшем масштабе СТМ изображения наноструктур кобальта, сформировавшихся при тех же условиях.

Более сложные КММК модели могут включать в себя события, связанные с пере-

ходами атомов между слоями. Например, для объяснения эксперимента [8] по формированию двухслойных кластеров Co на поверхности Cu(111) (рис. 1.3) была предложена КММК модель [20] включающая в себя как события, связанные с диффузией атомов Co в первом и во втором слое кластеров, так и переходы между ними. В результате удалось получить результаты качественно согласующиеся с экспериментальными данными, как при комнатной, так и при более низких температурах. Из рис. 1.8 видно, что при понижении температуры до 250 K кластеры кобальта становятся несимметричными, а при еще более низкой температуре (135 K) вместо компактных кластеров на поверхности Cu(111) формируются плоские дендриты. Видно, что результаты, полученные с помощью КММК моделирования находятся в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными (СТМ изображения показаны на вставках на рис. 1.8). Таким образом, как и в случае нанопроводов, рост атомных кластеров сильно зависит от температуры подложки, а КММК моделирование помогает подобрать оптимальные внешние условия для получения тех или иных наноструктур. КММК моделирование формирования двухслойных кластеров в эпитаксиальной системе Co/Cu(001) рассмотрено в параграфе 3.1.

Для того, чтобы добиться не только качественного, но и количественного совпадения результатов КММК моделирования с экспериментальными данными используются самообучающиеся КММК (СОКММК) модели [75, 76, 77]. Идею «самообучения» мы обсудим в параграфе 2.3.2. Здесь же отметим, что СОКММК модели используются для моделирования сложных явлений, для корректного описания которых требуется большое число диффузионных барьеров. Например, в одной из первых работ на эту тему [75] был исследован процесс слияния двух кластеров Cu на поверхности Cu(111). В модели учитывались не только прыжки одиночных атомов, но и перемещения малых кластеров Cu. Результаты моделирования представлены на рис. 1.9. Видно, что слияние кластеров происходит за время порядка 10 секунд, после чего за время порядка 100 секунд кластер приобретает характерную треугольную форму, связанную с анизотропией диффузионных барьеров для прыжков атомов вблизи углов кластеров. Модель [75] в своем первоначальном варианте применима только для

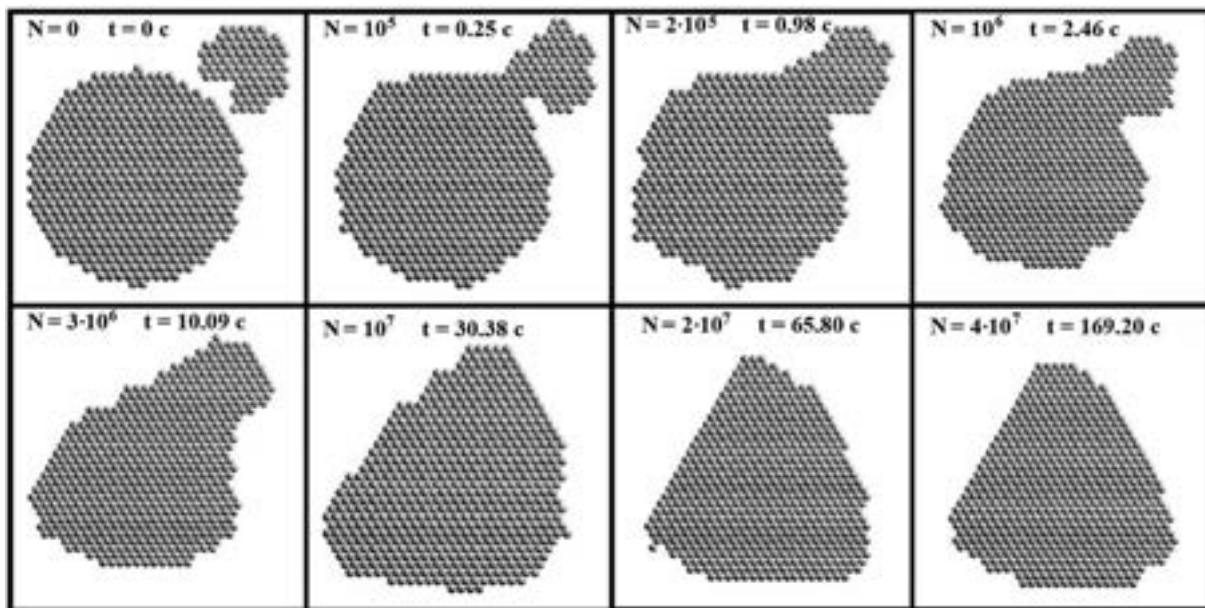


Рис. 1.9: Слияние двух атомных кластеров меди на поверхности Cu(111) при температуре 300 К по результатам СОКММК моделирования [75]. На каждом рисунке показано число КММК шагов N и смоделированное время t эволюции системы.

исследования диффузии в гомогенных системах таких, как Cu/Cu(111) [75, 78, 79], Ag/Ag(111) [80, 81] и Ni/Ni(111) [82]. В параграфе 2.3.2 мы рассмотрим СОКММК модели, пригодные для моделирования гетерогенных систем, таких как Co/Cu(001) (параграф 4.1) и Pt/Cu(001) (параграф 4.3.2) и Pt/Cu(111) (параграфы 3.3 и 4.3.1).

В СОКММК модели также могут быть добавлены внешние силы, что позволяет моделировать электромиграцию атомных кластеров [83, 84]. Отметим здесь работу [83], в которой с помощью СОКММК моделирования была исследована электромиграция нанокластеров серебра по поверхности Ag(111) при наличии внутри кластера атома Cu и показано, что наличие атома Cu существенно снижает скорость электромиграции. Данная задача интересна тем, что она слишком сложна для использования простых КММК моделей. Поэтому использование СОКММК алгоритма становится необходимостью, а не просто одним из возможных методов решения задачи.

Релаксация малых кластеров и подложки вблизи них может оказывать суще-

ственное влияние на процессы их формирования и роста. С эффектом релаксации связаны многие интересные явления, такие как быстрый распад кластеров при гомоэпитаксиальном росте [85] и периодическое изменение постоянной решетки в плоскости поверхности при гомоэпитаксиальном и гетероэпитаксиальном росте кластеров [86]. Эффект релаксации дает вклад в формирование пустых зон вблизи краев кластеров [87, 88]. Кроме того, такие явления как погружение в подложку малых кластеров [89], необычные магнитные [90] и электронные [91] свойства наноструктур не могут быть полностью объяснены без учета эффекта релаксации поверхности.

Эффект релаксации кластеров и тонких пленок был исследован для многих эпитаксиальных металлических систем, таких как Ni/W(110) [92], Ag/Pt(111) [93], Fe/Pd(100) [94] и т.д. Важной особенностью этих систем оказалась невозможность удовлетворительно описать эффекты поверхностной релаксации опираясь лишь на величину разности постоянных решетки подложки и осаждаемого металла. Теоретические работы использующие теорию функционала плотности [95, 96], а также классическую молекулярную динамику с потенциалами, полученными в приближениях сильной связи [97, 98, 99] и погруженного атома [100], показали, что для правильного описания эффектов релаксации необходимо учитывать смещения отдельных атомов, которые особенно велики вблизи краев кластеров.

Обобщая результаты теоретических работ [97, 98, 99] можно выделить следующие характерные черты эффекта релаксации. Во-первых, локальное отличие постоянных решетки подложки и осаждаемого металла существует как в гетероэпитаксиальных, так и в гомоэпитаксиальных системах, при этом оно сильно зависит от размера наноструктуры. Во-вторых, малые кластеры и поверхность под ними существенно искривляются вследствие релаксации. В-третьих, релаксация кластеров приводит к появлению сильно неоднородного механического напряжения как самих кластеров, так и подложки под ними. Справедливость этих утверждений была экспериментально подтверждена для эпитаксиальной системы Co/Cu(001) с помощью рентгеноструктурного анализа поверхности [101, 102]. Связанная с эффектом релаксации анизотропия диффузионных барьеров вблизи кластеров Co на поверхности

Cu(001) подробно рассмотрена в параграфе 3.1.2.

Совокупность перечисленных выше экспериментальных фактов и теоретических выводов говорит о том, что эффект релаксации поверхности вблизи малых кластеров и атомных ступеней на поверхности подложки, должен быть обязательно принят во внимание при построении КММК моделей, использующихся для моделирования эпитаксиального роста тонких пленок и нанокластеров.

Вакансионные кластеры

Исследованию вакансионных кластеров посвящено не так много работ, как исследованию атомных кластеров. Дело в том, что формирование вакансионных кластеров является, как правило, нежелательным побочным эффектом при создании других типов наноструктур. Например, в работах [8, 103] с помощью СТМ наблюдалось формирование вакансионных кластеров на поверхности Cu(111) при осаждении атомов Со (см. также рис. 1.3). При этом было показано, что вакансионные кластеры совершают броуновское движение по поверхности меди [103]. Броуновское движение вакансионных кластеров происходит и на анизотропной поверхности Ag(110) [104]. Сравнение экспериментальных данных, полученных с помощью СТМ, с результатами КММК моделирования показало, что броуновское движение вакансионных кластеров на поверхности Ag(110) можно представить в виде суперпозиции броуновского движения в двух взаимно перпендикулярных направлениях с различными коэффициентами диффузии. Исследование диффузии малых вакансионных кластеров методом ТФП [105] выявило интересные особенности диффузии малых вакансионных кластеров (димеров и тримеров) на поверхности Cu(111). Оказалось, что диффузия димера из вакансий происходит за счет его последовательных поворотов вокруг своей оси по и против часовой стрелки, а диффузия тримеров включает в себя как сдвиги, так и повороты тримеров вокруг своей оси. В работе [106] представлено экспериментальное (СТМ) и теоретическое исследование укрупнения вакансионных кластеров на поверхностях Ag(111) и Ag(001) при комнатной температуре. При этом на поверхности Ag(111) укрупнение вакансионных кластеров происходит по механизму Смолу-

ховского, т.е. за счет диффузии вакансионных кластеров и их последующего объединения. А на поверхности Ag(111) укрупнение вакансионных кластеров происходит по механизму Оствальда, т.е. за счет перехода вакансий от более мелких кластеров к более крупным. Отметим, что вакансионные кластеры на поверхностях (111) гцк металлов являются естественными резонаторами для волн электронной плотности. Так в работе [107] методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) наблюдались стоячие волны электронной плотности внутри вакансионных кластеров на поверхности Ag(111).

Отдельного внимания заслуживает электромиграция вакансионных кластеров, т.е. их направленная диффузия под действием электрического тока, протекающего по поверхности металла. Отметим, что электромиграция различных дефектов в металлах активно изучалась с конца 1960-х годов в связи с развитием технологии производства интегральных микросхем [108]. Дело в том, что при достаточно высоких плотностях тока электромиграция приводит к накоплению и росту дефектов в наиболее узких частях микросхем, что может приводить к частичному или полному разрушению проводника. К настоящему времени явление электромиграции в объемных образцах металла достаточно полно изучено [109, 110].

Новый виток интереса к электромиграции дефектов возник в связи с развитием нанотехнологий. С помощью сканирующего туннельного микроскопа была обнаружена и экспериментально исследована электромиграция наноостровов, состоящих из атомов серебра на поверхности Ag(111) [112]. А с помощью сканирующего электронного микроскопа была исследована электромиграция наноотверстий в бикристаллической фольге серебра [111]. Было обнаружено, что наноотверстия движутся по направлению электрического поля (т.е. против направления движения электронов), при этом форма наноотверстий зависит как от симметрии поверхности, так и от величины протекающего по поверхности тока (рис. 1.10). Представленные в той же работе результаты КМК моделирования качественно объясняют изменение формы наноотверстий анизотропной диффузией атомов по периметру наноотверстий.

При теоретическом исследовании электромиграции атомных и вакансион-

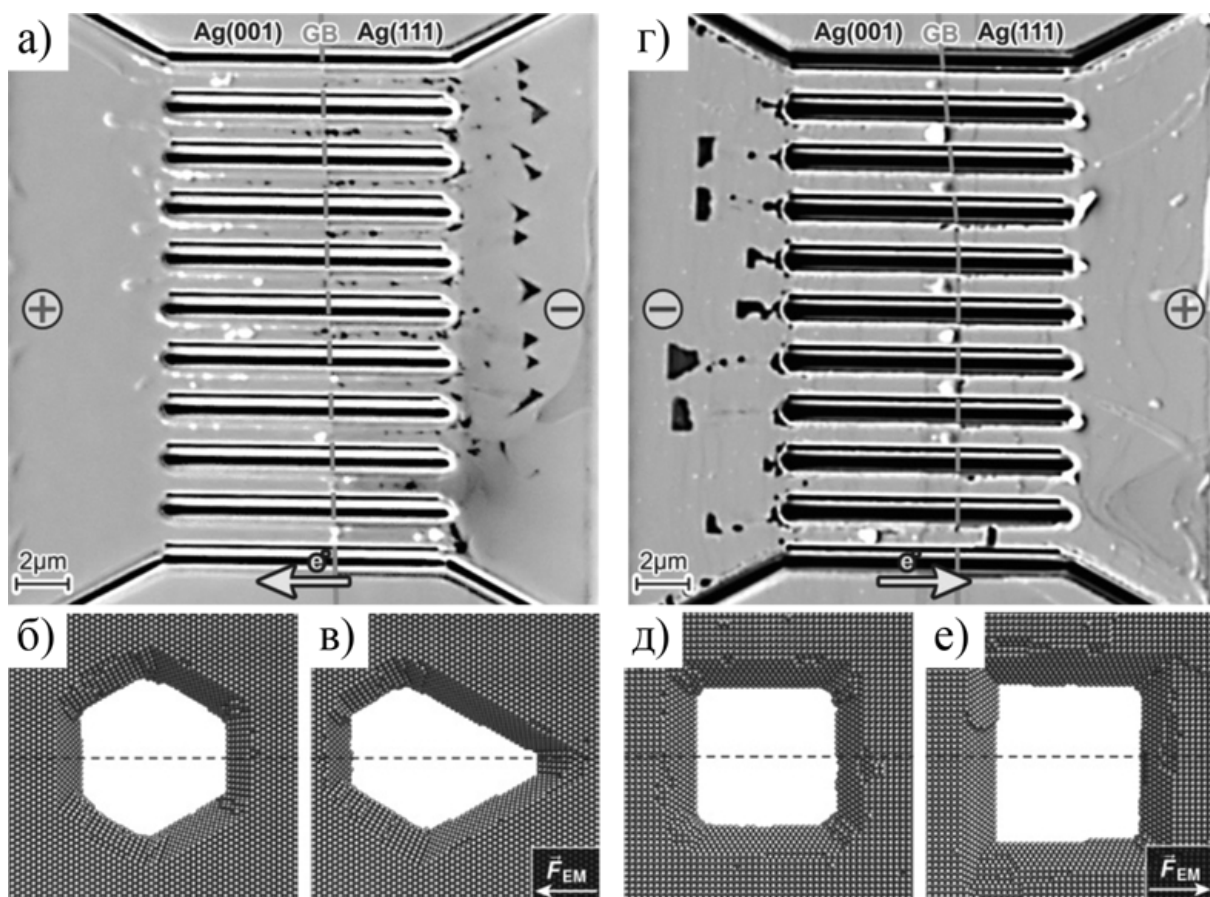


Рис. 1.10: (а,г) Изображение бикристаллической фольги серебра (Ag(001) слева и Ag(111) справа), полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [111]. Наноотверстия в фольге Ag(111) (б,в) и Ag(001) (д,е), полученные в результате КМК моделирования, при нулевой (б,д) и отличной от нуля (в,е) плотности электрического тока.

ных кластеров обычно используется два подхода: либо решение уравнения Нернста–Эйнштейна [113, 114] для кластеров диаметром порядка 100 нм, либо моделирование диффузии кластеров с помощью КМК [83, 84, 111, 115, 116] для кластеров меньшего размера. В частности, электромиграция вакансионных кластеров размером $10^2 - 10^4$ вакансий на поверхности Cu(001) была впервые исследована с помощью КМК в работе [115]. Предложенная авторами простая КМК модель позволила качественно исследовать зависимость скорости дрейфа вакансионных

кластеров от их размера, температуры подложки, величины и направления плотности электрического тока. Существенного улучшения точности моделирования электромиграции вакансионных и атомных кластеров можно добиться, используя самообучающиеся КМК (СОКМК) модели [83, 84, 117]. В параграфе 4.5 будут представлены результаты СОКМК исследования электромиграции вакансионных кластеров размером менее 100 вакансий в первом слое идеальной поверхности Cu(001), а также в поверхности с примесями атомов Co и Pt.

1.1.2 Формирование плоских дендритов

Простейшим примером часто встречающихся в природе плоских дендритов являются хорошо знакомые нам с детства ледяные узоры на оконных стеклах. В металлических гомо- и гетероэпитаксиальных системах также часто наблюдается рост кластеров в виде плоских дендритов. Например, как уже отмечалось выше, в системе Co/Cu(111) [20] формируются плоские дендриты при понижении температуры до 135 K (рис. 1.8a). В качестве дополнительных примеров можно привести рост плоских дендритов из атомов Au на поверхности Ir(111) при комнатной температуре [21] (рис. 1.11a) и рост плоских дендритов из атомов Ag на поверхностях Pt(111) (рис. 1.11б) и Ag(111) (рис. 1.11в) при температурах ~ 100 K. Интерес к плоским дендритам связан не только с их красотой, но и с их необычными физическими и химическими свойствами, такими как высокая каталитическая активность [121, 122], а также перспективами создания электрохимических устройств хранения энергии [123]. Здесь важно отметить, что рост плоских дендритов является результатом атомной самоорганизации, а следовательно, его можно контролировать с помощью изменения внешних условий, таких как температура и скорость осаждения атомов.

Форма плоских дендритов связана с симметрией поверхности подложки. Если плоские дендриты растут на поверхности (110) гцк кристалла, то они обладают осью симметрии второго порядка направленной перпендикулярно поверхности, если плоские дендриты растут на поверхности (001) гцк кристалла, то они обладают осью

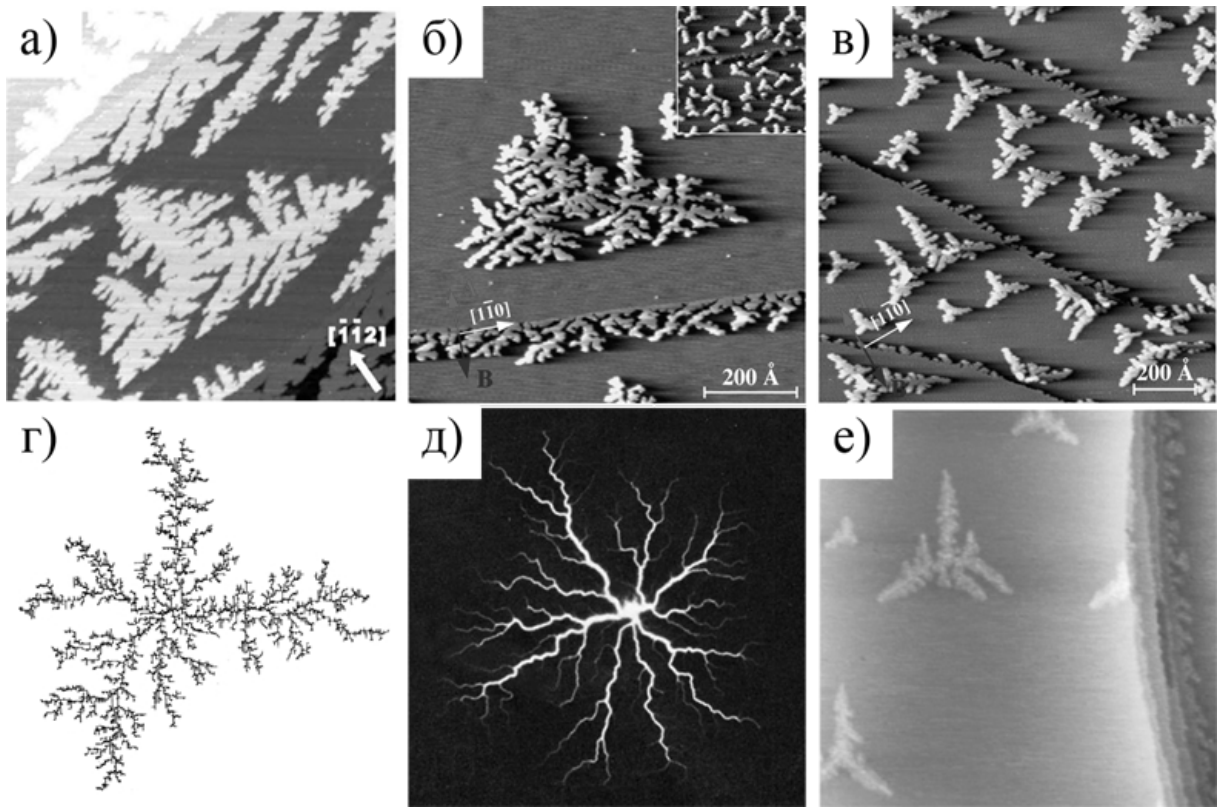


Рис. 1.11: СТМ изображения плоских дендритов, формирующихся на поверхности металлов: (а) Au/Ir(111) при комнатной температуре [21], (б) Ag/Pt(111) при температуре 130 К (80 К на вставке), (в) Ag/Ag(111) при температуре 110 К [118], (е) Pt/Cu(111) при комнатной температуре [119]. (г) Кластер из 5000 частиц, полученный в рамках модели диффузионно-лимитированного роста. (д) Фигура Лихтенберга, образующаяся вследствие пробоя диэлектрика [120].

симметрии четвертого порядка [22]. В случае роста плоских дендритов на поверхностях (111) гцк кристаллов или поверхностях (0001) гпу кристаллов дело обстоит несколько более сложным образом. Действительно, на таких поверхностях возможны два типа ступеней (А и Б). Если энергии атомов на ступенях А и Б отличаются, то это приводит к появлению анизотропии диффузионных барьеров для обхода углов растущего кластера. В результате наблюдается формирование плоских дендритов, обладающих осью симметрии третьего порядка. Рост таких дендритов был экспери-

ментально обнаружен в эпитаксиальных системах Au/Pt(111) [23], Co/Cu(111) [20], Co/Pd(111) [124], Co/Re(0001) [125], Pt/Ru(0001) [126], Pd/Cu(111) [127] и т.д. Если же анизотропией диффузионных барьеров для обхода углов кластера можно пренебречь по сравнению с энергией теплового движения, то плоские дендриты будут обладать осью симметрии шестого порядка. Формирование плоских дендритов такого типа было обнаружено при температуре близкой к комнатной в ряде эпитаксиальных систем, таких как Au/Ru(0001) [128], Ag/Pt(111) [129] и Fe/Ag(111) [130]. Если энергия теплового движения сравнима с анизотропией диффузионных барьеров для обхода углов кластера, то плоские дендриты принимают некоторую промежуточную форму, не обладающую какой бы то ни было ярко выраженной симметрией. Такие несимметричные плоские дендриты формируются, например, в эпитаксиальной системе Ag/Ni(111) при температуре ниже 800 К [131] и в системе Ag/Re(0001) при комнатной температуре [132].

Теоретические методы исследования формирования плоских дендритов можно разделить на три группы: (1) методы, основанные на приближении сплошной среды [133, 134], (2) различные вариации модели диффузионно-лимитированного роста (ДЛР)² [135, 136] и (3) кинетический метод Монте-Карло (см. подробнее параграф 2.3.2). Остановимся подробнее на механизме ДЛР, согласно которому определенная разновидность дендритов может быть получена в процессе неупорядоченного необратимого роста. Представим себе дендрит, растущий следующим образом [137]: с течением времени к нему присоединяется атом и сразу же прилипает к нему. В методе ДЛР предполагается, что все атомы двигаются абсолютно случайным образом. Если к изначально компактному зародышу присоединится атом, то образуется выступ, и рост кластера в этом месте будет происходить быстрее. В итоге немного искаженная форма зародыша деформируется ещё сильнее, т.е. происходит неустойчивый рост, в результате которого образуется неупорядоченная, сильно разреженная структура – дендрит (фрактальный кластер). Пример такой структуры, состоящей из 5000 атомов, показан на рис. 1.11г. Стоит отметить сходство полученного в ме-

²В англоязычной литературе «diffusion-limited aggregation» (DLA).

тоде ДЛР кластера с фигурой Лихтенберга (рис. 1.11д), образующаяся при пробое диэлектрика [120]. Сходство это не случайно, т.к. образование дендритов в рамках ДЛР описывается уравнением Лапласа, которому удовлетворяет и скалярный потенциал в задачах электростатики.

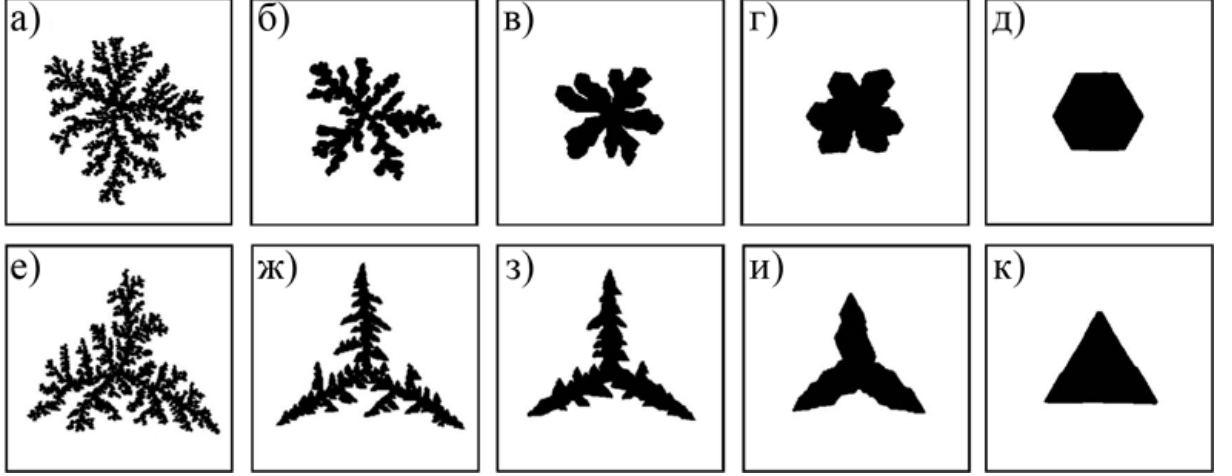


Рис. 1.12: Результаты КМК моделирования роста плоских дендритов на поверхности (111) гцк кристалла в случае отсутствия (а–д) и наличия (е–к) анизотропии диффузионных барьеров для обхода углов [21]. Кластеры получены при температуре 300 К и разных значениях эффективного диффузионного барьера $\Delta E_{кр}$ для движения атома вдоль края кластера: (а) 0.80 эВ, (б) 0.60 эВ, (в) 0.53 эВ, (г) 0.48 эВ, (д) 0.35 эВ, (е) 0.85 эВ, (ж) 0.58 эВ, (з) 0.50 эВ, (и) 0.40 эВ, (к) 0.25 эВ. Каждый кластер состоит из 20000 атомов.

Главным достоинством метода ДЛР является то, что он показывает связь между процессом роста дендрита и его фрактальной размерностью. Исходя из простого размерного анализа [138] можно получить формулу для фрактальной размерности дендритов в методе ДЛР: $D_{\phi} = (D^2 + d - 1)/(D^2 + d - 1)$, где D – размерность пространства, в котором происходит рост дендрита, d – размерность траектории движения атомов ($d = 2$ в случае броуновского движения). Согласно этой формуле фрактальная размерность плоских дендритов равна $D_{\phi}^{(2)} = 5/3$, а фрактальная размерность объемных дендритов – $D_{\phi}^{(3)} = 5/2$. Этот результат находится в превос-

ходном согласии с результатами компьютерного моделирования [139]. Однако невозможно не заметить (см. рис. 1.11), что фрактальные кластеры, полученные в рамках метода ДЛР, существенно отличаются от плоских дендритов, формирующихся на поверхности кристаллов. Плоские дендриты не только обладают определенной симметрией, но и выглядят существенно «толще», чем результаты ДЛР моделирования. Это означает, что фрактальная размерность плоских дендритов принимает значения $5/3 \leq D_{\text{ф}}^{(2)} \leq 2$. Для того, чтобы описать фрактальную размерность реальных плоских дендритов используется обобщенная модель ДЛР (ОДЛР) [21, 140], в рамках которой допускается диффузия атомов вдоль границ дендрита с некоторым эффективным диффузионным барьером $\Delta E_{\text{кр}}$. Результаты КММК моделирования [21], представленные на рис. 1.12 показывают, что чем меньше величина эффективного барьера $\Delta E_{\text{кр}}$, тем ближе форма дендрита приближается к компактному кластеру, а учет анизотропии барьеров для обхода углов приводит к изменению симметрии, как компактных кластеров, так и дендритов.

Несмотря на успехи модели ОДЛР, некоторые экспериментальные результаты остаются необъяснимыми. Например, на рис. 1.11е показано СТМ изображение плоского дендрита, формирующегося в эпитаксиальной системе Pt/Cu(111) при комнатной температуре [119]. При этом диффузионный барьер для прыжка атома Pt вдоль степени А кластера Pt на поверхности Cu(111) составляет всего 0.31 эВ [141], т.е. согласно модели ОДЛР при комнатной температуре должен происходить рост компактных кластеров (см. рис. 1.12и,к). Наиболее простое объяснение формирования плоских дендритов в системе Pt/Cu(111) заключается в том, что эти дендриты могут состоять из смеси атомов Cu и Pt. Этому вопросу, а также обобщению модели ОДЛР на случай двухкомпонентных дендритов посвящен параграф 3.3.

1.1.3 Рост графена на поверхности металлов

Графен – это двумерный кристалл, состоящий из выстроенных в гексагональную решетку атомов углерода и ставший невероятно популярным после работ Новоселова и соавторов [3, 142, 143], когда был найден простой и эффективный способ изготовле-

ния изолированных образцов графена методом «клеякой ленты»³ [142]. Причина широкой популярности графена заключается в том, что он привлекает исследователей из множества различных областей [3]. Графен – это первый представитель двумерных кристаллов, свойства которых в термодинамическом плане существенно отличаются от свойств трехмерных кристаллов. При этом графен является электронной системой с уникальными характеристиками [144, 145]. С другой стороны, его можно рассматривать как гигантскую молекулу, пригодную для химических модификаций [146, 147] и перспективную с точки зрения технических приложений [148, 149]. На сегодняшний день графен имеет широчайшую область практического применения (см. обзор [3] и ссылки в нем): графеновые подложки используются для изучения биологических образцов методом просвечивающей электронной микроскопии; созданы графеновые полевые транзисторы, перспективные для применения в высокочастотных устройствах; графен применяется для создания прозрачных проводящих покрытий и новых композитных материалов, предельно чувствительных газовых детекторов, переменных квантовых конденсаторов, сверхбыстродействующих фотодетекторов, тензодатчиков и т.д.

На сегодняшний день существуют несколько способов получения графена высокого качества [38], основными из которых являются эпитаксиальный рост графена на подложках SiC [150] и синтез методом химического осаждения паров (ХОП)⁴ на металлических подложках [39, 40]. В последнее время ХОП на металлических подложках считается [38] наиболее перспективной технологией. В качестве подложек используются обычно металлы, характеризующиеся низкой растворимостью углерода, такие как Cu, Ni, Co, Fe, Ir, Ru [151]. При этом Co, Fe, Cu и Ni имеют относительно низкую себестоимость и представляют собой перспективные материалы для выращивания графена большой площади для промышленного применения. Из этих четырех металлов только медь сочетает в себе низкую растворимость углерода и слабое каталитическое воздействие на метан, обеспечивая низкую концентрацию атомов углерода на поверхности и, соответственно, тонкий растущий слой графена.

³Метод микромеханического расслоения графита.

⁴В англоязычной литературе этот метод называется «chemical vapor deposition» (CVD).

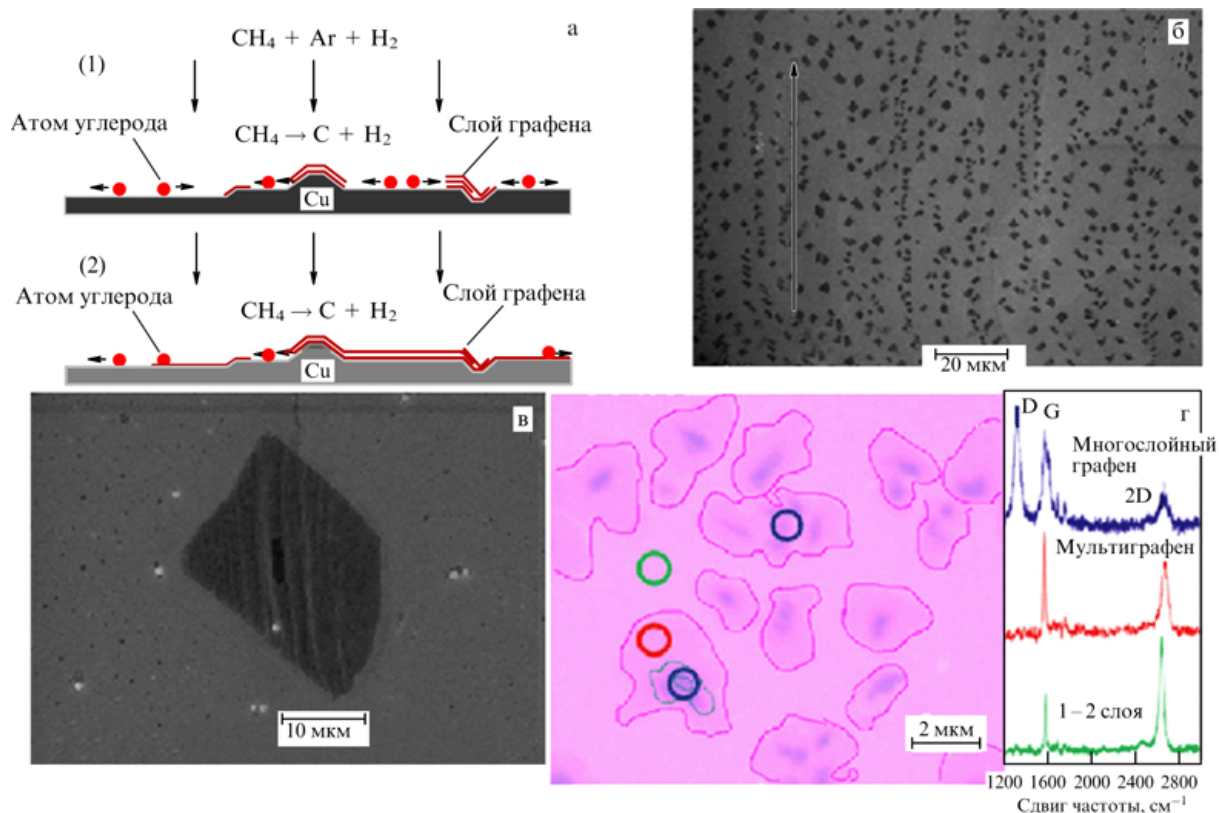


Рис. 1.13: (а) Схема нуклеации при росте графена, (б) изображение поверхности с выросшими доменами (стрелкой показано направление атомных ступеней), (в) изображение одного домена, (г) спектры комбинационного рассеяния света для разных участков поверхности. Рисунок взят из обзорной работы [38].

Поскольку металлы являются поликристаллами, на их поверхности всегда есть границы атомных плоскостей, границы зерен и прочие дефекты. Именно такие участки служат центрами роста графена [38]. На рис. 1.13 показана схема нуклеации при росте графена, изображение поверхности с выросшими доменами и спектры комбинационного рассеяния света для разных участков поверхности. Из рисунка видно, что около поверхностных дефектов получаются более толстые области графеновой пленки. Важным фактором, влияющим на скорость роста графена является ориентация подложки. Связано это с разной каталитической способностью поверхностей разной ориентации. Кроме того, ориентация подложки влияет на форму доменов

графена [152]. Наиболее симметричные домены графена получаются на поверхности Cu(111), поскольку эта поверхность по структуре близка к графену.

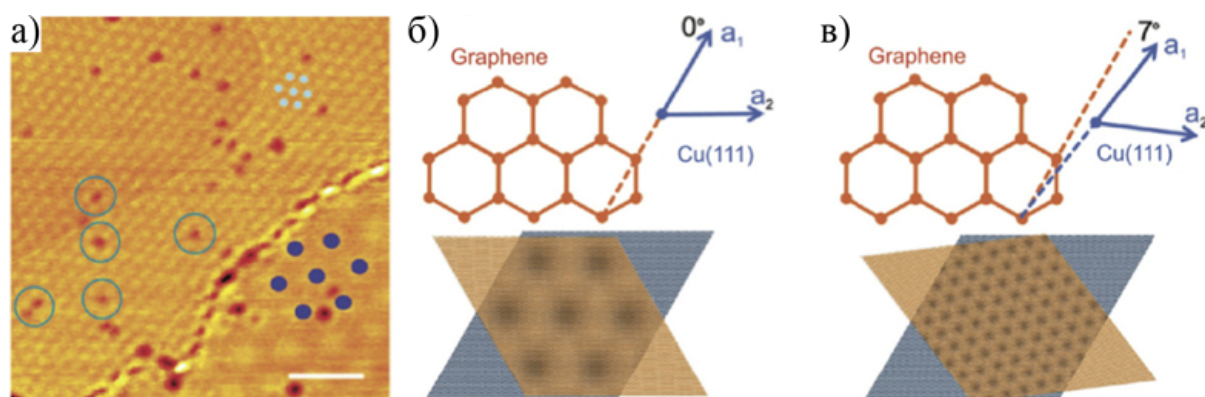


Рис. 1.14: (а) СТМ изображения двух доменов однослойного графена на поверхности Cu(111) [153] с периодами муаровой структуры ~ 6.6 нм и ~ 2.0 нм. Схематическое пояснение происхождения муаровой структуры с периодом: (б) ~ 6.6 нм при угле $\Theta = 0^\circ$ и (в) ~ 2.0 нм при угле $\Theta = 7^\circ$.

Интересным следствием небольшого различия в межатомных расстояниях Cu–Cu ($2.56 \text{ \AA}$) и C–C ($2.46 \text{ \AA}$), а также слабого взаимодействия между атомами C и Cu [154] является появление муаровой структуры графена на поверхности Cu(111) [153, 155, 156]. Муаровая структура имеет гексагональную структуру, а её период определяется разностью межатомных расстояний Cu–Cu и C–C, а также углом поворота Θ листа графена относительно направления $[110]$ в кристалле меди. На рис. 1.14 показано изображения двух доменов однослойного графена на поверхности Cu(111), полученное с помощью СТМ [153]. Муаровые структуры левого и правого доменов имеют разные периоды: ~ 2.0 нм и ~ 6.6 нм, соответственно. Наблюдаемые периоды муаровой структуры легко объяснить из геометрических соображений: структура с периодом ~ 6.6 нм получается при угле поворота $\Theta = 0^\circ$ (рис. 1.14б), а структура с периодом ~ 2.0 нм – при угле поворота $\Theta = 7^\circ$ (рис. 1.14в). Иногда наблюдается также муаровая структура, соответствующая углу поворота $\Theta = 10.4^\circ$ [155]. Причина роста доменов графена с разной ориентацией относительно поверхности Cu(111) на сегодняшний день не известна. Она может быть связана, как с кинетикой роста гра-

фена, так и видом потенциальной энергии взаимодействия графена с поверхностью меди. В последнем случае существование муаровых структур графена с различными периодами может быть использовано для поиска оптимальных потенциалов взаимодействия графен-медь. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в параграфе 3.2.

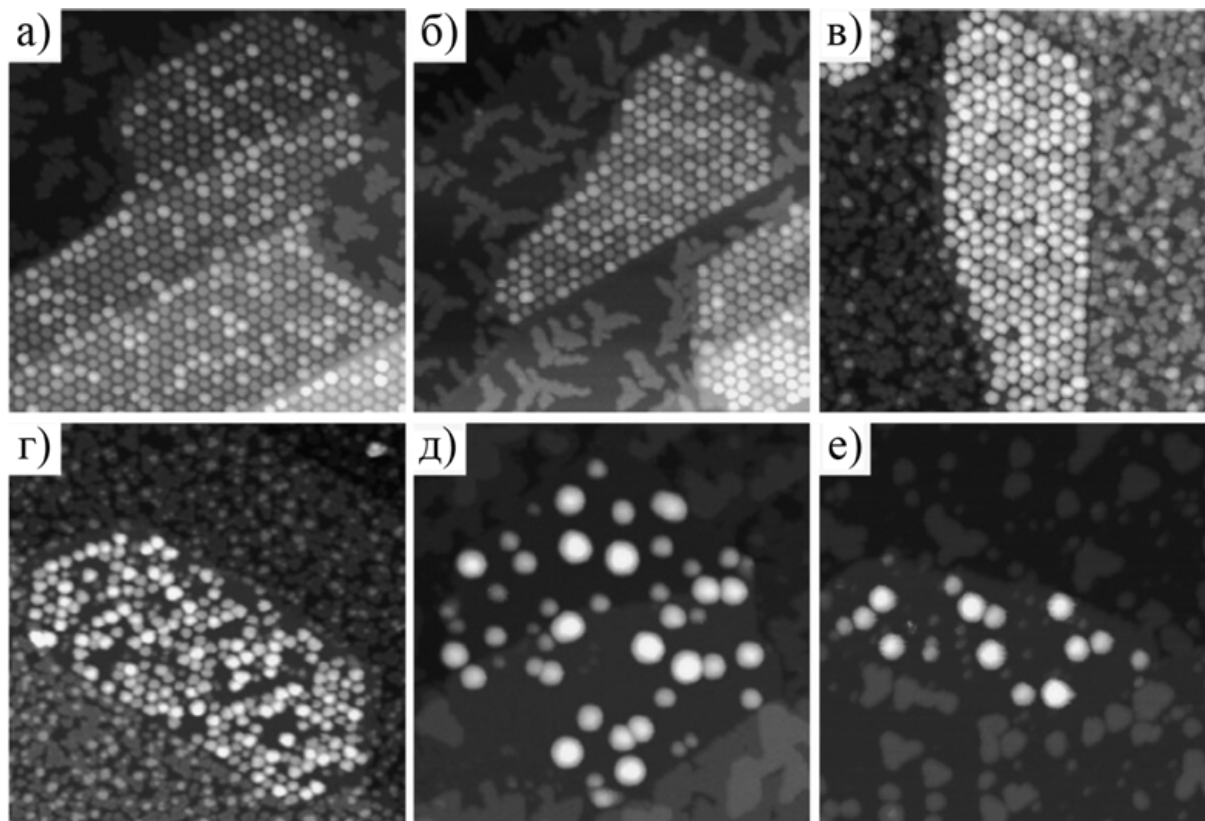


Рис. 1.15: СТМ изображения металлических кластеров на покрытой однослойным графеном поверхности Ir(111), выращенных при комнатной температуре [41]: (а) Ir/Gr/Ir(111), (б) Pt/Gr/Ir(111), (в) W/Gr/Ir(111), (г) Re/Gr/Ir(111), (д) Fe/Gr/Ir(111), (е) Au/Gr/Ir(111).

В завершение этого параграфа отметим еще одно интересное свойство графена на металлических подложках. Если на графен, находящийся на поверхности металла осадить небольшое количество атомов того же самого или другого металла, то осажденные атомы будут скапливаться в углублениях муаровой структуры графена, образуя тем самым упорядоченную свехрешетку из нанокластеров [41]. Таким обра-

зом, использование графена в качестве прослойки между металлической подложкой и системой нанокластеров открывает путь для создания более компактных носителей информации и прочих технических применений. В качестве примера на рис. 1.15 приведены СТМ изображения нанокластеров Ir, Pt, W, Re, Fe и Au, выращенных на графене на поверхности Ir(111) при комнатной температуре. Видно, что кластеры из атомов Ir, Pt и W образуют почти идеальную гексагональную сверхрешетку, в то время как кластеры из атомов Re, Fe и Au расположены хаотично и сильно неоднородны по размеру. Возможность формирования упорядоченной сверхрешетки из нанокластеров зависит в первую очередь от величины диффузионных барьеров для прыжков атомов и малых кластеров металла по поверхности графена. В частности, диффузия одиночных атомов Cu и димеров меди по поверхности графена подробно рассмотрена в параграфе 3.2.3.

1.2 Формирование наноструктур в приповерхностных слоях металлов

При повышении температуры металлической подложки осажденные на неё атомы (или атомные кластеры) начинают погружаться в приповерхностные слои подложки. Дальнейшая судьба погруженных атомов зависит от энергии межатомного химического взаимодействия [157]: при отрицательном знаке энергии взаимодействия имеет место тенденция к упорядочиванию и образуется поверхностный сплав, при положительном знаке – проявляется тенденция к расслоению и образуются связанные наноструктуры, погруженные в поверхностные слои подложки. В некоторых случаях, формирование наноструктур в приповерхностных слоях подложки можно условно разделить на два этапа: погружение атомов в приповерхностные слои и формирование тех или иных структур вследствие диффузии погруженных атомов. Далее мы будем рассматривать именно такие системы и сосредоточимся на втором этапе формирования наноструктур. Поэтому вначале (параграф 1.2.1) мы обсудим возможные механизмы диффузии атомов, погруженных в приповерхностные слои подложки, а

затем (параграф 1.2.2) рассмотрим интересные примеры формирования погруженных связанных наноструктур и поверхностных сплавов. Отдельного внимания заслуживает возможность формирования и исследования связанных наноструктур на глубине в несколько атомных слоев под поверхностью подложки, этому вопросу посвящен параграф 1.2.3.

1.2.1 Механизмы диффузии атомов, погруженных в приповерхностные слои

На первом этапе создания погруженных наноструктур происходит осаждение атомов примеси на металлическую подложку и прокаливание поверхности металла. Температура прокаливания зависит от свойств поверхности и сорта осажденных атомов. Например, температура прокаливания поверхности Cu(001), необходимая для погружения в нее атомов Pd, In и Co равна 425 K [158], 675 K [159] и 800 K [25], соответственно. После прокаливания образец обычно охлаждается до комнатной температуры, при которой атомы примеси остаются подвижными и диффундируют в первом приповерхностном слое металла.

Диффузия атомов примеси в первом слое металлической подложки, была изучена экспериментально в ряде работ [25, 158, 159, 160, 161] с помощью СТМ. Например, диффузия погруженных атомов In в первом слое поверхности Cu(001) имеет несколько интересных особенностей [159]. Во-первых, прыжки атомов In происходят достаточно редко: при комнатной температуре интервал между последовательными прыжками одного атома может составлять несколько минут. Во-вторых, атомы In, как правило, передвигаются сразу на несколько межатомных расстояний вместо того, чтобы совершать короткие прыжки на расстояние ближайших соседей в поверхности. В-третьих, соседние атомы In имеют тенденцию совершать прыжки одновременно, в то время как диффузия независимых атомов должна быть некоррелированной.

Столь необычное поведение погруженных атомов примеси в поверхности Cu(001) может быть объяснено несколькими способами [159]: (1) диффузия погруженных атомов обусловлена наличием на поверхности адсорбированных молекул газа, (2) диф-

фузия погруженных атомов происходит посредством перестановки местами атомов примеси и подложки и (3) диффузия погруженных атомов является следствием интенсивного движения поверхностных вакансий. Обсудим подробнее эти три возможных объяснения.

Диффузия погруженных атомов, действительно, может быть связана с наличием адсорбированных молекул газа на поверхности подложки. Например, диффузия атомов Pt в поверхности Pt(110) является следствием наличия на поверхности адсорбированных атомов водорода [162]. Однако, вследствие ряда причин [159] этот механизм не приемлем для поверхности Cu(001). Основной причиной здесь является то, что адсорбированные молекулы газа недолго остаются на поверхности подложки. Кроме того, с помощью данного механизма не удастся объяснить необычное поведение погруженных атомов In, описанное выше.

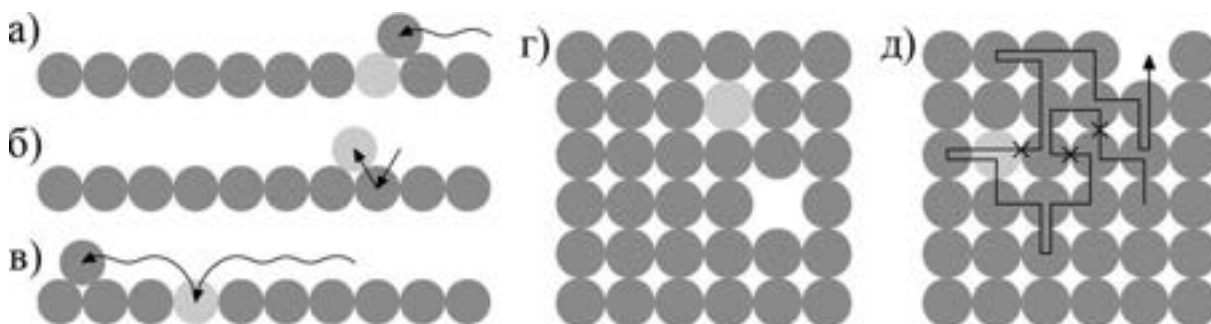


Рис. 1.16: Возможные механизмы диффузии атомов примеси в первом слое поверхности Cu(001) [159]: (а,б,в) диффузия посредством перестановки местами атомов примеси и подложки, (г,д) диффузия за счет движения поверхностных вакансий.

Механизм диффузии погруженных атомов посредством перестановки местами атомов примеси и подложки схематично изображен на рис. 1.16 [159]: (а) атом Cu подходит к атому примеси, (б) атом Cu вытесняет атом примеси из подложки и (в) атом примеси погружается в другое место подложки, вытесняя оттуда атом Cu. Таким образом, диффузия погруженных атомов осуществляется посредством перестановки местами с одиночными атомами подложки, которые свободно перемещаются по поверхности. Как будет показано в параграфе 4.4, одиночные атомы Cu всегда

присутствуют на поверхности Cu(001), хотя их концентрация при комнатной температуре невелика. Данный механизм диффузии является определяющим, например, для системы Cu/Co на поверхности Ru(0001) [160].

Механизм диффузии атомов примеси в первом слое поверхности Cu(001) посредством поверхностных вакансий был впервые предложен для объяснения диффузии атомов Mn [161], он схематически изображен на рис. 1.16в,г. В данной модели диффузия атома примеси происходит следующим образом: сначала поверхностная вакансия подходит к погруженному атому примеси на расстояние ближайших соседей, затем атом примеси и вакансия меняются местами, после чего поверхностная вакансия удаляется от погруженного атома и продолжает свободно диффундировать по поверхности подложки. Данный механизм диффузии погруженных атомов весьма распространен и был обнаружен для диффузии атомов Pd [158] и Co [25] в первом слое поверхности Cu(001). Что же касается диффузии атомов In в первом слое поверхности Cu(001) [159], то для нее характерны сразу два механизма диффузии погруженных атомов, как посредством атомов подложки, так и за счет диффузии поверхностных вакансий.

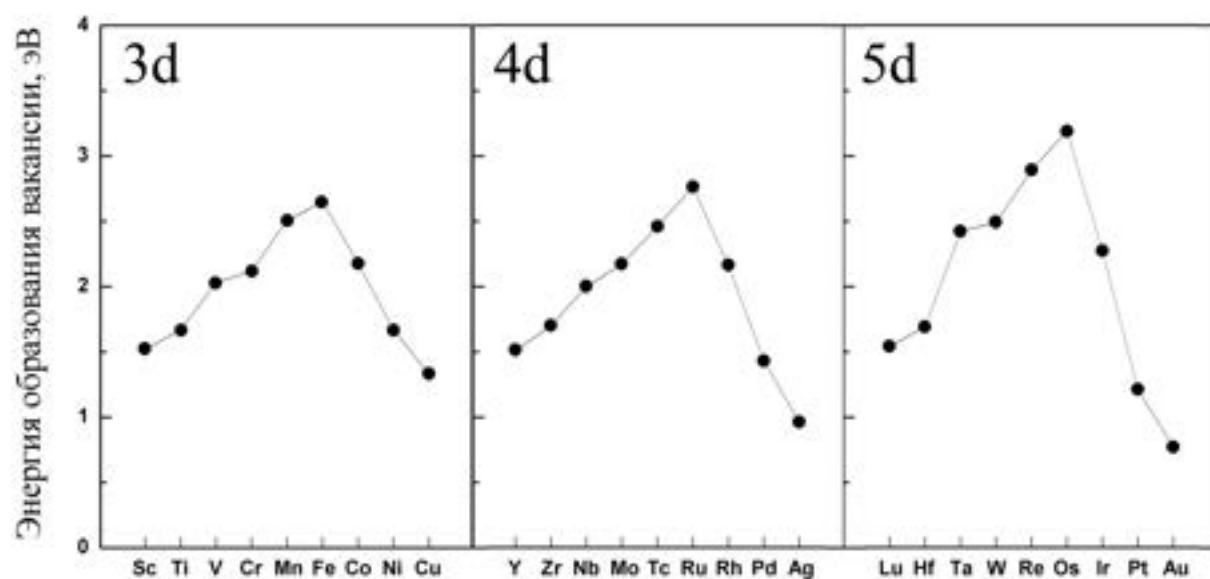


Рис. 1.17: Энергии образования объемных вакансий в 3d, 4d, и 5d металлах [163].

Для того, чтобы вакансионный механизм мог давать существенный вклад в диффузию погруженных атомов, необходимо, чтобы концентрация поверхностных вакансий была достаточно высока. Обсудим сначала вопрос о концентрации вакансий в объеме d-металлов. Как будет показано в параграфе 4.2, концентрация вакансий в объеме кристалла равна $\exp(-G/kT)$ [164], где $G \approx E - TS$ – энергия Гиббса формирования вакансии, а S и E – энтропия и энергия формирования вакансии, причем, как правило, $E \gg TS$. Таким образом, концентрация вакансий определяется в основном энергией их формирования. На рис. 1.17 приведены энергии формирования объемных вакансий в 3d, 4d и 5d металлах, вычисленные методом функций Грина [163]. Видно, что формирование вакансий наиболее выгодно в таких металлах, как Cu, Pd, Ag, Pt, Au. Концентрация вакансий в этих металлах уже при комнатной температуре оказывается достаточно высокой для того, чтобы вакансии играли существенную (а иногда и решающую) роль в процессах, связанных с диффузией атомов примеси.

В работе [165] методом функционала плотности были вычислены энергии образования вакансий, как в объеме, так и на поверхности (111) следующих металлов: Al, Cu, Ag, Rh. Полученные для объемных вакансий результаты с высокой точностью согласуются с результатами работы [163]. При этом энергия образования вакансий на поверхности (111) оказалась на 30-40% меньше, чем энергия образования вакансий в объеме тех же металлов. В работе [166] были вычислены энергии образования вакансий на поверхностях металлов Ag, Cu, Ni, Pb, Al, Pd с низкими индексами. Вычисления были выполнены методом погруженного атома и отличаются от результатов работы [165] не более чем на 25%. Анализируя результаты работы [166] можно сделать следующие выводы: (1) наибольшая энергия образования поверхностных вакансий соответствует плотно упакованной поверхности (111), (2) энергия формирования вакансий на поверхностях (001) и (110) меньше, чем на поверхности (111) на 10-25% и 60-65%, соответственно. Таким образом, именно грани (110) кристалла служат источником объемных вакансий [167]. При этом концентрация поверхностных вакансий на гранях (001) также достаточно велика.

Различные методы увеличения концентрации поверхностных вакансий рассмотрены в работе [1]. Среди них можно выделить: (1) ионную бомбардировку поверхности, (2) осаждение атомов примеси при низких температурах и (3) сканирование поверхности с помощью СТМ. Отличительной особенностью последнего метода является то, что он является, во-первых, локальным, во-вторых, наиболее «щадящим» по отношению к поверхности и расположенным на ней наноструктурам. Вопрос об образовании поверхностных вакансий при сканировании поверхности с помощью СТМ будет подробно рассмотрен в параграфе 4.4.

1.2.2 Формирование погруженных наноструктур и поверхностных сплавов

Несмотря на то, что атомы примеси при комнатной температуре могут посредством диффузии перемещаться в первом слое металлической подложки, это не обязательно приводит к образованию связанных наноструктур. Как уже отмечалось выше, вопрос о формировании тех или иных наноструктур зависит от знака энергии межатомного химического взаимодействия [157]. Причем, основные особенности фазовых диаграмм качественно могут быть объяснены взаимодействием ближайших соседей [168]: притяжение ведет к формированию связанных наноструктур, а отталкивание к формированию поверхностных сплавов. Например, в работе [169] была исследована возможность формирования связанных наноструктур из атомов 3d металлов в первом слое поверхностей Pd(001), Au(001) и Cu(001). Квантово-механические расчеты показали, что атомам 3d металлов энергетически выгодно погружаться в первый слой поверхности этих металлов. При этом не все примеси способны формировать стабильные димеры. Было теоретически показано [169], что распределение атомов 3d металлов на поверхностях Pd(001), Au(001), Cu(001) и в их первом слое может быть существенно различным. На поверхности формирование связанных наноструктур является энергетически выгодным для всех 3d металлов. Однако, формирование связанных наноструктур в первом слое поверхности Pd(001) оказывается энергетически невыгодным. Та же картина наблюдается и для атомов 3d металлов в первом слое

поверхности Au(001): притяжение имеет место только для атомов Co и Fe. Причем, притяжение между атомами Fe оказывается слишком слабым для димеризации атомов Fe при комнатной температуре. Самой перспективной с точки зрения создания погруженных связанных наноструктур из атомов 3d металлов оказалась поверхность Cu(001): только атомы Mn и Ni оказались непригодными для создания связанных наноструктур в первом слое этой поверхности. При этом наибольшая энергия связи димера в первом слое поверхности Cu(001) характерна для атомов Fe и Co.

Формирование связанных наноструктур

Анализ энергии связи димеров позволяет определить будут ли формироваться в первом приповерхностном слое связанные наноструктуры или поверхностный сплав. Однако, сказать что-то конкретное о размере и форме формирующихся структур из одного только анализа энергии связи димеров, очевидно, нельзя. Обсудим возможные типы связанных наноструктур в первом слое поверхности на примере системы Co/Cu(001). В работе [25] было показано, что в результате сканирования поверхности Cu(001) с погруженными в нее атомами Co могут формироваться связанные цепочки из атомов Co (рис. 1.18а,б,в). При сканировании поверхности погруженные атомы Co движутся преимущественно в направлении ближайших соседей ([110]), составляющем острый угол с направлением движения СТМ иглы (Y) (рис. 1.18б). При этом самоорганизация погруженных атомов Co является следствием электрического взаимодействия между СТМ иглой и атомами Co. Так при разности потенциалов 23 мВ между поверхностью и СТМ иглой атомы Co остаются практически неподвижными (рис. 1.18а). При увеличении разности потенциалов до 60 мВ (рис. 1.18б) и 170 мВ (рис. 1.18в) погруженные атомы Co начинают двигаться за СТМ иглой и образуют атомные цепочки. Из рисунка видно, что система атомных цепочек Co оказывается анизотропной: линейные участки цепочек составляют острый угол с направлением движения СТМ иглы, а длина линейных участков цепочек увеличивается при увеличении разности потенциалов между СТМ иглой и поверхностью. По мнению авторов статьи [25] данный экспериментальный результат может быть связан с резким уве-

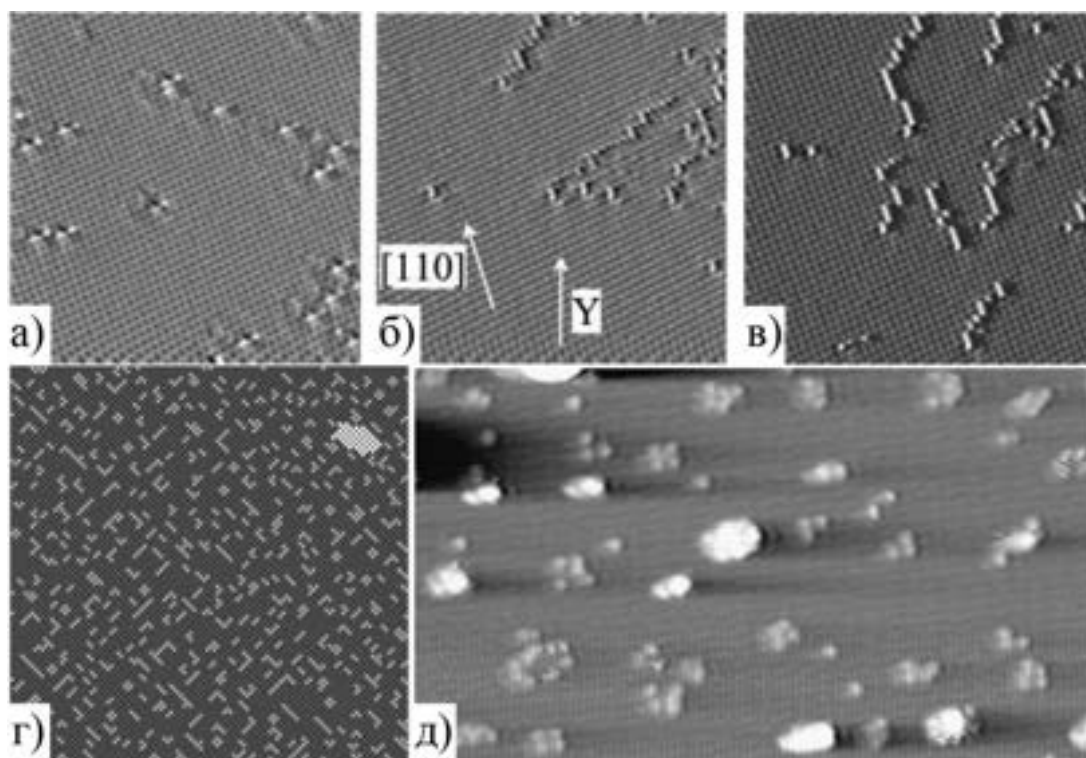


Рис. 1.18: Формирование связанных наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001). (а,б,в) СТМ изображения, полученные при различной разности потенциалов между СТМ иглой и поверхностью [25]: (а) $U = -23$ мВ, (б) $U = -60$ мВ, (в) $U = -170$ мВ; Y – направление движения СТМ иглы. (г) Результат КММК моделирования самоорганизации при температуре 400 К [170]. (д) СТМ изображение компактных кластеров Co при температуре 317 К [26].

личением концентрации поверхностных вакансий в результате электрического взаимодействия поверхности меди с СТМ иглой.

В результате анализа экспериментальных результатов [25] в работе [1] были поставлены следующие вопросы: (1) возможно ли формирование связанных наноструктур из погруженных атомов Co в результате самоорганизации в отсутствие внешних силовых полей и (2) что будут представлять собой погруженные наноструктуры: компактные кластеры, как на поверхности подложки, или атомные цепочки, как в экспериментальной работе [25]? Для ответа на эти вопросы была разработана КММК

модель для диффузии атомов Co в первом слое поверхности Cu(001) [170]. Результаты моделирования показали, что связанные наноструктуры Co могут образовываться в результате самоорганизации при температуре близкой к 400 К. При этом КММК моделирование предсказывало формирование структур, похожих более на угловые цепочки (рис. 1.18г), чем на компактные кластеры. Однако, спустя два года появилась экспериментальная работа [26], в которой изучалась диффузия погруженных атомов Co при температуре 317 К. На приведенных в этой работе СТМ изображениях (рис. 1.18д) помимо одиночных атомов Co отчетливо видны компактные кластеры из погруженных атомов Co. Таким образом, возникают следующие интересные вопросы. Как совместить экспериментальные результаты, показывающие возможность формирования, как компактных [26], так и некомпактных [25] связанных наноструктур Co в первом слое поверхности Cu(001)? И как модернизировать КММК модель [170], чтобы она описывала формирование наноструктур обоих типов? Решению этих вопросов посвящен параграф 4.1.

Другим интересным примером создания системы погруженных связанных наноструктур является метод когерентного погружения наночастиц в металлическую подложку. Эффект когерентного погружения был обнаружен при осаждении наночастиц Co на поверхность Cu(001) и Ag(001) [89]. Оказалось, что наночастицы Co диаметром около 10 нм при температуре 600 К не остаются на поверхности подложки, а когерентно погружаются в неё, сохраняя свою внутреннюю структуру. После погружения они принимают ориентацию кристаллической решетки подложки. Механизм погружения наночастиц Co в поверхность Cu(001) был исследован методом молекулярной динамики [171]. Было обнаружено, что существует два основных механизма погружения наночастиц: (1) за счет миграции вакансий и (2) за счет беспорядочного движения атомов на поверхности раздела Cu-Co. Преобладание одного или другого механизма погружения зависит от размера и формы наночастицы Co. В результате когерентного погружения наночастиц в поверхность образуется система магнитных нанокластеров, размеры которых имеют достаточно узкое распределение [89]. Такие магнитные нанокластеры могут быть потенциально применимы для создания

устройств хранения информации.

Представим теперь, что погруженная наночастица состоит из атомов, которым энергетически невыгодно находиться на расстоянии ближайших соседей в приповерхностных слоях подложки. В этом случае, наночастица будет растворяться в поверхности подложки. Например, было обнаружено растворение наночастиц Cu в подложке SiO₂ при воздействии на них лазерного излучения [172] и растворение кластеров бора в кремниевой подложке при её прокаливании до температуры 800 К [173, 174]. В параграфе 4.3.3 мы подробно обсудим еще один интересный пример: растворение кластеров платины в первом слое поверхности Cu(111).

Формирование поверхностных бинарных сплавов

Достаточно полный обзор литературы, посвященной методам получения, а также экспериментального и теоретического исследования поверхностных бинарных сплавов, приведен в работе [27]. Наверное, даже не стоит пытаться описать свойства поверхностных бинарных сплавов во всем их многообразии, поэтому мы сконцентрируемся на бинарном сплаве Pt/Cu, имеющем непосредственное отношение к диссертационной работе.

Обсудим вначале формирование и свойства поверхностного сплава Pt/Cu(111) [28, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181]. При осаждении платины на поверхность Cu(111) при комнатной температуре происходит послойный рост платины [28, 175, 176, 177]. При этом среднее межатомное расстояние Pt-Pt в монослое платины оказывается на 7% больше, чем в кристалле платины [175]. Последующее прокаливание поверхности при температуре 500–573 К приводит к перемешиванию атомов Cu и Pt и формированию поверхностного сплава Cu₃Pt [176, 177, 178, 180]. Экспериментальное исследование [182] ранней стадии формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) показало, что атомы меди платины интенсивнее всего перемешиваются вблизи атомных ступеней на поверхности Cu(111). При этом как показали теоретические расчеты, основными факторами, влияющими на формирование сплава Pt/Cu(111), являются [183]: (1) тенденция к

формированию химических связей Pt-Cu, (2) величина энергии притяжения между атомами Cu и Pt, (3) разница в значениях постоянной решетки для кристаллов меди и платины.

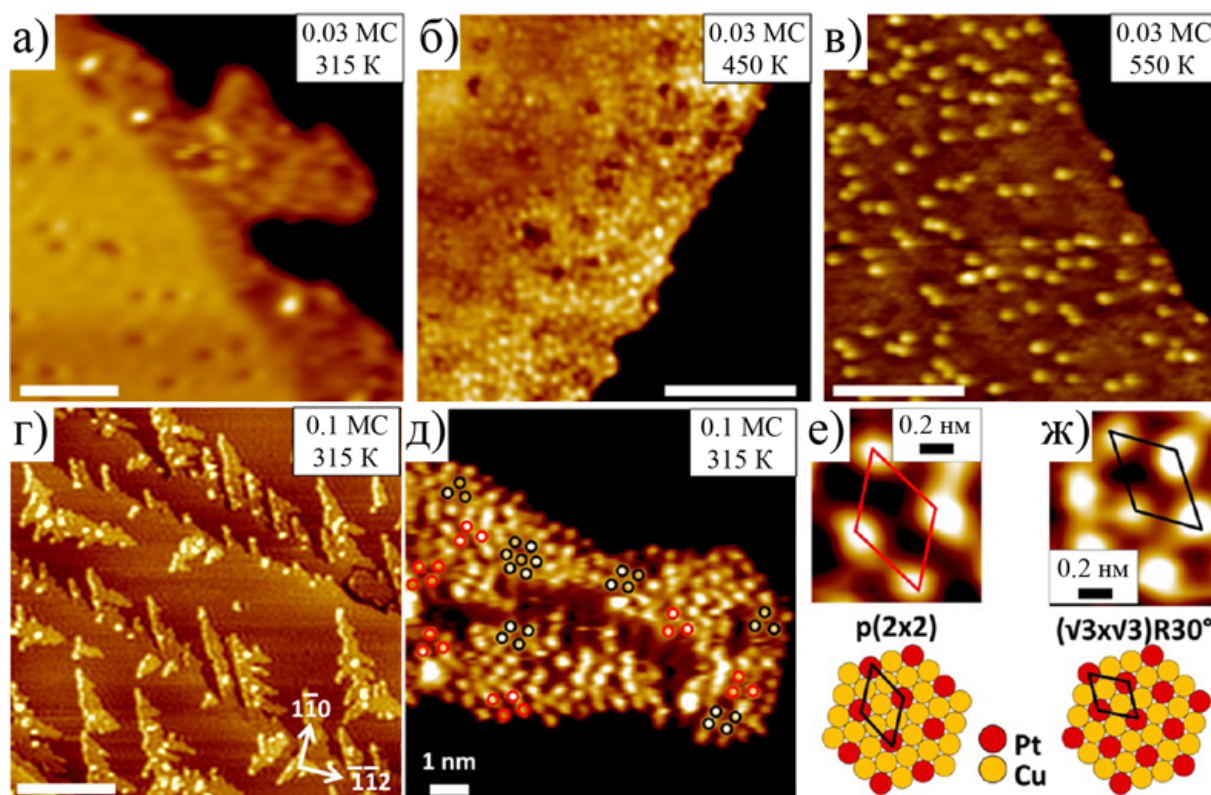


Рис. 1.19: СТМ изображения [24] поверхностного сплава Pt/Cu(111), формирующегося при разных температурах T и количестве D осажденных атомов платины: (а) $T = 315$ К, $D = 0.03$ МС, (б) $T = 450$ К, $D = 0.03$ МС, (в) $T = 550$ К, $D = 0.03$ МС, (г,д) $T = 315$ К, $D = 0.1$ МС. На рис. (е,ж) показаны увеличенные фрагменты упорядоченного поверхностного сплава.

Рассмотрим более подробно формирование поверхностного сплава Pt/Cu(111) при осаждении небольшого количества платины $D \leq 0.1$ МС на поверхность Cu(111) [24, 37]. Как видно из рис. 1.19, структура формирующегося поверхностного сплава существенно зависит как от температуры медной подложки, так и от количества осажденных на поверхность атомов Pt. При температуре 315 К поверхностный сплав формируется только вблизи атомных ступеней на поверхности Cu(111), причем, в

случае небольшого количества атомов Pt ($D = 0.03$ МС) край ступени искривляется, на ступени образуются небольшие «пальцеобразные» выступы, состоящие в основном из атомов меди (рис. 1.19а). При осаждении того же количества платины при температуре 450 К выступы на ступенях не образуются, а распределение погруженных в первый слой атомов Pt оказывается существенно более равномерным (рис. 1.19б). Наконец, при осаждении платины при температуре 550 К образуется однородный неупорядоченный поверхностный сплав Pt/Cu(111) (рис. 1.19в). Формирование пальцеобразных выступов при температуре 315 К кажется наиболее необычным и интересным результатом, поэтому авторы работы [24] изучили этот температурный режим более подробно. Оказалось, что при увеличении количества осажденных атомов Pt до 0.1 МС длина пальцеобразных выступов существенно увеличивается (рис. 1.19г). При более детальном рассмотрении этих выступов (рис. 1.19д), в них обнаруживаются небольшие участки упорядоченного поверхностного сплава со структурой $p(2 \times 2)$ (рис. 1.19е) или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ (рис. 1.19ж). Кроме того, как видно из рис. 1.19г, помимо пальцеобразных выступов на поверхности Cu(111) образуются кластеры, структура которых в точности совпадает со структурой пальцеобразных выступов. Заметим, что эти кластеры совершенно не похожи на плоские дендриты, растущие в эпитаксиальной системе Pt/Cu(111) при комнатной температуре [119] (рис. 1.11е).

Авторы работы [24] дали простое качественное объяснение своим экспериментальным результатам, используя простую модель в которой имеется всего три события: (1) диффузия атома Pt по поверхности Cu(111), (2) погружение атома Pt в подложку вблизи ступени и (3) погружение атома Pt в подложку на ровной террасе. Причем при температуре 315 К преобладают процессы (1) и (2), а при 550 К – процессы (1) и (3). Тем не менее, экспериментальные результаты [24] ставят перед нами целый ряд дополнительных вопросов. Как средняя длина пальцеобразных выступов зависит от концентрации Pt? На какой ступени (А или Б) растут более длинные пальцеобразные выступы? Появление участков поверхностного сплава Pt/Cu(111) со структурой $p(2 \times 2)$ или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ – это случайность или их образование энергетически выгод-

но? Каких пар атомов Pt больше: расположенных на расстоянии вторых или третьих ближайших соседей друг от друга? Каким образом формируются кластеры Pt-Cu расположенные вблизи ступеней? Ответам на эти вопросы посвящен параграф 4.3.1.

Рассмотрим теперь формирование поверхностного сплава Pt/Cu(001). Экспериментально обнаружено [29, 184, 185], что при осаждении 0.5 – 2 МС платины на поверхность Cu(001) формируется поверхностный сплав со структурой $c(2 \times 2)$, т.е. атомы Pt располагаются в поверхности Cu(001) на расстоянии вторых ближайших соседей друг от друга. После отжига при температуре выше 500 К сплав покрывается слоем меди [186, 187]. При большем количестве осажденных слоев платины происходит рост тонких пленок, состоящих только из атомов платины [185].

Начальный этап формирования поверхностного сплава Pt/Cu(001), на котором происходит погружение атомов Pt в поверхность Cu(001), был теоретически исследован в работе [30]. Было показано, что сразу после погружения в поверхность атомы Pt оказываются распределенными в поверхности Cu(001) почти случайным образом. При этом энергия связи двух атомов платины, находящихся на расстоянии третьих ближайших соседей (что соответствует поверхностному сплаву со структурой $p(2 \times 2)$), оказывается на 0.15 эВ меньше, чем у атомов платины, находящихся на расстоянии вторых ближайших соседей (что соответствует поверхностному сплаву со структурой $c(2 \times 2)$). В работах [188, 189] квантово-механическими методами были найдены энергетически выгодные положения атомов платины на поверхности Cu(001), полученные результаты, в целом, подтвердили результаты работы [30]. Обобщая результаты теоретических работ [30, 188, 189] можно прийти к заключению, что с течением времени должно происходить упорядочение сплава Pt/Cu(001). Причем, при малой концентрации атомов Pt должен формироваться поверхностный сплав со структурой $p(2 \times 2)$, а при увеличении концентрации – со структурой $c(2 \times 2)$. Соответственно, при некоторых условиях должен наблюдаться фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок, связанный с появлением в сплаве Pt/Cu(001) дальнего порядка. Детальному рассмотрению этого интересного вопроса посвящен параграф 4.3.2.

1.2.3 Формирование наноструктур под поверхностью

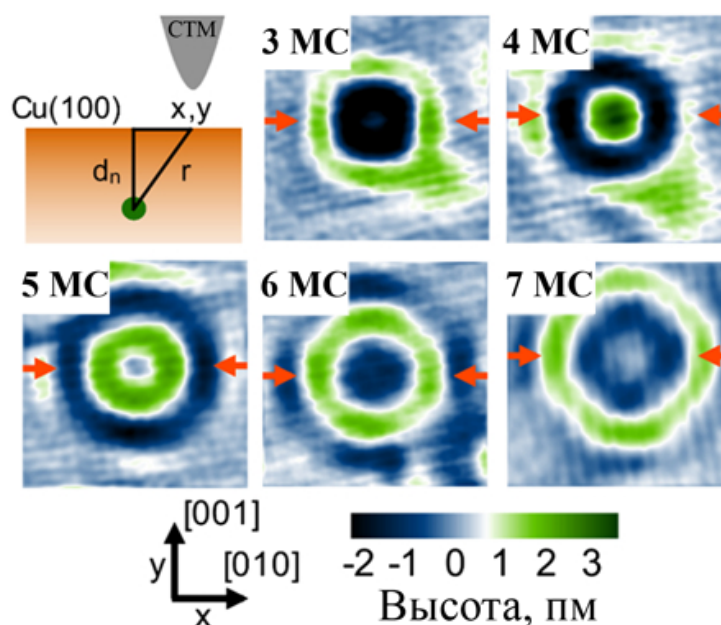


Рис. 1.20: СТМ изображения поверхности Cu(001) с погруженным в неё атомом Co [190]. Атом Co находится в 3, 4, 5, 6 и 7 монослоях поверхности, соответственно. Сканирование поверхности производится при постоянном туннельном токе $I = 2$ нА и напряжении $V = 10$ мВ.

Атомы примеси, находящиеся глубже первого слоя поверхности подложки практически не деформируют поверхность, поэтому их намного труднее обнаружить, чем атомы на поверхности или в первом слое поверхности. Однако, если речь идет о металлической подложке, то атомы примеси могут быть обнаружены и под поверхностью благодаря тому, что они рассеивают электроны проводимости металла, и на поверхности наблюдаются стоячие волны электронной плотности в виде колец [190, 191]. На рис. 1.20 показана схема такого эксперимента, а также СТМ изображения поверхности Cu(001) непосредственно над атомом Co, полученные при температуре 6 К. Видно, что радиус первого кольца зависит от глубины погружения атома примеси, а следовательно, по СТМ изображению поверхности возможно определить все три координаты атома примеси.

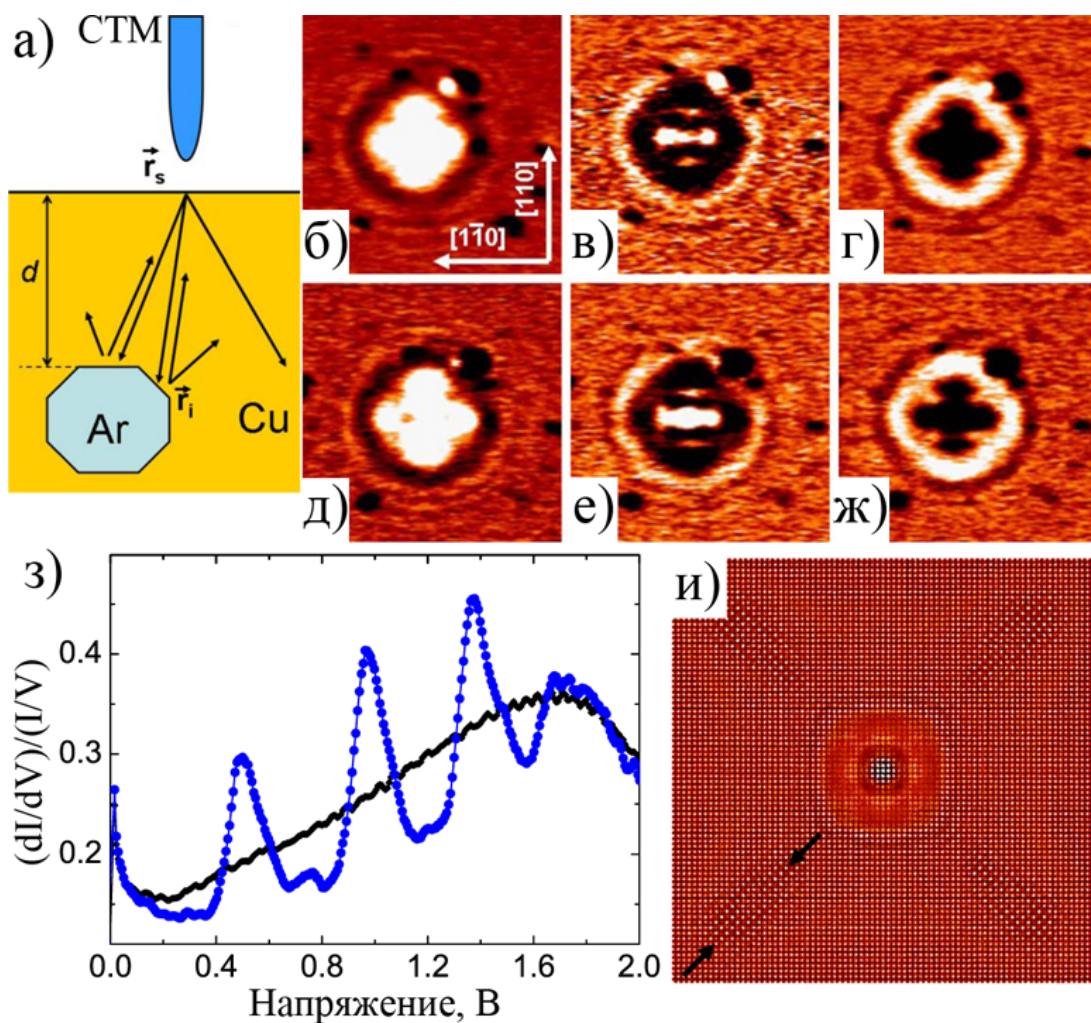


Рис. 1.21: Наблюдение кластеров Ag, расположенных под поверхностью Cu(001). (а) Схематическое изображение распространения и отражения электронов в кристалле меди. (б-ж) СТМ изображения поверхности Cu(001) непосредственно над кластером Ag при туннельном токе $I = 1.2$ нА и различных напряжениях [192]: (б) 0.3 В, (в) 0.4 В, (г) 0.5 В, (д) 0.6 В, (е) 0.7 В, (ж) 0.8 В. (з) Нормированная дифференциальная проводимость $(dI/dV)/(I/V)$ участков поверхности над кластером Ag (синие точки) и вдали от кластера (черные точки). (и) Результат моделирования проводимости поверхности вблизи кластера Ag [193].

В том случае, если под поверхностью находится не одиночный атом примеси, а небольшой кластер, то по СТМ изображению поверхности оказывается возмож-

ным определить не только глубину погружения кластера, но и его форму [192, 193, 194]. Обсудим этот вопрос на примере кластеров Ag, находящихся под поверхностью Cu(001). Схема такого эксперимента показана на рис. 1.21а. Электроны из СТМ иглы инжектируются в поверхность подложки, отражаются от кластера и возвращаются обратно, образуя стоячие волны электронной плотности на поверхности меди. Длина блоховской волны инжектированного электрона зависит от разности потенциалов V между поверхностью и СТМ иглой, поэтому при разных напряжениях V СТМ изображение поверхности непосредственно над кластером будет выглядеть по-разному (см. рис. 1.21б–ж). При этом нормированная дифференциальная проводимость $(dI/dV)/(I/V)$ поверхности над кластером Ag имеет ярко выраженный осцилляционный характер (рис. 1.21з). Измеряя период этих осцилляций ΔE , можно найти глубину d , на которой находится кластер Ag, по формуле $d = (\pi/\Delta E)|\partial E/\partial \mathbf{k}|$ [192], где $\mathbf{k}$ – волновой вектор и $E(\mathbf{k})$ – закон дисперсии электронов, движущихся в направлении [001]. Помимо центрального пятна на СТМ изображении наблюдаются также и дополнительные пятна, появление которых связано с отражением электронов от наклонных граней и ребер погруженного кластера. На рис. 1.21и показано смоделированное на компьютере СТМ изображение [193] кластера Ag, схематически показанного на рис. 1.21а. Стрелками на рисунке показаны пятна, полученные вследствие отражения электронов от наклонных граней кристалла. Строя модельные изображения и сравнивая их с реальными СТМ изображениями, можно определить форму погруженных кластеров [193, 194].

Успешное детектирование погруженных под поверхность атомов примеси и атомных кластеров позволяет надеяться на их возможное техническое применение, например, для хранения информации. Однако, для того, чтобы говорить о возможном техническом применении, должен быть детально изучен процесс формирования погруженных кластеров под поверхностью. Так в работах [195, 196] была предложена простая диффузионная модель для объяснения роста кластеров Ag под поверхностями Cu(001) и Cu(110). Похожая модель была использована и для качественного объяснения роста кластеров Co под поверхностью Au(111) [197], а для кластеров Co под

поверхностью меди была предложена термодинамическая модель, позволяющая оценить критический размер кластеров Co [198]. К сожалению, простые диффузионные и термодинамические модели не позволяют описывать процессы роста кластеров под поверхностью на количественном уровне. Одна из причин такого положения вещей заключается в том, что диффузия атомов примеси в приповерхностных слоях существенно отличается от диффузии тех же атомов как в первом слое поверхности, так и в объеме подложки [199]. Поэтому прежде чем переходить к построению теоретических моделей формирования кластеров под поверхностью, необходимо досконально разобраться в особенностях диффузии отдельных атомов примеси в приповерхностных слоях подложки. В параграфе 4.2 мы обсудим этот вопрос на примере диффузии атомов Co в приповерхностных слоях $\text{Cu}(001)$.

1.3 Магнитные свойства наноструктур на поверхности металлов

Для теоретического исследования электронных и магнитных свойств адатомов, малых кластеров и атомных цепочек на поверхности металлов обычно применяются квантово-механические методы, такие как теория функционала плотности [200] и метод многократного рассеяния Корринги-Кона-Ростокера (ККР) [15, 201]. Используя эти методы можно вычислить магнитные моменты атомов, энергии магнитной анизотропии (ЭМА), а также обменные интегралы между различными атомами. Вычисления методом ККР являются очень трудоемкими, однако они наиболее приближены к реальности в том случае, когда адатом рассматривается на поверхности бесконечного кристалла. Для такой системы сначала вычисляется функция Грина поверхности идеального кристалла, а затем – функция Грина поверхности с расположенным на ней (или в ней) адатомом. По функции Грина системы можно определить все наиболее важные физические свойства, такие как полная энергия системы, электронная плотность, плотность состояний, закон дисперсии электронов и магнитные моменты атомов. Далее мы кратко обсудим магнитные свойства адатомов и малых кластеров,

полученные методом ККР, а затем более подробно рассмотрим магнитные свойства атомных цепочек.

1.3.1 Магнитные свойства атомов

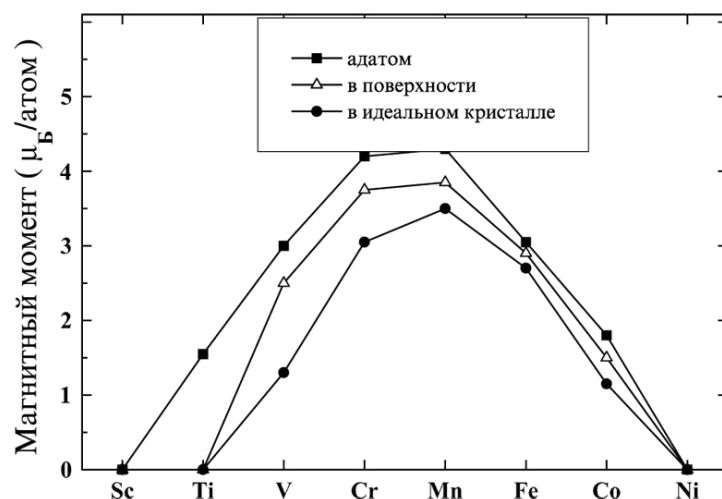


Рис. 1.22: Магнитные моменты атомов 3d металлов в объемных образцах, а также на поверхности и в первом слое поверхности Cu(001) [202].

Результаты, полученные в рамках метода ККР, показали [202, 203, 204, 205, 206], что на поверхности переходных металлов (Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ni и Fe), адатомы 3d металлов находятся в стабильном высокоспиновом состоянии. При этом их магнитный момент оказывается большим по сравнению с магнитным моментом тех же атомов в идеальном кристалле или первом приповерхностном слое подложки (рис. 1.22). Увеличение магнитного момента связано с уменьшением числа ближайших соседей для адатомов на поверхности. Отметим, что не все адатомы 3d металлов имеют ненулевой магнитный момент. Например, магнитный момент адатомов Ni на поверхности Cu(001) оказывается равным нулю вследствие гибридизации sp-электронов поверхности Cu(001) с d-электронами Ni.

Более интересное поведение показывают адатомы 4d и 5d металлов: в идеальной кристаллической структуре их магнитные моменты равны нулю, а у тех же атомов на

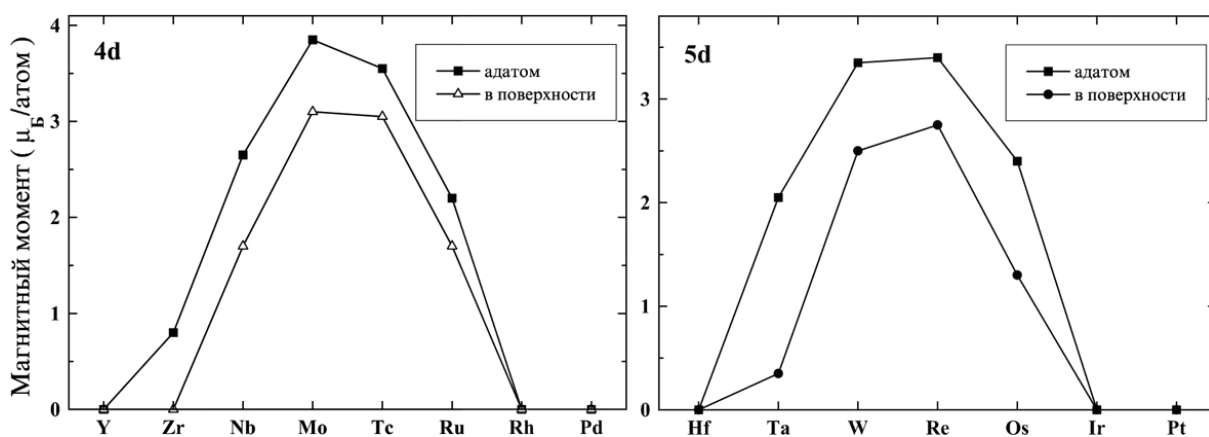


Рис. 1.23: Магнитные моменты атомов 4d и 5d металлов на поверхности и в первом слое поверхности Ag(001) [202].

поверхности или в первом слое поверхности переходных металлов могут появляться ненулевые магнитные моменты. На рис. 1.23 показаны магнитные моменты атомов 4d и 5d металлов на поверхности и в первом слое поверхности Ag(001) [202], появляющиеся вследствие уменьшения числа ближайших соседей вокруг адатома. Видно, что из 4d металлов наибольшим магнитным моментом обладают адатомы Mo и Tc, а из 5d металлов – адатомы W и Re. При этом магнитные моменты адатомов Y, Rh, Pd, Hf, Ir и Pt равны нулю.

Важно отметить, что магнитные моменты адатомов зависят от постоянной решетки подложки. Например, равновесная постоянная решетки серебра на 12% больше чем у меди, что приводит к увеличению магнитного момента на поверхности Ag(001) по сравнению с поверхностью Cu(001) по причине сужения плотности состояний. Вычисляя плотности состояний и используя критерий Стонера, можно заключить [202], что магнитный момент на поверхностях Au(001) и Ag(001) должен быть больше, чем на поверхности Cu(001). Результаты сравнения магнитных моментов адатомов 3d металлов на поверхностях Cu(001) и Ag(001), полученные методом ККР в работе [207], подтверждают этот вывод. При этом различие магнитных моментов адатомов 3d металлов на поверхностях Ag(001) и Cu(001) не очень велико. Исключение составляет лишь адатом Ni, магнитный момент которого на поверхности Cu(001) равен нулю.

С этой точки зрения, поверхности серебра и меди в равной степени пригодны для размещения на них наноразмерных носителей информации. Тем не менее, с точки зрения массового производства более разумным представляется использование медных подложек по причине их более низкой стоимости.

1.3.2 Магнитные свойства малых кластеров

Самым маленьким кластером из адатомов является димер, т.е. два адатома, расположенные на расстоянии первых ближайших соседей друг от друга. В работе [204] методом ККР исследовались магнитные свойства димеров различных переходных металлов на поверхности Ag(001). Было показано, что многие переходные металлы, атомы которых имеют нулевой магнитный момент в своем кристаллическом состоянии, будут иметь ненулевой магнитный момент в конфигурации димера на поверхности Ag(001). При этом наблюдается общая тенденция к уменьшению магнитных моментов димеров 3d, 4d и 5d металлов на поверхности Ag(001) по сравнению со свободными димерами. Как и в случае адатомов, это является следствием взаимодействия d-электронов димеров с sp-электронами подложки. Однако, этот эффект вносит лишь небольшие поправки в магнитный момент димеров 3d металлов. Единственным исключением среди 3d металлов является кобальт: магнитный момент димера Co₂ на поверхности Ag(001) оказывается больше, чем магнитный момент свободного димера. Магнитные моменты димеров 4d и 5d металлов на поверхности Ag(001) уменьшаются более значительно, вплоть до нулевого значения. Однако, и среди димеров 4d и 5d металлов на поверхности Ag(001) есть димеры, обладающие высоким значением магнитного момента.

Влияние перемешивания малых кластеров с подложкой на магнитные свойства этих кластеров было исследовано в работе [205]. В этой работе методом ККР были вычислены магнитные моменты атомов 3 × 3 кластеров Ru, Rh, Os, Ir, Fe и Co на поверхности Ag(001), различные атомы которых были заменены на атомы подложки. Было обнаружено, что различные конфигурации кластеров с примесями обладают магнитными моментами существенно отличающимися от магнитных моментов иде-

альных 3×3 кластеров. На примере Co, Rh и Ir было рассмотрено влияние размера кластера на его магнитный момент [205]. Были рассмотрены кластеры разного размера, начиная от адатома и заканчивая кластером из 21 атома. В результате, зависимость среднего значения магнитного момента атомов кластера от его размера оказалась монотонной лишь для кластеров кобальта. Таким образом, магнитный момент кластера кобальта на металлической подложке оказывается пропорциональным количеству адатомов в кластере и слабо зависит от его геометрической конфигурации. Этот факт делает кластеры кобальта привлекательными с точки зрения их технического применения в качестве компактных битов информации.

В работе [90] были исследованы магнитные свойства адатомов и малых кластеров кобальта, погруженных в первый слой поверхности Cu(001). Были исследованы симметричные кластеры из четырех, пяти и девяти атомов Co. Было показано, что основным отличием от случая малых кластеров на поверхности Cu(001) [208] является отрицательное значение ЭМА, т.е. разности между энергиями системы, когда магнитные моменты всех атомов направлены параллельно нормали к поверхности и перпендикулярно к ней. Таким образом, кластерам Co в первом слое поверхности Cu(001) энергетически выгодно иметь намагниченность в плоскости поверхности. Другой характерной особенностью погруженных кластеров кобальта является существенно меньшая абсолютная величина ЭМА по сравнению с такими же кластерами на поверхности. Сравнивая магнитные свойства кластера Co₉ на поверхности Cu(001) и в первом приповерхностном слое [90, 208], можно заключить, что погружение кластеров в подложку меди уменьшает ЭМА, а также приводит к более однородному распределению орбитальных магнитных моментов. Например, ЭМА угловых атомов кластера при погружении уменьшается почти в два раза. При этом проекции орбитальных магнитных моментов на плоскость поверхности меняются не столь существенно при погружении кластера, а спиновые магнитные моменты атомов кобальта уменьшаются менее чем на 2%.

Другим интересным следствием работы [90] является то, что ЭМА атомов Co в некомпактном кластере Co₅ оказывается значительно выше, чем в компактных

кластерах Co_4 и Co_9 . Аналогичные результаты были получены и для наноструктур на поверхностях $\text{Ag}(001)$ и $\text{Au}(001)$ [209, 210]. Более того, на поверхности $\text{Ag}(001)$ ЭМА атомов Co в тримере оказывается даже больше, чем ЭМА одиночного атома Co [209]. Таким образом, наибольшая ЭМА характерна именно для некомпактных наноструктур. Отметим, что если формирование компактных кластеров, таких как Co_4 и Co_9 в первом слое поверхности $\text{Cu}(001)$ является энергетически выгодным, то формирование некомпактных наноструктур должно быть результатом каких-то сложных кинетических процессов, поэтому вопрос о возможности формирования таких наноструктур, как симметричный кластер Co_5 , остается открытым. В связи с этим интересно было бы исследовать магнитные свойства именно тех некомпактных кластеров, которые могут формироваться в первом слое поверхности $\text{Cu}(001)$ в результате самоорганизации. Этому вопросу посвящен параграф 4.1.4.

1.3.3 Магнитные свойства атомных цепочек

Исследование магнитных свойств атомных цепочек связано в основном с перспективами создания компактных носителей информации нового поколения [34, 35, 211]. Для того, чтобы атомную цепочку можно было использовать в качестве бита информации необходимо чтобы она находилась в ферромагнитном или антиферромагнитном состоянии и время её спонтанного перемагничивания было достаточно велико. Возможность создания таких элементов памяти [11] появилась после обнаружения гигантской магнитной анизотропии атомов Co на поверхности $\text{Pt}(997)$ [12, 13, 14, 15, 16]. Как уже обсуждалось в параграфе 1.1.1, при малой концентрации Co на ступенях поверхности $\text{Pt}(997)$ могут формироваться ферромагнитные атомные цепочки (см. рис 1.24). Причем, их критическая температура $T_{\text{кр}}$ и время τ спонтанного перемагничивания возрастают с длиной. Согласно оценке [13] для создания стабильного при комнатной температуре бита информации цепочка должна состоять из 400 атомов Co . Для увеличения плотности записи информации можно использовать двойные или тройные ферромагнитные атомные цепочки [18, 19]. При этом надо иметь в виду, что при увеличении ширины цепочки энергия магнитной анизотропии (ЭМА)

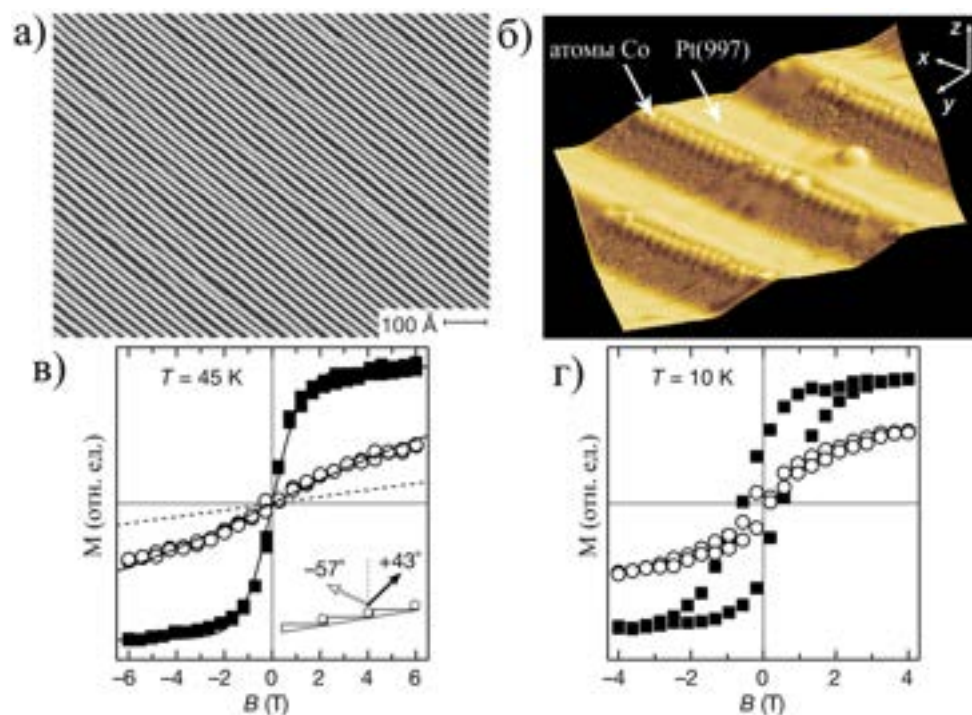


Рис. 1.24: (а,б) СТМ изображения поверхности Pt(997), полученные после осаждения 0.13 МС Со при температуре 260 К. (в,г) Кривые намагничивания поверхности при температуре 45 К и 10 К и различных направлениях намагничивания: 43° к нормали к поверхности (черные квадраты) и –57° к нормали к поверхности (белые кружки).

составляющих её атомов уменьшается, приближаясь к величине ЭМА, характерной для монослоя [18, 212, 213].

В качестве битов информации можно использовать и антиферромагнитные цепочки [31, 32, 214, 215]. Антиферромагнитные цепочки взаимодействуют друг с другом слабее, чем ферромагнитные, поэтому использование антиферромагнитных цепочек может привести к увеличению плотности записи информации. Возможность создания и перемагничивания антиферромагнитных цепочек с помощью СТМ была впервые продемонстрирована на примере цепочек из атомов Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ [69, 216]. Систематическое исследование атомных цепочек переходных металлов на поверхностях $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(001)$ показало, что они могут быть как антиферромагнитными, так и ферромагнитными [217, 218, 219, 220, 221,

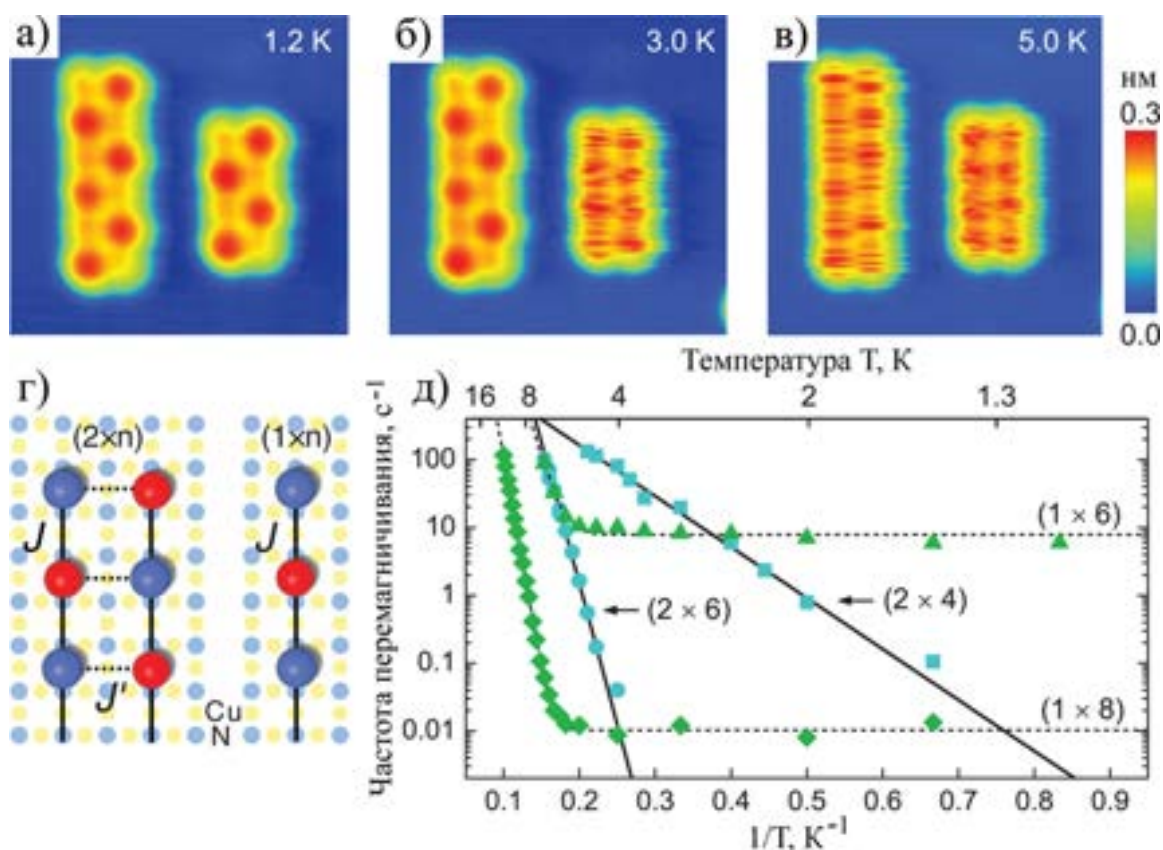


Рис. 1.25: СТМ изображения [69] двойных антиферромагнитных цепочек из атомов Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ при температурах 1.2 К (а), 3.0 К (б) и 5.0 К (в). (г) Схематическое изображение одинарной и двойной антиферромагнитных цепочек на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$. (д) Зависимость частоты спонтанного перемангничивания цепочек от температуры.

222]. При этом оказалось, что существенного увеличения стабильности бита информации можно добиться, используя двойные антиферромагнитные цепочки [69]. На рис. 1.25а,б,в показаны СТМ изображения двойных цепочек из атомов Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$. Цепочка из восьми атомов Fe находится в антиферромагнитном состоянии при температуре ниже 1.2 К, а цепочка из 12 атомов Fe – при температуре ниже 3.0 К. На рис. 1.25д показаны зависимости частоты ν спонтанного перемангничивания цепочек от температуры. Эти зависимости состоят из двух участков. При низких температурах $\nu = \text{const}$; это означает, что переход между двумя основны-

ми состояниями цепочки происходит за счет квантово-механического туннелирования. При более высоких температурах зависимость $\nu(T)$ совпадает с классическим законом Аррениуса $\ln \nu \sim 1/T$, т.е. магнитные моменты атомов Fe ведут себя как классические векторы.

Взаимодействие атомов цепочки друг с другом, с атомами поверхности и внешним магнитным полем можно описать в виде эффективного гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{обмен}} + \hat{H}_{\text{ЭМА}} + \hat{H}_{\text{В}}, \quad (1.1)$$

где первое слагаемое $\hat{H}_{\text{обмен}}$ описывает обменное взаимодействие между атомами магнитной цепочки. В низшем порядке по проекциям спинов $(\hat{s}_i)_\alpha$ гамильтониан $\hat{H}_{\text{обмен}}$ можно представить в виде суммы трех слагаемых [223, 224]

$$\hat{H}_{\text{обмен}} = - \sum_{i>j} J_{ij} (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j) + \sum_{i>j} (\mathbf{D}_{ij} \cdot [\hat{\mathbf{s}}_i \times \hat{\mathbf{s}}_j]) - \sum_{i>j} \sum_{\alpha\beta} (\hat{s}_i)_\alpha (\hat{J}_{ij}^{\text{анизотр}})_{\alpha\beta} (\hat{s}_j)_\beta. \quad (1.2)$$

Здесь первое слагаемое – это обычный гамильтониан Гейзенберга; наибольший вклад в него вносит взаимодействие между ближайшими соседями. Второе слагаемое в (1.2) описывает взаимодействие Дзялошинского-Мории [225, 226], оно может приводить к формированию спиральной магнитной структуры [33, 227]. Последнее слагаемое в (1.2) представляет собой симметричную анизотропную часть обменного взаимодействия и обычно оказывается существенно меньше, чем первые два слагаемых. Слагаемое $\hat{H}_{\text{ЭМА}}$ в гамильтониане (1.1) описывает взаимодействие атомов цепочки с атомами поверхности и называется энергией магнитной анизотропии (ЭМА). В большинстве практически важных случаев гамильтониан $\hat{H}_{\text{ЭМА}}$ можно записать в виде

$$\hat{H}_{\text{ЭМА}} = \sum_i [-K(\hat{s}_i)_z^2 + E((\hat{s}_i)_x^2 - (\hat{s}_i)_y^2)], \quad (1.3)$$

где ось z совпадает с осью легкого намагничивания. Второе слагаемое в гамильтониане (1.3) связано с анизотропией поверхности, на которой расположена атомная цепочка. Для изотропных поверхностей $E = 0$. Последнее слагаемое в гамильтониане (1.1) описывает взаимодействие атомов цепочки с внешним магнитным полем и имеет вид

$$\hat{H}_{\text{В}} = - \sum_i \mu_i (\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}), \quad (1.4)$$

где μ_i – магнитный момент i -ого атома цепочки, $\mathbf{B}$ – магнитная индукция внешнего поля.

Зная индивидуальные магнитные свойства атомов, можно определить коллективные магнитные свойства цепочек, следующие из гамильтониана (1.1). Длины цепочек, которые могут быть получены экспериментально, обычно не превышают ста атомов. Важно подчеркнуть, что конечность длины магнитных цепочек приводит к тому, что перестают выполняться исходные предположения ряда фундаментальных теорем, таких как теорема Мермина и Вагнера [228] об отсутствии ферромагнетизма и антиферромагнетизма в одно- и двумерной изотропной модели Гейзенберга. Таким образом, магнитные свойства атомных цепочек конечной длины могут существенно отличаться от свойств бесконечно длинных цепочек. Теоретические методы исследования магнитных свойств атомных цепочек можно разделить на три больших класса: (1) квантово-механические методы, (2) классическая магнитная динамика в рамках приближения Ландау-Лифшица-Гильберта и (3) классические статистические методы на основе метода Монте-Карло.

Если атомная цепочка находится на поверхности полупроводника или диэлектрика, то вкладом ЭМА в гамильтониан (1.1) можно пренебречь. Тогда можно считать атомную цепочку замкнутой системой и описывать её динамику с помощью аппарата волновых функций. Интересным с прикладной точки зрения результатом является возможность использования атомных цепочек для квантовой передачи информации [36, 229]. Точность передачи информации с одного конца атомной цепочки на другой убывает достаточно медленно при увеличении её длины $\sim N^{-1/3}$, где N – число атомов в цепочке. Другим интересным явлением является излучение электромагнитной волны в процессе перемагничивания цепочки [230]. При этом оказывается, что для правильного вычисления потока энергии излучения необходимо учитывать квантовые флуктуаций электромагнитного поля.

Если магнитная цепочка находится на поверхности металла, то атомы цепочки взаимодействуют с электронным газом поверхности. В этом случае атомную цепочку надо рассматривать, как составную часть системы «цепочка + поверхность», и её

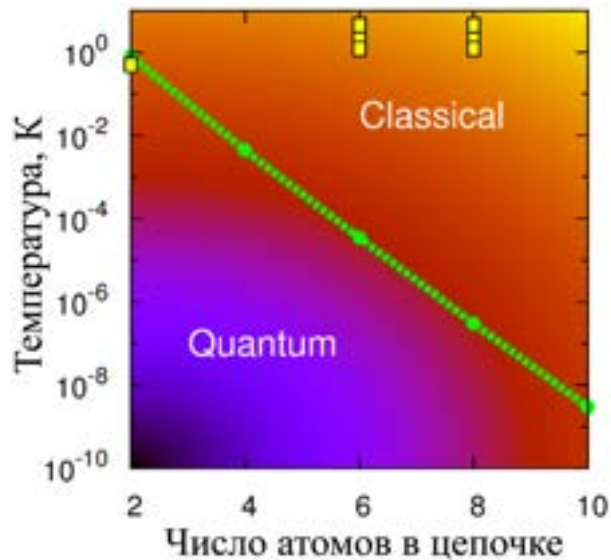


Рис. 1.26: Диаграмма температура-число атомов для цепочек Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ [231]. Штриховая линия разделяет области в которых перемангничивание цепочек происходит вследствие квантово-механических осцилляций и классических переворотов магнитных моментов. Точки на диаграмме соответствуют экспериментальным работам [69, 232].

состояние должно описываться с помощью матрицы плотности, которая является решением уравнения Линдблада [231, 233, 234]. В случае антиферромагнитных цепочек Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ взаимодействие с подложкой приводит к подавлению квантово-механических осцилляций (осцилляций Раби) между двумя основными состояниями антиферромагнитной цепочки [231]. В результате, перемангничивание цепочек происходит классическим образом, т.е. за счет переворота магнитных моментов с преодолением энергетического барьера. Переход между квантово-механическим и классическим режимами перемангничивания зависит от температуры и длины цепочки (см. рис. 1.26). Видно, что при температуре ниже 1 К даже перемангничивание димера происходит классическим образом.

В работе [235] показано, что в классическом пределе динамика магнитной цепочки может быть описана уравнением Ландау-Лифшица-Гильберта (ЛЛГ) [236, 237, 238], причем операторы спина $\hat{s}_i$ в гамильтониане (1.1) могут быть заменены на единич-

ные векторы магнитного момента $\mathbf{s}_i$ отдельных атомов [235, 238]. Обратим внимание на то, что данная интерпретация уравнения ЛЛГ отличается от первоначальной интерпретации Ландау и Лифшица, в которой предполагается, что $\mathbf{s}$ — это единичный вектор намагниченности макроскопически малого объема ферромагнетика, содержащего большое количество атомов.

Уравнение ЛЛГ особенно полезно при компьютерном моделировании динамики перемагничивания коротких ферромагнитных и антиферромагнитных цепочек во внешнем магнитном поле. Например, в работе [238] исследована динамика перемагничивания антиферромагнитной цепочки из трех атомов Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ под действием СТМ иглы и внешнего магнитного поля. СТМ игла моделировалась с помощью четвертого атома Fe, находящегося на расстоянии 5 Å от атомов цепочки. Внешнее магнитное поле представляло собой суперпозицию постоянного магнитного поля H_z , направленного перпендикулярно поверхности, т.е. вдоль оси легкого намагничивания, и импульсного поля, направленного вдоль цепочки. Оказалось, что перемагничивание всех трех атомов Fe происходит одновременно, а время перемагничивания цепочки составляет 200-400 пс, причем минимальное магнитное поле H_z , необходимое для перемагничивания, зависит от положения СТМ иглы.

В длинных атомных цепочках, состоящих из десятков или сотен атомов, может оказаться энергетически выгодным механизм перемагничивания, сопровождающийся образованием доменных стенок. При этом можно считать, что магнитные моменты атомов переворачиваются случайным образом. Если предположить, что процесс переворота магнитных моментов является марковским, то можно построить кинетический метод Монте-Карло (КММК) для магнитных моментов [239]. Мы подробно рассмотрим этот метод в параграфе 2.3.4. Модель [239] может быть использована для оценки критической температуры T_C , времени перемагничивания цепочки τ , построения кривых намагничивания и определения коэрцитивной силы цепочек [240, 241, 242, 243]. Например, в работе [239] были вычислены кривые намагничивания цепочки из 80 атомов Co на поверхности Pt(997) при различных темпера-

турах. Оказалось, что при температуре 45 К коэрцитивная сила цепочки становится близкой к нулю. При этом зависимость коэрцитивной силы цепочек может быть аппроксимирована формулой $B_{\text{кс}} = B_0 \exp(-(T/T_0)^p)$, где B_0 , T_0 и p – подгоночные параметры. Другие примеры использования КММК модели [239] для исследования магнитных свойств ферромагнитных и антиферромагнитных атомных цепочек будут рассмотрены в главе 5.

Важно отметить, что на основе КММК модели [239] оказывается возможным построить аналитический метод вычисления времен спонтанного и вынужденного перемагничивания длинных атомных цепочек. Разработке и обсуждению этого аналитического метода посвящена большая часть главы 5.

1.4 Выводы

Анализируя рассмотренную в этой главе научную литературу можно сделать следующие выводы.

1. Экспериментальные и теоретические исследования формирования и физических свойств наноструктур на поверхности металлов и, в частности, меди занимают видное место в современной физике конденсированного состояния вещества. Актуальность, научная и практическая значимость таких исследований связана как с фундаментальной важностью получаемых результатов, так и с перспективами практического применения наноструктур в устройствах хранения и передачи информации, химической промышленности и материаловедении. Несмотря на огромное количество опубликованных по данной теме работ, остается еще много вопросов, требующих дальнейших тщательных исследований. К таким вопросам относятся самоорганизация кластеров Со и Fe на поверхности меди, диффузия атомов Со в приповерхностной области меди, формирование и свойства сплава Pt/Cu в первом слое поверхности меди, формирование дендритов Pt/Cu на поверхности меди, образование вакансий в поверхности меди при взаимодействии с СТМ иглой, электромиграция вакансионных кла-

стеров в поверхности меди, образование муаровой структуры графена на поверхности меди, магнитные свойства ферромагнитных и антиферромагнитных атомных цепочек конечной длины на поверхности меди и других металлов. Все эти вопросы будут рассмотрены в главах 3, 4 и 5.

2. Для теоретического исследования формирования и свойств наноструктур на поверхности металлов используются как квантово-механические, так и классические методы. Среди квантово-механических методов следует выделить, в первую очередь, теорию функционала плотности, которая позволяет определять структурные, механические, электронные и магнитные свойства небольших наносистем, состоящих из нескольких десятков атомов. Классические методы, такие как метод молекулярной динамики (МД) и кинетический метод Монте-Карло (КМК) позволяют моделировать наносистемы больших размеров на временах, сравнимых с экспериментальными. Среди разнообразия различных вариантов КМК следует выделить самообучающийся КМК, который сочетает в себе преимущества методов МД и КМК. Результаты, полученные самообучающимся КМК, как правило, находятся не только в хорошем качественном, но и в количественном согласии с экспериментальными данными. Подробному обсуждению методов моделирования наноструктур, а также разработке новых самообучающихся КМК алгоритмов посвящена глава 2.
3. Магнитные свойства одиночных атомов на поверхности металла должны безусловно описываться квантово-механическими методами. Однако при исследовании магнитных свойств атомных цепочек при температуре выше 1 К можно заменять операторы магнитных моментов атомов классическими векторами. Это позволяет использовать классические методы для описания магнитной динамики атомных цепочек. Для моделирования перемангничивания цепочек, состоящих из нескольких десятков или сотен атомов, может быть построена простая КМК модель [239], позволяющая вычислять время перемангничивания цепочки, строить кривые намагничивания и вычислять критическую температуру. Одномерная КМК модель [239] достаточно проста и позволяет на

её основе развить новый аналитический метод вычисления магнитных свойств атомных цепочек конечной длины. Подробному обсуждению этого вопроса посвящена глава 5.

Глава 2

Методика исследования

Для физики наноструктур характерно то, что различные явления, связанные с движением электронов, движением отдельных атомов и эволюцией наноструктур в целом, происходят на разных пространственных и временных масштабах. Это приводит к тому, что универсального метода теоретического описания всех свойств наноструктур не существует. На масштабах $1 - 10^2$ атомов хорошо работают квантово-механические методы, такие как теория функционала плотности [200, 244, 245] (см. параграф 2.1), на масштабах $10^3 - 10^6$ атомов, обычно применяются методы классической механики, такие как метод молекулярной динамики [246, 247] (см. параграф 2.2), на бóльших масштабах используются статистические методы, такие как метод Монте-Карло [72, 246, 248] (см. параграф 2.3). Подчеркнем, что комбинация этих методов позволяет осуществить последовательное мультимасштабное моделирование. Например, используя данные квантово-механических расчетов, можно найти параметры классических межатомных потенциалов, затем, используя эти потенциалы, вычислить диффузионные барьеры для прыжков атомов, затем, используя вычисленные барьеры, смоделировать эволюцию атомной системы на макроскопических временных масштабах.

2.1 Теория функционала плотности

Теория функционала плотности (ТФП) на сегодняшний день стала одним из наиболее распространенных теоретических методов исследования наноструктур на квантово-механическом уровне. Существует множество программных пакетов, реализующих ТФП, в том или ином её варианте. Одним из таких программных пакетов является VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), который использовался нами для вычисления ряда физических величин, таких как межатомные расстояния, энергии связи, магнитные моменты атомов и т.д. Сразу подчеркнем, что данная диссертационная работа не связана с развитием ТФП и её программных реализаций, поэтому целью данного параграфа является лишь краткое изложение основ ТФП. Более подробно основы ТФП изложены в ряде книг [244, 245] и обзорных статей [200, 249], а с подробным описанием программного пакета VASP можно ознакомиться на сайте [250].

2.1.1 Теоремы Хоэнберга-Кона

Рассмотрим сначала ТФП для простейшего случая: стационарного нерелятивистского неполяризованного электронного газа, находящегося в основном состоянии при нулевой температуре. Тогда электронный газ описывается N -частичной волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)$, которая является решением стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) \quad (2.1)$$

с гамильтонианом¹

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.2)$$

где $v(\mathbf{r}_i)$ – потенциальная энергия взаимодействия i -го электрона с электрическим полем ядер

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (2.3)$$

¹В параграфе 2.1 мы используем атомную систему единиц: $\hbar = e = m_e = 1$.

или атомных остовов. В последнем случае выражение (2.3) должно быть заменено на псевдопотенциал $v_{\text{псевдо}}(\mathbf{r}_i)$ соответствующего иона. При вычислениях в программном пакете VASP мы будем использовать PAW-потенциалы [251].

Решение уравнения (2.1) для системы, содержащей несколько десятков атомов является практически невозможной. Поэтому в ТФП основной величиной, описывающей свойства электронного газа, является не N -частичная волновая функция, а концентрация электронов

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_{s_1, \dots, s_N} \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)|^2, \quad (2.4)$$

которую в ТФП принято называть электронной плотностью. С математической точки зрения, возможность описания состояния электронного газа с помощью его плотности $n(\mathbf{r})$ основывается на двух теоремах Хоэнберга-Кона [244, 245].

Теорема 1 (Основная лемма Хоэнберга-Кона)

Плотность $n(\mathbf{r})$ основного состояния N -электронной системы во внешнем потенциале $v(\mathbf{r})$ определяет этот потенциал с точностью до аддитивной постоянной, т.е. $\forall n(\mathbf{r}) \quad \exists v(\mathbf{r}; C) = v(\mathbf{r}) + C$.

Теорема 2 (Вариационный принцип Хоэнберга-Кона)

Энергия основного состояния многоэлектронной системы может быть получена варьированием энергии по электронной плотности $n(\mathbf{r})$, т.е. $\forall \tilde{n}(\mathbf{r}) > 0, \quad \int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \Rightarrow E_0 \leq E[\tilde{n}(\mathbf{r})]$.

Из теорем Хоэнберга-Кона следует, что энергия основного состояния электронного газа может быть представлена в виде функционала

$$E[n(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

варьируя который по $n(\mathbf{r})$ при дополнительном условии

$$N[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (2.6)$$

можно найти энергию E_0 основного состояния электронного газа. При этом N -частичная волновая функция Ψ также будет функционалом плотности: $\Psi = \Psi[n(\mathbf{r})]$. Таким образом, плотность $n(\mathbf{r})$, действительно, определяет все

свойства электронного газа в основном состоянии. Функционал $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ в правой части выражения (2.5) называется функционалом Хоэнберга-Кона. Его точный вид неизвестен, поэтому ТФП является приближенной теорией, точность которой зависит от выбора функционала $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$.

2.1.2 Самосогласованные уравнения Кона-Шэма

Если бы электроны не взаимодействовали друг с другом, то N -частичную волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)$ можно было бы записать в виде определителя Слэтера

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1, s_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

где $\phi_i(\mathbf{r}, s)$ – одночастичные волновые функции, нормированные условием

$$\sum_s \int \phi_i(\mathbf{r}, s) d\mathbf{r} = 1, \quad (2.8)$$

которые в силу теорем Хоэнберга-Кона являются функционалами электронной плотности: $\phi_i = \phi_i[n(\mathbf{r})]$. Используя (2.7), выражение (2.4) для электронной плотности может быть записано в виде

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2, \quad (2.9)$$

а функционал Хоэнберга-Кона принимает вид

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})], \quad (2.10)$$

где

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \sum_s \int \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}, s) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

– функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов, а $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционный функционал, точный вид которого неизвестен.

Варьируя функционал (2.5) по функциям ϕ_i^* при условии (2.8) с учетом выражений (2.10) и (2.11), получим уравнение

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}, s) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}, s), \quad (2.12)$$

где

$$v_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

а $v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]/\delta n(\mathbf{r})$ – обменно-корреляционный потенциал. Систему уравнений (2.9), (2.12) и (2.13) называют самосогласованными уравнениями Кона-Шэма.

Заметим, что уравнение (2.12) выглядит как одночастичное уравнение Шредингера, однако, по сути, таковым не является. Дело в том, что в случае взаимодействующих друг с другом электронов волновые функции $\phi_i(\mathbf{r}, s)$ не имеют смысла одночастичных волновых функций, а неопределенные множители Лагранжа ε_i не имеют смысла энергий отдельных электронов. Действительно, используя уравнение (2.12), нетрудно получить выражение для энергии электронного газа

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] - \int v_{\text{xc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Сделаем несколько замечаний по поводу методики численного решения системы уравнений Кона-Шэма. Во-первых, дифференциальные уравнения (2.12) можно свести к алгебраическим, если искать функции $\phi_i(\mathbf{r}, s)$ в виде разложения в ряд Фурье по некоторому базису в гильбертовом пространстве. В программном пакете VASP в качестве такого базиса выбран базис плоских волн. Для того, чтобы коэффициенты ряда возможно было найти численно, ряд должен иметь конечное число слагаемых, т.е. обрываться при некотором значении волнового вектора, соответствующего энергии обрезания. При вычислении свойств переходных металлов энергия обрезания плоских волн обычно выбирается равной 200 – 400 эВ.

Во-вторых, уравнения (2.9), (2.12) решаются итерационно, до тех пор, пока изменение энергии электронного газа, вычисленной по формуле (2.14) не оказывается меньше некоторой наперед заданной величины ΔE , которую обычно выбирают равной 0.1 – 1 мэВ/атом. При этом интегралы, входящие в (2.14) можно преобразовать к интегралам по первой зоне Бриллюэна в пространстве волновых векторов. В программном пакете VASP для сокращения вычислительного времени интегрирование по первой зоне Бриллюэна заменено на суммирование по сетке k -точек, сгенерированной по схеме Манкхорста-Пака [252].

2.1.3 Спин-поляризованные системы

Изложенная в параграфах 2.1.1 и 2.1.2 простейшая формулировка ТФП непригодна для исследования магнитных свойств атомных систем. Рассмотрим простое обобщение изложенной выше теории, позволяющее исследовать магнитные свойства систем в случае коллинеарного магнетизма, т.е. когда магнитные моменты всех атомов направлены вдоль одного направления. Будем считать, что система находится во внешнем магнитном поле $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = B(\mathbf{r})\mathbf{e}_z$. Одночастичные функции $\phi_i(\mathbf{r}, s)$ будем для краткости обозначать $\phi_i^+(\mathbf{r})$, если $s = 1/2$, и $\phi_i^-(\mathbf{r})$, если $s = -1/2$. Определим плотности электронов со спином «вверх» $n_+(\mathbf{r})$ и спином «вниз» $n_-(\mathbf{r})$, как

$$n_{\pm}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{\pm}(\mathbf{r})|. \quad (2.15)$$

Сравнивая формулы (2.9) и (2.15), видим, что

$$n(\mathbf{r}) = n_-(\mathbf{r}) + n_+(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

При этом разность плотностей $n_{\pm}(\mathbf{r})$ связана с плотностью спинового магнитного момента электронного газа

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B(n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})), \quad (2.17)$$

где μ_B – магнетон Бора.

В этом случае теоремы Хоэнберга-Кона формулируются точно так же, как и в параграфе 2.1.1 с той лишь разницей, что теперь функционал энергии электронного газа зависит от двух функций

$$E[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int B(\mathbf{r})m(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.18)$$

где

$$F_{\text{HK}}[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})]. \quad (2.19)$$

Варьируя функционал (2.18), получим вместо (2.12) и (2.13) следующее уравнение

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{эФФ}}^{\pm}(\mathbf{r}) \right) \phi_i^{\pm}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{\pm}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

где

$$v_{\text{эфф}}^{\pm}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \pm \mu_B B(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}^{\pm}(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

где $v_{\text{xc}}^{\pm}(\mathbf{r}) = \delta E_{\text{xc}}[n_+(\mathbf{r}), n_-(\mathbf{r})] / \delta n_{\pm}(\mathbf{r})$ – обменно-корреляционный потенциал.

2.1.4 Приближения для обменно-корреляционного функционала

Как видно из формул (2.10) и (2.19) единственным неизвестным слагаемым в функционале Хоэнберга-Кона является обменно-корреляционный функционал E_{xc} . От точности его приближения зависит, в конечном счете, и точность вычислений в рамках ТФП. Рассмотрим приближения для обменно-корреляционного функционала в рамках простейшей формулировки ТФП. Обобщение приведенных ниже формул на случай спин-поляризованных систем не представляет особого труда [244].

В первом приближении можно представить обменно-корреляционный функционал $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ в виде

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int e_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

где $e_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон однородного электронного газа. Приближение (2.22) называется приближением локальной плотности². Энергию $e_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ можно представить в виде суммы обменной энергии $e_{\text{x}}[n(\mathbf{r})]$ и всех возможных поправок к ней $e_{\text{c}}[n(\mathbf{r})]$, т.е. корреляционной энергии. Выражение для обменной энергии однородного электронного газа было найдено задолго до появления ТФП (Дирак, 1930)

$$e_{\text{x}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{1/3} \approx -\frac{0.4582}{r_{\text{эфф}}}, \quad (2.23)$$

где $r_{\text{эфф}} = (3/4\pi n(\mathbf{r}))^{1/3}$ – эффективное расстояние между электронами. Получить точное выражение для $e_{\text{c}}[n(\mathbf{r})]$ пока никому не удалось. Известно лишь асимптотическое поведение функции $e_{\text{c}}[n(\mathbf{r})]$ [244]:

$$e_{\text{c}}[n(\mathbf{r})] \rightarrow \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \ln(r_{\text{эфф}}) - 0.047 + \dots, \quad \text{при } n \rightarrow \infty, \quad (2.24)$$

²local density approximation (LDA)

$$e_c[n(\mathbf{r})] \rightarrow -\frac{0.438}{r_{\text{эфф}}} + \frac{1.33}{r_{\text{эфф}}^{3/2}} - \frac{1.47}{r_{\text{эфф}}^2} + \dots, \quad \text{при } n \rightarrow 0. \quad (2.25)$$

К сожалению, ни одна, ни другая асимптотика не соответствуют электронной плотности в реальных веществах. Поэтому на практике используются различные интерполяционные формулы, гладко сшивающие асимптотические решения (2.24) и (2.25). В программном пакете VASP используется интерполяционная формула Воско-Вилка-Нусэйра [253].

Поправку к обменно-корреляционному функционалу (2.22) можно в общем виде записать следующим образом [249]

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[n(\mathbf{r})] = \int f[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

где $f[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]$ – некоторая функция, зависящая от как от электронной плотности, так и от её градиента. Данное приближение называется приближением обобщенных градиентов³. Для функции $f[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]$ существует множество различных приближенных формул. В программном пакете VASP мы будем использовать функционал (2.26) в приближении Пердью–Ванга [254, 255].

2.1.5 Теорема Гельмана-Фейнмана

До сих пор мы считали, ядра (или атомные остовы) неподвижными. Однако, если система атомов находится в неравновесном состоянии, то на ядра будут действовать силы со стороны электронного газа, под действием которых ядра будут смещаться. Вычислить эти силы можно используя следующую теорему [256, 257].

Теорема (Гельмана-Фейнмана)

Путь гамильтониан многоэлектронной системы $\hat{H}$ зависит от параметра λ . Тогда энергия системы E и многочастичная волновая функция Ψ тоже будут зависеть от параметра λ , причем

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.27)$$

³generalized gradient approximation (GGA)

Если в качестве параметра λ взять радиус-вектор ν -ого ядра $\mathbf{R}_\nu$, то, используя теорему (2.27) и явный вид гамильтониана (2.2), легко найти выражение для силы, действующей на ядро со стороны электронного газа

$$\mathbf{F}_\nu = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\nu} = -\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_\nu} | \Psi \rangle = -\langle \Psi | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\nu} \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\nu} \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.28)$$

Для окончательного вычисления силы $\mathbf{F}_\nu$ необходимо подставить в (2.28) выражение (2.3), если мы рассматриваем взаимодействие электронов с ядрами, или выражение $v_{\text{псевдо}}(\mathbf{r}_i)$, если мы рассматриваем взаимодействие электронов с атомными остовами. В любом случае, из выражения (2.28) видно, что сила действующая на атом со стороны электронного газа полностью определяется электронной плотностью $n(\mathbf{r})$.

Таким образом, если в результате решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма найдена плотность $n(\mathbf{r})$, то по формуле (2.28) можно вычислить силы, действующие на все атомы системы. Считая атомные ядра (или атомные остовы) классическими частицами, можно использовать для них методы молекулярной статики, молекулярной динамики, метод упругой ленты и т.д. (см. параграф 2.2). Для того, чтобы подчеркнуть отличие этих методов от их классических аналогов их называют первопринципными. Разница между классическими и первопринципными методами состоит в следующем. Во-первых, в отличие от классических методов, первопринципные методы не требуют задания межатомных потенциалов, что делает их существенно более точными. Во-вторых, электронную плотность $n(\mathbf{r})$ приходится пересчитывать заново после каждого смещения атомов, что делает первопринципные методы существенно более трудоемкими, чем классические.

2.2 Метод молекулярной динамики

Метод классической молекулярной динамика (МД) основан на численном интегрировании системы уравнений Ньютона [246]

$$\begin{cases} \ddot{\mathbf{r}}_n = \frac{\mathbf{F}_n}{m_n}, \\ \mathbf{r}_n(0) = \mathbf{r}_{n0}, \\ \dot{\mathbf{r}}_n(0) = \mathbf{v}_{n0}, \end{cases} \quad (2.29)$$

где индекс $n = \overline{1, N}$ нумерует атомы в вычислительной ячейке, $\mathbf{r}_{n0}$ и $\mathbf{v}_{n0}$ – радиус-вектор и скорость n -ого атома в начальный момент времени ($t = 0$), m_n – масса n -ого атома, $\mathbf{F}_n = -\nabla_{\mathbf{r}_n} U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – сила, действующая на n -й атом, $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – потенциальная энергия системы из N атомов, находящихся в вычислительной ячейке. При этом мы пренебрегаем размером атомов и рассматриваем их как точечные частицы.

Выбор начальных условий $\mathbf{r}_{n0}$ и $\mathbf{v}_{n0}$ осуществляется из соображений физической адекватности. Например, при моделировании поверхности меди атомы в начальный момент времени расставляются в узлы идеальной гцк решетки, а их начальные скорости выбираются случайным образом согласно распределению Максвелла. Наиболее удобными граничными условиями являются периодические граничные условия и граничные условия в виде статических слоев. Применение граничных периодических условий в одном, двух или всех трех направлениях позволяет существенно уменьшить размеры вычислительной ячейки. При этом при применении периодических граничных условий размеры вычислительной ячейки должны превышать радиус обрезания взаимодействия атомов, для того, чтобы исключить их самодействие. Статические слои обычно применяются при моделировании поверхностей кристаллов для моделирования бесконечно повторяющихся идеальных атомных плоскостей в объеме кристалла. При этом толщина статического слоя также должна превышать радиус обрезания взаимодействия атомов.

Система уравнений (2.29) описывает микроканонический ансамбль атомов, т.е. систему в которой сохраняется число атомов N , объем и механическая энергия си-

стемы. В физике конденсированного состояния микроканонические ансамбли встречаются не очень часто, поэтому при практическом применении метода МД систему уравнений (2.29) приходится несколько модернизировать. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Метод молекулярной статики

При вычислении различных энергетических характеристик, таких как энергии связи, энергии растворения, диффузионные барьеры, при температуре близкой к $T = 0$ К необходимо быстро находить локальные минимумы потенциальной энергии системы атомов $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. В этом случае, начальные скорости $\mathbf{v}_{n0}$ атомов выбираются равными нулю. А для того, чтобы обеспечить подавление возникающих в системе колебаний применяется следующая простая процедура. На каждом шаге численного интегрирования для каждого атома вычисляется скалярное произведение $(\mathbf{v}_n \mathbf{F}_n)$. Если $(\mathbf{v}_n \mathbf{F}_n) \leq 0$, то скорость $\mathbf{v}_n$ n -ого атома обнуляется, если $(\mathbf{v}_n \mathbf{F}_n) > 0$, то скорость $\mathbf{v}_n$ проецируется на направление силы $\mathbf{F}_n$: $\mathbf{v}_n \rightarrow (\mathbf{v}_n \mathbf{F}_n) \mathbf{F}_n / F_n^2$.

Термостаты

С практической точки зрения часто приходится сталкиваться с необходимостью моделирования канонического ансамбля атомов, т.е. системы в которой сохраняется число атомов N , объем и температура T_0 системы. При этом мгновенная температура системы атомов

$$T(t) = \frac{1}{sk} \sum_{n=1}^N m_n v_n^2 = \frac{1}{sk} \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{m_n}, \quad (2.30)$$

где $s = 3N - N_{\text{св}}$ ($N_{\text{св}}$ – число связей, наложенных на систему), вовсе не обязана быть в точности равна температуре T_0 . Мгновенная температура $T(t)$ может совершать флуктуации так, чтобы её среднее по времени значение $\langle T(t) \rangle$ было равно температуре T_0 окружающей среды. При этом распределение атомов в фазовом пространстве должно совпадать с каноническим распределением Гиббса. Для этого приходится модернизировать уравнения движения (2.29), добавляя к ним новые слагаемые, называемые «термостатами». Одним из лучших термостатов считается

термостат Нозе-Гувера [258, 259] и его обобщение, называемое цепочкой термостатов Нозе-Гувера [260]. Система уравнений (2.29) с цепочкой термостатов Нозе-Гувера имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\mathbf{r}}_n = \frac{\mathbf{p}_n}{m_n}, \quad \mathbf{r}_n(0) = \mathbf{r}_{n0}, \\ \dot{\mathbf{p}}_n = \mathbf{F}_n - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} \mathbf{p}_n, \quad \mathbf{p}_n(0) = \mathbf{p}_{n0}, \\ \dot{p}_{\xi_1} = sk(T(t) - T_0) - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1}, \\ \dot{p}_{\xi_l} = \left(\frac{p_{\xi_{l-1}}^2}{Q_{l-1}} - kT_0 \right) - \frac{p_{\xi_{l+1}}}{Q_{l+1}} p_{\xi_l}, \\ \dot{p}_{\xi_M} = \left(\frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT_0 \right), \quad p_{\xi_l}(0) = p_{\xi_{l0}}, \end{array} \right. \quad (2.31)$$

где m_n , $\mathbf{r}_n$ и $\mathbf{p}_n$, $n = \overline{1, N}$ – массы, радиус-векторы и импульсы атомов системы, а Q_l , ξ_l и p_{ξ_l} , $l = \overline{1, M}$ – массы, координаты и импульсы дополнительных частиц, каждая из которых движется в своем одномерном пространстве. При этом первая дополнительная частица взаимодействует со всеми атомами системы и второй дополнительной частицей, а остальные дополнительные частицы взаимодействуют только с предыдущей и последующей дополнительными частицами, образуя тем самым цепочку термостатов. Координаты дополнительных частиц ξ_l не входят в уравнения (2.31) и могут не вычисляться. Если длина цепочки термостатов M равна 1, то мы возвращаемся к первоначальному термостату Нозе-Гувера [258, 259]. В уравнениях (2.31) массы Q_l дополнительных частиц являются свободными параметрами, величины которых выбираются таким образом, чтобы с одной стороны в системе атомов максимально быстро устанавливалась требуемая средняя температура $\langle T(t) \rangle = T_0$, а с другой стороны взаимодействие системы атомов с цепочкой термостатов не приводило к нефизическим последствиям. Увеличение длины M цепочки дополнительных частиц с одной стороны позволяет осуществить более «тонкую» настройку термостата, а с другой стороны увеличивает число уравнений в системе (2.31), замедляя процесс её численного интегрирования. На практике обычно используются цепочки термостатов длиной не более $M = 5$.

2.2.1 Потенциальная энергия взаимодействия атомов

Успех применения метода классической МД напрямую зависит от выбора потенциальной энергии $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ взаимодействия атомов. Используемые в методе МД выражения для $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ («потенциалы») можно условно разделить на эмпирические и полуэмпирические. Эмпирические потенциалы, в принципе, могут быть какими угодно, их вид зависит лишь от фантазии человека, который их использует. При решении конкретной задачи эмпирические потенциалы могут давать отличное совпадение результатов моделирования с экспериментальными данными. Однако, слабым местом эмпирических потенциалов считается плохая переносимость, т.е. использование эмпирических потенциалов, которые хорошо зарекомендовали себя при решении одной задачи, может привести к неправильным и даже абсурдным результатам при решении другой задачи. Общий вид полуэмпирических потенциалов является следствием законов квантовой механики, вследствие чего полуэмпирические потенциалы оказываются менее «гибкими», чем эмпирические. Однако, как показывает практика, полуэмпирические потенциалы обладают хорошей переносимостью, т.е. один и тот же потенциал может быть использован для решения широкого круга задач. Поэтому в диссертационной работе используются только полуэмпирические потенциалы. Обсудим их более подробно.

Потенциальная энергия взаимодействия атомов переходных металлов

Для моделирования взаимодействия атомов переходных металлов (Cu, Co, Fe, Pt) мы используем потенциалы, полученные в приближении сильной связи. Идея вывода потенциальной энергии $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ в приближении сильной связи состоит в следующем. Из экспериментальных данных известно, что межатомная связь в переходных металлах является следствием высокой плотности состояний $\rho(\varepsilon)$ электронов d-зоны [261]. Если, следуя модели Фриделя [262], использовать прямоугольную аппроксимацию для функции $\rho(\varepsilon)$, то энергия связи атомов оказывается прямо про-

порциональна величине $\sqrt{12\mu_2}$, где

$$\mu_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 \rho(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.32)$$

В рамках приближения сильной связи величину μ_2 можно выразить через интегралы перекрытия атомных d -орбиталей ($dd\sigma$), ($dd\pi$) и ($dd\delta$) (параметры Слэтера-Костера) [262], как

$$\mu_2 = z[(dd\sigma)^2 + 2(dd\pi)^2 + 2(dd\delta)^2], \quad (2.33)$$

где z – число ближайших соседей атома в кристалле.

В рамках метода Росато-Жиллопа-Легранда (РЖЛ) [263, 261] предполагается, что параметры Слэтера-Костера экспоненциально убывают при увеличении расстояния между атомами. Тогда в случае системы, состоящей из атомов двух сортов (α и β), притягивающая часть потенциальной энергии для i -ого атома может быть записана, как

$$E_{\text{притяж}}^i = -\sqrt{\sum_j (\xi^{\alpha\beta})^2 \exp \left\{ -2q^{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right\}}, \quad (2.34)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ – расстояние между i -м и j -м атомами, а параметры $\xi^{\alpha\beta}$, $q^{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$ характеризуют величину интеграла перекрытия, быстроту убывания взаимодействия и среднее расстояние между атомами в кристалле.

Отталкивающая часть взаимодействия между атомами является следствием принципа Паули и может быть описана с помощью потенциала Борна-Майера

$$E_{\text{отталк}}^i = \sum_j A_0^{\alpha\beta} \exp \left\{ -p^{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right\}, \quad (2.35)$$

где параметры $A_0^{\alpha\beta}$ и $p^{\alpha\beta}$ описывают величину и скорость убывания отталкивающего взаимодействия при увеличении расстояния r_{ij} между атомами. Выражения (2.34) и (2.35) являются прямым следствием законов квантовой механики. Однако, как показано в работе [264], с помощью потенциалов, полученных в приближении сильной связи, не удастся одновременно воспроизвести объемные и поверхностные свойства переходных металлов. Поэтому, следуя работе [265], мы будем использовать

модифицированный потенциал Борна-Майера

$$E_{\text{отталки}}^i = \sum_j \left[A_0^{\alpha\beta} + A_1^{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \exp \left\{ -p^{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right\}, \quad (2.36)$$

где величина $A_1^{\alpha\beta}$ является еще одним свободным параметром потенциала. Добавление еще одного свободного параметра в выражение (2.36) делает потенциалы более «гибкими» и позволяет обойти проблему, описанную в статье [264]⁴.

Потенциальная энергия кристалла, состоящего из N атомов, определяется суммой

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i (E_B^i + E_R^i). \quad (2.37)$$

Следует обратить особое внимание на то, что потенциальная энергия (2.37) не может быть представлена в виде $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}(r_{ij})$, т.е. взаимодействие между атомами переходных металлов не является парным. Этот факт исключительно важен для правильного описания упругих свойств переходных металлов.

Поскольку система, состоящая из атомов переходных металлов электрически нейтральна, то выражения (2.34) и (2.36) быстро убывают с увеличением расстояния между атомами и при $r_{ij} \sim 6 \text{ \AA}$ становятся пренебрежимо малыми. Поэтому практически без потери точности вычислений взаимодействие атомов можно «обрезать» на расстоянии $\sim 6 \text{ \AA}$, умножая выражение для отталкивающей части потенциала (2.36) и подкоренное выражение притягивающей части потенциала (2.34) на функцию обрезания $f_{\text{обрез}}(r_{ij})$. Это позволяет существенно сократить время МД моделирования и исключить самодействие атомов системы за счет граничных условий. Общее требование к функции обрезания $f_{\text{обрез}}(r_{ij})$ состоит в том, чтобы после её добавления потенциальная энергия $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ системы атомов оставалась гладкой функцией, т.е. чтобы функция $f_{\text{обрез}}(r_{ij})$ и её первая производная по r_{ij} были непрерывны. В

⁴Ради восстановления исторической справедливости отметим, что статья [265] появилась на 12 лет раньше, чем статья [264].

Таблица 2.1: Параметры межатомных РЖЛ потенциалов для систем Co/Cu [20] и Fe/Cu [267].

Параметр	Cu-Cu	Co-Co	Co-Cu	Fe-Fe	Fe-Cu
$A_1^{\alpha\beta}$, эВ/Å	0.00	0.0	-1.552	-0.777	-1.909
$A_0^{\alpha\beta}$, эВ	0.086	0.121	-0.037	0.162	-0.026
$\xi^{\alpha\beta}$, эВ	1.224	1.579	0.852	1.573	0.881
$p^{\alpha\beta}$	10.94	11.391	7.623	5.872	7.148
$q^{\alpha\beta}$	2.28	2.350	5.518	2.105	5.178
$r_0^{\alpha\beta}$, Å	2.556	2.495	2.500	2.474	2.441

диссертационной работе используется функция обрезания следующего вида [266]

$$f_{\text{обрез}}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} \leq R_{\text{вкл}}, \\ \frac{(R_{\text{выкл}}^2 - r_{ij}^2)^2 (R_{\text{выкл}}^2 + 2r_{ij}^2 - 3R_{\text{вкл}}^2)}{(R_{\text{выкл}}^2 - R_{\text{вкл}}^2)^3}, & R_{\text{вкл}} < r_{ij} < R_{\text{выкл}}, \\ 0, & r_{ij} \geq R_{\text{выкл}}, \end{cases} \quad (2.38)$$

где $R_{\text{вкл}} = 6.0$ Å и $R_{\text{выкл}} = 6.5$ Å – радиусы «включения» и «выключения» взаимодействия между атомами.

Параметры $A_0^{\alpha\beta}$, $A_1^{\alpha\beta}$, $\xi^{\alpha\beta}$, $q^{\alpha\beta}$, $p^{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$ в выражениях (2.34) и (2.36) находятся с учетом экспериментальных значений энергии связи, постоянной решетки и упругих констант, а также различных энергетических характеристик, вычисленных с помощью квантовомеханических методов. Более подробно методика поиска параметров межатомных потенциалов будет рассмотрена в параграфе 2.2.2 на примере системы Pt/Cu. Здесь же (таблица 2.1) мы приведем параметры РЖЛ потенциалов для систем Co/Cu [20] и Fe/Cu [267].

Потенциальная энергия взаимодействия атомов углерода в графене

Графен представляет собой двумерный кристалл из атомов углерода, каждый из которых связан тремя ковалентными связями со своими ближайшими соседями. Для

моделирования неограниченного листа графена используется потенциал Терсоффа-Бреннера [268, 269], который ранее хорошо зарекомендовал себя при моделировании других структур из атомов углерода, таких как алмаз, графит, углеродные нанотрубки и фуллерены. В этом приближении потенциальная энергия взаимодействия атомов углерода равна

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} (V_{\text{отталкив}}(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_{\text{притяж}}(r_{ij})), \quad (2.39)$$

где отталкивающая $V_{\text{отталкив}}(r_{ij})$ и притягивающая $V_{\text{притяж}}(r_{ij})$ части потенциала имеют такой же вид, как в потенциале Морзе

$$V_{\text{отталкив}}(r_{ij}) = \frac{A}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij}-r_0)} f_{\text{обрез}}(r_{ij}), \quad (2.40)$$

$$V_{\text{притяж}}(r_{ij}) = \frac{AS}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}\beta(r_{ij}-r_0)} f_{\text{обрез}}(r_{ij}), \quad (2.41)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , а A , r_0 , S и β – параметры потенциала. Многочастичный характер взаимодействия между атомами углерода учитывается с помощью функции $\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2$, где

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_k G(\theta_{ijk}) f_{\text{обрез}}(r_{ik}) \right]^{-\delta}, \quad (2.42)$$

где θ_{ijk} – угол между ковалентными связями $i-j$ и $i-k$. Функция $G(\theta_{ijk})$ задаётся формулой

$$G(\theta_{ijk}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + [1 + \cos \theta_{ijk}]^2} \right). \quad (2.43)$$

Функция обрезания $f_{\text{обрез}}(r_{ij})$ имеет следующий вид

$$f_{\text{обрез}}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} \leq R_{\text{вкл}}, \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi(r_{ij} - R_{\text{вкл}})}{R_{\text{выкл}} - R_{\text{вкл}}} \right] \right\}, & R_{\text{вкл}} < r_{ij} < R_{\text{выкл}}, \\ 0, & r_{ij} \geq R_{\text{выкл}}. \end{cases} \quad (2.44)$$

При моделировании графена (см. параграф 3.2) мы будем использовать параметры потенциала Терсоффа-Бреннера, взятые из статьи [269]: $A = 6.325$ эВ, $S = 1.29$, $\beta = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$, $r_0 = 1.315 \text{ \AA}$, $R_{\text{вкл}} = 1.7 \text{ \AA}$, $R_{\text{выкл}} = 2 \text{ \AA}$, $\delta = 0.805$, $a_0 = 0.0113$, $c_0 = 19.0$ и $d_0 = 2.5$.

2.2.2 Поиск параметров межатомных потенциалов

Рассмотрим методику поиска оптимальных параметров $A_0^{\alpha\beta}$, $A_1^{\alpha\beta}$, $\xi^{\alpha\beta}$, $q^{\alpha\beta}$, $p^{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$ РЖЛ потенциалов (2.34) и (2.36) на примере поверхностного сплава Pt/Cu. При изложении этого вопроса будем в основном следовать работам [270, 271].

Основная идея поиска параметров потенциалов чрезвычайно проста. Пусть потенциальная энергия $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ системы атомов зависит от M неизвестных параметров $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_M$. Допустим, что, используя выражение для потенциальной энергии $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, можно вычислить K физических величин $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_K$, экспериментальные или теоретические значения $\beta_1^0, \beta_2^0, \dots, \beta_K^0$ которых нам известны. Вычисляемые значения физических величин $\{\beta_k\}$ являются функциями параметров $\{\alpha_m\}$ потенциальной энергии. Вместе с ними функцией параметров $\{\alpha_m\}$ будет и квадратичная невязка

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_M) = \sum_{k=1}^K p_k \left[\frac{\beta_k(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_M)}{\beta_k^0} - 1 \right]^2, \quad (2.45)$$

где $p_k \geq 0$ – весовые коэффициенты, удовлетворяющие условию $\sum_k p_k = 1$. Тогда оптимальные параметры $\{\alpha_m\}$ потенциальной энергии отвечают глобальному минимуму квадратичной невязки (2.45). Не останавливаясь на математической стороне вопроса о поиске глобального минимума функции многих переменных (см., например, книгу [272] и ссылки в ней), подчеркнем, что процесс поиска параметров потенциала является очень «творческим», поскольку выбор физических величин $\{\beta_k\}$ и весовых коэффициентов $\{p_k\}$ остается полностью на совести человека, осуществляющего поиск параметров $\{\alpha_m\}$. Обычно, для того чтобы убедиться в адекватности найденный параметров $\{\alpha_m\}$ вычисляют значения физических величин $\beta_{K+1}, \beta_{K+2}, \dots, \beta_{K+L}$, не входящих в квадратичную невязку (2.45), и сравнивают их с известными экспериментальными и теоретическими значениями $\beta_{K+1}^0, \beta_{K+2}^0, \dots, \beta_{K+L}^0$.

При поиске параметров РЖЛ потенциалов для поверхностного сплава Pt/Cu необходимо добиться того, чтобы хорошо воспроизводились как объемные свойства чистой меди и чистой платины, так и свойства самого поверхностного сплава Pt/Cu. Поскольку параметры, описывающие Cu-Cu взаимодействие и приведенные в Таб-

лице 2.1, хорошо зарекомендовали себя при решении многих задач, то мы не будем их изменять. Таким образом, задача о поиске параметров РЖЛ потенциалов сводится к нахождению параметров взаимодействия Pt-Pt и Pt-Cu (всего 12 параметров). Далее кратко обсудим методику вычисления физических величин $\{\beta_k\}$, входящих в квадратичную невязку (2.45).

Объемные свойства кристаллов

Наиболее важными физическими величинами, характеризующими объемные свойства гцк кристаллов, являются постоянная решетки a и энергия связи $E_{\text{св}}$ атомов в кристалле. Для их вычисления достаточно найти минимум потенциальной энергии U атомов, находящихся в узлах гцк решетки, как функции от a . Тогда $E_{\text{св}} = U_{\text{мин}}/N^5$, где N – число атомов в вычислительной ячейке, а соответствующая $U_{\text{мин}}$ величина a – равновесная постоянная решетки.

Другими важными физическими величинами, характеризующими объемные свойства кристаллов, являются модули упругости $C_{\mu\nu}$. Они могут быть вычислены непосредственно согласно их определению [273, 274]. Действительно, при малой деформации вычислительной ячейки потенциальная энергия системы атомов увеличивается на величину $Vu_{\text{упр}}$, где V – объем недеформированной вычислительной ячейки, а $u_{\text{упр}}$ – плотность энергии упругой деформации

$$u_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} C_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu} \varepsilon_{\nu}, \quad (2.46)$$

где индексы μ и ν пробегает значения $1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = zx$ и $6 = xy$, а $\varepsilon_{\mu} \equiv \varepsilon_{ij}$ – компоненты тензора деформаций. Для гцк кристалла выражение (2.46) имеет простой вид

$$u_{\text{упр}} = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + C_{12} (\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xx}) + 2C_{44} (\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2). \quad (2.47)$$

⁵Здесь предполагается, что $U = 0$, если атомы находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга. При таком определении энергии связи, она оказывается отрицательной величиной, $E_{\text{св}} = -|E_{\text{св}}|$. Знак «-» показывает, что формирование кристалла энергетически выгодно.

Таким образом, гцк кристалл характеризуется всего тремя модулями упругости C_{11} , C_{12} и C_{44} . С экспериментальной точки зрения оказывается проще измерить объемный модуль упругости B (модуль всестороннего сжатия), связанный с коэффициентами C_{11} и C_{12} соотношением $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$. При численном моделировании объемный модуль упругости B может быть определен по зависимости потенциальной энергии U от межатомного расстояния одновременно с величинами $E_{\text{св}}$ и a . При поиске параметров РЖЛ потенциалов для взаимодействия Pt-Pt мы использовали экспериментальные значения величин a , $E_{\text{св}}$ и B , приведенные в Таблице 2.2.

Энергетические характеристики поверхностного сплава

Выбор энергетических параметров, используемых для поиска параметров РЖЛ потенциалов, зависит от задач, которые планируется решать с использованием данных потенциалов. Основной задачей, для решения которой будут использоваться Pt-Pt и Pt-Cu потенциалы, является исследование кинетики формирования поверхностного сплава Pt/Cu при осаждении небольших концентраций Pt на поверхность меди (см. параграф 4.3). Поэтому для поиска параметров РЖЛ потенциалов Pt-Pt и Pt-Cu мы используем энергии связи атомов Pt с поверхностью меди, энергии растворения атомов Pt в первом слое поверхности, а также диффузионные барьеры для прыжков погруженных атомов Pt. Методика вычисления этих величин не зависит от того используется ли для этого классическая МД или первопринципная МД, реализованная в программном пакете VASP. При этом для корректного сравнения энергетических характеристик, вычисленных классическим и квантово-механическим методами, необходимо использовать вычислительные ячейки одинакового размера. Мы использовали небольшие вычислительные ячейки, состоящие из шести атомных слоев (два нижних слоя – статические). В случае поверхности Cu(001) каждый слой состоял из $5 \times 5 = 25$ атомов, а в случае поверхности Cu(111) – из $6 \times 4 = 24$ атомов (см. рис. 2.1). В плоскости поверхности были наложены периодические граничные условия. Для вычисления диффузионных барьеров использовался метод упругой ленты (МУЛ) [275, 276], который будет подробнее рассмотрен ниже (см. параграф 2.2.3).

Таблица 2.2: Данные, использованные для поиска параметров РЖЛ потенциалов и значения, вычисленные с помощью оптимальных параметров. Объемные свойства платины (постоянная решетки a , энергия связи $E_{\text{св}}$ и объемный модуль упругости B) взяты из [261]. Энергии связи, энергии растворения и диффузионные барьеры атомов Pt на поверхности Cu вычислены с помощью программного кода VASP. Атомные конфигурации (1–8) показаны на рис. 2.1.

	Величина	Конфигурация	Данные	Значения (РЖЛ)
Pt	a		3.924 Å	3.929 Å
	$E_{\text{св}}$		-5.853 эВ	-5.867 эВ
	B		2.88 Мбар	2.93 Мбар
Pt-Cu	$E_{1\text{на}}^{(111)}$	1	-4.958 эВ	-4.836 эВ
	$E_{2\text{на}1}^{(111)}$	2	-0.335 эВ	-0.498 эВ
	$E_{1\text{в}}^{(111)}$	3	-2.963 эВ	-3.007 эВ
	$E_{2\text{в}1}^{(111)}$	4	0.154 эВ	0.348 эВ
	$E_{1\text{на}}^{(001)}$	5	-5.522 эВ	-5.370 эВ
	$E_{2\text{на}1}^{(001)}$	6	-0.218 эВ	-0.204 эВ
	$E_{1\text{в}}^{(001)}$	7	-2.760 эВ	-2.885 эВ
	$E_{2\text{в}1}^{(001)}$	8	0.156 эВ	0.326 эВ
	ΔE_1		1.100 эВ	1.017 эВ
	ΔE_2		0.535 эВ	0.620 эВ

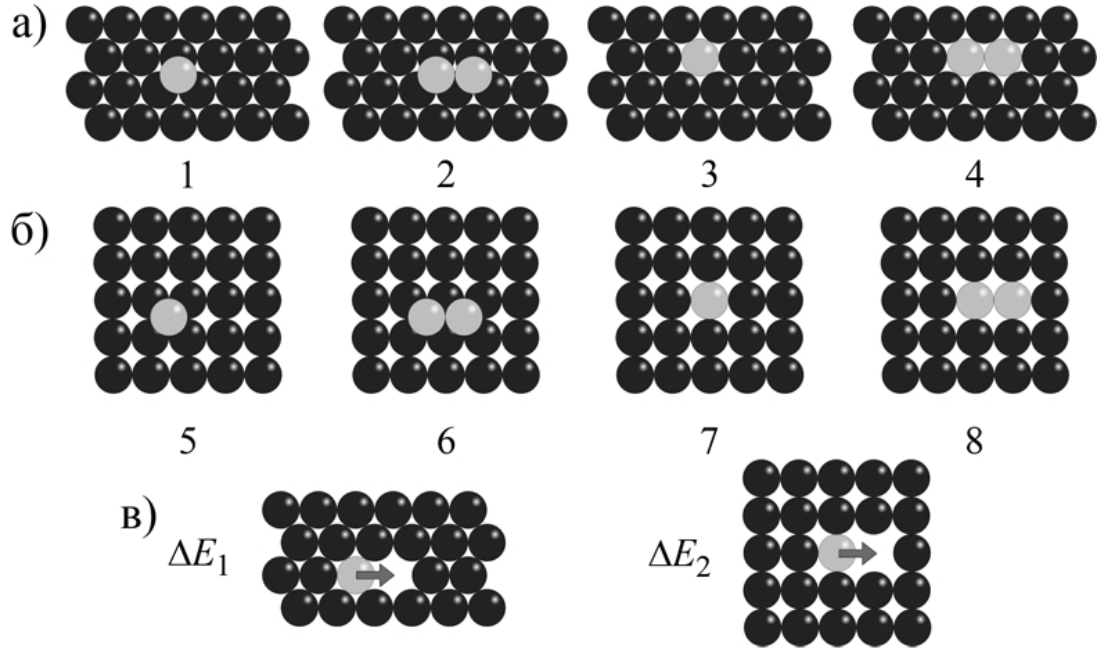


Рис. 2.1: Схематическое изображение (вид сверху) верхнего слоя вычислительной ячейки для следующих случаев: (а) один или два атома Pt находятся на или в поверхности Cu(111), (б) один или два атома Pt находятся на или в поверхности Cu(001), (в) атом Pt совершает прыжок в верхнем слое поверхности Cu(111) или Cu(001). Серыми шариками показаны атомы Pt, черными шариками – атомы Cu.

Для вычисления энергии связи атома Pt с поверхностью меди ($E_{\text{на}}^{(111)}$ и $E_{\text{на}}^{(001)}$) необходимо вычислить методом молекулярной статики энергию идеальной поверхности меди E_0 и энергию E_1 ячейки с одним дополнительным атомом Pt на поверхности меди (конфигурации 1 и 5 на рис. 2.1). Тогда разность $E_1 - E_0$ будет равна энергии связи атома Pt с поверхностью меди. В том случае, когда атом Pt замещает один из атомов поверхности меди (конфигурации 3 и 7 на рис. 2.1), та же разность энергий ($E_1 - E_0$) определяет энергию растворения атома Pt в поверхности меди ($E_{\text{1в}}^{(111)}$ и $E_{\text{1в}}^{(001)}$). Для вычисления энергии связи двух атомов Pt, находящихся на или в поверхности меди, друг с другом, необходимо также вычислить энергию E_2 для случая, когда два атома Pt находятся на поверхности меди (конфигурации 2 и 6 на рис. 2.1) или замещают два атома меди в первом слое поверхности (конфигурации

Таблица 2.3: Параметры межатомных РЖЛ потенциалов для системы Pt/Cu. Параметры для Cu-Cu потенциала взяты из работы [20].

Параметр	Cu-Cu	Pt-Pt	Pt-Cu
$A_1^{\alpha\beta}$, эВ/Å	0.00	-0.216	0.240
$A_0^{\alpha\beta}$, эВ	0.086	0.107	0.230
$\xi^{\alpha\beta}$, эВ	1.224	1.904	2.033
$p^{\alpha\beta}$	10.94	10.425	10.597
$q^{\alpha\beta}$	2.28	4.116	3.606
$r_0^{\alpha\beta}$, Å	2.556	2.986	2.716

4 и 8 на рис. 2.1). Тогда энергия связи атомов Pt вычисляется как $E_2 - 2E_1 + E_0$. Для поиска параметров РЖЛ потенциалов мы используем энергии связи атомов Pt, находящихся на расстоянии первых ближайших соседей ($E_{2_{\text{на}1}}^{(111)}$, $E_{2_{\text{в}1}}^{(111)}$, $E_{2_{\text{на}1}}^{(001)}$ и $E_{2_{\text{в}1}}^{(001)}$).

Для исследования кинетики формирования поверхностного сплава будет использован кинетический метод Монте-Карло (КММК) (см. параграф 2.3), в рамках которого вероятность перехода из одного состояния системы атомов в другое состояние определяется величиной диффузионного барьера ΔE между этими состояниями. Поэтому для наших целей особенно важно, чтобы РЖЛ потенциалы Pt-Pt и Pt-Cu правильно воспроизводили величины диффузионных барьеров для различных событий. Простейшими (и, как будет показано в параграфе 4.3, важнейшими) событиями, связанными с диффузией атомов Pt, являются прыжки атома Pt в первом слое поверхности меди, изображенные на рис. 2.1в. Величины ΔE_1 и ΔE_2 диффузионных барьеров для этих событий, вычисленные с помощью программного пакета VASP, мы включили в набор физических величин, используемых для поиска параметров РЖЛ потенциалов. Итак, все физические величины, используемые для поиска параметров РЖЛ потенциалов приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.4: Данные, использованные для проверки параметров РЖЛ потенциалов и значения, вычисленные с помощью оптимальных параметров. Модули упругости платины взяты из [261]. Энергии связи и диффузионные барьеры атомов Pt на поверхности Cu вычислены с помощью программного кода VASP. Атомные конфигурации (1–4) показаны на рис. 2.2.

	Величина	Конфигурация	Данные	Значения (РЖЛ)
Pt	C_{11}		3.58 Мбар	3.45 Мбар
	C_{12}		2.54 Мбар	2.67 Мбар
	C_{44}		0.77 Мбар	1.08 Мбар
Pt-Cu	$E_{2в3}^{(111)}$	1	0.019 эВ	0.058 эВ
	$E_{2на3}^{(111)}$	2	0.021 эВ	0.005 эВ
	$E_{2в2}^{(001)}$	3	0.038 эВ	0.179 эВ
	$E_{2на2}^{(001)}$	4	0.078 эВ	0.146 эВ
	ΔE_3		0.527 эВ	0.614 эВ
	ΔE_4		1.048 эВ	1.368 эВ
	ΔE_5		0.470 эВ	0.461 эВ

Результаты поиска параметров РЖЛ потенциалов

Параметры Pt-Pt и Pt-Cu потенциалов, полученные в результате минимизации квадратичной невязки (2.45), представлены в таблице 2.3. Из сравнения двух последних колонок таблицы 2.2 видно, что найденные параметры межатомных потенциалов хорошо воспроизводят все физические величины, использованные для их поиска.

Для того, чтобы убедиться в адекватности найденный параметров РЖЛ потенциалов мы вычислили значения следующих физических величин (см. таблицу 2.4 и рис. 2.2): модули упругости C_{11} , C_{12} и C_{44} гцк кристалла платины, энергии связи атомов Pt, находящихся на расстоянии третьих ближайших соседей друг от друга на или в поверхности Cu(111) ($E_{2на3}^{(111)}$ и $E_{2в3}^{(111)}$), аналогичные энергии связи для атомов Pt, находящихся на расстоянии вторых ближайших соседей на или в поверх-

ности Cu(001) ($E_{2_{\text{на}2}}^{(001)}$ и $E_{2_{\text{в}2}}^{(001)}$), диффузионный барьер для погружения атома Pt в поверхность Cu(001) (ΔE_3), барьер для обратного события (ΔE_4) и диффузионный барьер для прыжка атома Pt вдоль ступени (ΔE_5) на поверхности Cu(111). Видно, что модули упругости C_{11} и C_{12} отличаются от своих табличных значений не более чем на 5%, в то время как вычисленный с помощью РЖЛ потенциалов модуль упругости C_{44} превосходит табличное значение примерно на 40%. С учетом того, что мы не планируем далее рассматривать сдвиговые деформации Pt-Cu сплава, данное согласие вычисленных и экспериментальных значений модулей упругости платины можно считать удовлетворительным. Что касается энергий связи атомов, то нужно отметить, что все они, во-первых, имеют правильный знак и, во-вторых, отличие значений вычисленных с помощью РЖЛ потенциалов и программного пакета VASP не превосходит 0.15 эВ, что можно считать хорошим согласием. Ошибка при вычислении диффузионного барьера ΔE_3 оказывается меньше 0.1 эВ, а при вычислении барьера ΔE_5 – меньше 0.01 эВ, что позволяет надеяться на то, что РЖЛ потенциалы с найденными параметрами (таблица 2.3) будут правильно воспроизводить наиболее важные для кинетики формирования поверхностного сплава диффузионные барьеры. Наконец, величина диффузионного барьера ΔE_4 , вычисленная с помощью РЖЛ потенциалов, оказывается завышенной на 0.32 эВ. Однако, поскольку $\Delta E_4 > 1$ эВ, такое расхождение между значениями ΔE_4 никак не отразится на результатах моделирования при температурах ниже 500 К. Поэтому мы ожидаем, что найденные нами параметры РЖЛ потенциалов будут адекватно описывать явления происходящие в поверхностном сплаве Pt/Cu при температурах $T \leq 400$ К.

В заключение этого параграфа подчеркнем, что найденные нами параметры РЖЛ потенциалов хорошо воспроизводят объемные свойства меди и платины, а также поверхностные свойства сплавов Pt/Cu(001) и Pt/Cu(111). Однако, как показывает практика, РЖЛ потенциалы, хорошо воспроизводящие объемные свойства кристаллов и свойства поверхностей (001) и (111), могут быть с успехом использованы при решении других задач, таких как исследование формирования наноструктур на поверхностях с другими индексами Миллера [277], исследование

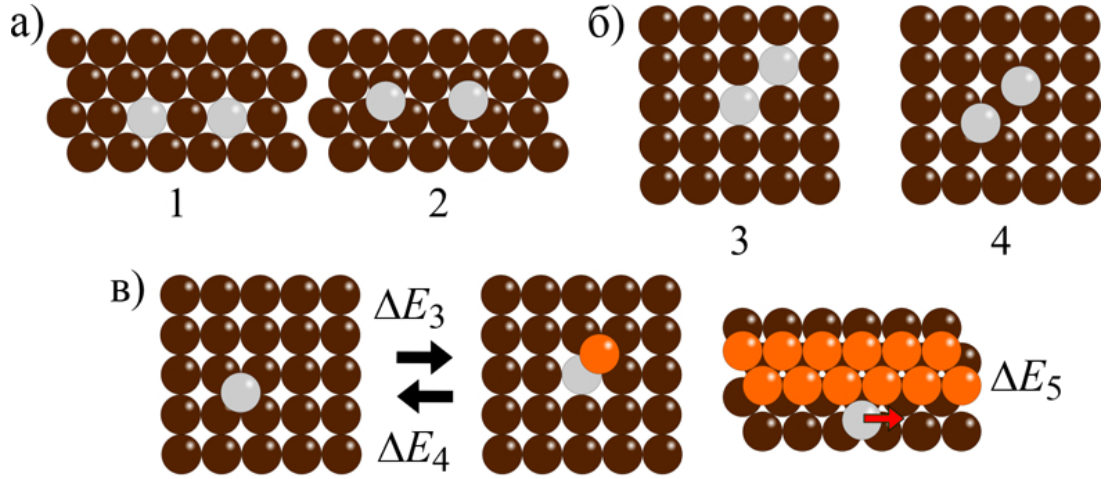


Рис. 2.2: Схематическое изображение (вид сверху) верхнего слоя вычислительной ячейки для следующих случаев: (а) два атома Pt находятся на или в поверхности Cu(111), (б) два атома Pt находятся на или в поверхности Cu(001), (в) атом Pt погружается в поверхность Cu(001) или совершает прыжок вдоль ступени на поверхности Cu(111). Серыми шариками показаны атомы Pt, коричневыми и оранжевыми шариками – атомы Cu.

формирование аморфных структур и наноконтактов [278, 279, 280]. В параграфе 3.3 мы используем полученные здесь параметры РЖЛ потенциалов для моделирования формирования дендритов Pt/Cu на поверхности Cu(111) и увидим, что результаты моделирования согласуются с экспериментальными результатами [119].

2.2.3 Вычисление диффузионных барьеров

Прежде чем переходить к описанию кинетического метода Монте-Карло (КММК) (см. параграф 2.3), обсудим вопрос о методах вычисления диффузионных барьеров, которые играют в КММК определяющую роль. Рассмотрим систему из N атомов. Радиус-вектор n -ого атома будем обозначать $\mathbf{R}_n$ ($n = 1, \dots, N$). Рассматриваемой системе атомов соответствует точка в $3N$ -мерном конфигурационном пространстве $x_i = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$. Будем считать, что точка x_i является локальным минимумом потенциальной энергии системы $U(x)$. Тогда согласно классической теории переход-

ного состояния (ТПС) [281] за время Δt система атомов может перейти в один из соседних локальных минимумов x_j потенциальной энергии, преодолев диффузионный барьер $\Delta E_{ijk} = U(\tilde{x}_{ijk}) - U(x_i)$. Точка $\tilde{x}_{ijk}$ – седловая точка потенциальной энергии $U(x)$, лежащая на траектории (диффузионном пути) начинающейся в точке x_i и заканчивающейся в точке x_j (см. рис. 2.3). В общем случае, система атомов может перейти из точки x_i в точку x_j , несколькими различными диффузионными путями, проходящими через различные седловые точки $\tilde{x}_{ijk}$ ($k = 1, 2, 3, \dots$). Тогда каждому диффузионному пути будет соответствовать свой диффузионный барьер ΔE_{ijk} .

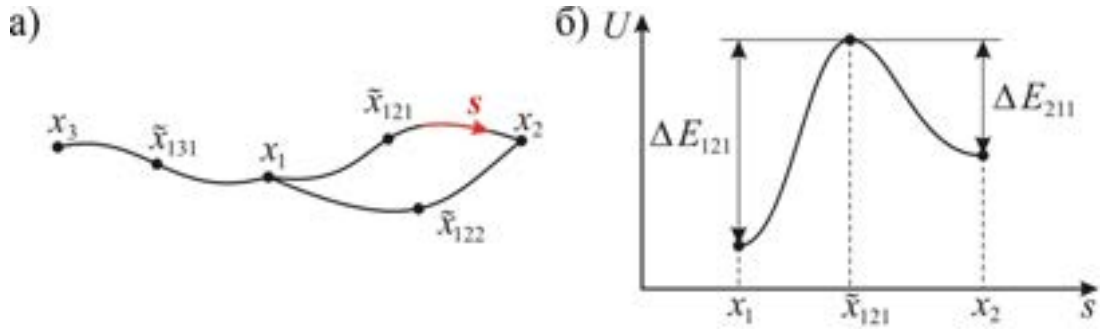


Рис. 2.3: (а) Различные диффузионные пути системы из точки x_1 в точки x_2 и x_3 , $\tilde{x}_{121}$, $\tilde{x}_{122}$ и $\tilde{x}_{131}$ – седловые точки потенциальной энергии, s – единичный вектор, направленный вдоль одного из диффузионных путей. (б) Диффузионные барьеры для перехода системы из точки x_1 в точку x_2 и обратно через седловую точку $\tilde{x}_{121}$.

На сегодняшний день существует множество методов вычисления диффузионных барьеров: метод волочения атома [282], метод упругой ленты [275, 276] и различные его модификации [283, 284], метод димера [285], метод активации-релаксации [286] и различные его модификации [287, 288], метод дополнительного отталкивающего потенциала [289] и т.д. В диссертационной работе использовались первые два метода. Рассмотрим их более подробно.

Метод волочения атома

Метод волочения атома [282] является одним из наиболее простых и эффективных методов вычисления диффузионных барьеров. Основная идея метода заключается в следующем. Предположим, что начальное $\mathbf{R}_{ni}$ и конечное $\mathbf{R}_{nf}$ положения n -ого атома известны. Кратчайшее расстояние между этими точками равно $\Delta = |\mathbf{R}_{nf} - \mathbf{R}_{ni}|$. Допустим, мы хотим переместить атом из начального положения в конечное не менее, чем за m шагов. Тогда выбираем величину смещения атома на одном шаге $\delta = \Delta/m$. Пусть положение n -ого атома на k -ом шаге задается радиус-вектором $\mathbf{R}_{nk}$. Тогда на $(k+1)$ -ом шаге мы сначала смещаем n -й атом в положение $\tilde{\mathbf{R}}_{n,k+1} = \mathbf{R}_{nk} + \mathbf{e}_k \delta$, где $\mathbf{e}_k = (\mathbf{R}_{nf} - \mathbf{R}_{nk})/|\mathbf{R}_{nf} - \mathbf{R}_{nk}|$ — единичный вектор в направлении конечного положения $\mathbf{R}_{nf}$, а затем производим релаксацию всей системы методом молекулярной статистики. При этом силы, действующие на n -й атом проецируются на плоскость, перпендикулярную направлению смещения $\mathbf{e}_k$, т.е. $(\mathbf{F}_n)_\perp = \mathbf{F}_n - (\mathbf{F}_n \cdot \mathbf{e}_k)\mathbf{e}_k$. На смещение остальных атомов никаких ограничений не накладывается. В результате релаксации находится положение $\mathbf{R}_{n,k+1}$ n -ого атома на $(k+1)$ -м шаге. Таким образом, n -й атом, двигаясь вдоль некоторой траектории, за $\tilde{m} \geq m$ шагов перейдет в конечное положение $\mathbf{R}_{nf}$. По зависимости потенциальной энергии системы от положения n -ого атома можно определить диффузионные барьеры для прямого ($\mathbf{R}_{ni} \rightarrow \mathbf{R}_{nf}$) и обратного ($\mathbf{R}_{nf} \rightarrow \mathbf{R}_{ni}$) перехода. Для повышения точности нахождения барьеров, вычисления в области седловой точки могут быть проделаны еще раз с меньшим шагом $\delta_1 < \delta$.

Отметим основные особенности метода волочения атома. Во-первых, смещаемый атом на каждом шаге может свободно перемещаться в плоскости, перпендикулярной единичному вектору $\mathbf{e}_k$. При этом расстояние $\Delta_k = |\mathbf{R}_{nf} - \mathbf{R}_{nk}|$ вовсе не обязано уменьшаться. В некоторых случаях атом за конечное число шагов не может прийти в конечной положение и уходит от него далеко в сторону [276]. Во-вторых, если сместить атом из начального положения в конечное, а затем обратно в начальное ($\mathbf{R}_{ni} \rightarrow \mathbf{R}_{nf} \rightarrow \mathbf{R}_{ni}$), то атом, строго говоря, будет двигаться по разным траекториям, т.е. в лучшем случае будет наблюдаться явление гистерезиса, а в худшем — система атомов может перейти в другую точку конфигурационного пространства

с другой энергией. В-третьих, смещаемый атом может «вытянуть» за собой еще несколько атомов. Например, вместо прыжка одиночного атома может получиться сдвиг димера или тримера. Поэтому метод волочения атома нужно применять с осторожностью. Как правило, метод волочения атома используются в простых КММК моделях, не требующих вычисления большого числа диффузионных барьеров (см. параграфы 3.1, 4.1.1 и 4.4).

Метод упругой ленты

Метод упругой ленты (МУЛ) [275, 276] не имеет недостатков, характерных для метода волочения атома. Для того, чтобы предотвратить непредвиденные смещения атомов фиксируются начальные и конечные положения не одного, а всех атомов, попадающих внутрь сферы радиуса $R_{МУЛ}$, такие атомы будем называть активными. Если мы хотим, чтобы система атомов перешла из начального в конечное положение за m шагов, то помимо начальной и конечной конфигурации создаются еще $(m - 1)$ промежуточных конфигураций. Положения активных атомов в промежуточных конфигурациях обычно выбираются на прямой, соединяющей их начальное и конечное положение, т.е. $\mathbf{R}_{nk} = \mathbf{R}_{ni} + (\mathbf{R}_{nf} - \mathbf{R}_{ni})k/m$, где $\mathbf{R}_{ni}$ и $\mathbf{R}_{nf}$ – начальное и конечное положения активного n -ого атома, $k = 0, \dots, m$ – номер конфигурации, $k = 0$ – начальная конфигурация, $k = m$ – конечная. Положения остальных (неактивных) атомов во всех конфигурациях выбираются одинаковыми. Если n -й атом является активным, то он связывается с самим собой в двух соседних конфигурациях фиктивными пружинами жесткости β_k . Таким образом, вместо исходной системы из N атомов мы получаем расширенную систему из $(m + 1)N$ атомов взаимодействующих друг с другом. Затем расширенная система релаксируется методом молекулярной статики. При этом во-первых, исходная система атомов точно переходит из начального положения в конечное, причем ровно за m шагов, и, во-вторых, никакого явления гистерезиса не наблюдается, поскольку начальное, конечное и все промежуточные положения исходной системы релаксируются одновременно. При релаксации расши-

ренной системы атомов на активные атомы действуют силы

$$\mathbf{F}_{nk}^{\text{МУЛ}} = (\mathbf{F}_{nk})_{\perp} + (\mathbf{F}_{nk}^{\text{п}})_{\parallel} + f(\phi_k)(\mathbf{F}_{nk}^{\text{п}})_{\perp}, \quad (2.48)$$

где $\mathbf{F}_{nk}$ – сила, действующая на n -й атом со стороны других атомов, принадлежащих той же конфигурации, а

$$\mathbf{F}_{nk}^{\text{п}} = \beta_{k+1}\Delta\mathbf{R}_{n,k+1,k} - \beta_k\Delta\mathbf{R}_{n,k,k-1} \quad (2.49)$$

– сила, действующая на атом со стороны пружин, $\Delta\mathbf{R}_{n,k_1,k_2} = \mathbf{R}_{n,k_1} - \mathbf{R}_{n,k_2}$. Обозначения $\perp$ и $\parallel$ соответствуют проекциям сил на направления перпендикулярные и параллельные цепочке из пружин (упругой ленте), т.е. $\mathbf{F}_{\parallel} = (\mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_{\parallel})\mathbf{e}_{\parallel}$, $\mathbf{F}_{\perp} = \mathbf{F} - \mathbf{F}_{\parallel}$, $\mathbf{e}_{\parallel} = \Delta\mathbf{R}_{n,k+1,k-1}/|\Delta\mathbf{R}_{n,k+1,k-1}|$. Последний член в формуле (2.48) добавляется для сглаживания цепочек из пружин, функция $f(\phi_k)$ должна быть близка к нулю при малых углах ϕ_k между соседними пружинами ($\cos \phi_k = (\Delta\mathbf{R}_{n,k+1,k} \cdot \Delta\mathbf{R}_{n,k,k-1})/|\Delta\mathbf{R}_{n,k+1,k}||\Delta\mathbf{R}_{n,k,k-1}|$) и близка к единице при $\phi_k \approx \pi/2$. Функция $f(\phi_k)$ может быть выбрана, например, в виде $f(\phi_k) = (1 + \cos(\pi \cos \phi_k))/2$. Силы, действующие на неактивные атомы вычисляются обычным образом, т.е. неактивные атомы взаимодействуют только с атомами из своей конфигурации. После релаксации вычисляются энергии каждой конфигурации без учета упругой энергии пружин, и определяется диффузионный барьер. Вычисленный таким образом диффузионный барьер не должен зависеть от жесткости фиктивных пружин. Обычно жесткость всех пружин выбирается одинаковой и равной от $0.01 \text{ эВ/\AA}^2$ до $20 \text{ эВ/\AA}^2$. Радиус $R_{\text{МУЛ}}$ выбирается достаточно большим для того, чтобы в системе не происходило никаких незапланированных смещений атомов.

Метод упругой ленты имеет два свободных параметра $R_{\text{МУЛ}}$ и β , которые должны выбираться в процессе тестирования. После этого МУЛ может быть использован для вычисления большого числа аналогичных диффузионных барьеров. Поэтому МУЛ особенно удобен для использования в самообучающихся КММК моделях с большим количеством различных диффузионных барьеров (см. параграфы 3.3, 4.1, 4.3 и 4.5).

2.3 Кинетический метод Монте-Карло

Широкую известность метод Монте-Карло (МК) получил после статьи Николааса Метрополиса и др. [290], в которой было показано, что метод МК может быть использован для моделирования канонического ансамбля частиц. Предложенный подход впоследствии получил название «алгоритм Метрополиса», и активно используется для исследования равновесных свойств статистических систем. На сегодняшний день метод МК стал одним из наиболее распространенных методов численного исследования сложных систем. Методы МК применяются в статистической физике [291], калибровочных теориях на решетке [292], нелинейной оптике [293], теории фазовых переходов [294] и физике поляронов [295]. Основы метода и его применения изложены в ряде учебников [246, 248, 296, 297, 298] и обзорных работ [117, 291, 292, 293, 294, 295, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305]. Далее мы будем следовать в основном работам [1] и [117].

2.3.1 Метод Монте-Карло в статистической физике

Метод Монте-Карло (МК) в статистической физике базируется на вычислении математических ожиданий. При этом конечная цель метода – вычисление величин, являющихся результатом интегрирования по многомерному конфигурационному пространству. С математической точки зрения метод МК базируется на следующих двух теоремах [247].

Теорема 1 (Закон больших чисел)

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mu(x) dx = 1. \quad (2.50)$$

Предположим также, что интеграл

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \mu(x) dx \quad (2.51)$$

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

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left\{ I - \varepsilon \leq n^{-1} \sum_{i=1}^n f(x_i) \leq I + \varepsilon \right\} = 1. \quad (2.52)$$

Теорема 2 (Центральная предельная теорема)

Пусть

$$\sigma^2 = \langle (f(x) - I)^2 \rangle_\mu = \int_{-\infty}^{+\infty} f^2(x) \mu(x) dx - I^2 \quad (2.53)$$

– дисперсия функции $f(x)$. Тогда

$$P \left\{ \left| n^{-1} \sum_{i=1}^n f(x_i) - I \right| \leq \lambda \sigma n^{-1/2} \right\} = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\lambda}^{+\lambda} \exp(-x^2/2) dx + O(n^{-1/2}). \quad (2.54)$$

При этом закон больших чисел гарантирует сходимость метода, а центральная предельная теорема дает оценку погрешности, обусловленной конечностью выборки, если последняя имеет длину n .

Сформулируем задачу о вычислении математических ожиданий следующим образом. Пусть N – число частиц в системе, а x обозначает точку в фазовом пространстве Ω этой системы. Предположим, что система описывается гамильтонианом $H(x)$, в котором член с кинетической энергией опущен ($H(x) = U(x)$), поскольку его вклад допускает аналитическое рассмотрение. Требуется вычислить среднее значение наблюдаемой величины A данной системы. Для определенности будем рассматривать канонический ансамбль, т.е. считать, что число частиц N , объем V и температура T системы – фиксированы. Тогда среднее значение наблюдаемой величины A вычисляется как

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Omega} A(x) \exp \left(-\frac{H(x)}{kT} \right) dx, \quad (2.55)$$

где

$$Z = \int_{\Omega} \exp \left(-\frac{H(x)}{kT} \right) dx, \quad (2.56)$$

– статистический интеграл.

В состоянии термодинамического равновесия распределение по состояниям x имеет вид:

$$P_{\text{равн}}(x) = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{H(x)}{kT} \right). \quad (2.57)$$

Тогда из формул (2.52), (2.55) и (2.57) получаем

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} A(x) P_{\text{равн}}(x) dx \approx n^{-1} \sum_{i=1}^n A(x_i), \quad (2.58)$$

т.е. вычисление среднего значения наблюдаемой A сводится к простому арифметическому усреднению, если выбор точек фазового пространства x_i происходит в соответствии с равновесным распределением (2.57). При этом сходимость метода обеспечивается центральной предельной теоремой.

Обсудим теперь основную идею построения алгоритмов МК. Будем считать, что за среднее время $\langle \Delta t \rangle$ система атомов переходит из точки x_i в точку x_j . Вероятности $P(x_i)$ и $P(x_j)$ нахождения системы в этих точках будем для краткости обозначать P_i и P_j . Зададим частоты перехода $\nu_{ij} \equiv \nu(x_i \rightarrow x_j)$ системы из состояний x_i в состояния x_j . Для гарантии того, что, в конечном счете, состояния x_i распределятся в соответствии с равновесным распределением (2.57) на частоты ν_{ij} должны быть наложены следующие ограничения [247]:

1. Система должна иметь возможность перейти из любой точки x_i в любую другую точку x_j за конечное число шагов $l < \infty$, т.е. $\sum_{k_1, \dots, k_l} (\langle \Delta t \rangle)^l \nu_{ik_1} \nu_{k_1 k_2} \dots \nu_{k_{l-1} k_l} \nu_{k_l j} > 0$ (условие эргодичности системы).
2. Для всех x_i, x_j : $\langle \Delta t \rangle \nu_{ij} \geq 0$ (условие положительности вероятности).
3. Для всех x_i : $\sum_j \langle \Delta t \rangle \nu_{ij} = 1$ (условие нормировки вероятности).
4. Для всех x_i : $\sum_j \langle \Delta t \rangle \nu_{ij} P_{\text{равн}}(x_j) = P_{\text{равн}}(x_i)$ (условие равновесности распределения $P_{\text{равн}}(x)$).

Предположим, что частоты ν_{ij} переходов заданы и состояния $x_0, x_1, \dots, x_i, \dots$ сгенерированы. Эволюция вероятности $P_i = P(x_i, t)$, с которой распределены состояния

x_i , может быть записана в виде уравнения кинетического баланса [306]:

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = - \sum_j \nu_{ij} P_i + \sum_j \nu_{ji} P_j. \quad (2.59)$$

Первый член в уравнении (2.59) описывает скорость всех переходов из рассматриваемого состояния x_i в другие, а второй член – скорость переходов из всех других состояний в рассматриваемое. Стационарное решение уравнения (2.59) дается выражением

$$P_{\text{равн},i} \nu_{ij} = P_{\text{равн},j} \nu_{ji}, \quad (2.60)$$

которое называется принципом детального равновесия или условием микроскопической обратимости. Заметим что, принцип детального равновесия (2.60) не является единственным стационарным решением уравнения (2.59). Поэтому сам по себе принцип детального равновесия (2.60) не является ни необходимым, ни тем более достаточным условием того, что метод МК приводит к каноническому распределению (2.57). Однако в большинстве физически важных случаев выполнение принципа детального равновесия гарантирует достижение состояния термодинамического равновесия. Поэтому выполнение принципа детального равновесия обычно является необходимым требованием при разработке новых алгоритмов МК, предназначенных для моделирования канонического ансамбля. Из выражений (2.57) и (2.60) следует условие, выполнение которого мы далее будем считать необходимым при построении алгоритмов МК,

$$\frac{\nu_{ij}}{\nu_{ji}} = \exp \left(- \frac{H(x_j) - H(x_i)}{kT} \right) = \exp \left(- \frac{U(x_j) - U(x_i)}{kT} \right). \quad (2.61)$$

Рассмотрим теперь вопрос о том, как можно с помощью МК вычислять математическое ожидание физической величины A , в случае неравновесной термодинамической системы, т.е. исследовать эволюцию величины $\langle A \rangle(t)$. Эта задача осложняется тем, что формула (2.58) для случая неравновесной термодинамической системы, строго говоря, является неверной. Однако если характерные времена изменения величины $\langle A \rangle(t)$ и функции распределения $P(x, t)$ много больше среднего времени одного МК шага $\langle \Delta t \rangle$ ($\tau_A, \tau_P \gg \langle \Delta t \rangle$) то можно считать, что рассматриваемая

система, эволюционируя, проходит через последовательность квазиравновесных термодинамических состояний, и для вычисления величины $\langle A \rangle(t)$ можно приближенно пользоваться формулой (2.58).

2.3.2 Решеточный кинетический метод Монте-Карло

Если точка x_i конфигурационного пространства системы атомов является локальным минимумом потенциальной энергии системы $U(x)$, то, как уже отмечалось в параграфе 2.2.3, согласно классической теории переходного состояния (ТПС) [281] за время Δt система атомов может перейти в один из соседних локальных минимумов x_j потенциальной энергии, преодолев диффузионный барьер $\Delta E_{ijk} = U(\tilde{x}_{ijk}) - U(x_i)$, где точка $\tilde{x}_{ijk}$ – седловая точка потенциальной энергии $U(x)$ (см. рис. 2.3). Частота перехода по k -му диффузионному пути определяется законом Аррениуса [72, 307]

$$\nu_{ijk} = \nu_{ijk}^0 \exp \left(-\frac{\Delta E_{ijk}}{kT} \right), \quad (2.62)$$

где ν_{ijk}^0 – частотный префактор. Для выполнения условия (2.61) на частотные префакторы необходимо наложить условие $\nu_{ijk}^0 = \nu_{jik}^0$. Нетрудно убедиться в том, что частоты ν_{ijk} удовлетворяют всем требованиям, необходимым для построения алгоритма МК. Метод МК с частотами переходов, вычисляемыми по формуле (2.62), называется кинетическим методом Монте-Карло (КММК).

Из формулы (2.62) видно, что частота ν_{ijk} линейно зависит от величины частотного префактора ν_{ijk}^0 и экспоненциально от величины диффузионного барьера ΔE_{ijk} , поэтому для вычисления префакторов можно использовать более грубые приближения, чем при вычислении диффузионных барьеров. Методы вычисления диффузионных барьеров были рассмотрены в параграфе 2.2.3. Теперь сделаем несколько замечаний по поводу вычисления частотных префакторов. Обычно для оценки частотного префактора по порядку величины достаточно ограничиться гармоническим приближением ТПС [308], согласно которому частотный префактор равен

$$\nu_{ijk}^0 = \frac{\prod_{s=1}^S \nu_s(x_i)}{\prod_{s=1}^{S-1} \nu_s(\tilde{x}_{ijk})}, \quad (2.63)$$

где S – число колебательных степеней свободы системы атомов, $\nu_s(x_i)$ – собственные частоты колебаний системы атомов в локальном минимуме x_i , $\nu_s(\tilde{x}_{ijk})$ – вещественные собственные частоты колебаний системы атомов в седловой точке $\tilde{x}_{ijk}$. Вычисление частотного префактора по формуле (2.63) для больших систем может оказаться сложной задачей, отнимающей много вычислительного времени. К счастью, на практике переход системы из точки x_i в точку x_j , как правило, оказывается связан с перемещением не всех атомов системы, а только небольшой их части. Поэтому в формуле (2.63) можно учитывать только собственные частоты колебаний перемещающихся атомов и их ближайшего окружения. Так в простейшем случае прыжка одиночного атома по поверхности кристалла можно использовать упрощенную формулу

$$\nu_{ijk}^0 = \frac{\nu_1(x_i)\nu_2(x_i)\nu_3(x_i)}{\nu_1(\tilde{x}_{ijk})\nu_2(\tilde{x}_{ijk})}, \quad (2.64)$$

где $\nu_1(x_i)$, $\nu_2(x_i)$, $\nu_3(x_i)$ – собственные частоты колебаний атома в локальном минимуме x_i , а $\nu_1(\tilde{x}_{ijk})$ и $\nu_2(\tilde{x}_{ijk})$ – вещественные собственные частоты колебаний этого же атома в седловой точке $\tilde{x}_{ijk}$. В работе [309] было показано, что частотные префакторы, вычисленные по формуле (2.64) в ряде случаев совпадают по порядку величины с префакторами, полученными из экспериментально измеренных коэффициентов диффузии одиночных атомов. Отметим, что вычисленные по формуле (2.63) или (2.64) частотные префакторы должны быть симметризованы $\nu_{ijk}^0 \equiv (\nu_{ijk}^0 + \nu_{jik}^0)/2$ для того, чтобы частоты, вычисленные по формуле (2.62), удовлетворяли принципу детального равновесия (2.60). Зависимость частотных префакторов от температуры была исследована в ряде теоретических работ в рамках классической ТПС [310, 311, 312, 313]. Было показано, что частотные префакторы для ряда простых событий, таких как прыжок одиночного атома или диффузия вакансии, в широком интервале температур остаются постоянными.

В большинстве КМК моделей вычисление частотных префакторов вообще не производится. Частотный префактор обычно выбирается одинаковым для всех событий одного типа. Например, для прыжка одиночного атома по поверхности переходного металла частотный префактор имеет порядок $10^{12} - 10^{13}$ Гц [309]. Для диффузии

димеров частотные префакторы обычно оказываются на порядок больше [314]. Таким образом, при КММК моделировании обычно используется всего несколько различных частотных префакторов либо вычисленных теоретически, либо полученных из экспериментальных данных. Очевидно, что при таком подходе частотные префакторы ν_{ijk}^0 автоматически являются симметричными, что приводит к выполнению условия детального равновесия (2.60).

На каждом шаге КММК алгоритма система атомов переходит из начальной точки конфигурационного пространства x_i в один из соседних локальных минимумов x_j . Рассмотрим процедуру выбора конечной точки конфигурационного пространства x_j . После того, как определены все возможные точки x_j и вычислены диффузионные барьеры ΔE_{ijk} можно, используя формулу (2.62), вычислить суммарную частоту всех возможных на данном шаге событий

$$\nu_{\text{сумм}} = \sum_{j,k} \nu_{ijk} = \sum_{j,k} \nu_{ijk}^0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{ijk}}{kT}\right) = \sum_l \nu_{il}. \quad (2.65)$$

В последнем равенстве все частоты ν_{ijk} перенумерованы с помощью одного индекса $l = \{j, k\}$. Для того, чтобы выбрать одно событие генерируем случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $(0, 1)$. После этого перемещаем систему атомов в точку конфигурационного пространства x_j , соответствующую событию l_0 , для которого выполняется неравенство

$$\sum_{l_0-1} \nu_{il} \leq \nu_{\text{сумм}} \xi < \sum_{l_0} \nu_{il}. \quad (2.66)$$

Частота $\nu_{\text{сумм}}$, вычисленная по формуле (2.65), имеет простой физический смысл: величина $1/\nu_{\text{сумм}}$ равна среднему времени $\langle \Delta t \rangle$, за которое произойдет одно событие. Тогда среднее число событий, происходящих за время Δt равно $\nu_{\text{сумм}} \Delta t$. Вероятность того, что за время Δt не произойдет ни одного события, согласно распределению Пуассона, равна

$$P(0) = e^{-\nu_{\text{сумм}} \Delta t}. \quad (2.67)$$

А вероятность того, что за время Δt произойдет одно или более событий будет равна

$$P = 1 - P(0) = 1 - e^{-\nu_{\text{сумм}} \Delta t}. \quad (2.68)$$

Выражая из (2.68) время Δt и замечая, что случайная величина $\tilde{\xi} = 1 - P$ равномерно распределена на интервале $(0, 1)$, получим формулу для вычисления времени одного КММК шага

$$\Delta t = -\frac{\ln \tilde{\xi}}{\nu_{\text{сумм}}}, \quad (2.69)$$

где случайное число $\tilde{\xi}$ генерируется независимо от случайного числа ξ , использованного выше для выбора события. Нетрудно убедиться, что из формулы (2.69) следует соотношение $\langle \Delta t \rangle = 1/\nu_{\text{сумм}}$.

Таким образом, на каждом шаге КММК алгоритма необходимо выполнить следующие действия:

- определить все возможные точки конфигурационного пространства x_j , в которые система может перейти на данном шаге;
- вычислить диффузионные барьеры ΔE_{ijk} и частоты ν_{ijk} , соответствующие всем возможным диффузионным путям из точки x_i в точки x_j ;
- по формуле (2.65) вычислить частоту $\nu_{\text{сумм}}$;
- выбрать случайную величину ξ на интервале $(0, 1)$ и согласно формуле (2.66) выбрать точку x_j ;
- выбрать случайную величину $\tilde{\xi}$ на интервале $(0, 1)$ и по формуле (2.69) вычислить время Δt перехода из точки x_i в точку x_j .

Повторяя данную последовательность действий мы можем смоделировать эволюцию системы атомов. Подчеркнем, для того чтобы говорить о зависимости каких-либо средних параметров системы от времени, моделирование нужно провести либо для достаточно большой системы атомов, либо для статистического ансамбля.

КММК моделирование можно использовать и в тех случаях, когда число атомов в системе не сохраняется. Например, при моделировании эпитаксиального роста тонких пленок, как правило, учитывается только возможность увеличения числа атомов в системе. В этом случае скорость увеличения числа атомов характеризуется скоростью их осаждения F измеряемой в монослоях в секунду (МС/с). Пусть один

монослой вычислительной ячейки состоит из $N_{\text{МС}}$ атомов. Тогда частота появления нового атома в вычислительной ячейке будет равна $\nu_{\text{нов}} = N_{\text{МС}}F$. Эту частоту нужно добавить к выражению (2.65) для частоты $\nu_{\text{сумм}}$ и учитывать её наравне с другими частотами при выборе события с помощью формулы (2.66). При этом положение нового атома в вычислительной ячейке обычно выбирается случайным образом. Если атомы на поверхности кристалла находятся в термодинамическом равновесии с газом (или раствором) над поверхностью то наряду с частотой адсорбции $\nu_{\text{нов}}$ надо учитывать частоту десорбции атомов [307].

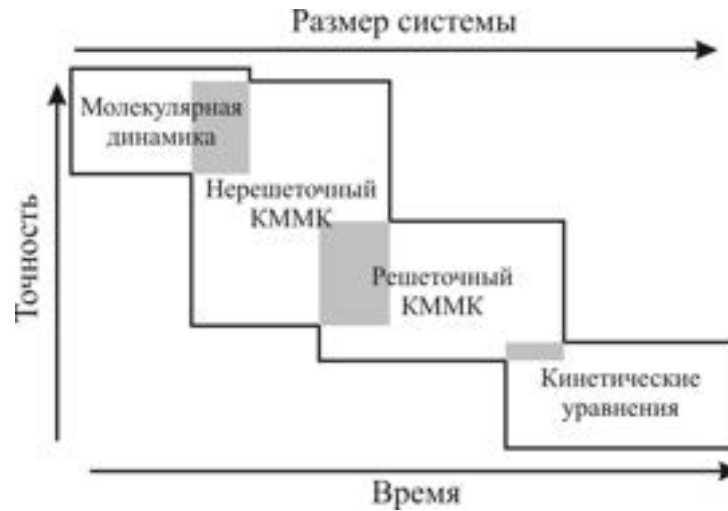


Рис. 2.4: Схематическое изображение областей применимости метода молекулярной динамики, решеточного и нерешеточного КММК, а также аналитических методов решения кинетических уравнений. На осях условно показаны размер модельной системы, время эволюции системы и точность описания процессов, происходящих в системе.

Все КММК модели можно разделить на решеточные и нерешеточные. Разница между решеточными и нерешеточными моделями очевидна из их названия. В решеточных моделях все возможные положения атомов $\mathbf{R}_n$ ($n = 1, \dots, N$) считаются заранее известными, т.е. образуют некоторую «решетку», обычно совпадающую с кристаллической решеткой некоторого твердого тела. Очевидно, что решеточные КММК модели применимы только для исследования монокристаллов и их поверхно-

стей. В нерешеточных КММК моделях возможные положения атомов системы заранее не известны и должны определяться на каждом КММК шаге. Поэтому нерешеточные методы имеют более широкую область применения, а также позволяют проводить более тщательное исследование атомных систем, однако меньшего размера и на меньших временных интервалах. На рис. 2.4 условно показано, что решеточные и нерешеточные КММК модели занимают промежуточное место между методом МД и аналитическими методами решения кинетических уравнений. Далее мы будем рассматривать только решеточные КММК модели. Основные идеи и примеры построения нерешеточных моделей можно найти в обзорной работе [117] и приведенных в ней ссылках.

Простейшие КММК модели [248], основанные на вычислении диффузионных барьеров по некоторым эмпирическим формулам, редко дают хорошие согласие с экспериментальными данными. Поэтому в последние годы было предложено большое количество усовершенствованных КММК моделей, позволяющих решать широкий спектр задач, связанных с диффузией атомов. Рассмотрим некоторые подходы, позволяющие сделать КММК моделирование более реалистичным.

КММК-МД модели

Простейшим способом повышения точности КММК моделирования является отказ от каких бы то ни было эмпирических формул для вычисления диффузионных барьеров. Вместо этого диффузионные барьеры всех возможных в КММК модели событий предварительно вычисляются с помощью методов молекулярной динамики (МД) или молекулярной статики (МС) и заносятся в базу данных. Таким образом, в процессе моделирования программа, реализующая КММК алгоритм, использует базу данных заранее вычисленных диффузионных барьеров (см. работу [117] и приведенные в ней ссылки). Такие КММК модели принято называть КММК-МД моделями.

Поскольку КММК-МД модели используют базу данных заранее вычисленных диффузионных барьеров, то сам КММК алгоритм обычно очень быстро работает и позволяет моделировать эволюцию многочастичных систем на больших временных

интервалах. С другой стороны, использование базы данных диффузионных барьеров налагает на КММК-МД модели ряд существенных ограничений. Во-первых, для того, чтобы заранее составить базу данных диффузионных барьеров необходимо знать начальные и конечные положения атомов, т.е. КММК-МД модель должна быть решеточной. Во-вторых, база данных диффузионных барьеров не должна быть слишком большой, иначе на её составление ушло бы слишком много времени и вычислительных ресурсов. На практике базы данных обычно содержат от нескольких десятков до нескольких сотен диффузионных барьеров. Это означает, что в рамках КММК-МД моделей удастся рассматривать только простые события, связанные с одновременным перемещением только одного или двух атомов. В-третьих, при увеличении температуры частоты событий возрастают, что приводит к необходимости учитывать большее число диффузионных барьеров. Поэтому применение КММК-МД моделей, как правило, ограничено некоторым температурным интервалом. Таким образом, использование КММК-МД моделей требует тщательной предварительной работы, связанной с выяснением важности тех или иных событий при данной температуре. Далее кратко рассмотрим КММК-МД модели используемые в главах 3 и 4.

Эпитаксиальный рост Со на поверхности Си(001). Рассмотрим следующую задачу (см. параграф 3.1). В начальный момент времени на идеально ровную поверхность Си(001) начинают равномерно осаждаться атомы Со со скоростью F . Осаждение атомов Со заканчивается, когда их количество становится равным D . После этого система продолжает эволюционировать до тех пор, пока время её эволюции не достигнет некоторого значения τ . В качестве элементарных событий рассматриваются прыжки только атомов Со. При этом каждый атом Со может совершать следующие переходы: диффузия внутри монослоя (рис. 2.5а) и переходы между слоями за счет выталкивания одного из ближайших соседей (рис. 2.5б,в). Таким образом, можно считать, что каждый атом Со может переходить в один из 20 соседних узлов гцк решетки. Прыжки атомов Си не рассматриваются, т.е. предполагается, что при рассматриваемых температурах события, приводящие к появлению свободных атомов Си, маловероятны.

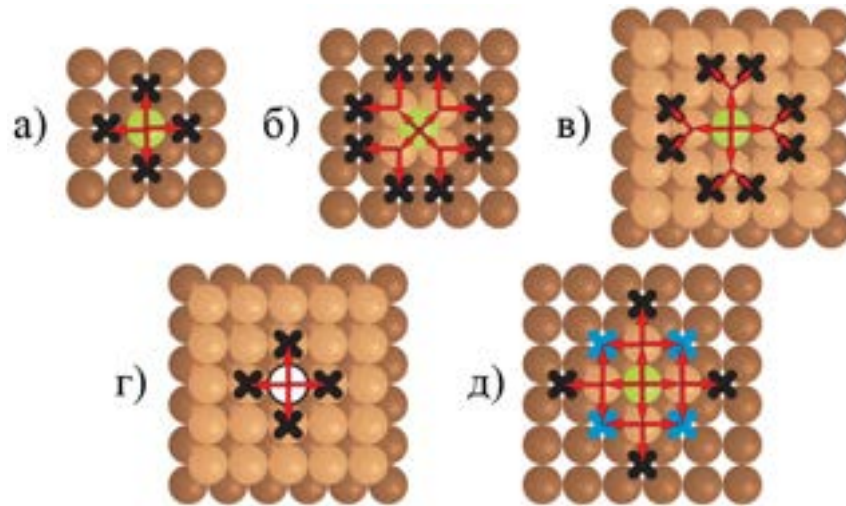


Рис. 2.5: Различные события на поверхности Cu(001) (вид сверху): (а) прыжки атома в пределах монослоя, (б) переход атома на один монослой ниже, (в) переход атома на один монослой выше, (г) диффузия поверхностной вакансии, (д) сдвиги и повороты димеров. Конечные положения атомов (на рис. г – вакансии) отмечены крестиками.

Диффузия атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(001). Рассмотрим следующую задачу (см. параграф 4.1.1). В монослое имеется N_{Cu} атомов Cu и N_{Co} атомов Co, а также $N_{\text{вак}} = N_{\text{МС}} - N_{\text{Cu}} - N_{\text{Co}}$ поверхностных вакансий, где $N_{\text{МС}}$ – количество атомов в монослое вычислительной ячейки. Считается, что переходы атомов между слоями при рассматриваемой температуре маловероятны, т.е. диффузия атомов Cu и Co происходит в пределах одного монослоя. Поскольку число поверхностных вакансий $N_{\text{вак}} \ll N_{\text{Cu}} + N_{\text{Co}}$, имеет смысл решать поставленную задачу, как задачу об эволюции системы вакансий. При этом будем считать, что поверхностная вакансия может совершать прыжки только в соседние узлы кристаллической решетки (рис. 2.5г).

Образование вакансий на ступенчатой поверхности Cu(001). Рассмотрим следующую задачу (см. параграф 4.4.2). В начальный момент имеется система из $1.5N_{\text{МС}}$ атомов Cu, где $N_{\text{МС}}$ – количество атомов в монослое вычислительной ячейки. Атомы Cu полностью заполняют один монослой, а во втором монослое имеется ровная ступень, направленная вдоль [110]. При решении данной задачи рассматри-

ваются не только переходы одиночных атомов (рис. 2.5а,б,в), но и сдвиги и повороты димеров (рис. 2.5д). Поэтому можно считать, что каждый атом может переходить в один из 28 соседних узлов. Для удобства решения поставленной задачи были использованы граничные условия специального вида [315]. Добавление в рассматриваемую систему взаимодействия между атомами поверхности и СТМ иглой сводится к замене постоянных диффузионных барьеров ΔE_{ijk} функциями $\Delta E_{ijk}(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$, где Δx , Δy и Δz – разности координат острия СТМ иглы и узла, в который перемещается атом.

Самообучающиеся КММК алгоритмы

От недостатков, характерных для КММК-МД моделей, можно избавиться, если использовать самообучающиеся КММК (СОКММК) модели. Идея СОКММК алгоритмов проста [75, 76, 77]: КММК алгоритм начинает вычисления с пустой базой данных диффузионных барьеров, при этом на каждом шаге база данных либо пополняется новыми барьерами, либо используется один из барьеров, занесенных в базу на предыдущих шагах. Диффузионные барьеры вычисляются не заранее, как в КММК-МД моделях, а в процессе моделирования, т.е. по требованию⁶. Вычисленные диффузионные барьеры индексируются и заносятся в базу данных.

Преимущества вычисления барьеров по требованию очевидны. Во-первых, система атомов в процессе своей эволюции проходит, как правило, лишь через небольшую часть точек x_i доступного ей конфигурационного пространства, поэтому большая часть возможных диффузионных барьеров не требует вычисления. Таким образом, при использовании сложных КММК моделей вычисление барьеров по требованию позволяет существенно сократить общее вычислительное время. Во-вторых, использование СОКММК моделей позволяет существенно повысить точность моделирования. В-третьих, СОКММК алгоритмы могут быть использованы как в решеточных [75], так и в нерешеточных [76, 77] КММК моделях. В результате, хорошие СОКММК модели всегда оказываются более реалистичными, чем КММК-МД моде-

⁶В англоязычной литературе принято использовать термин «on the fly», т.е. «на лету».

ли, и могут давать не только качественное, но и количественное согласие с экспериментальными данными.

Характерной особенностью СОКММК алгоритмов является переменная скорость их работы [75]. На начальном этапе работы СОКММК алгоритм работает очень медленно, поскольку основное вычислительное время уходит на создание базы данных диффузионных барьеров. Затем, когда диффузионные барьеры основных событий вычислены, скорость работы СОКММК алгоритма становится постоянной. При этом база данных диффузионных барьеров пополняется очень редко, и основное вычислительное время уходит на работу КММК алгоритма. Если в системе атомов вдруг начинается какой-то новый физический процесс, то база данных снова начинает активно пополняться новыми барьерами, и скорость работы СОКММК алгоритма резко понижается. Через некоторое время скорость работы СОКММК алгоритма снова становится постоянной, однако теперь она оказывается ниже, поскольку с увеличением базы данных возрастает время поиска в ней нужного барьера.

Конкретная реализация СОКММК алгоритмов существенно зависит от метода вычисления диффузионных барьеров [117]. Далее мы подробнее рассмотрим решеточные СОКММК алгоритмы, использующие для вычисления барьеров метод упругой ленты (см. параграф 2.2.3).

Диффузия атомов Co, Fe и Pt, погруженных в первый слой поверхности Cu(001). Также, как и в описанной выше КММК-МД модели, будем предполагать что перемещение атомов примеси (Co, Fe, или Pt) в первом слое поверхности Cu(001) возможно только за счет диффузии поверхностных вакансий. При этом мы предполагаем, что в процессе эволюции число как поверхностных вакансий, так и атомов Co остается неизменным. Будем рассматривать СОКММК модель, в которой возможны следующие три типа прыжков поверхностных вакансий: (а) прыжки вакансии в одно из положений первых ближайших соседей, такое событие эквивалентно прыжку атома Cu или атома примеси (рис. 2.6а); (б) прыжки вакансии в одно из положений вторых ближайших соседей, такое событие эквивалентно повороту димеров Cu-Cu, Cu-примесь, или примесь-примесь (рис. 2.6в); (в) прыжки вакансии в одно из по-

ложений третьих ближайших соседей, такое событие эквивалентно сдвигу димеров (рис. 2.6б).

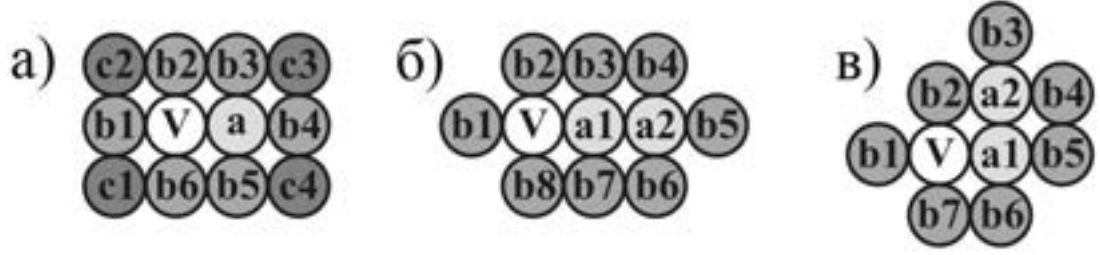


Рис. 2.6: Локальное окружение (вид сверху) поверхностной вакансии V при её переходе в положения первых (а), вторых (в) и третьих (б) ближайших соседей в первом слое поверхности (001). В случае (а) атом, находящийся в положении a , переходит в положение V . В случаях (б) и (в) атом, находящийся в положении $a1$, переходит в положение V , а атом, находящийся в положении $a2$, переходит в положение $a1$. Первые ближайшие соседи вакансии V и атомов a , $a1$, $a2$ обозначены как $b1 - b8$, а вторые ближайшие соседи – как $c1 - c4$.

В параграфе 4.1.2 мы сравним две СОКММК модели. В модели 1 учитываются прыжки только одиночных атомов (рис. 2.6а). При этом мы будем различать события, отличающиеся друг от друга расположением как первых, так и вторых ближайших соседей. В модели 2 наряду с прыжками одиночных атомов будем учитывать сдвиги (рис. 2.6б) и повороты (рис. 2.6в) димеров. В последнем случае, будем различать события, отличающиеся друг от друга расположением только первых ближайших соседей. Индексация возможных в такой модели событий происходит следующим образом. Положения $b1 - b8$ и $c1 - c4$ могут быть заняты либо атомами Cu (индекс 0), либо поверхностными вакансиями (т.е. не заняты) (индекс 1), либо атомами примеси (индекс 2). Положения a , $a1$ и $a2$ могут быть заняты либо атомами Cu , либо атомами примеси. Тогда каждому событию в модели 1 можно поставить в соответствие число в троичной системе счисления $(a) - (b1)(b2)(b3)(b4)(b5)(b6) - (c1)(c2)(c3)(c4)$. Тогда максимальное число возможных в модели 1 событий (без учета симметрии) равно $2 \cdot 3^{10} = 118098$. В моде-

ли 2 каждому сдвигу и повороту димера можно поставить в соответствие число в троичной системе счисления $(a1)(a2) - (b1)(b2)(b3)(b4)(b5)(b6)(b7)(b8)$ и $(a1)(a2) - (b1)(b2)(b3)(b4)(b5)(b6)(b7)$, соответственно. Это означает, что максимальное число возможных в модели 2 сдвигов димеров (без учета симметрии) равно $2 \cdot 3^8 = 13122$, а максимальное число поворотов димеров (без учета симметрии) равно $2 \cdot 3^7 = 4374$.

Описанный СОКММК алгоритм будет использован далее для моделирования самоорганизации наноструктур из атомов Co и Fe в первом слое поверхности Cu(001) (параграф 4.1), исследования фазового перехода порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) (параграф 4.3.2), а также исследования кинетики растворения кластеров Pt в поверхности Cu(001) (параграф 4.3.3). Кроме того, не представляет труда обобщение данного СОКММК алгоритма в случае наличия внешнего электрического поля (см. параграф 4.5), после чего он может быть использован для моделирования электромиграции вакансионных кластеров как на идеальной поверхности Cu(001) (параграф 4.5.1), так и на поверхности с точечными дефектами (параграф 4.5.2).

Диффузия атомов Pt на поверхности Cu(111). Рассмотрим однослойную СОКММК модель. При этом будем считать, что атомы могут совершать только «длинные» прыжки по поверхности Cu(111), т.е. прыжки между соседними гцк узлами. Отметим, что для адатома на идеальной поверхности Cu(111) это предположение неверно. Действительно, на идеальной поверхности адатом будет с большей вероятностью совершать «короткие» прыжки, т.е. прыжки между соседними гцк и гпу узлами. Для того, чтобы обойти это противоречие можно воспользоваться следующим простым приемом [280]. Будем считать, что атом совершает длинные прыжки с некоторым эффективным диффузионным барьером $\Delta E_{\text{длин}}$, связанным с величиной диффузионного барьера для короткого прыжка $\Delta E_{\text{кор}}$ таким образом, чтобы коэффициенты диффузии [316] атома по поверхности за счет длинных и коротких прыжков были одинаковы. Нетрудно показать, что для барьеров $\Delta E_{\text{длин}}$ и $\Delta E_{\text{кор}}$ выполняется соотношение [280]

$$\Delta E_{\text{длин}} = \Delta E_{\text{кор}} + kT \ln 6, \quad (2.70)$$

где T – температура системы.

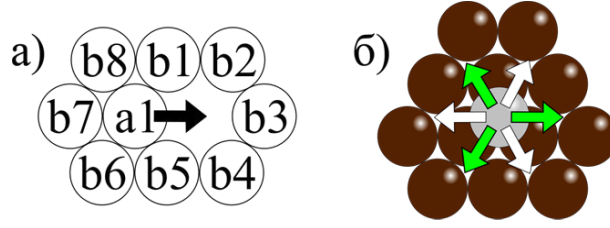


Рис. 2.7: (а) Локальное окружение атома a при его прыжке по поверхности $\text{Cu}(111)$ (вид сверху). Положения первых ближайших соседей для начального и конечного положения атома a обозначены как $b1 - b8$. (б) Два типа «длинных» прыжков атома на поверхности (111): прыжки типа 1 показаны зелеными стрелками, а прыжки типа 2 – белыми.

Будем считать, что величина диффузионного барьера для прыжка атома зависит только от расположения первых ближайших соседей атома в его начальном и конечном положениях (рис. 2.7а). Индексация возможных в такой модели событий происходит следующим образом. Положения $b1 - b8$ могут быть либо не заняты (индекс 0), либо заняты атомами Cu (индекс 1), либо заняты атомами Pt (индекс 2). Положение a может быть занято либо атомом Cu , либо атомом Pt . При этом шесть направлений длинных прыжков атомов (рис. 2.7б) оказываются неэквивалентными. Они могут быть разделены на две группы (тип 1 и тип 2) в соответствии с расположением атомов в нижележащем атомном слое. Отметим, что рассмотрение двух типов длинных прыжков эквивалентно учету разницы между двумя типами ступеней (ступень А и ступень Б) на поверхности $\text{Cu}(111)$. В итоге, каждому длинному прыжку атома можно поставить в соответствие число в троичной системе счисления (тип) – $(a) - (b1)(b2)(b3)(b4)(b5)(b6)(b7)(b8)$, а максимальное число таких прыжков (без учета симметрии) равно $2 \cdot 2 \cdot 3^8 = 26244$. В рассмотренную СОКММК модель могут быть добавлены события, связанные со сдвигами и поворотами димеров [317]. Наконец, заметим, что использование данного СОКММК алгоритма затруднено наличием в рассматриваемой системе событий с низкими диффузионными барьерами. Поэтому для его практического применения необходимо использовать методы уско-

рения КММК (см. параграф 2.3.3).

Описанный СОКММК алгоритм будет использован далее для моделирования формирования дендритов Pt/Cu на поверхности Cu(111) (параграф 3.3) и исследования кинетики формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) (параграф 4.3.1).

2.3.3 Методы ускорения кинетического метода Монте-Карло

Несмотря на то, что КММК можно рассматривать как ускоренную молекулярную динамику [307], в некоторых случаях КММК сам нуждается в ускорении. Это происходит в тех случаях, когда в системе атомов происходят события на существенно разных временных масштабах [117, 318]. В этом случае система может попасть в потенциальную яму и находиться в ней в течение большого количества КММК шагов, т.е. КММК алгоритм будет работать «вхолостую». В общем случае, потенциальная яма является многомерной и состоит из конечного числа точек x_i ($i = 1, \dots, i_{max}$) конфигурационного пространства, являющихся локальными минимумами потенциальной энергии $U(x)$ системы. При выходе из потенциальной ямы система может оказаться в одной из точек конфигурационного пространства $\tilde{x}_\alpha$ ($\alpha = 1, \dots, \alpha_{max}$), которые образуют границу потенциальной ямы. Частоты переходов внутри потенциальной ямы будем обозначать ν_{ij} , а частоты выхода системы из потенциальной ямы — $\nu_{i\alpha}$. Эти частоты вычисляются по формуле (2.62), в которой индекс k мы будем опускать для сокращения записи.

Простейшим способом ускорения КММК является запоминание частот возможных переходов на последних m шагах [318]. Данный метод ускорения КММК является число алгоритмическим и не содержит никаких новых физических идей. Тем не менее он оказывается достаточно эффективным для не очень глубоких потенциальных ям и в некоторых случаях позволяет добиться ускорения КММК алгоритма в 10 — 100 раз. Однако в том случае, если потенциальная яма оказывается глубокой (или температура системы низкой), то данный метод ускорения не решает проблему: система «застревает» в потенциальной яме и не может оттуда выбраться. Существует несколько способов более эффективного ускорения КММК, позволяющих системе

быстро выбираться из потенциальной ямы [117, 318]. К ним относятся метод анализа времени выхода из потенциальной ямы [319, 320], метод средней частоты [321, 322], метод равновесной потенциальной ямы [323, 324] и т.д. Ниже мы рассмотрим только метод средней частоты, который использовался в диссертационной работе как для ускорения КММК, так и для получения аналитических решений (см. Главу 5).

Метод средней частоты

Рассмотрим систему атомов в потенциальной яме. Среднее время жизни системы τ_i^1 в каждом состоянии x_i внутри потенциальной ямы можно определить как

$$\tau_i^1 = \frac{1}{\sum_j \nu_{ij} + \sum_\alpha \nu_{i\alpha}}. \quad (2.71)$$

Введем матрицу переходов $\hat{T}$ размером $i_{max} \times i_{max}$, элементы которой равны [117, 318]

$$T_{ij} = \tau_j^1 \nu_{ji}. \quad (2.72)$$

Если в начальный момент времени система находится в точке $x_{нач}$, то вероятность её обнаружения в точках x_i потенциальной ямы равна $P_i(0) = \delta_{i,нач}$. Вероятность обнаружения системы в точке x_i после m случайных перемещений будет пропорциональна величине $P_i^{(m)} = (\hat{T}^m)_{ij} P(0)_j$. Тогда полная вероятность обнаружения системы в i -м положении после большого числа случайных перемещений будет пропорциональна величине

$$P_i = \sum_{m=0}^{\infty} (\hat{T}^m)_{ij} P(0)_j = \left(\hat{I} - \hat{T} \right)_{ij}^{-1} P(0)_j, \quad (2.73)$$

где $\hat{I}$ – единичная матрица. Среднее время нахождения системы в положении x_i вычисляется по формуле $\tau_i = \tau_i^1 P_i$, а среднее время нахождения системы в яме $\tau_{полн} = \sum_i \tau_i$. В результате, средние частоты выхода системы из ямы находятся по формуле

$$\langle \nu_{i\alpha} \rangle = \frac{\tau_i}{\tau_{полн}} \nu_{i\alpha}. \quad (2.74)$$

Используя частоты $\langle \nu_{i\alpha} \rangle$, по формулам (2.66) и (2.69) определяется положение $\tilde{x}_\alpha$, в которое выйдет система из потенциальной ямы, и время Δt выхода. Таким образом, выход системы из потенциальной ямы происходит за один КММК шаг.

Причем, большая часть вычислительного времени тратится на обращение матрицы $(\hat{I} - \hat{T})$.

Метод определения границ потенциальных ям

Для применения методов ускорения КММК на практике необходимо иметь простой и надежный способ определения границ потенциальных ям [318, 325]. Кратко рассмотрим один из таких методов [325], разработанный нами для решения задачи о диффузии атомов Pt на поверхности Cu(111) [270]. Определим потенциальную яму, как группу состояний x_i , диффузионные барьеры между которыми ΔE_{ij} имеют величину ниже пороговой $\Delta E_{\text{порог}}$. Для системы Pt/Cu(111) величина порогового барьера была выбрана равной $\Delta E_{\text{порог}} = 0.32$ эВ. Отметим, что поиск границы потенциальной ямы для всей системы атомов может занимать много вычислительного времени. Поэтому мы будем выделять небольшие подсистемы атомов, для которых необходимо применять алгоритм ускорения. Критерий включения атома в такую подсистему очень прост: диффузионный барьер для прыжка атома на предыдущем КММК шаге и барьер для обратного события должны быть ниже, чем $\Delta E_{\text{порог}}$. На каждом КММК шаге производится анализ текущей ситуации, в результате которого (а) может быть сформирована новая подсистема атомов, (б) новый атом может быть добавлен в уже имеющуюся подсистему, (в) две подсистемы атомов могут быть объединены в одну подсистему, (г) подсистема атомов может быть расформирована. После этого, для каждой подсистемы атомов выполняется вычисление средних частот выхода из неё атомов по формуле (2.74). Эффективность работы СОКММК алгоритма с описанным алгоритмом ускорения оказывается очень высокой (см. конец параграфа 4.3.1).

2.3.4 Кинетический метод Монте-Карло для магнитных моментов

Обычно КММК применяется для моделирования диффузии атомов. Однако КММК может быть также использован для моделирования магнитных свойств кристаллов. При этом предполагается, что атомы находятся в покое, а их магнитные моменты мо-

гут быть описаны классическими векторами. Рассматриваемая система может быть одномерной, двумерной или трехмерной. В качестве примера, рассмотрим КММК модель для одномерной цепочки атомов [239]. Будем считать, что магнитная анизотропия атомной цепочки является одноосной. Тогда гамильтониан Гейзенберга можно записать в виде

$$H = - \sum_{i>j} J_{ij} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) - \sum_i K_i (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e})^2 - \sum_i \mu_i (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}), \quad (2.75)$$

где $\mathbf{s}_i$ и $\mathbf{e}$ – единичные векторы магнитного момента i -ого атома и оси легкого намагничивания, соответственно, μ_i – модуль магнитного момента i -ого атома, K_i – энергия магнитной анизотропии i -ого атома, J_{ij} – обменный интеграл, описывающий взаимодействие i -ого и j -ого атомов. Будем считать, что внешнее магнитное поле $\mathbf{B}$ приложено вдоль оси легкого намагничивания, т.е. $\mathbf{B} = B\mathbf{e}$. Будем считать, что магнитные моменты атомов могут быть направлены либо параллельно, либо антипараллельно оси легкого намагничивания, т.е. $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e}) \equiv s_i = \pm 1$. Тогда магнитная энергия системы атомов на m -ом КММК шаге будет равна

$$E_m = - \sum_{i>j} J_{ij} s_i s_j - \sum_i K_i s_i^2 - B \sum_i \mu_i s_i. \quad (2.76)$$

Один шаг КММК алгоритма [239] состоит в перевороте одного магнитного момента $s_{i_0} \rightarrow -s_{i_0}$. Проследим за тем, как при этом изменяется энергия системы атомов. Рассмотрим промежуточное положение магнитного момента i_0 -ого атома: $s_{i_0} \rightarrow s_{i_0} \cos \theta_{i_0}$, где θ_{i_0} – угол поворота магнитного момента i_0 -ого атома, изменяющийся от $\theta_{i_0} = 0$ в начальном положении, до $\theta_{i_0} = \pi$ в конечном положении. Магнитная энергия системы атомов при произвольном угле θ_{i_0} равна

$$\begin{aligned} E(\theta_{i_0}) = & - \sum_{i>j; i,j \neq i_0} J_{ij} s_i s_j - \sum_{j \neq i_0} J_{i_0 j} \cos \theta_{i_0} s_{i_0} s_j - \sum_{i \neq i_0} K_i s_i^2 - K_{i_0} \cos^2 \theta_{i_0} - \\ & - B \sum_{i \neq i_0} \mu_i s_i - B \mu_{i_0} s_{i_0} \cos \theta_{i_0}. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Вычитая выражение (2.76) из (2.77), найдем изменение энергии системы атомов при повороте магнитного момента i_0 -ого атома

$$\Delta E(\theta_{i_0}) = h_{i_0} (1 - \cos \theta_{i_0}) + K_{i_0} \sin^2 \theta_{i_0}, \quad (2.78)$$

где $h_{i_0} = \left(\sum_{j \neq i_0} J_{ij} s_j + \mu_{i_0} B \right) s_{i_0}$. Приравнивая к нулю производную $d\Delta E/d\theta_{i_0}$, найдем уравнения, определяющие экстремумы функции $\Delta E(\theta_{i_0})$:

$$\sin \theta_{i_0} = 0, \quad (2.79)$$

$$h_{i_0} + 2K_{i_0} \cos \theta_{i_0} = 0. \quad (2.80)$$

Уравнение (2.79) имеет решения $\theta_{i_0} = 0, \pi$ при любых параметрах гамильтониана (2.75), а уравнение (2.80) имеет решение только при условии $2K_{i_0} \geq |h_{i_0}|$. Таким образом, необходимо различать два случая.

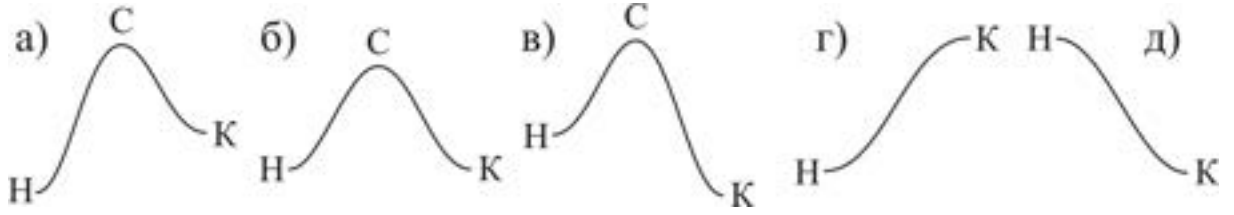


Рис. 2.8: Изменение энергии цепочки при перевороте одного магнитного момента из начального положения (Н) в конечное положение (К) может происходить двумя способами: (а,б,в) с переходом через седловую точку (С) и (г,д) без преодоления энергетического барьера.

В первом случае, $2K_{i_0} > |h_{i_0}|$, углы $\theta_{i_0} = 0, \pi$ соответствуют минимумам функции $\Delta E(\theta_{i_0})$, а решение $\theta_{i_0} = -h_{i_0}/(2K_{i_0})$ уравнения (2.80) – максимуму (см. рис. 2.8а,б,в)

$$\Delta E_{\text{макс}} = \frac{(2K_{i_0} + h_{i_0})^2}{4K_{i_0}}. \quad (2.81)$$

Величина $\Delta E_{\text{макс}}$ представляет собой диффузионный барьер для переворота магнитного момента i_0 -ого атома, поэтому частота переворота магнитного момента может быть найдена, как обычно, по формуле (2.62).

Во втором случае, $2K_{i_0} \leq |h_{i_0}|$, переворот магнитного момента i_0 -ого атома происходит без преодоления энергетического барьера (рис. 2.8г,д). Вероятности нахождения системы в начальном и конечном состоянии, подчиняются равновесному распределению (2.57), т.е.

$$P_{\text{нач}} = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\Delta E(0)}{kT} \right), \quad P_{\text{кон}} = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\Delta E(\pi)}{kT} \right). \quad (2.82)$$

Считая, что никакие другие состояния не возможны [326], т.е. выполнено условие $P_{\text{нач}} + P_{\text{кон}} = 1$, и учитывая, что $\Delta E(\pi) - \Delta E(0) = 2h_{i_0}$, получим следующие выражение для частоты переворота магнитного момента

$$\nu = \nu_0 P_{\text{кон}} = \nu_0 \frac{\exp(-2h_{i_0}/kT)}{1 + \exp(-2h_{i_0}/kT)}, \quad (2.83)$$

где ν_0 – такой же частотный префактор, как в формуле (2.62). Здесь необходимо отметить, что зависимость $\nu(h_{i_0})$, задаваемая формулами (2.62), (2.81) и (2.83), имеет разрыв первого рода при $|h_{i_0}| = 2K_{i_0}$. В том случае, если это приводит к каким-либо вычислительным проблемам, формула (2.83) может быть заменена [327], например, на

$$\nu = \nu_0 \min [1, \exp(-2h_{i_0}/kT)]. \quad (2.84)$$

2.4 Основные результаты второй главы

Несмотря на то, что данная глава имеет, в основном, описательный характер, в ней были получены следующие важные для дальнейшего изложения результаты.

1. В рамках приближения Росато-Жиллопа-Легранда найдены параметры меж-атомных потенциалов Pt-Pt и Pt-Cu. При поиске параметров потенциалов учитывались, как объемные свойства платины, взятые из экспериментальных данных, так и энергетические характеристики поверхностного сплава Pt/Cu, вычисленные в рамках теории функционала плотности. Найденные параметры потенциалов могут быть использованы для исследования свойств поверхностных сплавов Pt/Cu, а также близких к ним физических систем, таких как Pt/Cu нанокластеры, нанопровода и наноконтакты.
2. На основе кинетического метода Монте-Карло разработаны решеточные самообучающиеся алгоритмы, позволяющие моделировать диффузию атомов на поверхностях (001) и (111) гцк кристаллов. Данные алгоритмы позволяют решать широкий круг физических задач, связанных с поверхностной диффузией атомов и вакансий. Также разработан новый эффективный метод поиска границ

потенциальных ям, необходимый для ускорения самообучающегося алгоритма на поверхности (111) гцк кристаллов.

3. На языке Fortran 90 написан комплекс программ, реализующий методы молекулярной статики, молекулярной динамики, метод упругой ленты, различные варианты решеточного кинетического метода Монте-Карло, а также методы поиска параметров межатомных потенциалов. Разработанный комплекс программ может быть использован для решения на атомном уровне широкого круга физических задач, связанных, в первую очередь, с механическими и кинетическими свойствами переходных металлов, их сплавов и наноструктур на их поверхности.

Глава 3

Наноструктуры на поверхности меди

При осаждении атомов на поверхность меди могут формироваться разнообразные структуры: тонкие пленки, компактные кластеры, дендриты, цепочки атомов и нанопровода. Результат самоорганизации атомов зависит как от их индивидуальных свойств, так и от внешних условий, при которых происходит осаждение. Результат формирования наноструктур зависит, конечно же, и от симметрии и качества медной подложки. В этой главе мы будем рассматривать монокристаллические подложки меди с индексами Миллера (001) и (111). Симметрия идеальных поверхностей Cu(001) и Cu(111) исключает формирование на них одномерных объектов: цепочек атомов и нанопроводов. В качестве примера формирования компактных кластеров мы обсудим самоорганизацию кластеров Co на поверхности Cu(001). В качестве примера роста дендритов мы обсудим формирование Pt/Cu дендритов на поверхности Cu(111). Наконец, в качестве примера свойств тонких пленок мы обсудим образование муаровой структуры графена на поверхности Cu(111). Заранее подчеркнем, что рассмотренные примеры являются достаточно характерными и многие полученные в этой главе результаты могут быть обобщены на схожие эпитаксиальные системы.

3.1 Самоорганизация кластеров кобальта на поверхности Cu(001)

При изучении формирования компактных кластеров следует различать индивидуальные и коллективные свойства кластеров. К индивидуальным свойствам кластеров относятся в первую очередь физические свойства и механизмы роста отдельных кластеров, к коллективным свойствам – плотность размещения кластеров (среднее число кластеров на единицу площади) и их упорядоченность на поверхности. При низких плотностях размещения можно считать, что кластеры Co не взаимодействуют друг с другом, поэтому индивидуальные и коллективные свойства кластеров Co можно изучать по отдельности, используя при этом несколько различные теоретические модели.

3.1.1 Формирование двухслойных кластеров кобальта на поверхности Cu(001)

Сначала рассмотрим кинетику формирования отдельных кластеров Co на поверхности Cu(001). При изложении этого вопроса мы будем в основном следовать работам [1, 328]. С одной стороны, при температуре ниже 320 К не происходит интенсивного перемешивания атомов кобальта и меди [10, 329]. И поскольку здесь мы не интересуемся плотностью размещения островов, то можно моделировать формирование островов на идеальной поверхности Cu(001), что существенно упрощает моделирование. С другой стороны, из эксперимента [330] известно, что при небольшом количестве осажденных атомов кобальта ($D < 1$ МС) и скорости осаждения $F > 0.3$ МС/с на поверхности Cu(001) происходит формирование двухслойных островов кобальта. Поэтому для реалистичного моделирования процесса роста островов необходимо использовать трехмерную модель роста островов.

Для качественного объяснения формы островов Co на поверхности Cu(001) мы используем следующую КММК-МД модель. В начальный момент $t = 0$ на идеальную поверхность Cu(100) начинают равномерно осаждаться атомы Co со скоростью

F . Осаждение атомов Со заканчивается в момент времени $\tau_+ = D/F$, когда их количество становится равным $N = N_{\text{МС}}D$, где D – количество монослоев кобальта, $N_{\text{МС}}$ – количество атомов в одном монослое модельной ячейки. После чего система из N атомов Со продолжает эволюционировать до момента времени $t = \tau_{\text{эксп}} > \tau_+$, где $\tau_{\text{эксп}}$ – характерное время проведения эксперимента. В нашей КМК-МД модели рассматриваются следующие события: прыжки атома Со в положения ближайших соседей в пределах одного монослоя (рис. 3.1а) и переходы атомов Со на один монослой ниже или выше (рис. 3.1б,в). Причем переходы атомов Со между слоями происходят за счет выталкивания соседнего атома¹. Как мы увидим ниже, величины диффузионных барьеров для таких событий оказываются существенно ниже, чем для прямого перехода атома между монослоями (барьер Эрлиха-Швобеля, 1.03 эВ [331]). При вычислении частот событий используется один и тот же частотный префактор $\nu_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [73, 332, 333].

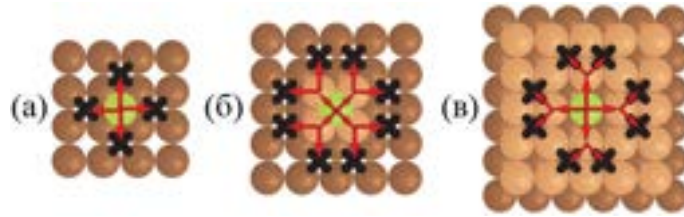


Рис. 3.1: Прыжки атомов Со на поверхности Cu(001) (вид сверху): (а) прыжки атома в пределах монослоя, (б) переходы атома на один монослой ниже, (в) переходы атома на один монослой выше.

Вначале обсудим основные события, определяющие рост кластеров кобальта на поверхности Cu(001). Диффузионные барьеры для этих событий, вычисленные методом волочения атома [282] приведены в таблице 3.1. Здесь мы используем для прыжков атомов следующие обозначения (см. также рис. 3.2): T – прыжок свободного атома по поверхности, E – прыжок атома вдоль края кластера, C – прыжок атома вблизи угла кластера, Ex , U , D – события, происходящие за счет выталкивания соседнего атома, причем событие Ex происходит в пределах одного монослоя,

¹В англоязычной литературе такое событие называется «exchange» – «обмен».

событие U приводит к перемещению атома на один монослой вверх, а событие D – на один монослой вниз. Нижний индекс показывает количество ближайших соседей в начальном и конечном положении, а верхний – из атомов какого сорта состоит монослой непосредственно под рассматриваемым атомом.

Таблица 3.1: Основные события, определяющие формирование кластеров Co на поверхности Cu(001). Бóльшая часть событий показана на рис. 3.2.

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

Рассмотрим процесс формирования компактных кластеров кобальта в первом слое. После осаждения атомы Co случайным образом двигаются по поверхности Cu(001) с барьером $\Delta E(T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}) = 0.52$ эВ до тех пор, пока не оказываются вблизи края кластера. Затем атом Co присоединяется к кластеру, преодолевая диффузион-



Рис. 3.2: Основные события, определяющие формирование кластеров Co на поверхности Cu(001) (вид сверху). 1 – атомы Cu, 2 – атомы Co в первом слое, 3 – атомы Co во втором слое, 4 – атомы Co в третьем слое.

ный барьер $\Delta E(E_{0-1}^{\text{Cu-Cu}}) = 0.48$ эВ. При рассматриваемых температурах ($T < 320$ К) атом не может за время эксперимента преодолеть высокий диффузионный барьер $\Delta E(E_{1-0}^{\text{Cu-Cu}}) = 1.29$ эВ и отпрыгнуть от края кластера. Поэтому, присоединившись к кластеру, атом начинает быстро двигаться вдоль его края с низким диффузионным барьером $\Delta E(E_{1-1}^{\text{Cu-Cu}}) = 0.14$ эВ. Достигнув угла кластера, атом может вытолкнуть своего ближайшего соседа в угловое положение, если оно не занято. Это событие имеет диффузионный барьер $\Delta E(Ex_{1-2}^{\text{Cu-Cu}}) = 0.49$ эВ. Поскольку диффузионные барьеры для обратного события $Ex_{2-1}^{\text{Cu-Cu}}$ и события $C_{2-0}^{\text{Cu-Cu}}$ достаточно велики, прыжки угловых атомов кластера маловероятны. Таким образом, в процессе осаждения Co форма малых кластеров в первом слое будет приближаться к прямоугольной. Отметим, что в данном случае сумма $\Delta E = 0.63$ эВ диффузионных барьеров событий $E_{1-1}^{\text{Cu-Cu}}$ и $Ex_{1-2}^{\text{Cu-Cu}}$, отвечающих за переход атомов в угловые положения, имеет физический смысл энергии активации для процесса формирования компактных класте-

ров. Поэтому среднее время формирования компактных кластеров кобальта в первом слое τ_1 может быть грубо оценено как

$$\tau_1 = \nu_0^{-1} \exp \left(\frac{\Delta E}{kT} \right). \quad (3.1)$$

Таким образом, для того, чтобы за время проведения эксперимента $\tau_{\text{эксп}}$ успевали формироваться компактные кластеры кобальта должно выполняться условие $\tau_1 \ll \tau_{\text{эксп}}$.

Процесс формирования компактных кластеров во втором и последующих слоях происходит, в общем, аналогично, однако существует несколько отличий. Во-первых, диффузионные барьеры для событий $T_{0-0}^{\text{Co-Co}}$, $E_{0-1}^{\text{Co-Co}}$ и $E_{1-1}^{\text{Co-Co}}$ больше соответствующих барьеров в первом слое (см. таблицу 3.1). Во-вторых, вместо события $Ex_{1-2}^{\text{Co-Co}}$ происходят последовательно два события $E_{3-1}^{\text{Co-Co}}$ и $E_{0-3}^{\text{Co-Co}}$. Поэтому кластеры прямоугольной формы во втором слое формируются намного медленнее, чем в первом.

Сценарий роста кластеров кобальта несколько усложняется, если рассматривать переходы атомов Со между слоями. Рассмотрим сначала переходы атомов кобальта между первым и вторым слоями кластера в процессе осаждения ($t < \tau_+$). Эта ситуация характерна тем, что кластеры в первом слое имеют неровные границы, а во втором слое имеются одиночные атомы Со. Как обсуждалось выше, атом Со, осажденный на поверхность Cu(001), присоединяется к краю кластера и начинает двигаться вдоль него. Этот атом может вытеснить вверх один из граничных атомов кластера (событие $U_{1-0}^{\text{Cu-Co}}$). Обратное событие $D_{0-1}^{\text{Co-Cu}}$ имеет диффузионный барьер 0.97 эВ и маловероятно при $T < 320$ К. Таким образом, может происходить переход атомов из первого слоя кластера во второй. Если же находящийся во втором слое атом Со подходит к неровному участку границы кластера, то с вероятностью близкой к единице [328] он переходит в первый слой (событие $D_{0-2}^{\text{Co-Cu}}$). Таким образом, атомы Со, попавшие в процессе осаждения во второй слой кластера, будут либо переходить в первый слой, либо образовывать компактные острова во втором слое.

Если $\tau_1 \ll \tau_{\text{эксп}}$, то через некоторое время после окончания осаждения атомов Со в первом слое образуется прямоугольный кластер, а во втором слое не остается одиночных атомов Со. В этом случае сценарий роста кластера меняется. Внача-

ле происходит событие U_{2-0}^{Cu-Co} , заключающееся в том, что один из угловых атомов первого слоя выталкивает одного из своих ближайших соседей во второй слой (см. рис. 3.2). Вытесненный таким образом атом Co может отойти от края кластера и присоединиться к кластеру во втором слое. Последующий механизм перехода атомов кобальта из первого слоя во второй таков: атом Co выходит из угла кластера (событие E_{2-1}^{Cu-Cu}), движется вдоль края кластера (E_{1-1}^{Cu-Cu}) и вытесняет наверх один из граничных атомов кластера (U_{1-0}^{Cu-Co}). Так происходит до тех пор, пока кластер в первом слое не оказывается снова прямоугольной формы, но уже меньших размеров. Таким образом, количество атомов кобальта во втором слое кластера увеличивается.

Наконец, обсудим вопрос о возможности формирования третьего и последующих атомных слоев в кластере кобальта. Заметим, что диффузионные барьеры для переходов атома Co из n -го в $(n-1)$ -й слой ($n > 2$) ниже соответствующих барьеров для переходов из 2-го в 1-й слой. А диффузионные барьеры для переходов атома Co из $(n-1)$ -го в n -й слой ($n > 2$), наоборот, выше соответствующих барьеров для переходов из 1-го во 2-й слой. Это приводит к тому, что вероятность образования кластеров Co в третьем слое и последующих слоях при температуре $T < 320$ К оказывается малой.

Итак, анализ диффузионных барьеров показывает, что сценарий роста кластеров кобальта на поверхности Cu(001) зависит от соотношения между временами τ_+ , τ_1 и $\tau_{\text{экс}}$, причем, время τ_+ определяется скоростью осаждения F , а время τ_1 – температурой подложки. Ниже мы рассмотрим осаждение половины монослоя $D = 0.5$ МС со скоростью $F = 0.1 - 3$ МС/с, что соответствует времени осаждения $\tau_+ = 0.17 - 5$ с. Будем считать, что $\tau_{\text{экс}} \approx 1$ час, т.е. $\tau_{\text{экс}} \gg \tau_+$. Обсудим результаты КММК моделирования при двух температурных режимах: (1) $T = 200$ К и (2) $T = 300$ К.

При температуре $T = 200$ К среднее время формирования компактных кластеров кобальта в первом слое τ_1 оказывается равным $7.5 \cdot 10^3$ с, т.е. выполняются неравенства $\tau_1 > \tau_{\text{экс}} \gg \tau_+$. В этом случае, как видно из рис. 3.3а, компактные кластеры кобальта в первом слое не формируются, а число атомов во втором слое уменьшается до тех пор, пока во втором слое не образуются компактные кластеры (см. рис. 3.4). Поскольку при увеличении скорости осаждения F кластеры Co в первом слое ока-

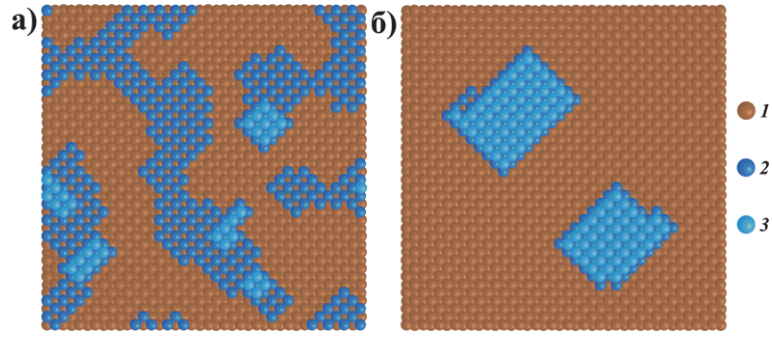


Рис. 3.3: Кластеры Co на поверхности Cu(001) через час после осаждения (вид сверху). Температура подложки (а) $T = 200$ К и (б) $T = 300$ К. Скорость осаждения $F = 3$ МС/с, количество осажденных атомов кобальта $D = 0.5$ МС. Размер ячейки моделирования 7.23×7.23 нм². 1 – атомы Cu, 2 – атомы Co в первом слое, 3 – атомы Co во втором слое.

зываются менее компактными, число атомов во втором слое убывает.

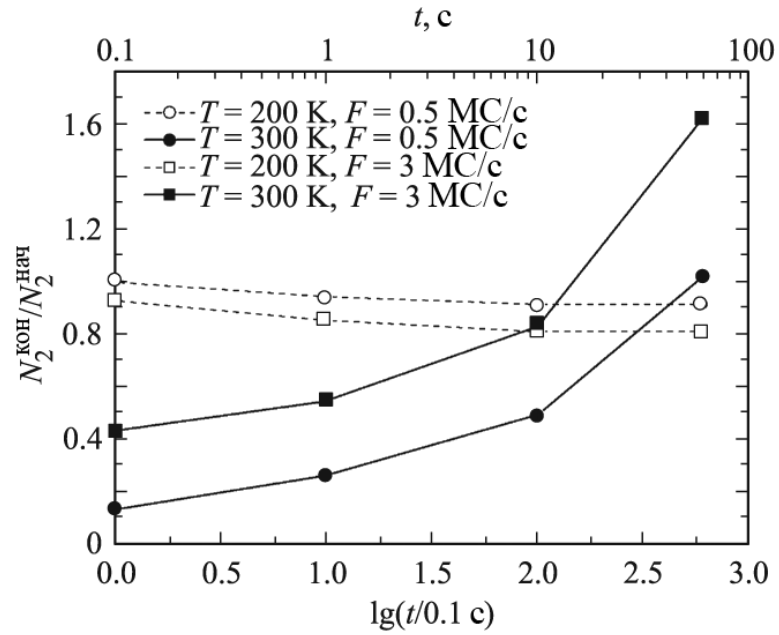


Рис. 3.4: Зависимость отношения числа атомов Co во втором слое $N_2^{\text{кон}}$ к числу атомов, попавших во второй слой при осаждении, $N_2^{\text{нач}}$ от времени при $T = 200$ К (штриховые линии) и $T = 300$ К (сплошные линии).

При температуре $T = 300$ К среднее время формирования компактных кластеров кобальта в первом слое τ_1 уменьшается до $3.8 \cdot 10^{-2}$ с. В этом случае выполняются неравенства $\tau_{\text{экс}} \gg \tau_+ > \tau_1$, и реализуется сценарий роста кластеров, приводящий к увеличению числа атомов Со во втором слое (см. рис. 3.4). Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока второй слой кластера не покроет первый (рис. 3.36). Так как при увеличении скорости осаждения F возрастает число компактных кластеров кобальта во втором слое, формирующихся в процессе осаждения, число атомов во втором слое возрастает при увеличении F . Таким образом, зависимость числа атомов во втором слое от скорости осаждения ($F = 0.1 - 3$ МС/с) является монотонно возрастающей функцией.

3.1.2 Анизотропия диффузионных барьеров вблизи кластеров Со на поверхности Cu(001)

При исследовании формирования двухслойных кластеров кобальта мы использовали простую КМК-МД модель, в которой учитывалась зависимость диффузионных барьеров только от количества ближайших соседей в начальном и конечном положениях атома. При этом предполагалось, что диффузионные барьеры не зависят ни от расстояния между атомом и краем или углом кластера, ни от размера самого кластера кобальта. Другими словами, в предыдущем параграфе мы полностью пренебрегли эффектом релаксации малых кластеров и поверхности подложки вблизи них [97, 101, 334, 335]. Здесь мы рассмотрим анизотропию диффузионных барьеров вблизи кластеров кобальта связанную с эффектом релаксации и обсудим в какой мере учет этой анизотропии может повлиять на результаты изложенные в предыдущем параграфе. При изложении этого вопроса мы будем в основном следовать работам [336, 1].

Рассмотрим вначале прыжки одиночного атома кобальта по поверхности Cu(001) (событие $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$). На рис. 3.5а схематически показаны диффузионные барьеры для данного события вблизи квадратного кластера $\text{Co}_{7 \times 7}$. Из рисунка видно, что кластер не оказывает влияния на диффузию атома Со на расстоянии более пяти ближайших

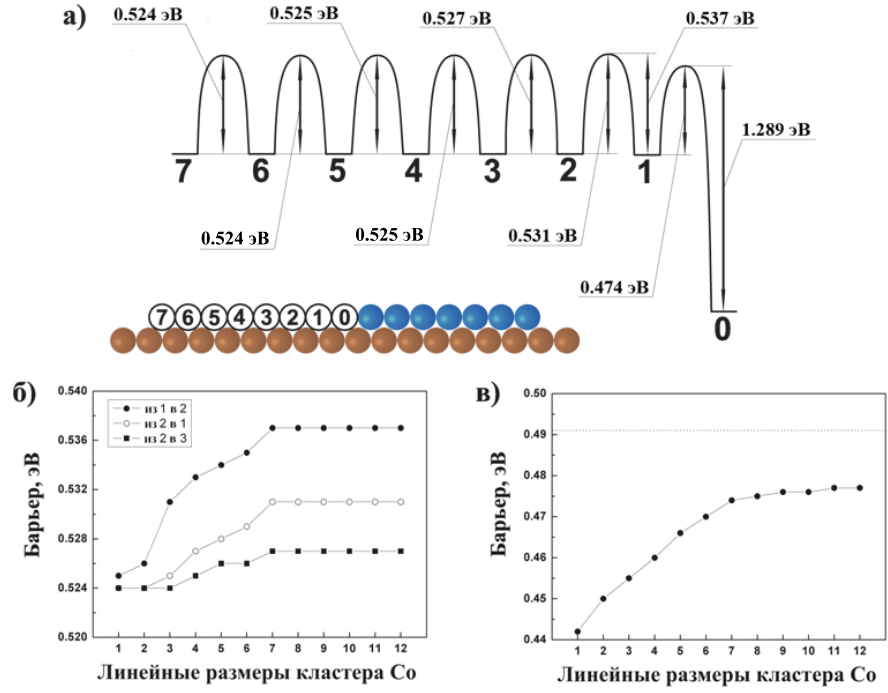


Рис. 3.5: (а) Диффузионные барьеры для события $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$ вблизи кластера $\text{Co}_{7 \times 7}$; (б) диффузионные барьеры для события $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$ вблизи квадратных кластеров $\text{Co}_{N \times N}$ с длиной стороны N ; (в) диффузионные барьеры для события $E_{0-1}^{\text{Cu-Cu}}$ вблизи квадратных кластеров $\text{Co}_{N \times N}$ (сплошная линия) и ступни (пунктирная линия).

соседей (1.27 нм). При приближении атома Co к кластеру диффузионный барьер начинает возрастать. Последний энергетический барьер отвечает присоединению атома Co к краю кластера (событие $E_{0-1}^{\text{Cu-Cu}}$). Зависимость величин диффузионных барьеров $\Delta E(T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}})$ вблизи кластера $\text{Co}_{N \times N}$ от его линейного размера N показана на рис. 3.5б. Вблизи больших кластеров ($N^2 > 100$) диффузионный барьер для прыжка адатома из положения 2 в 1 оказывается на 0.004 эВ больше, чем для прыжка из положения 2 в 3, что при температуре $T \sim (0.004 \text{ эВ})/k \approx 45 \text{ К}$ может привести к появлению пустой зоны на расстоянии ближайших соседей от края кластера. Этот результат качественно согласуется с тем фактом, что при низких температурах вокруг кластеров наблюдается пустая зона [88]. Однако при температуре $T \geq 200 \text{ К}$

этот эффект не оказывает никакого влияния на формирование кластеров.

Зависимость диффузионного барьера для события $E_{0-1}^{\text{Cu-Cu}}$ от линейного размера кластера оказывается более сильной, чем для события $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$ (рис. 3.5в). Величина диффузионного барьера монотонно возрастает от значения 0.442 эВ, соответствующего барьеру для образования димера, до предельного значения 0.491 эВ, соответствующего барьеру для прыжка атома Со к ступени (предельный случай границы кластера). В данном случае изменение диффузионного барьера в пределах 0.05 эВ не оказывает существенного влияния на механизм роста кластеров кобальта, поскольку величина барьера для события $E_{0-1}^{\text{Cu-Cu}}$ в любом случае существенно меньше, чем для события $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$, и атом Со, оказавшись в положении 1, с большой вероятностью присоединяется к кластеру. Поэтому при моделировании эпитаксиального роста для кластеров любых размеров мы использовали одинаковую величину диффузионного барьера $\Delta E(E_{0-1}^{\text{Cu-Cu}}) = 0.48$ эВ.

Обсудим влияние размера кластера на диффузию атома Со вдоль его границы — событие $E_{1-1}^{\text{Cu-Cu}}$ (рис. 3.6). В данном случае помимо эффекта релаксации сильное влияние на величину диффузионного барьера оказывает различное количество соседей в начальном и конечном положениях атома Со, поэтому величина диффузионного барьера сильно меняется при приближении атома Со к краю кластера. Наибольшая анизотропия диффузионных барьеров наблюдается для переходов из положения 0 в положение 1 и обратно. В данном случае атомы Со в положениях 0 и 1 имеют разное количество вторых соседей, в результате чего диффузионные барьеры для переходов из положения 0 в 1 и из 1 в 0 для кластера $\text{Co}_{7 \times 7}$ отличаются на 0.11 эВ. На рис. 3.6б изображены зависимости диффузионных барьеров для переходов из положения 0 в 1, из 1 в 0, из 1 в 2 и из 2 в 1 от линейного размера кластера. А на рис. 3.6в показаны средние значения барьеров, диффузионные барьеры вблизи середины стороны кластера, а также значение барьера $\Delta E(E_{1-1}^{\text{Cu-Cu}})$ на ступени. Из этих рисунков видно, что анизотропия диффузионных барьеров для события $E_{1-1}^{\text{Cu-Cu}}$ быстро уменьшается при удалении от углов кластера. При низких температурах анизотропия диффузионных барьеров вблизи углов кластера может оказать существенное влияние на диффузию

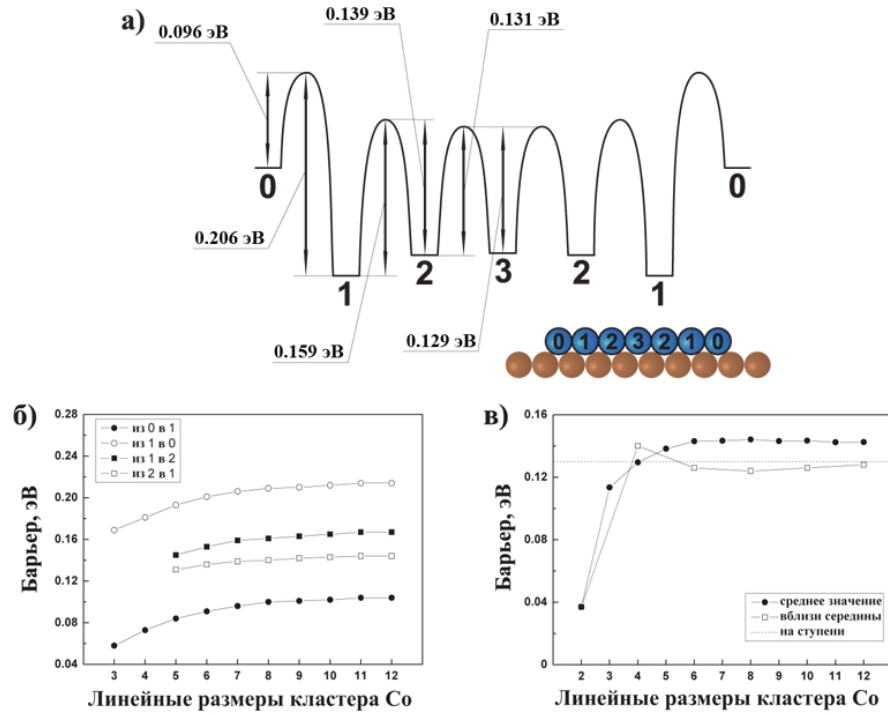


Рис. 3.6: Диффузионные барьеры для события E_{1-1}^{Cu-Cu} : (а) в случае кластера $Co_{7 \times 7}$; (б) зависимость диффузионных барьеров от линейного размера кластера N ; (в) среднее значение диффузионных барьеров (черные точки), значение барьера вблизи середины стороны кластера (белые точки) и величина барьера на ступени (пунктирная линия).

атомов Co вдоль границы кластера: привести к появлению пустых зон и существенному замедлению угловой диффузии (уменьшению числа переходов атомов Co через углы кластера). Отметим, что форма кластеров, формирующихся в процессе эпитаксиального роста тонкой пленки, отличается от строго квадратной, поэтому стоит ожидать, что разброс в значениях диффузионных барьеров для события E_{1-1}^{Cu-Cu} для реальных кластеров не столь существен. Это позволяет в первом приближении использовать усредненный диффузионный барьер $\Delta E(E_{1-1}^{Cu-Cu}) = 0.14$ эВ, что и было сделано в КММК-МД модели, рассмотренной параграфе 3.1.1.

Наконец, рассмотрим диффузию атома Co по поверхности кластера кобальта

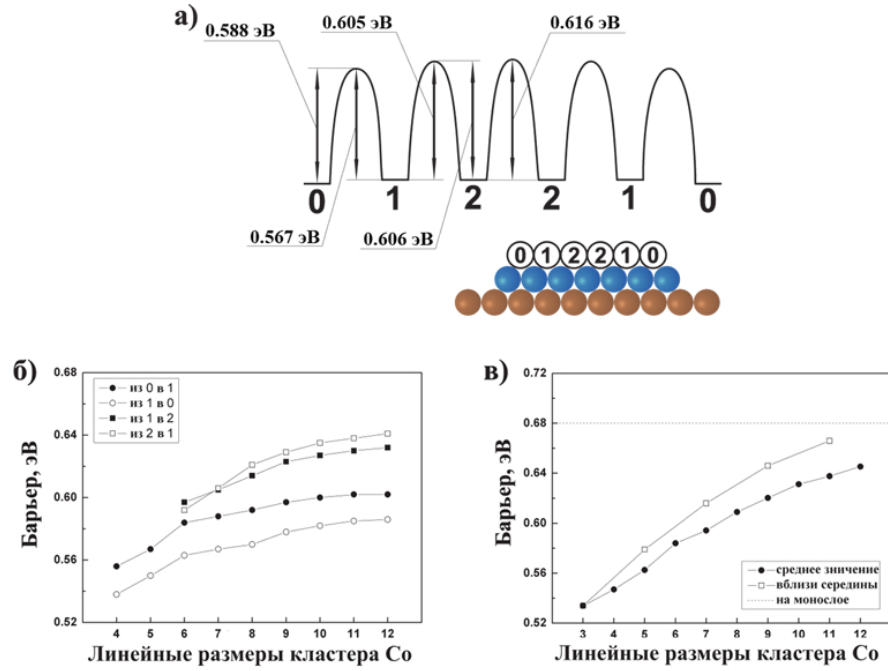


Рис. 3.7: Диффузионные барьеры для события T_{0-0}^{Co-Co} : (а) в случае кластера $Co_{7 \times 7}$; (б) зависимость диффузионных барьеров от линейного размера кластера N ; (в) среднее значение диффузионных барьеров (черные точки), значение барьеров в центре кластера (белые точки) и величина барьера для прыжка атома на монослой Co.

(событие T_{0-0}^{Co-Co}). На рис. 3.7а схематически изображены диффузионные барьеры для случая квадратного кластера $Co_{7 \times 7}$. Как видно из рисунка, разница между максимальным и минимальным значением диффузионных барьеров составляет почти 0.05 эВ. Наибольшая анизотропия диффузионных барьеров наблюдается вблизи края кластера. На рис. 3.7б представлены зависимости диффузионных барьеров для прыжков атома Co из положения 1 в 0, из 0 в 1, из 1 в 2 и из 2 в 1. Видно, что значение диффузионного барьера для перехода из положения 0 в 1 для всех исследованных кластеров почти на 0.02 эВ больше, чем для обратного перехода из 1 в 0. С другой стороны, начиная с кластера, состоящего из 49 атомов ($Co_{7 \times 7}$), значение диффузионного барьера для перехода из положения 2 в 1 оказывается больше, чем для перехода из 1 в 2. Разница между этими двумя значениями возрастает с ро-

стом кластера и достигает ~ 0.01 эВ для кластера $\text{Co}_{12 \times 12}$. Вследствие анизотропии энергетических барьеров для события $T_{0-0}^{\text{Co-Co}}$ положение 1 для квадратных кластеров, больших чем $\text{Co}_{7 \times 7}$, оказывается энергетически невыгодным, что приводит к образованию пустой зоны на поверхности кластера вблизи его края при температуре ниже $T \sim (0.01 \text{ эВ})/k \approx 115 \text{ К}$. Данный результат качественно согласуется с экспериментальными наблюдениями пустых зон на поверхности кластеров [87] при низкой температуре. На рис. 3.7в показана зависимость среднего значения диффузионного барьера $\Delta E(T_{0-0}^{\text{Co-Co}})$, барьера для перехода в центральной части кластера и барьера для диффузии на монослой Co . Зависимость диффузионного барьера от размера кластера приводит к несколько различной скорости формирования второго слоя, однако не меняет качественной картины формирования двухслойных кластеров, описанной в предыдущем параграфе. Поэтому в нашей КМК-МД модели мы использовали значение диффузионного барьера $\Delta E(T_{0-0}^{\text{Co-Co}}) = 0.65 \text{ эВ}$, соответствующее среднему значению энергетического барьера для больших кластеров.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что, во-первых, наибольшее отклонение от среднего для барьера значения наблюдается вблизи краев и особенно углов кластера и, во-вторых, это отклонение растёт при увеличении размера кластера. При температурах $T \geq 200 \text{ К}$ эффекты релаксации кластеров не изменяют описанный выше сценарий роста двухслойных кластеров. Однако, при более низких температурах они могут привести к формированию пустых зон [88, 87], и должны быть учтены при моделировании.

3.1.3 Влияние погружения атомов на плотность размещения кластеров Co и Fe на поверхности $\text{Cu}(001)$

В этом параграфе мы рассмотрим влияние внешних условий на одно из важнейших с практической точки зрения коллективных свойств нанокластеров – на плотность их размещения на поверхности. Как и раньше, мы будем считать, что при малом количестве осажденных атомов $D \ll 1 \text{ МС}$ коллективные и индивидуальные свойства кластеров можно рассматривать по отдельности. В данном случае, это означает,

что мы можем пренебречь влиянием структуры кластеров на плотность их размещения. Таким образом, для исследования влияния внешних условий на плотность размещения кластеров можно использовать двухмерную (т.е. однослойную) КММК-МД модель, что существенно упрощает моделирование. Заранее отметим, что при моделировании эпитаксиального роста нанокластеров можно получить правильную плотность их размещения, искусственно занижая значение частоты прыжка адатома по идеальной поверхности (событие $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$) [20]. Несмотря на то, что данный трюк позволяет получать хорошее совпадение с экспериментальными данными, он, конечно же, не раскрывает физической сути зависимости плотности размещения нанокластеров от условий осаждения. В действительности, наблюдаемая в экспериментах [9, 337] плотность размещения кластеров тесно связана с наличием в поверхности Cu(001) точечных дефектов. Роль точечного дефекта может играть атом Со или Fe, погруженный в первый слой медной подложки. Так, при температуре выше 320 К погружение атомов Со в подложку приводит к резкому увеличению плотности размещения кластеров [10, 329]. Ниже мы обсудим влияние процессов погружения атомов Со и Fe в первый слой поверхности Cu(001) на плотность размещения нанокластеров при температурах $T < 320$ К и различной скорости осаждения F . При изложении этого вопроса мы будем в основном следовать работе [338].

Таблица 3.2: Основные события, определяющие формирование кластеров Со и Fe на поверхности Cu(001).

Событие	Барьер (эВ)		Префактор (ТГц)	
	Fe	Со	Fe	Со
$T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$	0.54	0.64	13.8	12.7
$E_{1-1}^{\text{Cu-Cu}}$	0.24	0.29	5.2	4.4
$Ex_{\text{погр}}$	0.64	0.81	301.5	277.5

Основными событиями, влияющими на рост кластеров Со и Fe на поверхности Cu(001), являются прыжок атома по идеальной поверхности $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$, прыжок атома

вдоль края кластера $E_{1-1}^{\text{Cu-Cu}}$ и погружение атома в первый слой поверхности подложки $E_{\text{погр}}$ путем вытеснения оттуда атома меди. Диффузионные барьеры и частотные префакторы для этих событий, вычисленные соответственно методами волочения атома [282] и в рамках гармонического приближения ТПС [308], приведены в таблице 3.2. Отметим, что полученные значения префакторов находятся в соответствии с эмпирическим правилом Мейера-Нелделя: события, имеющие более низкий диффузионный барьер, имеют более высокий частотный префактор [339]. Основываясь на этих данных, можно оценить при каких условиях погружение осаждаемых атомов в первый слой подложки будет существенно влиять на плотность размещения кластеров. Для того, чтобы атомы Со или Fe могли в достаточном количестве погружаться в подложку, вероятность погружения одного атома $p_{Ex} \sim \nu_{Ex}/\nu_T$ должна достигать хотя бы нескольких процентов. Это условие выполняется для атомов Fe при $T > 220$ К и для атомов Со при $T > 270$ К. При этом скорость осаждения атомов F должна быть не слишком велика, чтобы у атомов было больше времени на свободную диффузию по поверхности меди.

Для того, чтобы более подробно исследовать влияние процесса погружения атомов на плотность размещения кластеров, рассмотрим две однослойные КММК-МД модели. Модель 1 является, по сути, упрощенным вариантом КММК-МД модели, рассмотренной в параграфе 3.1.1: в ней рассматриваются только прыжки атомов Со или Fe в положения ближайших соседей в пределах одного монослоя (рис. 3.1а), переходы между монослоями запрещены. Модель 2 учитывает вероятность погружения атомов в первый слой поверхности Cu(001), оставаясь при этом однослойной. Погруженный атом перестает перемещаться по поверхности и становится центром роста новых кластеров, поэтому в модели 2 процесс «погружения» атома реализован, как «замораживание» его движения. При этом, конечно, мы пренебрегаем выталкиваемыми из поверхности атомами меди, что можно сделать, при рассматриваемых температурах.

На рис. 3.8 представлены графики зависимости плотности размещения нанокластеров от температуры при скорости осаждения атомов кобальта и железа $F =$

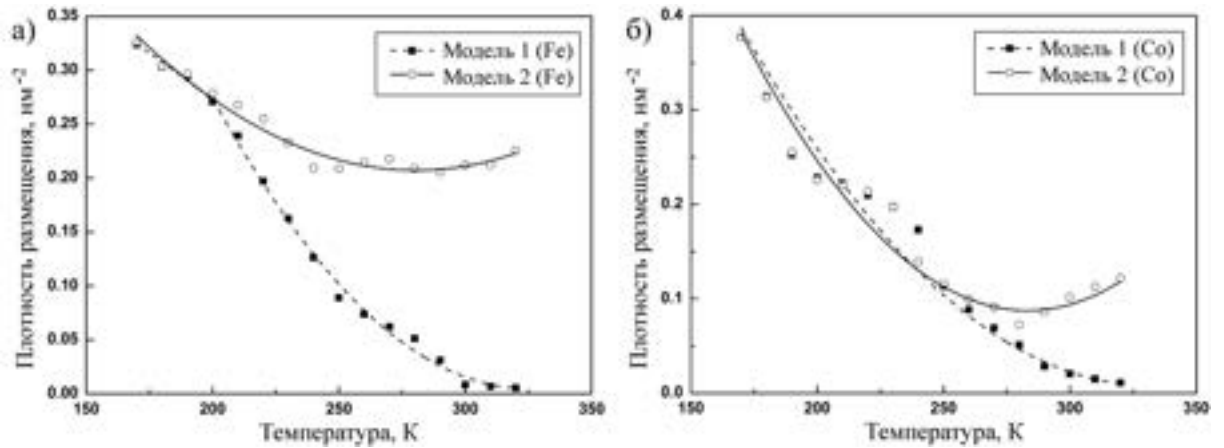


Рис. 3.8: Зависимости плотности размещения кластеров Fe (а) и Co (б) от температуры подложки при скорости осаждения атомов $F = 0.01$ МС/с и количестве осажденных атомов $D = 0.3$ МС через час после окончания осаждения.

0.01 МС/с. Точками на графиках представлены результаты КМК-МД моделирования; для наглядности эти точки аппроксимированы кусочно-гладкими полиномиальными функциями. При увеличении температуры подвижность атомов на поверхности меди возрастает. Это приводит к тому, что при одной и той же скорости осаждения атомов F возрастает вероятность присоединения к уже сформировавшимся кластерам. В результате, плотность размещения кластеров в рамках модели 1 уменьшается с ростом температуры. С другой стороны, при увеличении температуры возрастает вероятность p_{Ex} погружения атома примеси, что приводит к увеличению количества центров роста кластеров. Поэтому в рамках модели 2 убывание плотности размещения кластеров с увеличением температуры замедляется, а при комнатной температуре плотность размещения островов начинает увеличиваться. Из рис. 3.8а видно, что различие между результатами модели 1 и модели 2 для эпитаксиальной системы Fe/Cu(001) становится заметным уже при 220 К, а при комнатной температуре плотность размещения кластеров при учете погружения атомов Fe возрастает с 20 раз. В случае эпитаксиальной системы Co/Cu(001) (рис. 3.8б), различие между моделями 1 и 2 появляется при 260 К и также становится существенным при комнатной температуре: при учете погружения атомов Co плотность размещения кластеров

возрастает в 3.5 раза.

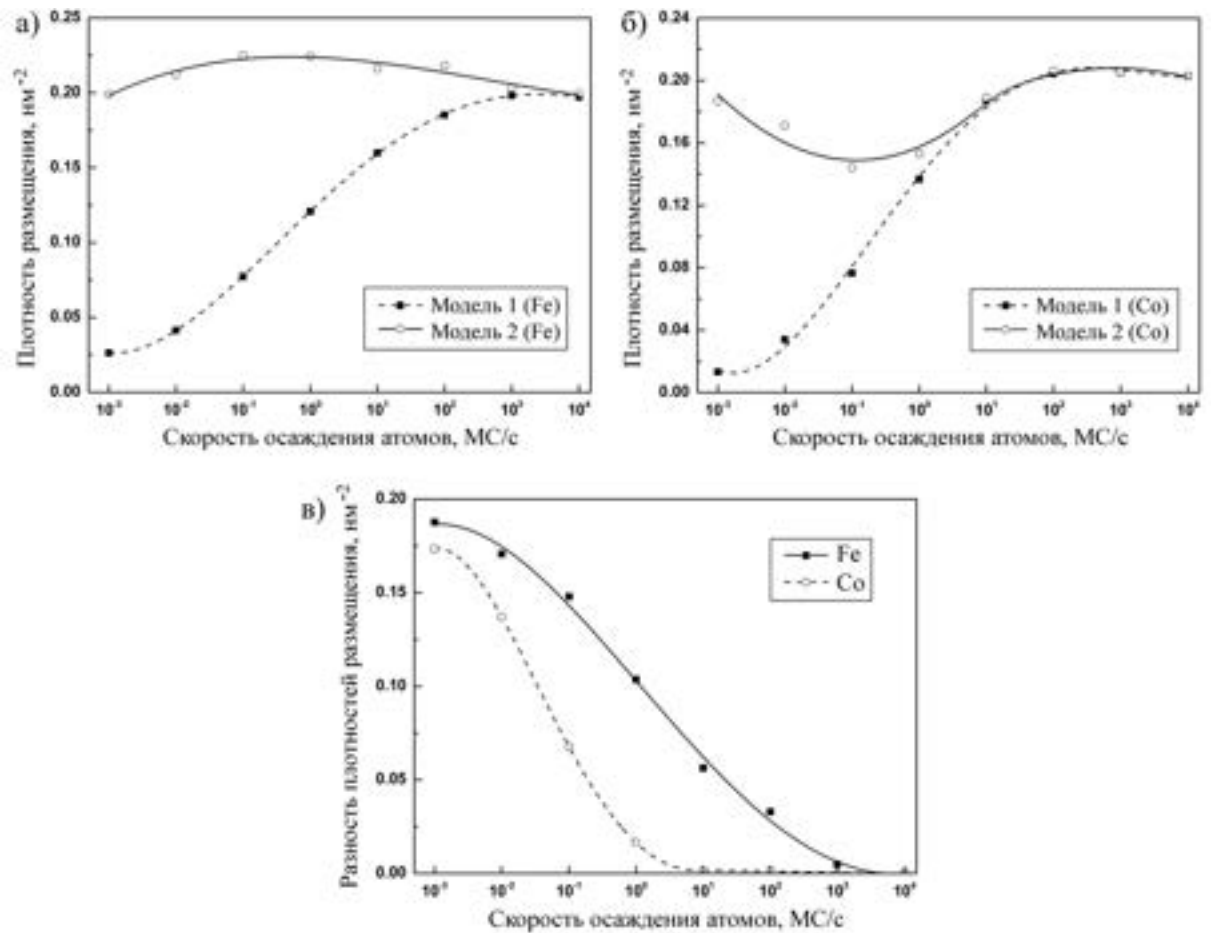


Рис. 3.9: Зависимости плотности размещения кластеров Fe (а) и Co (б) от скорости осаждения атомов F при температуре подложки $T = 300$ К и количестве осажденных атомов $D = 0.3$ MC через час после окончания осаждения, а также разность плотностей размещения кластеров (в), полученных в рамках первой и второй КММК-МД моделей.

Для того, чтобы определить, как скорость осаждения атомов примеси влияет на плотность размещения кластеров, было проведено моделирование при различных скоростях осаждения $F = 10^{-3} - 10^4$ MC/s и одинаковой температуре $T = 300$ К. В рамках модели 1, не учитывающей погружение атомов, плотность размещения кластеров монотонно возрастает с увеличением скорости осаждения (рис. 3.9а,б).

Действительно, при увеличении скорости осаждения атомов увеличивается вероятность образования димеров, которые становятся центрами роста новых кластеров. При учете возможности погружения атомов примеси в первый слой подложки (модель 2) зависимость плотности размещения кластеров от скорости осаждения атомов примеси становится более сложной. Это связано с тем, что теперь центрами роста новых кластеров помимо димеров могут становиться и погруженные атомы примеси, причем количество погруженных атомов примеси с увеличением скорости осаждения монотонно убывает. На рис. 3.9в показана разность плотностей размещения кластеров, полученных в рамках моделей 1 и 2. Видно, что в эпитаксиальной системе Co/Cu(001) атомы фактически перестают погружаться при значительно более низкой скорости осаждения, чем в эпитаксиальной системе Fe/Cu(001). В результате, при температуре $T = 300$ К зависимость плотности размещения кластеров от скорости осаждения F оказывается немонотонной для обоих рассматриваемых эпитаксиальных систем. При этом в случае Co/Cu(001) зависимость имеет локальный минимум, а в случае Fe/Cu(001) – максимум.

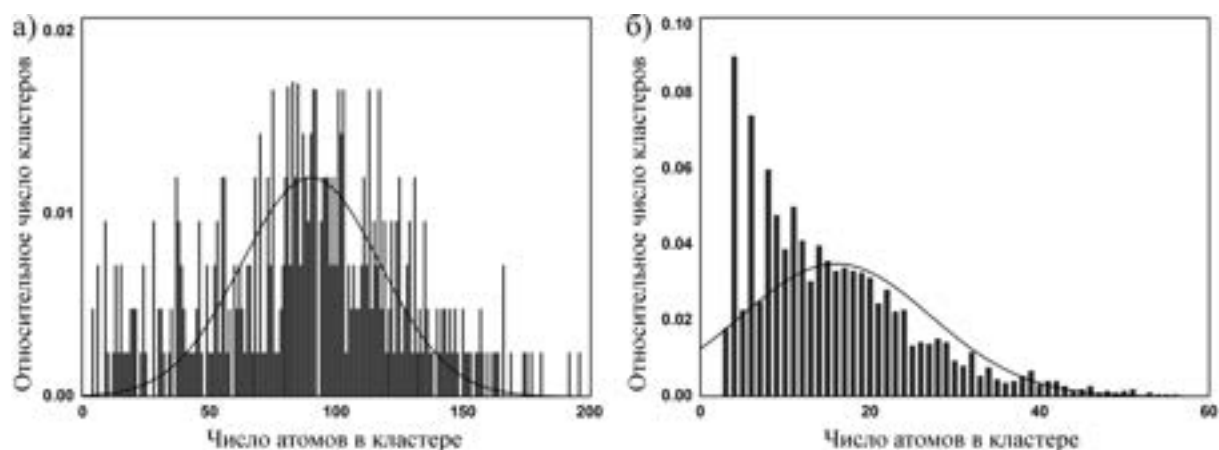


Рис. 3.10: Распределение относительного числа кластеров Fe на поверхности Cu(100) по размеру, полученное в рамках первой (а) и второй (б) КМК-МД моделей при температуре подложки $T = 300$ К, скорости осаждения атомов $F = 0.01$ МС/с и количестве осажденных атомов $D = 0.25$ МС через час после окончания осаждения.

Наконец, обсудим типичные распределения количества образовавшихся класте-

ров Fe на поверхности Cu(001) в зависимости от их размера (рис. 3.10) при температуре подложки $T = 300$ К и скорости осаждения атомов железа $F = 0.01$ МС/с, полученные в рамках моделей 1 и 2. Прежде всего, отметим, что диффузионные барьеры для событий, связанных с распадом маленьких компактных кластеров, таких как $\text{Fe}_{2 \times 2}$, $\text{Fe}_{2 \times 3}$ и $\text{Fe}_{3 \times 3}$, больше 1 эВ, что приводит к относительно большому количеству таких нанокластеров. В то же время, распределение по некомпактным кластерам хорошо аппроксимируется распределением Гаусса. Из сравнения распределений на рис. 3.10а и 3.10б видно, что в модели 2, учитывающей погружение атомов, средний размер кластеров Fe, а также дисперсия распределения меньше, чем в модели 1. При увеличении количества осаждаемых атомов D в интервале $0.05 - 0.3$ МС средний размер кластеров увеличивается почти линейно. Для эпитаксиальной системы Co/Cu(001) распределения по размеру кластеров качественно не отличаются от приведенных на рисунке 3.10.

В заключение отметим, что помимо погруженных атомов и димеров на поверхности центрами роста кластеров могут становиться и другие точечные дефекты, а также дислокации, наличие которых не учитывается в рассмотренных здесь простых КМК-МД моделях. Диффузия атомов по поверхности может осуществляться также посредством поворотов и сдвигов димеров, а на величины диффузионных барьеров могут существенно влиять эффекты релаксации поверхности вблизи кластеров, рассмотренные в предыдущем параграфе. Поскольку, использованные нами КМК-МД модели не учитывают всех этих явлений, представленные результаты не могут претендовать на количественное совпадение с экспериментом. Однако, они качественно показывают, что при комнатной температуре и достаточно низкой скорости осаждения атомов F для получения реалистичной плотности размещения кластеров необходимо учитывать процессы погружения атомов, осаждаемых на поверхность.

3.2 Образование муаровой структуры графена на поверхности Cu(111)

Благодаря своим уникальным свойствам [142, 143, 144, 340] графен является одним из наиболее перспективных материалов для технического применения. Как было показано в главе 1, одним из наиболее перспективных методов получения листов графена высокого качества является метод химического осаждения паров на металлических подложках [154, 341], в частности, на поверхность меди [38]. Вследствие небольшого различия в межатомных расстояниях Cu–Cu (2.56 Å) и C–C (2.46 Å) и слабого взаимодействия между атомами C и Cu [154] графен на поверхности Cu(111) обладает муаровой структурой [153, 155, 156]. При осаждении на графен атомов металла в углублениях муаровой структуры могут образовываться нанокластеры, выстроенные в упорядоченную сверхрешетку [41]. Таким образом, исследование взаимодействия между графеном и медной подложкой является важной задачей, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Обычно поиск параметров межатомных потенциалов не вызывает принципиальных трудностей. Как было описано в главе 2, для этого используются экспериментальные и теоретические (полученные обычно в рамках ТФП) данные о межатомных расстояниях, энергиях связи атомов, модулях упругости и т.д. Однако в случае графена на поверхности меди нет надежных теоретических данных об энергии связи $E_{\text{св}}$ и расстоянии d между графеном и поверхностью меди. ТФП расчеты, выполненные с различными обменно-корреляционными функционалами дают большой разброс в определении этих величин, связанный со слабостью взаимодействия между графеном и поверхностью меди: $|E_{\text{св}}| \approx 30 - 180$ мэВ/атом и $d \approx 2.2 - 3.9$ Å [342, 343, 344, 345, 346, 347, 348]. Поэтому для поиска параметров межатомных потенциалов графен-медь мы предлагаем использовать свойства муаровой структуры графена. Далее мы рассмотрим два типа межатомных потенциалов: потенциал Леннадра-Джонса и недавно предложенный нами модифицированный потенциал Морзе [349].

3.2.1 Муаровая структура графена при различных параметрах потенциала Леннарда-Джонса

Согласно ТФП расчетам [342, 343, 344, 345, 346, 347, 348] взаимодействие графена с поверхностью меди осуществляется в основном за счет сил Ван-дер-Ваальса. Поэтому во многих задачах для описания этого взаимодействия может быть использован потенциал Леннарда-Джонса. Один из примеров таких задач мы рассмотрим в следующем параграфе. Отметим, что использование потенциала Леннарда-Джонса

$$V_{\text{ЛД}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

привлекательно, в первую очередь, с точки зрения его простоты. Потенциал (3.2) имеет всего два свободных параметра ϵ и σ и степенным образом зависит от межатомного расстояния r_{ij} , что позволяет получать простые аналитические выражения и существенно ускоряет численное интегрирование уравнений движения в методе МД. В этом параграфе мы обсудим влияние параметров ϵ и σ на муаровую структуру графена на поверхности Cu(111). При изложении этого вопроса мы будем в основном следовать работе [350].

Вначале рассмотрим простую аналитическую модель, которая позволяет понять, каким образом энергия связи $E_{\text{св}}$ и расстояние d между графеном и поверхностью меди зависят от параметров ϵ и σ . Если пренебречь деформацией графена и поверхности меди, то для вычисления величин $E_{\text{св}}$ и d достаточно рассмотреть один атом углерода. Задачу можно упростить ещё больше, если рассматривать медную подложку, как непрерывную среду (см. рис. 3.11а). Тогда потенциальная энергия атома С, находящегося на расстоянии d от поверхности меди, может быть вычислена как

$$E(d) = \frac{2\pi}{V_0} \int_0^\infty \int_{\pi/2}^\pi V_{\text{ЛД}}(\sqrt{\rho^2 + d^2 - 2\rho d \cos \theta}) \rho^2 \sin \theta d\theta d\rho, \quad (3.3)$$

где V_0 – средний объем, приходящийся на один атом меди. Интегрирование дает следующую зависимость потенциальной энергии от расстояния

$$E(d) = \frac{2\pi\epsilon}{3V_0} \left[\frac{2}{15} \frac{\sigma^{12}}{d^6} - \frac{\sigma^6}{d^3} \right]. \quad (3.4)$$

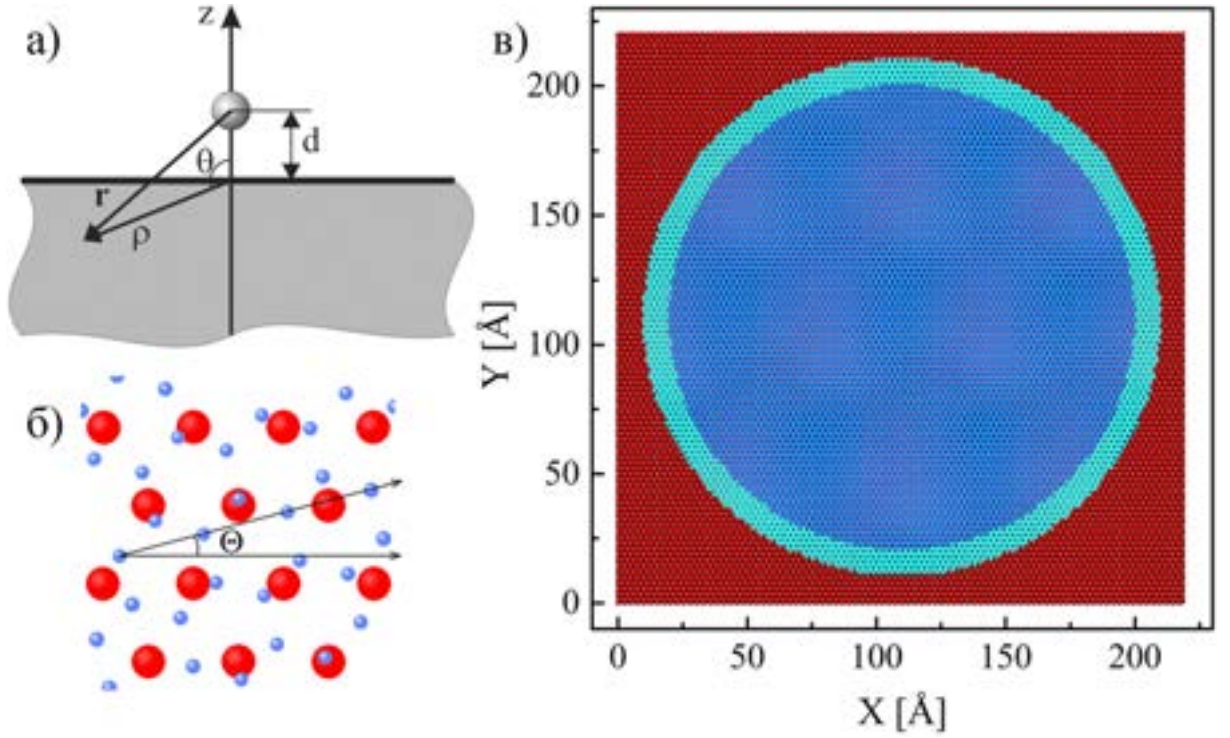


Рис. 3.11: Схематическое изображение (а) атома углерода над поверхностью меди: r – расстояние между атомом и некоторой точкой внутри подложки, ρ и θ – сферические координаты этой точки; (б) графена (синие шарики) на поверхности Cu(111) (красные шарики) при произвольном угле поворота Θ ; (в) вычислительной ячейки, используемой в МД моделировании.

Из условия минимальности энергии (3.4) находим равновесное расстояние между атомом и поверхностью

$$d = \sigma \left(\frac{2}{5} \right)^{1/6}. \quad (3.5)$$

Подставляя (3.5) в (3.4), находим энергию связи графена с поверхностью меди в расчете на один атом углерода

$$E_{\text{св}} = -\frac{2\pi\sqrt{10}}{9} \frac{\epsilon\sigma^3}{V_0}. \quad (3.6)$$

Перейдем теперь к более детальному исследованию взаимодействия графена с поверхностью Cu(111). Вследствие деформации листа графена у него появляется муаровая структура. Её период и толщина зависят от угла поворота Θ , который

определяется, как угол между направлением $[110]$ в кристалле меди и направлением «зигзаг» в графене (рис. 3.11б). Экспериментально обнаружены муаровые структуры с углами поворота 0° , 7° [153] и 10.4° [155]. В принципе, существование муаровых структур с различными углами поворота Θ может быть связано с различными причинами, включая наличие дефектов и кинетику роста графена на поверхности меди. Однако тот факт, что экспериментально наблюдаемых углов Θ всего три, наводит на мысль, что существование различных муаровых структур связано с немонотонной зависимостью энергии связи графена с поверхностью Cu(111) от угла поворота Θ . А именно, функция $E_{\text{св}}(\Theta)$ должна иметь локальные минимумы вблизи экспериментально наблюдаемых углов 0° , 7° и 10.4° .

Для вычисления зависимостей $E_{\text{св}}(\Theta)$ при различных параметрах ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса мы используем классическую МД с цепочкой из пяти термостатов Нозе-Гувера [259, 260]. Медная подложка состоит из восьми слоев по 8600 атомов; два нижних слоя фиксированы. На вычислительную ячейку наложены периодические граничные условия в плоскости поверхности. Для того, чтобы избежать проблем с граничными условиями при произвольных углах поворота Θ мы рассматриваем не монослой графена на поверхности Cu(111), а диск из однослойного графена диаметром 20 нм (рис. 3.11в). При этом вычисление средних значений энергии связи $E_{\text{св}}$, расстояния d и толщины Δd листа графена производится только для внутренней части диска диаметром 18 нм. Угол Θ варьируется в пределах от 0° до 11° с шагом 1° . Для каждого набора параметров ϵ , σ и Θ повторяется следующая процедура. Сначала происходит термализация системы при температуре 300 К ($3 \cdot 10^4$ МД шагов), а затем охлаждение системы до нулевой температуры методом молекулярной статики.

Зависимость средней энергии связи $E_{\text{св}}$ графена с поверхностью Cu(111) от параметров ϵ и σ при угле $\Theta = 0^\circ$ показана на рис. 3.12а. Видно, что $|E_{\text{св}}|$ монотонно возрастает с увеличением параметров ϵ и σ . При изменении параметров потенциала в пределах $\epsilon = 0.008 - 0.03$ эВ и $\sigma = 1.8 - 3.6$ Å энергия связи достигает своего минимального значения $E_{\text{св}}^{\text{мин}} = -270$ эВ/атом при $\sigma = 3.6$ Å и $\epsilon = 0.03$ эВ, а максимального значения $E_{\text{св}}^{\text{макс}} = -20$ эВ/атом при $\sigma = 1.8$ Å и $\epsilon = 0.008$ эВ. Сравним

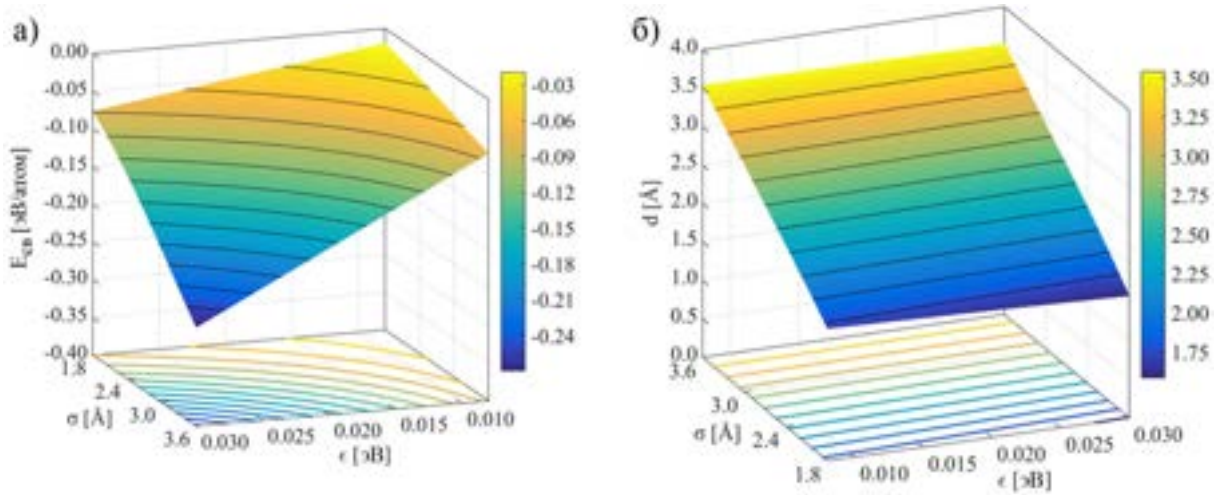


Рис. 3.12: Зависимость средней энергии связи $E_{\text{св}}$ на один атом С (а) и среднего равновесного расстояния d между графеном и поверхностью Cu(111) (б) от параметров потенциала Леннарда-Джонса ϵ и σ при угле $\Theta = 0^\circ$.

эти результаты с результатами рассмотренной выше простой аналитической модели. Из формулы (3.6) следует, что $E_{\text{св}} \sim \epsilon \sigma^3$, что качественно согласуется с численными результатами. Однако количественное согласие не очень хорошее. По формуле (3.6) получаем: $E_{\text{св}} = -262$ эВ/атом при $\sigma = 3.6$ Å и $\epsilon = 0.03$ эВ и $E_{\text{св}} = -9$ эВ/атом при $\sigma = 1.8$ Å и $\epsilon = 0.008$ эВ. Таким образом, учет атомной структуры медной подложки и эффектов релаксации приводит к увеличению $|E_{\text{св}}|$.

Зависимость среднего равновесного расстояния d между графеном и поверхностью Cu(111) показана на рис. 3.12б. Равновесное расстояние d возрастает прямо пропорционально параметру σ от $d = 1.7$ Å при $\sigma = 1.8$ Å до $d = 3.5$ Å при $\sigma = 3.6$ Å. При этом зависимость d от параметра ϵ очень слабая. В рамках простой аналитической модели мы получили зависимость $d \sim \sigma$ (формула (3.5)). Таким образом, слабая зависимость d от параметра ϵ является следствием деформации графена при образовании муаровой структуры.

Область параметров ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса, соответствующая результатам ТФП вычислений $|E_{\text{св}}| = 30 - 180$ мэВ/атом и $d \approx 2.2 - 3.9$ Å, показана на рис. 3.13. Цветами выделены области, соответствующие разному количеству локаль-

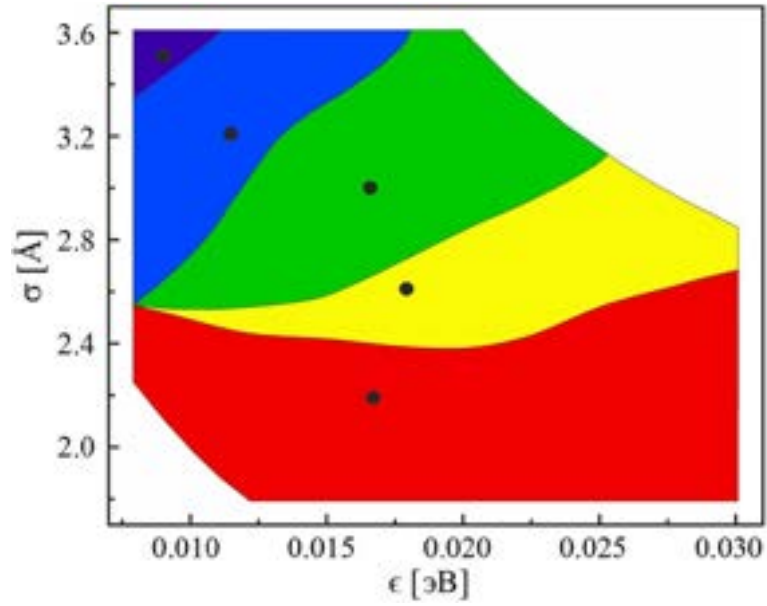


Рис. 3.13: Область параметров ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса, соответствующая теоретически допустимым значениям энергии связи $|E_{\text{св}}| = 30 - 180$ мэВ/атом и расстояния $d \approx 2.2 - 3.9$ Å между графеном и поверхностью Cu(111). Разные цвета соответствуют разному количеству локальных минимумов функции $E_{\text{св}}(\Theta)$: красная область – один минимум при $\Theta = 1^\circ$, желтая область – два минимума при $\Theta = 1^\circ, 8^\circ$, зеленая область – три минимума при $\Theta = 1^\circ, 8^\circ, 10^\circ$, синяя область – четыре минимума при $\Theta = 1^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$, темно-синяя область – пять минимумов при $\Theta = 1^\circ, 3^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$. Точками показаны параметры потенциалов, для которых построены зависимости на рис. 3.14, 3.15 и 3.16.

ных минимумов функции $E_{\text{св}}(\Theta)$. Точка в красной области обозначает параметры потенциала из работы [351]. Остальные точки выбраны случайным образом приблизительно в серединах цветных областей.

Из рис. 3.14 видно, что энергия связи $E_{\text{св}}(\Theta)$ с параметрами ϵ и σ из красной области имеет только один минимум $E_{\text{св}} = -62$ мэВ/атом при $\Theta = 1^\circ$. Этот результат согласуется с результатами, полученными ранее в теоретической работе [351], однако не может объяснить существования экспериментально наблюдаемых муаровых структур графена с углами поворота $\Theta \approx 7^\circ$ [153] и $\Theta \approx 10.4^\circ$ [155]. В желтой

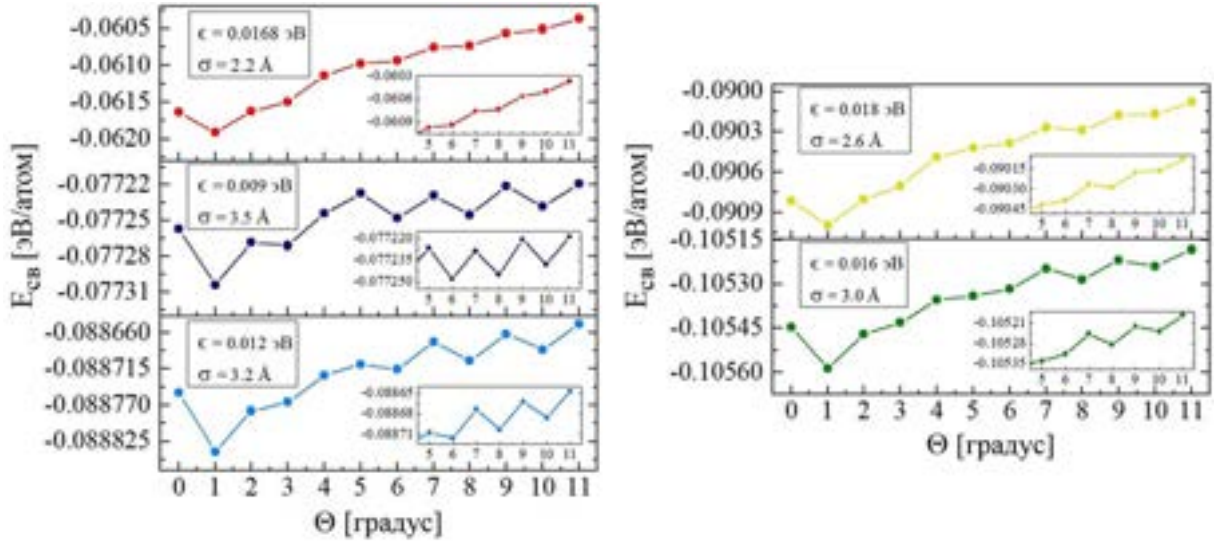


Рис. 3.14: Зависимость средней энергии связи $E_{\text{св}}$ графена с поверхностью Cu(111) от угла Θ поворота листа графена относительно медной подложки при различных параметрах ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса. Цвет линий соответствует рис. 3.13.

области энергия связи имеет два минимума: глобальный при $\Theta = 1^\circ$ и локальный при $\Theta = 8^\circ$. Существование двух локальных минимумов у функции $E_{\text{св}}(\Theta)$ согласуется с экспериментальным результатом [153] с точностью до погрешности определения угла поворота $\Delta\Theta \approx 1^\circ$. В зеленой области энергия связи имеет три минимума: глобальный при $\Theta = 1^\circ$ и два локальных при $\Theta = 8^\circ$ и $\Theta = 10^\circ$, что хорошо согласуется с экспериментальной частью статьи [155]. В синей области энергия связи имеет четыре минимума при $\Theta = 1^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$, а в темно-синей – пять минимумов при $\Theta = 1^\circ, 3^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$. Отметим, что муаровая структура, соответствующая углам поворота $\Theta = 3^\circ, 6^\circ$ никогда не наблюдалась экспериментально.

Итак, параметры ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса, соответствующие зеленой области на рис. 3.13 приводят к наилучшему согласию с экспериментальными данными [153, 155] о муаровой структуре графена на поверхности Cu(111). Таким образом, учет муаровой структуры графена позволяет существенно уменьшить неопределенность в выборе параметров потенциала. Этот вывод относится, конечно же, не только к потенциалу Леннарда-Джонса, а к любому межатомному потенциалу, используе-

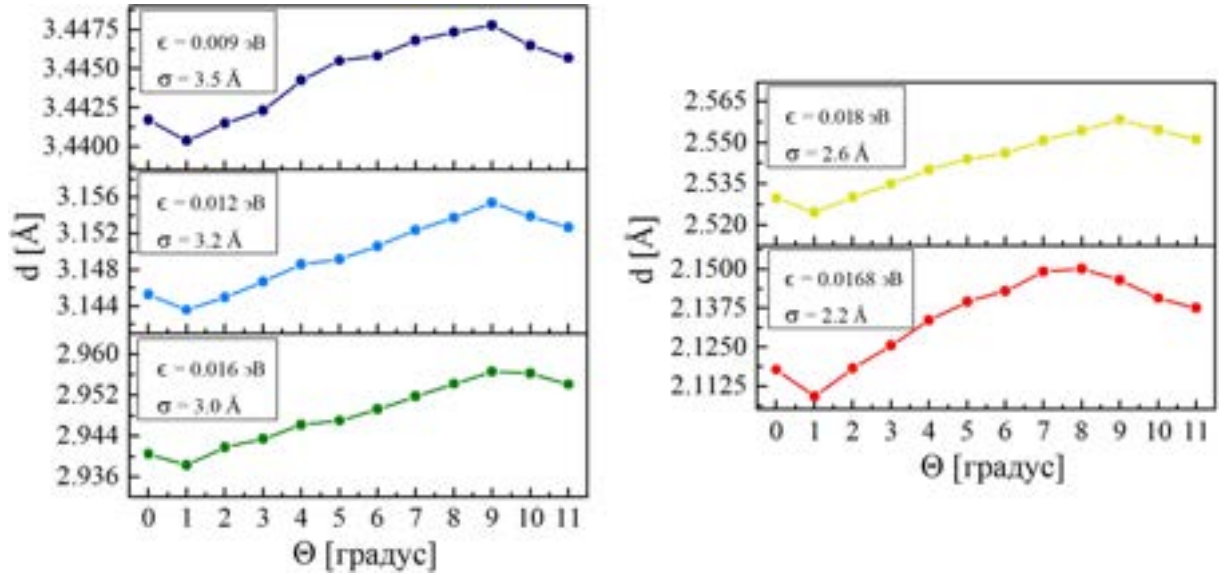


Рис. 3.15: Зависимость среднего расстояния d между графеном и поверхностью Cu(111) от угла Θ поворота листа графена относительно медной подложки при различных параметрах ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса. Цвет линий соответствует рис. 3.13.

тому для моделирования взаимодействия графена с поверхностью меди. В случае же потенциала Леннарда-Джонса наиболее удивительным на наш взгляд результатом оказалось то, что у него вообще есть такая область параметров, в которой все минимумы функции $E_{\text{св}}(\Theta)$ в пределах погрешности совпадают с экспериментально наблюдаемыми углами поворота Θ . Здесь надо отметить ещё одно обстоятельство. Как видно из рисунка 3.14 барьер между локальными минимумами может быть очень мал $\Delta E \sim 10^{-5}$ эВ. Однако, для листа графена, состоящего из N атомов, энергия активации поворота листа графена составляет $N\Delta E$. Для того, чтобы лист графена не вращался, необходимо, чтобы $N\Delta E \gg kT$. Отсюда при комнатной температуре получаем оценку для числа атомов в листе графена $N \gg kT/\Delta E \sim 2500$. Это условие, естественно, выполняется для листов графена, выращиваемых в эксперименте [38].

На рис. 3.15 и 3.16 показаны зависимости среднего расстояния d между графеном и поверхностью меди и толщины Δd листа графена от угла поворота Θ при

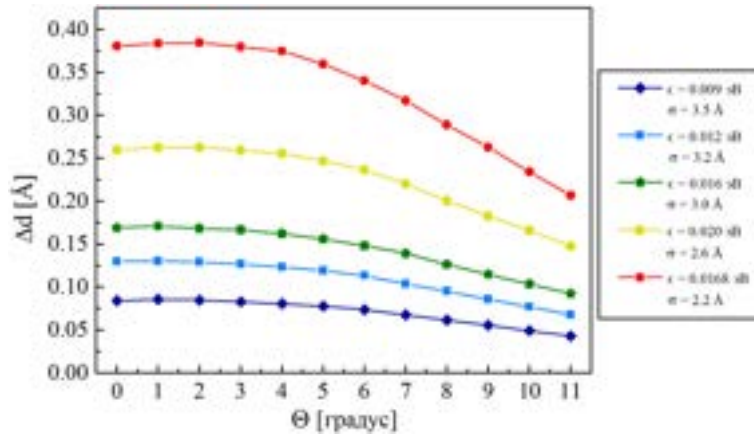


Рис. 3.16: Зависимость средней толщины Δd листа графена на поверхности Cu(111) от угла Θ поворота листа графена относительно медной подложки при различных параметрах ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса. Цвет линий соответствует рис. 3.13.

различных параметрах ϵ и σ . Под толщиной листа графена мы понимаем разность расстояний d для атомов, находящихся на «холмах» и в «углублениях» муаровой структуры, т.е. $\Delta d = d_{\max} - d_{\min}$. Представленные зависимости имеют несколько общих черт. Среднее расстояние d достигает минимума при $\Theta = 1^\circ$ и максимума при $\Theta \approx 8^\circ \div 9^\circ$. При этом толщина Δd листа графена монотонно уменьшается как при увеличении угла поворота Θ , так и при увеличении параметра σ .

Полученные в результате моделирования муаровые структуры графена на поверхности Cu(111) при углах поворота $\Theta = 1^\circ, 8^\circ, 10^\circ$ показаны на рис. 3.17. Период муаровой структуры равен 6.0 нм при $\Theta = 1^\circ$, 1.7 нм при $\Theta = 8^\circ$ и 1.4 нм при $\Theta = 10^\circ$. С одной стороны, эти результаты находятся в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными [153, 155]. С другой стороны, муаровая структура оказывается инвертированной по отношению к экспериментально наблюдаемой [153, 156], т.е. вместо «холмов» на поверхности графена образуются «впадины». Это связано с тем, что атому углерода оказывается энергетически выгодно иметь как можно больше ближайших соседей меди. Этот факт существенно ограничивает область применения потенциала Леннарда-Джонса, равно как и любых других центрально-симметричных потенциалов. А именно, центрально-симметричные

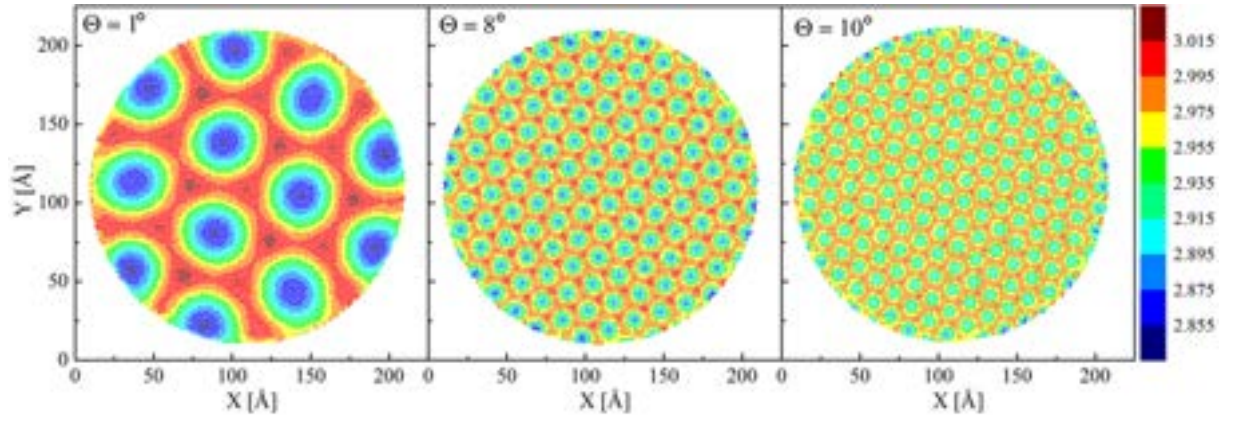


Рис. 3.17: Муаровая структура графена на поверхности Cu(111), полученная в результате моделирования с параметрами $\epsilon = 0.016$ эВ, $\sigma = 3.0$ Å потенциала Леннарда-Джонса (точка в зеленой области на рис. 3.13) и углах поворота $\Theta = 1^\circ, 8^\circ, 10^\circ$. Цветом показано расстояние (в Å) между атомами С и недеформированной медной подложкой.

потенциалы могут быть использованы для описания взаимодействия графен-медь только в тех задачах, в которых важны только усредненные характеристики графена.

3.2.2 Влияние температуры на энергию связи и расстояние между графеном и поверхностью меди

Одной из возможных задач, для решения которой можно использовать потенциал Леннарда-Джонса, является задача о вычислении температурных поправок к средней энергии связи $E_{\text{св}}$ и среднему расстоянию d между графеном и поверхностью Cu(111). При изложении этого вопроса мы будем следовать работе [352].

Методика моделирования графена на поверхности Cu(111) в целом аналогична рассмотренной в предыдущем параграфе. Однако поскольку здесь мы рассматриваем только угол поворота $\Theta = 0^\circ$ между листом графена и подложкой, то можно моделировать полное покрытие поверхности графеном. Таким образом, мы используем вычислительную ячейку размером $212.5 \text{ Å} \times 122.7 \text{ Å}$. Подложка состоит из 8

Таблица 3.3: Основные характеристики взаимодействия графена с поверхностью Cu(111) при разных параметрах ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса: $E_{\text{св}}(0)$ – средняя энергия связи графена с поверхностью при температуре 0 К, $d(0)$ – среднее расстояние между графеном и поверхностью при температуре 0 К, α – коэффициент линейного теплового увеличения расстояния между графеном и поверхностью.

ϵ , эВ	σ , Å	$E_{\text{св}}(0)$, мэВ/атом	$d(0)$, Å	$\alpha \cdot 10^4$, Å/K
0.022	3.0	-145.0	2.95	1.30 ± 0.02
0.016	3.4	-131.1	3.35	1.34 ± 0.02
0.016	3.0	-105.3	2.96	1.54 ± 0.03
0.010	3.0	-65.7	2.96	1.93 ± 0.03
0.016	2.2	-58.5	2.14	2.12 ± 0.05

слоев по 4608 атомов Cu в каждом, два нижних слоя фиксированы; лист графена – из $N_{\text{C}} = 10^4$ атомов C. Моделирование проводится для каждой температуры на протяжении 75 пс ($1.5 \cdot 10^5$ МД шагов). Для вычисления средней энергии связи и расстояния между графеном и поверхностью проводится усреднение по последним 50 пс моделирования. Средняя энергия связи $E_{\text{св}}$, приходящаяся на один атом углерода, вычисляется как

$$E_{\text{св}} = \frac{\langle E_1 \rangle - \langle E_0 \rangle}{N_{\text{C}}}, \quad (3.7)$$

где $\langle E_1 \rangle$ – механическая энергия всех атомов в вычислительной ячейке, $\langle E_0 \rangle$ – механическая энергия всех атомов в ячейке при отсутствии взаимодействия между графеном и подложкой. Температура системы изменяется в интервале $T = 0 - 800$ К с шагом 100 К.

На рис. 3.18 представлены величины $E_{\text{св}}(T) - E_{\text{св}}(0)$ и $d(T) - d(0)$, где $E_{\text{св}}(0)$ и $d(0)$ – средняя энергия связи и среднее расстояние между графеном и поверхностью меди при температуре 0 К. Величины $E_{\text{св}}(0)$ и $d(0)$ для некоторых наборов ϵ и σ представлены в таблице 3.3.

Зависимость энергии связи $E_{\text{св}}$ от температуры имеет нелинейный характер:

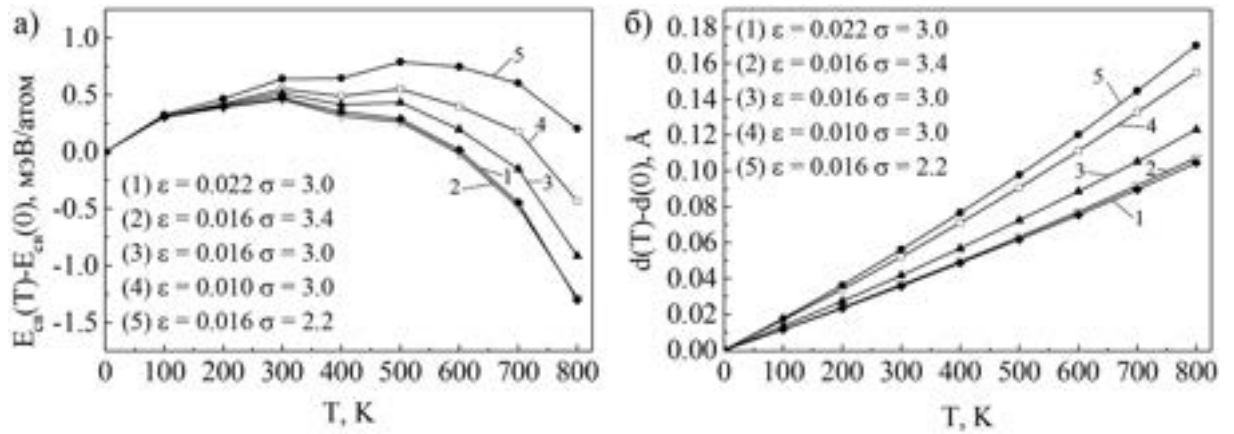


Рис. 3.18: Зависимость средней энергии связи (а) и среднего расстояния (б) между графеном с поверхностью Cu(111) от температуры. Значения параметра ϵ , указанные на графиках, приведены в эВ, а значения параметра σ – в Å.

$E_{sv}(T)$ сначала увеличивается с температурой, а затем убывает (рис. 3.18а). Видно, что изменение энергии связи E_{sv} с температурой невелико, порядка ± 1 мэВ на атом углерода, и сравнимо с погрешностью метода моделирования. Действительно, постоянная решетки меди в интервале температур 0 – 800 К увеличивается, а постоянная решетки графена – уменьшается [353]. При наличии граничных периодических условий смоделировать оба этих эффекта одновременно невозможно. Поэтому мы моделируем систему при постоянном объеме вычислительной ячейки. Таким образом, в нашей модели медь оказывается немного сжатой, в то время как, графен – немного растянутым. Это может вызывать небольшие изменения $\Delta E_{sv} \sim 1$ мэВ энергии связи графена с поверхностью меди. Мы видим, что величины ΔE_{sv} и $|E_{sv}(T) - E_{sv}(0)|$ оказываются одного порядка. Таким образом, можно считать, что энергия связи графена с подложкой в пределах погрешности используемого метода не зависит от температуры в интервале температур от 0 К до 800 К.

Зависимость расстояния d между графеном и подложкой от температуры близка к линейной (рис. 3.18б). Аппроксимируя зависимости $d(T)$ линейной функцией, определим коэффициент линейного теплового увеличения расстояния между графеном и

поверхностью меди $\alpha \equiv \partial d / \partial T$. Значения α для различных параметров потенциала Леннарда-Джонса ϵ и σ представлены в таблице 3.3.

Для качественного объяснения зависимости коэффициента α от параметров потенциала Леннарда-Джонса, рассмотрим простую аналитическую модель из предыдущего параграфа. Считая тепловые флуктуации атома углерода малыми, можно разложить его потенциальную энергию $E(d)$ в ряд Тейлора вблизи её минимума. Используя формулы (3.4) и (3.5), получим

$$E(d) = E_0 + E_2 \xi^2 + E_3 \xi^3 + \dots, \quad (3.8)$$

где $\xi = d - d_{min}$, E_0 дается выражением (3.6) и

$$E_2 = \frac{6\pi\epsilon}{V_0} \left(\frac{5}{2}\right)^{5/6} \sigma, \quad E_3 = -\frac{225\pi\epsilon}{3V_0}. \quad (3.9)$$

Вычисляя среднее значение ξ , в первом приближении получим

$$\langle \xi \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-E(\xi)/kT} d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-E(\xi)/kT} d\xi} \approx -\frac{3E_3}{4E_2^2} kT = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/3} \frac{V_0}{\epsilon\sigma^2} kT. \quad (3.10)$$

Откуда

$$\alpha \approx \frac{1}{4\pi} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/3} \frac{V_0}{\epsilon\sigma^2} k. \quad (3.11)$$

Таким образом, простая аналитическая модель предсказывает линейную зависимость коэффициента α от величины $1/\epsilon\sigma^2$. Заметим, что расстояние d между графеном и поверхностью меди увеличивается также и за счет флуктуаций атомов меди, которые не учитывались в рамках использованной простой аналитической модели. С учетом этого, зависимость коэффициента α от параметров ϵ и σ будет иметь вид

$$\alpha(\epsilon, \sigma) = \frac{a}{\epsilon\sigma^2} + b, \quad (3.12)$$

где коэффициент b не зависит от параметров ϵ и σ .

Сравним предсказания простой аналитической модели с результатами компьютерного моделирования. На рис. 3.19 представлена зависимость коэффициента линейного теплового увеличения расстояния α между графеном и поверхностью меди от величины $x = 1/\epsilon\sigma^2$, полученная в результате компьютерного моделирования.

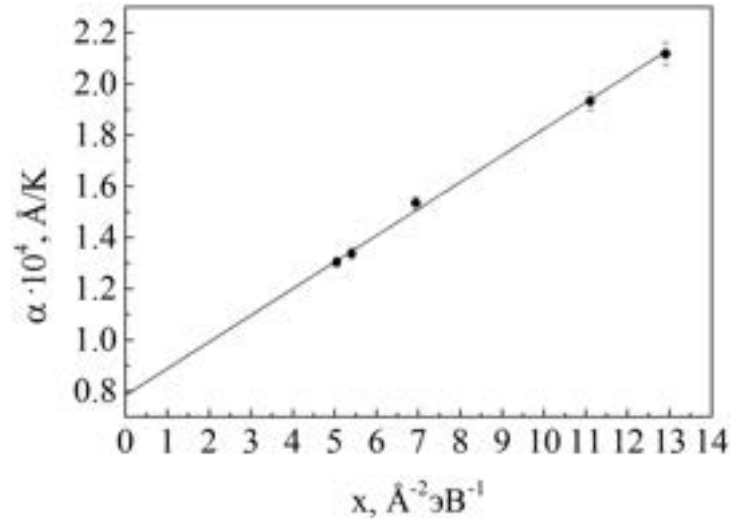


Рис. 3.19: Зависимость коэффициента линейного теплового увеличения расстояния между графеном и поверхностью меди α от величины $x = 1/\epsilon\sigma^2$.

Видно, что данная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией (3.12). При этом коэффициенты a и b , найденные методом наименьших квадратов, равны $a = (1.04 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^3 \text{eV/K}$ и $b = (7.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ \AA/K}$. Отметим, что использование простой модели позволило выделить основной вклад $\alpha \sim 1/\epsilon\sigma^2$ в зависимости коэффициента линейного теплового увеличения расстояния между графеном и поверхностью меди от параметров потенциалов Леннарда-Джонса. Поскольку при выводе этого результата не делалось никаких предположений о физических свойствах самой подложки, то данный результат остается справедливым для взаимодействия графена с любой подложкой, при условии, что это взаимодействие может быть описано с помощью потенциалов Леннарда-Джонса.

3.2.3 Моделирование взаимодействия графена с поверхностью меди с помощью модифицированного потенциала Морзе

Как уже было отмечено в конце параграфа 3.2.1, использование центрально-симметричных потенциалов при моделировании взаимодействия С-Сu приводит к инвертированной муаровой структуре графена на поверхности Cu(111). В этом параграфе, следуя работе [349], мы предлагаем новый потенциал взаимодействия С-Сu, лишенный этого недостатка.

Для того, чтобы при моделировании получилась правильная муаровая структура графена, необходимо, чтобы атому углерода было энергетически выгодно находиться в положении над атомом меди [154]. Это означает, что взаимодействие графена с поверхностью Cu(111) осуществляется в основном за счет электронов, находящихся на p_z орбиталях атомов углерода и не участвующих в образовании С-С связей. Поскольку волновая функция электрона на p_z орбитали зависит от угла $\phi = (\mathbf{r}, \mathbf{n})$ между радиус-вектором электрона $\mathbf{r}$ и нормалью к поверхности графена $\mathbf{n}$ как $\cos \phi$, то притягивающая часть потенциала взаимодействия С-Сu должна тоже зависеть от $\cos \phi$.

Если центрально-симметричный потенциал имеет вид $\sum_{ij}(V_A(r_{ij}) + V_R(r_{ij}))$, где слагаемые V_A и V_R отвечают за притяжение и отталкивание атомов, то его можно модифицировать следующим образом:

$$E_{\text{C-Cu}} = \sum_i \sum_{j>i} (V_A(r_{ij}) |\cos(\phi_{ij})|^\delta + V_R(r_{ij})), \quad (3.13)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , ϕ_{ij} – угол между нормалью к поверхности графена и радиус-вектором, соединяющим атомы i и j . Параметр δ должен быть подобран таким образом, чтобы графен имел правильную муаровую структуру. При этом толщина муаровой структуры Δd при различных углах поворота Θ и энергия связи $E_{\text{св}}$ графена с поверхностью меди должны совпадать с экспериментально измеренными величинами (см. таблицу 3.4).

Попытка модифицировать таким образом потенциал Леннарда-Джонса привела к

Таблица 3.4: Сравнение вычисленных значений энергии связи $E_{\text{св}}$ графена с поверхностью меди, толщины муаровой структуры графена Δd , энергии связи графена с атомом меди E_1 и диффузионного барьера для прыжка атома меди по поверхности графена E_D с экспериментальными данными и результатами ТФП расчетов. В скобках указан угол поворота листа графена Θ .

Величина	Вычисленное значение	Данные из литературы
$E_{\text{св}}$, мэВ	-110 (0°) -110 (10.4°)	-110 ± 11 [354]
Δd , Å	0.351 (0°) 0.149 (10.4°)	0.35 ± 0.10 [156] 0.15 ± 0.05 [155]
E_1 , мэВ	-182.1	-227.3 [41]
E_D , мэВ	1.81	3.7 [41]

неудовлетворительному результату [355]: «холмы» муаровой структуры оказываются слишком узкими по сравнению с тем, что наблюдается в эксперименте [153, 156]. Более адекватным для описания ковалентных связей является потенциал Морзе. Поэтому далее мы используем в качестве потенциала взаимодействия С-Сu модифицированный потенциал Морзе

$$E_{\text{C-Cu}} = \sum_i \sum_{j>i} A^{\text{C-Cu}} \left(e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0^{\text{C-Cu}})} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0^{\text{C-Cu}})} |\cos(\phi_{ij})|^\delta \right) f_c(r_{ij}), \quad (3.14)$$

где $A^{\text{C-Cu}} = 0.120$ эВ, $r_0^{\text{C-Cu}} = 2.054$ Å, $\alpha = 1.05$, $\delta = 6.75$. Функция обрезания $f_c(r_{ij})$ имеет такие же параметры, как в случае взаимодействия Cu-Cu (см. главу 2). Из таблицы 3.4 и рис. 3.20 видно, что при данных значениях параметров потенциала величины энергии связи $E_{\text{св}}$ графена с поверхностью меди и толщины Δd листа графена совпадают в пределах погрешности с экспериментально измеренными величинами, а вид муаровой структуры и профили графена вдоль линий, соединяющих «холмы» муаровой структуры, качественно согласуются с СТМ изображениями гра-

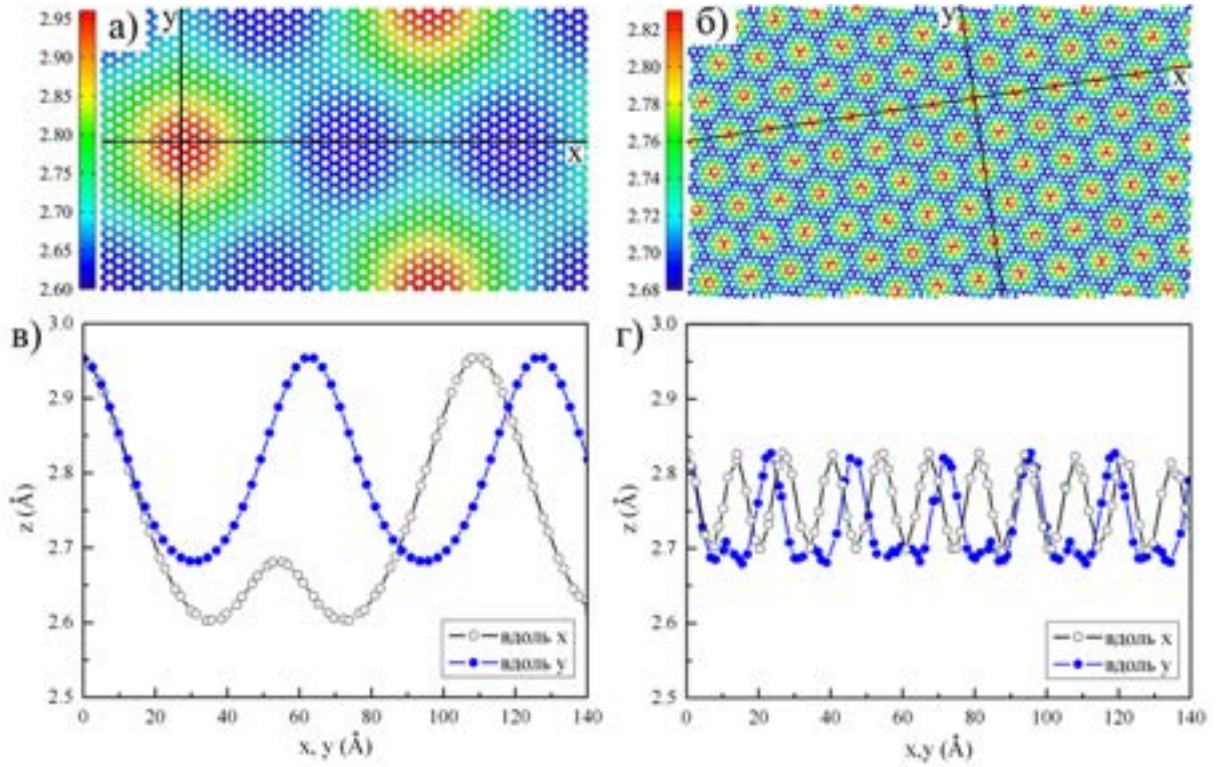


Рис. 3.20: Муаровые структуры графена на поверхности Cu(111), полученные с использованием модифицированного потенциала Морзе: (а,в) $\Theta = 0^\circ$, (б,д) $\Theta = 10.4^\circ$. Цвета на рисунках (а,б) обозначают расстояния в Å между графеном и поверхностью Cu(111) в соответствии с цветовой шкалой слева от рисунков. На рисунках (в,д) показаны профили графена вдоль линий, показанных на рисунках (а,б).

фена [153, 155, 156]. Таким образом, модифицированный потенциал Морзе (3.14) позволяет правильно моделировать муаровую структуру графена на поверхности Cu(111).

Теперь можно попробовать расширить область применения потенциала (3.14) и проверить можно ли использовать его для моделирования диффузии атомов меди по поверхности графена. Далее мы рассмотрим диффузию одиночного атома Cu и димера Cu₂ по поверхности свободного графена.

Из соображений симметрии следует, что равновесные положения атома Cu на поверхности графена могут находиться в точках одного из трех типов: над атомом

углерода (Т), над серединой ковалентной связи С–С (В) или над центром шестиугольника, образованного атомами углерода (Н)². Энергия связи атома Си с графеном максимальна по абсолютной величине в положении (Т) и равна $E_1 = -182.1$ мэВ. В положениях (В) и (Н) энергия связи оказывается ниже по абсолютной величине на 1.81 мэВ и 13.44 мэВ, соответственно. Таким образом, диффузионный барьер для прыжка атома Си по поверхности графена равен $E_D = 1.81$ мэВ. Из таблицы 3.4 видно, что эти результаты хорошо согласуются с результатами ТФП расчетов [41].

Диффузия атома Си по поверхности графена существенно зависит от температуры. Согласно приведенным выше величинам энергии связи E_1 , при температуре ниже $1.81 \text{ мэВ}/k_B \approx 21 \text{ К}$ диффузия имеет прыжковый характер. В этом случае, коэффициент диффузии атома Си может быть вычислен по формуле [316]

$$D = \frac{k_B T}{h} \frac{nl^2}{4} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad (3.15)$$

где $n = 3$ – количество направлений диффузии атома, $l = 1.42 \text{ \AA}$ – расстояние между устойчивыми положениями атома, $\Delta F = E_D + \Delta f_{\text{кол}}$ – разность свободных энергий атома в равновесном положении и в седловой точке, $f_{\text{кол}}$ – колебательная свободная энергия атома.

Коэффициент диффузии D атома Си может быть вычислен методом МД согласно формуле Эйнштейна

$$D = \frac{\langle \Delta x(t)^2 + \Delta y(t)^2 \rangle}{4t}, \quad (3.16)$$

где $\Delta x(t)$ и $\Delta y(t)$ – смещения атома Си относительно начального положения в плоскости графена. Усреднение проводится по различным траекториям атома Си, полученным при МД моделировании. Зависимость величины $\ln \alpha \equiv \ln(4D/T)$ от обратной температуры $1/T$ для диффузии атома Си представлена на рис. 3.21а. На вставках изображены примеры траекторий атома Си при температурах 7 К и 50 К. Точки, отвечающие прыжковому механизму диффузии атома, лежат вдоль прямой линии, проведенной методом наименьших квадратов. Из угла наклона этой прямой следует, что $\Delta F = 1.28 \pm 0.04$ мэВ, откуда $\Delta f_{\text{кол}} = -0.53$ мэВ. Таким образом, разность

²Обозначения Т, В, Н происходят от английских слов «top», «bond» и «hollow».

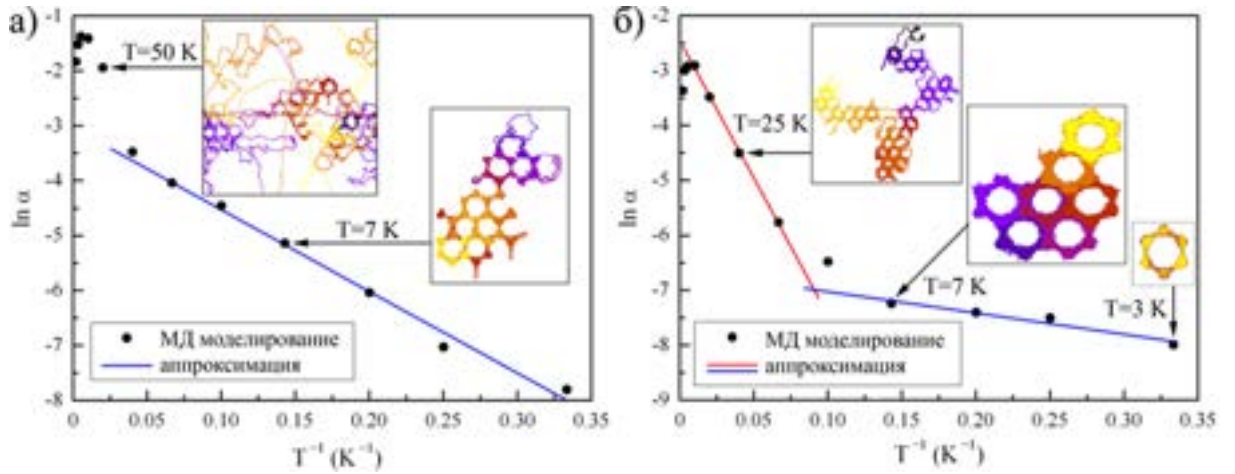


Рис. 3.21: Зависимость натурального логарифма величины $\alpha = 4 \cdot 10^8 \frac{D}{[\text{м}^2/\text{с}]} \frac{[\text{К}]}{T}$ от обратной температуры T^{-1} для диффузии атома Cu (а) и димера Cu_2 (б) по поверхности свободного графена. На вставках изображены траектории атомов меди, полученные при МД моделировании.

колебательных свободных энергий $\Delta f_{\text{кол}}$ оказывается одного порядка величины с диффузионным барьером E_D , поэтому ей нельзя пренебрегать при моделировании диффузии атомов меди по поверхности графена.

Аналогичные вычисления были выполнены для диффузии димера Cu_2 по поверхности графена. Результаты представлены на рис. 3.21б. Особенность диффузии димера заключается в том, что его движение складывается из перемещения его центра масс и вращения атомов Cu вокруг центра масс. При низких температурах ($T = 3 - 7\text{ K}$) преобладает вращательное движение димера. При повышении температуры до $T = 15 - 100\text{ K}$ происходит диффузия почти свободно вращающегося димера. Поэтому можно выделить два прямолинейных участка зависимости величины $\ln \alpha$ от обратной температуры $1/T$, отвечающих поступательному и вращательному движению димера, соответственно. Из линейной аппроксимации этих участков зависимости находим величины ΔF для поступательного $4.32 \pm 0.13\text{ мэВ}$ и вращательного $0.33 \pm 0.04\text{ мэВ}$ движения димера.

Итак, мы видим, что использование модифицированного потенциала Морзе (3.14)

приводит к правильному моделированию муаровой структуры графена на поверхности Cu(111), а также дает адекватные значения энергии связи E_1 и диффузионного барьера E_D для атома Cu на поверхности графена. Отметим, что энергия связи E_1 атома Cu с графеном максимальна по абсолютной величине, если он находится в положении над атомом углерода (Т). Согласно результатам ТФП вычислений [41] положение (Т) энергетически выгодно также для атомов Pb и Au. Поэтому мы ожидаем, что потенциал (3.14) (с другими параметрами) может быть использован для моделирования диффузии этих атомов по поверхности графена.

3.3 Формирование дендритов Pt/Cu на поверхности Cu(111)

В эпитаксиальной системе Pt/Cu(111) экспериментально наблюдается рост двух типов кластеров [24, 119, 356]: кластеры вблизи ступеней и вдали от них. Вблизи ступеней формируются компактные кластеры Cu с атомами Pt вблизи периметра. Их рост происходит одновременно с ростом пальцеобразных выступов на ступенях [24]. Поскольку эти явления неразрывно связаны друг с другом, они будут подробно рассмотрены в параграфе 4.3.1. Кластеры второго типа формируются вдали от ступеней и при определенных условиях могут иметь форму плоского дендрита [119]. Данный параграф посвящен исследованию структуры и механизмов роста таких кластеров. При изложении этих вопросов мы будем следовать статье [141].

Экспериментальные данные [24, 119, 356] не позволяют ответить на вопрос, из каких атомов (Cu или Pt) состоят кластеры на поверхности Cu(111). Поэтому далее мы будем рассматривать формирование кластеров при различных соотношениях между концентрациями платины n_{Pt} и меди n_{Cu} в кластере. Удобно ввести безразмерный параметр: относительную концентрацию атомов платины n_{Pt}/n_{Cu} , изменяющуюся в пределах от 0 до 1. Кратко остановимся на вопросе, откуда атомы меди и платины появляются на поверхности Cu(111). Атомы Pt осаждаются на поверхность методом молекулярно-пучковой эпитаксии со скоростью осаждения F_{Pt} . Что же касается

атомов Cu, то они могут появиться на поверхности разными способами: атом Cu может отщепиться от ступени, может быть вытолкнут из поверхности атомом Pt, или же осажден на поверхность также, как и атомы платины. В нашей модели мы не делаем различия между этими ситуациями и скорость появления новых атомов Cu в вычислительной ячейке будем характеризовать некоторой эффективной скоростью осаждения F_{Cu} . Тогда выполняется соотношение $F_{Pt}/F_{Cu} = n_{Pt}/n_{Cu}$. При этом полная скорость осаждения атомов будет равна $F = F_{Pt} + F_{Cu}$.

Для моделирования роста кластеров мы используем двухмерный (однослойный) решеточный самообучающийся кинетический метод Монте-Карло (СОКММК) описанный в главе 2. Размер вычислительной ячейки $95.1 \times 95.2 \text{ нм}^2$ (372×430 атомов). Для ускорения моделирования на начальном этапе в качестве центра роста используется небольшой компактный кластер из атомов меди.

На рис. 3.22 показаны результаты СОКММК моделирования при температуре подложки $T = 300 \text{ К}$ и скорости осаждения атомов $F = 0.025 \text{ МС/с}$. Все изображенные на рис. 3.22 и 3.23 кластеры содержат по 4000 атомов. На рис. 3.22а показаны также ступени А и Б. В случае отсутствия атомов платины ($F_{Pt} = 0$) на поверхности Cu(111) формируются шестиугольные кластеры из атомов меди (рис. 3.22а). Этот результат согласуется с более ранними экспериментальными [357] и теоретическими [75] исследованиями. При изменении относительной концентрации атомов Pt от 0.2 до 0.6 формируются несимметричные дендриты (рис. 3.22б-г). При дальнейшем увеличении относительной концентрации n_{Pt}/n_{Cu} кластеры приобретают форму дендрита (рис. 3.22д) с симметрией равностороннего треугольника (группа S_3). Отметим, что кластер на рис. 3.22д визуально очень похож на экспериментально наблюдаемые дендриты [119], один из которых изображен на вставке. Наконец, кластер, состоящий из чистой платины (рис. 3.22е), не является ни дендритом, ни компактным кластером.

При понижении температуры подложки на ней растут менее компактные кластеры (более разветвленные дендриты) [358]. На рис. 3.23 показаны результаты СОКММК моделирования при температуре подложки $T = 200 \text{ К}$ и той же скорости

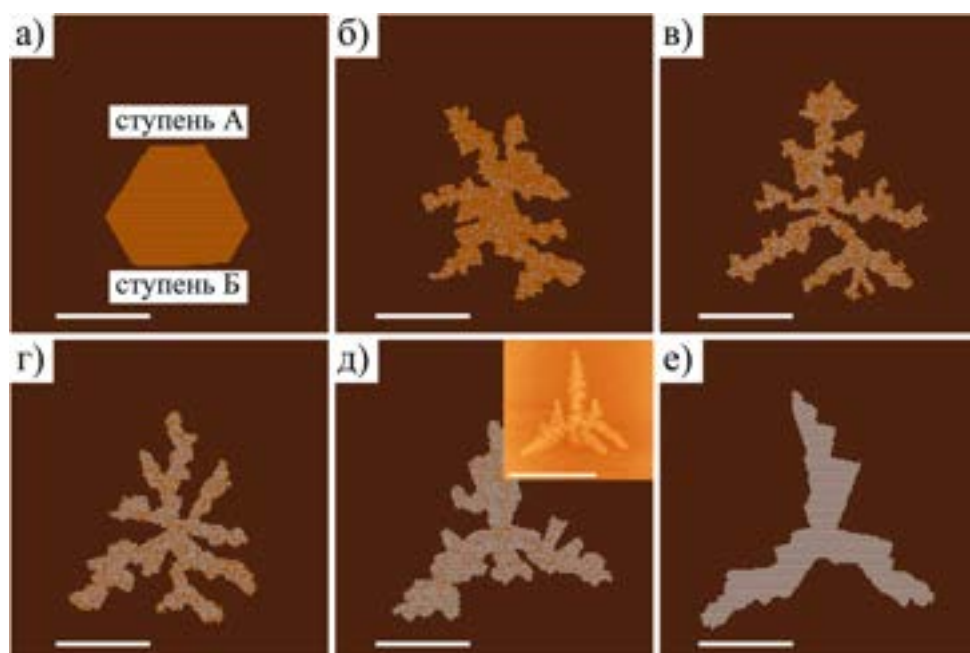


Рис. 3.22: Изображения вычислительной ячейки (вид сверху) после осаждения 4000 атомов при скорости осаждения $F = 0.025$ МС/с и температуре подложки 300 К. Относительная концентрация атомов Pt равна 0 (а), 0.2 (б), 0.4 (в), 0.6 (г) 0.8 (д) и 1 (е). Длина масштабного отрезка 10 нм. Оранжевыми и серыми шариками изображены атомы Cu и Pt, соответственно. На вставке на рис. (д) показано изображение экспериментально наблюдаемого кластера [119].

осаждения атомов ($F = 0.025$ МС/с). Видно, что при этой температуре кластеры из чистой меди и платины имеют симметрию равностороннего треугольника (рис. 3.23а,е). Кластеры, состоящие из смеси атомов Cu и Pt (рис. 3.23б-д), являются сильно разветвленными дендритами, имеющими либо симметрию равностороннего треугольника, либо вовсе несимметричными. Сравнивая рис. 3.22 и 3.23, можно сделать следующие выводы. Во-первых, при понижении температуры дендриты на поверхности Cu(111) становятся более разветвленными. Во-вторых, наиболее разветвленные дендриты формируются при условии $n_{Pt} \approx n_{Cu}$.

Для количественной характеристики разветвленности кластеров мы будем использовать следующие две характеристики: относительную длину периметра L кла-

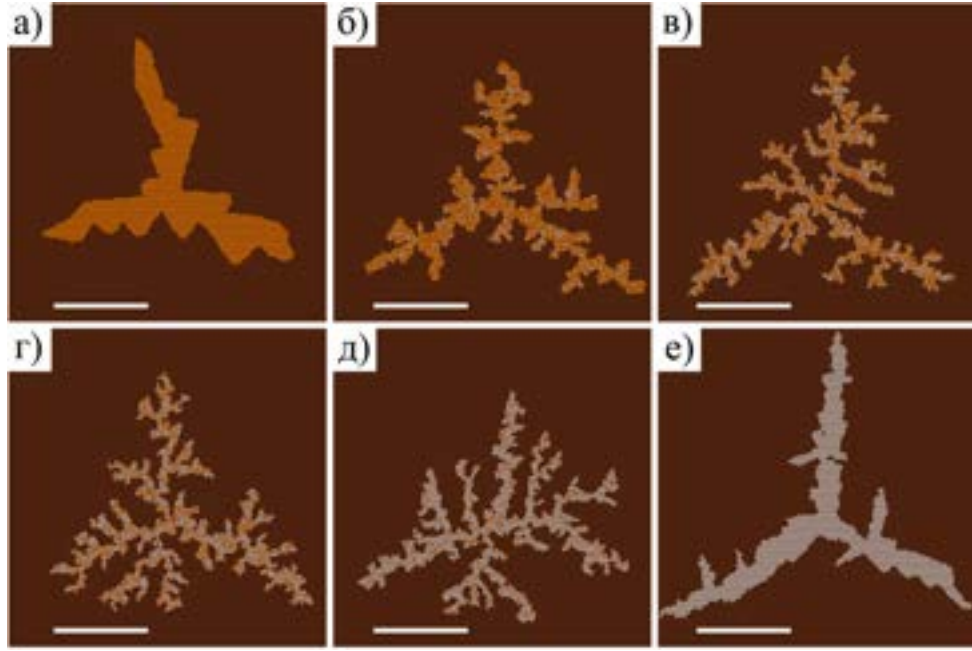


Рис. 3.23: Изображения вычислительной ячейки (вид сверху) после осаждения 4000 атомов при скорости осаждения $F = 0.025$ МС/с и температуре подложки 200 К. Относительная концентрация атомов Pt равна 0 (а), 0.2 (б), 0.4 (в), 0.6 (г) 0.8 (д) и 1 (е). Длина масштабного отрезка 10 нм. Оранжевыми и серыми шариками изображены атомы Cu и Pt, соответственно.

стера и фрактальную размерность D_f кластера [359]. Под относительной длиной периметра L кластера будем понимать отношение числа $N_{\text{кр}}$ атомов, находящихся на краю кластера, т.е. имеющих менее шести ближайших соседей, к полному числу $N_{\text{полн}}$ атомов в кластере: $L = N_{\text{кр}}/N_{\text{полн}}$. Фрактальной размерностью D_f по определению [360, 361] называется предел

$$D_f = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln (1/\epsilon)}, \quad (3.17)$$

где $N(\epsilon)$ – минимальное число n -мерных кубов со стороной ϵ , требующихся для покрытия ими фрактала, n – размерность пространства в котором находится фрактал (в нашем случае $n = 2$). К сожалению, вычисление фрактальной размерности D_f согласно определению (3.17) приводит к тривиальному результату $D_f = 0$, поскольку любой атомный кластер в рамках классического рассмотрения является систе-

мой конечного числа материальных точек. Поэтому для практического вычисления фрактальной размерности дендритов мы будем использовать следующие три широко распространенных приближенных метода [359].

В методе 1 мы будем исходить непосредственно из определения (3.17) фрактальной размерности. Однако, учитывая симметрию поверхности Cu(111), будем покрывать её не квадратами, а равносторонними треугольниками со стороной $\epsilon = nr_0$, где $r_0 = 2.56 \text{ \AA}$ – расстояние между ближайшими соседями в кристалле меди и $n \in \mathbb{N}$. Тогда $N(\epsilon)$ – это минимальное число равносторонних треугольников, содержащих атомы кластера. Линейный участок зависимости $\ln N(\epsilon)$ от $\ln(\epsilon)$ может быть аппроксимирован линейной функцией

$$\ln N(\epsilon) = \text{const} - D_{\text{ф}} \ln(\epsilon), \quad (3.18)$$

из угла наклона которой определяется фрактальная размерность $D_{\text{ф}}$. Однако для небольших кластеров (до 4000 атомов), которые мы рассматриваем, такой способ вычисления $D_{\text{ф}}$ приводит к заниженным значениям фрактальной размерности $D_{\text{ф}} < 2$ для компактных треугольных и шестиугольных кластеров. Для устранения этого недостатка можно заменить линейную функцию (3.18) нелинейной [359]. Далее для аппроксимации зависимости $\ln N(\epsilon)$ от $\ln(\epsilon)$ мы будем использовать функцию

$$\ln N(\epsilon) = A - D_{\text{ф}} \ln(\epsilon) + B \exp(C \ln(\epsilon)), \quad (3.19)$$

где A , B и C – постоянные коэффициенты.

Другой широко распространенный способ вычисления фрактальной размерности дендритов (метод 2) заключается в построении зависимости массы дендрита от его радиуса [21, 359]. Действительно, если покрыть дендрит системой концентрических n -мерных сфер (в нашем случае – окружностей) с центром, совпадающим с центром роста дендрита, то число атомов $N(R)$ внутри сферы радиуса R будет пропорционально величине $R^{D_{\text{ф}}}$. Поэтому фрактальную размерность дендрита можно найти, аппроксимируя зависимость $\ln N(R)$ от $\ln R$ функцией вида

$$\ln N(R) = A + D_{\text{ф}} \ln R + B \ln R \exp(C \ln R), \quad (3.20)$$

где A , B и C – постоянные коэффициенты, а нелинейное слагаемое в правой части выражения (3.20) добавлено из тех же соображений, что и в (3.19).

Третий способ (метод 3) вычисления фрактальной размерности кластера основан на её связи с корреляционной функцией [135, 359] атомов дендрита

$$C(r) = N^{-1} \sum_{r'} \rho(r') \rho(r' + r), \quad (3.21)$$

где N – число атомов в кластере, а плотность $\rho(\mathbf{r}) = 1$, если узел кристаллической решетки занят атомом, и $\rho(\mathbf{r}) = 0$, если нет. Для плоских дендритов выполняется соотношение $C(r) \sim r^{D_\Phi - 2}$ [135]. Поэтому фрактальная размерность может быть найдена из аппроксимации зависимости $\ln C(r)$ от $\ln r$ функцией

$$\ln C(r) = A + (D_\Phi - 2) \ln r + B \exp(C \ln r), \quad (3.22)$$

где A , B и C – постоянные коэффициенты, а нелинейное слагаемое в правой части выражения (3.22) добавлено из тех же соображений, что и в (3.19) и (3.20).

Подчеркнем, что фрактальная размерность настоящего фрактала, конечно же, не зависит от способа её вычисления. Однако рассматриваемые нами кластеры не являются фракталами в строго математическом смысле, поэтому результат вычисления фрактальной размерности может зависеть от метода вычисления. Для того, чтобы оценить систематическую ошибку, вносимую приближенными методами вычисления, мы далее приводим результаты вычисления фрактальной размерности кластеров всеми тремя методами.

Зависимость фрактальной размерности D_Φ и относительной длины периметра L кластера от скорости осаждения атомов F показана на рис. 3.24а для случая наиболее разветвленных дендритов: относительная концентрация атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}} = 0.5$ и температура медной подложки $T = 200$ К. Видно, что относительная длина периметра L монотонно возрастает при увеличении скорости осаждения атомов. Зависимость L от $\ln \left(\frac{F}{1 \text{ MC/c}} \right)$ может быть аппроксимирована линейной функцией

$$L = a \ln \left(\frac{F}{1 \text{ MC/c}} \right) + b, \quad (3.23)$$

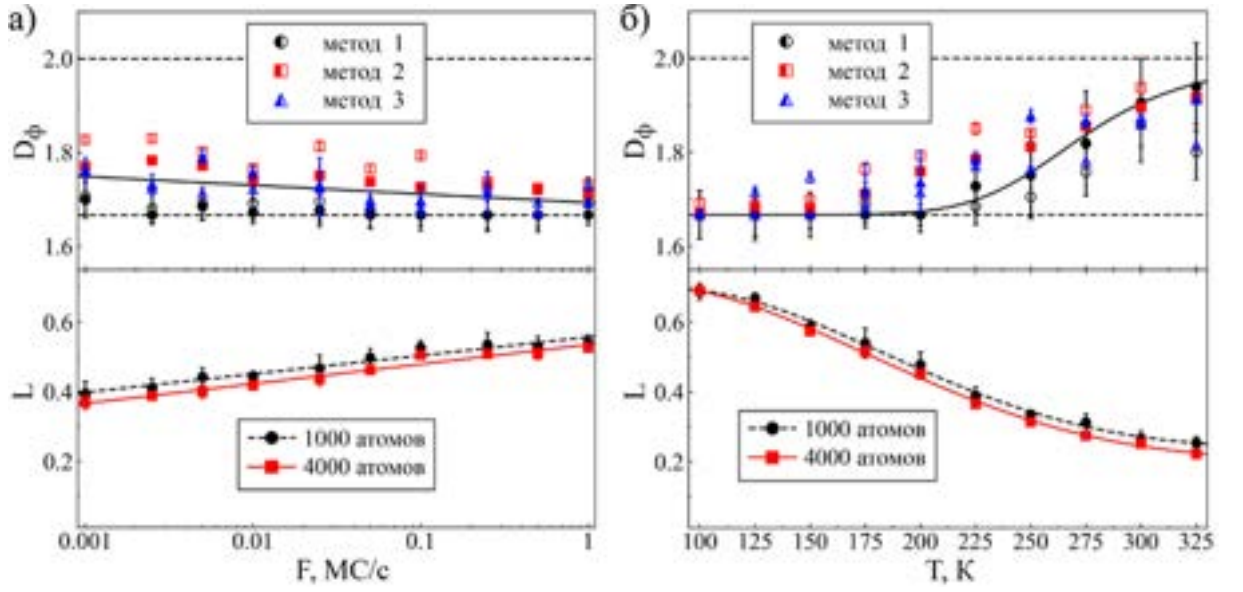


Рис. 3.24: Зависимости фрактальной размерности D_f и относительной длины периметра L кластера от скорости осаждения атомов F при $T = 200$ К (а) и температуры T при $F = 0.025$ MC/c (б). Относительная концентрация атомов платины $n_{Pt}/n_{Cu} = 0.5$. Фрактальная размерность малых (1000 атомов) и больших (4000 атомов) кластеров показана пустыми и заполненными значками, соответственно. Штриховыми линиями на верхних графиках показаны предельные значения фрактальной размерности $5/3$ и 2 .

где $a = 0.02297$ и $b = 0.55646$ для «малых» кластеров (1000 атомов) и $a = 0.02441$ и $b = 0.534788$ для «больших» кластеров (4000 атомов). Аппроксимация по формуле (3.23) показана на нижней части рис. 3.24а сплошной и штриховой линиями. Таким образом, при любой скорости осаждения F относительная длина периметра L малых кластеров больше, чем больших. В то же время, фрактальная размерность D_f кластеров монотонно убывает при увеличении скорости осаждения атомов. Зависимость D_f от $\ln\left(\frac{F}{1 \text{ MC/c}}\right)$ также может быть аппроксимирована линейной функцией

$$D_f = a \ln\left(\frac{F}{1 \text{ MC/c}}\right) + b, \quad (3.24)$$

где $a = -0.00807$ и $b = 1.692911$. Аппроксимация по формуле (3.24) показана на верхней части рис. 3.24а сплошной линией. Видно, что фрактальная размерность

кластеров слабо зависит от скорости осаждения атомов в широком интервале её значений $F \in [0.001, 1]$ МС/с: $D_{\text{ф}}$ убывает только на 0.05 при увеличении F в тысячу раз. Далее мы будем обсуждать результаты моделирования полученные при $F = 0.025$ МС/с.

Зависимость фрактальной размерности $D_{\text{ф}}$ и относительной длины периметра L кластера от температуры подложки показана на рис. 3.24б для $F = 0.025$ МС/с и относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}} = 0.5$. Фрактальная размерность кластеров монотонно возрастает от величины $D_{\text{ф}} \approx 5/3$ при $T = 100$ К до $D_{\text{ф}} \approx 1.9$ при $T = 325$ К. Этот результат находится в согласии с известным фактом, что фрактальная размерность плоских дендритов может принимать значения от $5/3$ до 2, где значение $D_{\text{ф}} = 2$ соответствует компактному кластеру, а значение $D_{\text{ф}} = 5/3$ – фрактальная размерность плоского дендрита в рамках модели диффузионно-лимитированного роста (ДЛР) [135, 136]. Постепенный переход от роста дендритов к росту компактных кластеров с увеличением температуры может быть объяснен в рамках обобщенной модели ДЛР (ОДЛР) [21], в которой предполагается, что атомы могут двигаться вдоль краев кластера с некоторым эффективным диффузионным барьером $\Delta E_{\text{кр}}$. Сплошная линия в верхней части рис. 3.24б построена в рамках модели ОДЛР с эффективным барьером $\Delta E_{\text{кр}} = 0.49$ эВ. В то же время, относительная длина периметра L кластера монотонно уменьшается с увеличением температуры, что также говорит о росте более компактных кластеров. При этом для компактных кластеров зависимость L от числа $N_{\text{полн}}$ атомов в кластере должна иметь вид $L \sim N_{\text{полн}}^{-1/2}$, т.е. $L(N_{\text{полн}}) \sim 2L(4N_{\text{полн}})$. Из рис. 3.24б видно, что при $T < 325$ К и $n_{\text{Pt}} = n_{\text{Cu}}$, во-первых, $D_{\text{ф}} < 2$ и, во-вторых, $L(N_{\text{полн}}) \sim L(4N_{\text{полн}})$. Оба этих факта свидетельствуют о формировании дендритов. Итак, мы показали, что Pt-Cu дендриты формируются в широкой области скоростей осаждения F и температур подложки при условии $n_{\text{Pt}} = n_{\text{Cu}}$.

На рис. 3.25 показаны зависимости фрактальной размерности $D_{\text{ф}}$ и относительной длины периметра L кластера от относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$. При этом мы рассматриваем два температурных режима: 300 К (температу-

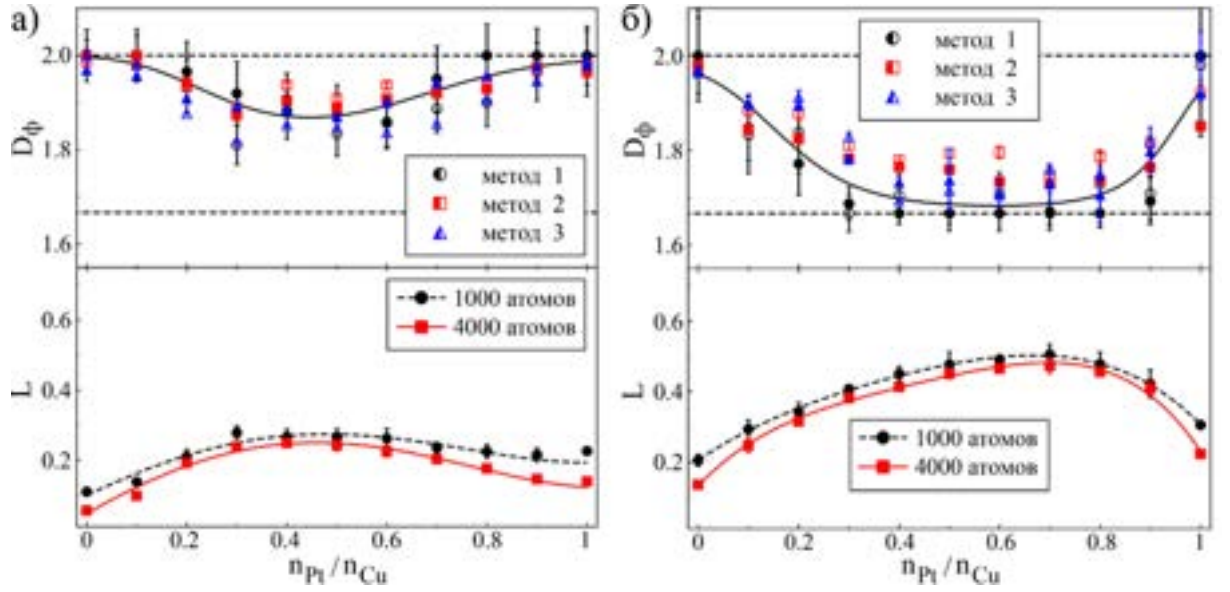


Рис. 3.25: Зависимости фрактальной размерности D_f и относительной длины периметра L кластера от относительной концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{Cu} при температуре (а) 300 К и (б) 200 К. Скорость осаждения атомов $F = 0.025$ МС/с. Фрактальная размерность малых (1000 атомов) и больших (4000 атомов) кластеров показана пустыми и заполненными значками, соответственно. Штриховыми линиями на верхних графиках показаны предельные значения фрактальной размерности $5/3$ и 2 .

ра, при которой рост дендритов в системе Pt/Cu(111) наблюдался экспериментально [119]) и 200 К (температура, способствующая росту более разветвленных дендритов). Сопоставим графики на рис. 3.25 с изображениями вычислительной ячейки на рис. 3.22 и 3.23. Если $n_{Pt}/n_{Cu} = 0$ и $T = 300$ К, то $D_f = 2$ и $L(N_{полн}) \approx 2L(4N_{полн})$ (рис. 3.25а). Это означает, что кластеры из чистой меди являются компактными при комнатной температуре (рис. 3.22а). При понижении температуры до 200 К фрактальная размерность $D_f \approx 2$ не изменяется, но отношение $L(N_{полн})/L(4N_{полн}) = 1.513$ становится меньше 2 (рис. 3.25б). Этому случаю соответствуют некомпактные кластеры, которые при этом не являются дендритами (рис. 3.23а). Похожая ситуация имеет место и в случае кластеров из чистой платины при $T = 300$ К (см. рис. 3.22е и

3.25а). Во всех остальных случаях, изображенных на рис. 3.22 и 3.23, кластеры имеют свойства дендритов: $D_f < 2$ и $L(N_{\text{полн}})/L(4N_{\text{полн}}) < 2$. Отметим, что рис. 3.25а и б имеют две общие черты. Во-первых, максимум функции $L(n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}})$ совпадает с минимумом функции $D_f(n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}})$. Во-вторых, минимум отношения $L(N_{\text{полн}})/L(4N_{\text{полн}})$ соответствует максимуму функции $L(n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}})$. При этом экстремальные значения функций $D_f(n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}})$, $L(n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}})$ и $L(N_{\text{полн}})/L(4N_{\text{полн}})$ соответствуют наиболее разветвленным дендритам. Таким образом, из рис. 3.25 видно, что наиболее разветвленные дендриты формируются при $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}} \approx 0.4$ и $T = 300$ К, а также при $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}} \approx 0.6$ и $T = 200$ К.

Далее мы обсудим с точки зрения диффузии отдельных атомов следующие два основных результата, полученные с помощью СОКММК моделирования: (1) изменение симметрии кластеров при изменении относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ при температуре 300 К и (2) немонотонную зависимость фрактальной размерности D_f от $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ и её интерпретацию в рамках модели ОДЛР.

Форма кластеров

Симметрия кластера на поверхности (111) определяется диффузией атомов вблизи углов кластера [73, 118]. Если величины диффузионных барьеров для перехода атома со ступени А на ступень Б совпадают с величинами диффузионных барьеров для обратного перехода, то симметрия кластера совпадает с симметрией поверхности. Т.е. на поверхности (111) гцк кристалла обычно формируются кластеры с симметрией равностороннего шестиугольника (группа D_6). Однако, если диффузионные барьеры для переходов со ступени А на ступень Б и обратно не одинаковы, то при понижении температуры происходит нарушение симметрии, и на поверхности формируются кластеры с симметрией равностороннего треугольника (группа S_3). Обсудим этот эффект на примере кластеров из чистой меди и чистой платины на поверхности $\text{Cu}(111)$.

Диффузионные барьеры для прыжков атома Cu вблизи угла медного кластера показаны на рис. 3.26а. Видно, что потенциальная энергия атома Cu на ступени А (по-

ложение А) и на ступени Б (положение В) одинакова, однако диффузионные барьеры на путях $A \rightarrow C \rightarrow B$ и $B \rightarrow C \rightarrow A$ различны. На пути $A \rightarrow C \rightarrow B$ атом преодолевает сначала барьер $\Delta E_{A \rightarrow C} = 0.29$ эВ, а затем барьер $\Delta E_{C \rightarrow B} = 0.13$ эВ. А на обратном пути – сначала барьер $\Delta E_{B \rightarrow C} = 0.40$ эВ, а затем барьер $\Delta E_{C \rightarrow A} = 0.02$ эВ. Таким образом, эффективный барьер для обхода угла в любом направлении одинаков: $\Delta E_{\text{эфф}} = \Delta E_{A \rightarrow C} + \Delta E_{C \rightarrow B} = \Delta E_{B \rightarrow C} + \Delta E_{C \rightarrow A} = 0.42$ эВ. Следовательно, эффективная частота угловой диффузии атомов Cu равна $\nu_{\text{эфф}} = \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{эфф}}/kT) = 9 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$ и $\nu_{\text{эфф}} = 26 \text{ с}^{-1}$ при $T = 200 \text{ К}$. Подвижность атомов по периметру кластера определяется отношением эффективной частоты угловой диффузии $\nu_{\text{эфф}}$ и частоты осаждения атомов $\nu_+ = FN_{\text{МС}} \approx 4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, где $F = 0.025 \text{ МС/с}$ и $N_{\text{МС}} \approx 1.6 \cdot 10^5$ – число атомов в монослое³. Видно, что выполняются неравенства $\nu_{\text{эфф}}(T = 300\text{К}) \gg \nu_+ \gg \nu_{\text{эфф}}(T = 200\text{К})$. Следовательно, при температуре $T = 300 \text{ К}$ атомы Cu свободно движутся по периметру кластера меди, что приводит к формированию шестиугольных кластеров (рис. 3.22а). Однако при температуре $T = 200 \text{ К}$ атомы Cu не успевают обходить углы кластера до появления новых атомов, поэтому анизотропия диффузионных барьеров $\Delta E_{C \rightarrow A}$ и $\Delta E_{C \rightarrow B}$ начинает играть ключевую роль. Действительно, если атом Cu оказывается в угловом положении (С), то вероятность его перехода на ступень А в $\exp((\Delta E_{C \rightarrow B} - \Delta E_{C \rightarrow A})/kT) \approx 70$ раз больше, чем на ступень Б. В результате, кластер меди растет в направлениях, перпендикулярных ступени А и приобретает форму с симметрией равностороннего треугольника (рис. 3.23а).

Рассмотрим теперь рост кластера из чистой платины на поверхности Cu(111). Как видно из рис. 3.26г, диффузионные барьеры для прыжков атома Pt вблизи угла кластера платины равны $\Delta E_{A \rightarrow C} = 0.38$ эВ, $\Delta E_{C \rightarrow B} = 0.29$ эВ, $\Delta E_{B \rightarrow C} = 0.65$ эВ и $\Delta E_{C \rightarrow A} = 0.08$ эВ. Для оценки эффективной частоты угловой диффузии можно использовать усредненное значение эффективного барьера $\Delta E_{\text{эфф}} = (\Delta E_{A \rightarrow C} +$

³В нашей вычислительной ячейке формировался только один кластер, поэтому $N_{\text{МС}}$ – это максимально возможное число атомов в ней. При оценке величины ν_+ в эксперименте под $N_{\text{МС}}$ следует понимать число атомов в монослое такой же площади, которая приходится в среднем на один кластер.

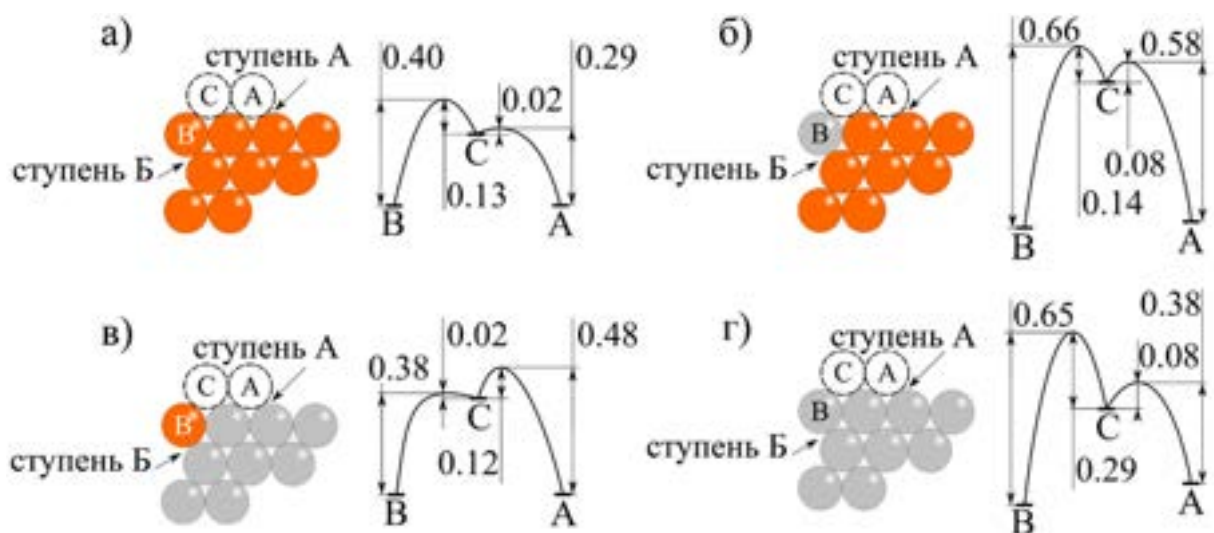


Рис. 3.26: Диффузионные барьеры (в эВ) для диффузии атомов Cu (а,в) и Pt (б,г) вблизи углов кластеров. Оранжевыми и серыми шариками изображены атомы Cu и Pt, соответственно.

$\Delta E_{C \rightarrow B} + \Delta E_{B \rightarrow C} + \Delta E_{C \rightarrow A})/2 = 0.7$ эВ. Тогда эффективная частота угловой диффузии равна $\nu_{\text{эфф}} = 1.8 \text{ с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$ и $\nu_{\text{эфф}} = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при $T = 200 \text{ К}$. Т.е. выполняются неравенства $\nu_+ \gg \nu_{\text{эфф}}(T = 300 \text{ К}) \gg \nu_{\text{эфф}}(T = 200 \text{ К})$, и атомы Pt не успевают обходить углы кластера даже при комнатной температуре. Следовательно, если атом Pt оказывается в угловом положении (C), он при температуре 300 К (200 К) переходит на ступень A в $\exp((\Delta E_{C \rightarrow B} - \Delta E_{C \rightarrow A})/kT) = 7 \cdot 10^4$ ($2 \cdot 10^7$) раз чаще, чем на ступень B, несмотря на то, что оказаться на ступени B ему выгоднее с энергетической точки зрения. В результате, кластеры из чистой платины растут в направлениях перпендикулярных ступени A и приобретают форму с симметрией равностороннего треугольника (рис. 3.22е и 3.23е) при комнатной и более низких температурах.

Анализ диффузионных барьеров в случае смешанных Pt-Cu кластеров существенно усложняется в связи с большим числом возможных комбинаций атомов Cu и Pt вблизи угла кластера. В качестве примера, мы рассмотрим две простейшие ситуации: (1) диффузия атома Pt вблизи угла кластера меди (рис. 3.26б) и

(2) диффузия атома Cu вблизи угла кластера платины (рис. 3.26в). В первом случае ситуация вполне аналогична рассмотренным выше случаям кластеров из чистой меди и чистой платины. Диффузионные барьеры равны $\Delta E_{A \rightarrow C} = 0.58$ эВ, $\Delta E_{C \rightarrow B} = 0.14$ эВ, $\Delta E_{B \rightarrow C} = 0.66$ эВ и $\Delta E_{C \rightarrow A} = 0.08$ эВ. Поскольку выполняется неравенство $\nu_+ \gg \nu_{\text{эфф}}(T = 300\text{K}) \gg \nu_{\text{эфф}}(T = 200\text{K})$, то атомы Pt не успевают обходить углы кластера меди ни при комнатной, ни при более низкой температуре. Однако, как видно из рис. 3.26 анизотропия диффузионных барьеров в этом случае не столь ярко выражена, как в случае кластеров из чистых Cu и Pt. Второй случай намного интереснее, поскольку он характеризуется анизотропией диффузионных барьеров обратной по отношению к случаю кластеров из чистых Cu и Pt. Действительно, диффузионные барьеры равны $\Delta E_{A \rightarrow C} = 0.48$ эВ, $\Delta E_{C \rightarrow B} = 0.02$ эВ, $\Delta E_{B \rightarrow C} = 0.38$ эВ и $\Delta E_{C \rightarrow A} = 0.12$ эВ (рис. 3.26в). Следовательно, атом Cu, оказавшийся в положении (C) с большей вероятностью перейдет на ступень B, чем на ступень A. Наличие таких событий приводит к формированию несимметричных дендритов как при температуре 300 К (рис. 3.22б-г), так и при температуре 200 К (рис. 3.23д).

Фрактальная размерность кластеров

Для вычислений фрактальной размерности $D_{\text{ф}}$ кластеров мы используем три метода. Как видно из рис. 3.24 и 3.25, результаты вычисления $D_{\text{ф}}$ этими тремя методами согласуются между собой лишь качественно. Отсутствие количественного согласия связано с малостью рассматриваемых кластеров. Сравнение результатов, полученных различными методами позволяет оценить систематическую ошибку вычисления фрактальной размерности малых кластеров $\delta D_{\text{ф}} \approx 0.1$. Тем не менее, использование фрактальной размерности в качестве характеристики кластера позволяет однозначно отличить дендриты от неразветвленных (компактных или некомпактных) кластеров. Далее, обсуждая фрактальную размерность кластеров, мы будем говорить о фрактальной размерности усредненной по всем трем методам её вычисления.

Из рис. 3.24 и 3.25 видно, что фрактальная размерность $D_{\text{ф}}$ кластеров изменяется от $5/3$ до 2 , что находится в согласии с моделью ОДЛР [21, 140]. Согласно этой модели фрактальная размерность кластера равна

$$D_{\text{ф}} = \frac{4\sqrt{\nu_0\tau} \exp(-\Delta E_{\text{кр}}/2kT) + 5}{2\sqrt{\nu_0\tau} \exp(-\Delta E_{\text{кр}}/2kT) + 3}, \quad (3.25)$$

где $\nu_0 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\Delta E_{\text{кр}}$ – эффективный диффузионный барьер для движения атома вдоль края кластера, τ – среднее время диффузии атома вдоль края кластера. В общем случае, параметры $\Delta E_{\text{кр}}$ и τ могут зависеть от скорости осаждения атомов F , температуры подложки T и относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$. В то же время, величина эффективного диффузионного барьера $\Delta E_{\text{кр}}$ может быть оценена из анализа диффузионных барьеров, используемых при моделировании роста кластеров в нашей СОКММК модели.

Обсудим влияние относительной концентрации $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ атомов Pt на величину эффективного барьера $\Delta E_{\text{кр}}$. Простейшие диффузионные барьеры для прыжка атомов Cu и Pt вдоль края Pt-Cu кластера показаны на рис. 3.27. Диффузионный барьер для прыжка атома Cu вдоль края кластера меди (прыжки $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ на рис. 3.27а) равен 0.22 эВ на ступени А и 0.31 эВ на ступени Б. Таким образом, в случае кластеров из чистой меди эффективный диффузионный барьер $\Delta E_{\text{кр}}$ должен иметь величину между 0.22 эВ и 0.31 эВ . В случае кластера из чистой платины аналогичные диффузионные барьеры (прыжки $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ на рис. 3.27д) равны 0.31 эВ на ступени А и 0.65 эВ на ступени Б. Следовательно, в этом случае эффективный диффузионный барьер $\Delta E_{\text{кр}}$ должен принимать значение между 0.31 эВ и 0.65 эВ . Поскольку величина $\Delta E_{\text{кр}}$ для кластеров платины оказывается больше, чем для кластеров меди, кластеры платины оказываются более разветвленными (см. рис. 3.23а,е).

Обсудим теперь, что происходит в случае смешанных Pt-Cu кластеров. Как видно из рис. 3.27а, атом Pt, находящийся на краю кластера меди, притягивает к себе атомы Cu: диффузионный барьер для прыжка атома Cu в направлении от атома Pt составляет 0.50 эВ на ступени А и 0.74 эВ на ступени Б. Таким образом, наличие атомов Pt на границе кластера меди приводит к увеличению эффективного барье-

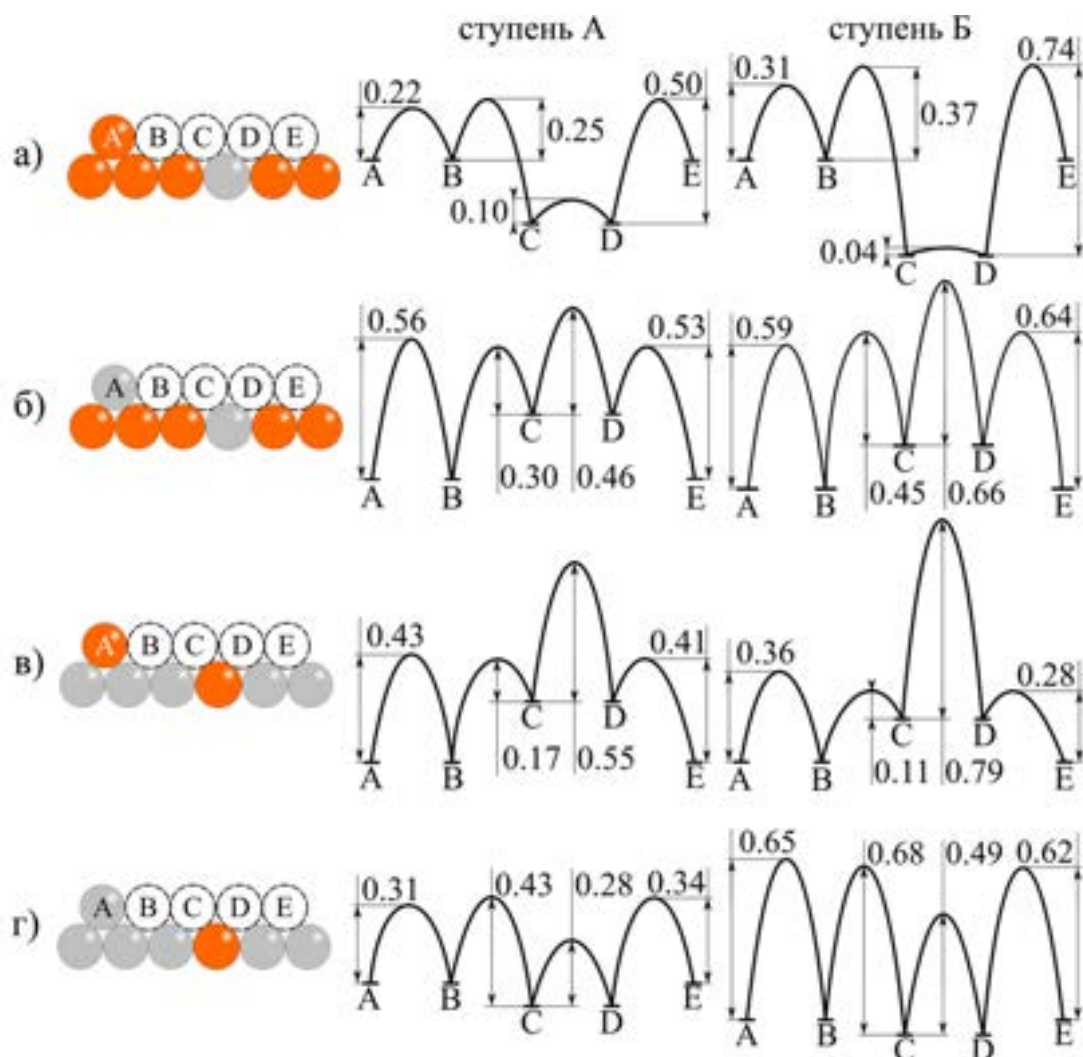


Рис. 3.27: Диффузионные барьеры (в эВ) для диффузии атомов Cu (а,в) и Pt (б,г) вдоль края ступени. Оранжевыми и серыми шариками изображены атомы Cu и Pt, соответственно.

ра $\Delta E_{\text{кр}}$. Кроме того, находящиеся на границе кластера атомы Pt приводят к её искривлению (мы обсудим этот эффект в параграфе 4.3.1), что также способствует увеличению $\Delta E_{\text{кр}}$. С другой стороны, находящийся на границе атом Pt отталкивает другие атомы Pt (рис. 3.27б). Тем не менее, эффективный барьер $\Delta E_{\text{кр}}$ всё равно увеличивается по сравнению со случаем кластеров из чистой меди, поскольку диффузионный барьер для прыжка атома Pt вдоль кластера меди составляет 0.56 эВ на

ступени А и 0.59 эВ на ступени Б. Ситуация, когда атом Cu находится на краю кластера платины, вполне аналогична рассмотренной выше: атом Cu притягивает к себе атомы Pt (рис. 3.27д) и отталкивает атомы Cu (рис. 3.27в). Здесь однако стоит отметить одну любопытную особенность: на ступени Б диффузионный барьер (0.36 эВ) для прыжка атома Cu (рис. 3.27в) оказывается меньше, чем диффузионный барьер (0.65 эВ) для прыжка атома Pt (рис. 3.27д), что, казалось бы, должно приводить к некоторому уменьшению величины $\Delta E_{\text{кр}}$ в случае смешанных Pt-Cu кластеров. Однако этот эффект, по-видимому, полностью нивелируется описанными выше эффектами, приводящими к увеличению $\Delta E_{\text{кр}}$. Проведенный анализ диффузионных барьеров показывает, что эффективный барьер $\Delta E_{\text{кр}}$ должен нелинейно зависеть от относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ и иметь максимум для смешанных Pt-Cu кластеров.

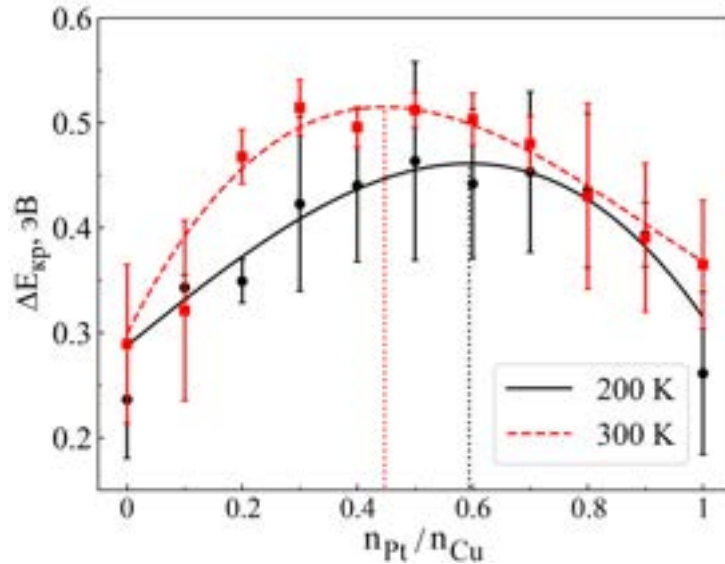


Рис. 3.28: Зависимость эффективного диффузионного барьера $\Delta E_{\text{кр}}$ от относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$. Точками показаны результаты, полученные по результатам СОКММК моделирования, сплошная и штриховая линии – аппроксимация кубическими полиномами.

Сделаем теперь количественный анализ зависимости эффективного диффузионного барьера $\Delta E_{\text{кр}}$ от относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$. Для

начала аппроксимируем зависимость фрактальной размерности D_f кластеров от температуры, представленную на рис. 3.24б с помощью формулы (3.25). Методом наименьших квадратов находим средние по температурному интервалу от 100 К до 325 К значения величин $\langle\sqrt{\nu_0\tau}\rangle_T = 4.8 \cdot 10^4$ и $\langle\Delta E_{\text{кр}}\rangle_T = 0.49$ эВ. Зависимость $D_f(T)$, построенная по формуле (3.25) с этими параметрами показана на рис. 3.24б сплошной линией. Поскольку частотный префактор ν_0 равен 10^{12} с^{-1} , получаем что среднее время диффузии атома вдоль края кластера равно $\tau = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Поскольку параметры $\Delta E_{\text{кр}}$ и $\sqrt{\nu_0\tau}$ входят в формулу (3.25) неэквивалентным образом: $\Delta E_{\text{кр}}$ входит в экспоненту, а $\sqrt{\nu_0\tau}$ – в предэкспоненциальный множитель, то можно пренебречь зависимостью параметра $\sqrt{\nu_0\tau}$ от температуры и относительной концентрации атомов Pt. Далее мы будем считать, что $\sqrt{\nu_0\tau} = \langle\sqrt{\nu_0\tau}\rangle_T = 4.8 \cdot 10^4$ для любых T и $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$.

Теперь используя значения фрактальной размерности, представленные на рис. 3.25, можно по формуле (3.25) найти величины $\Delta E_{\text{кр}}$ для каждого значения T и $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$. Таким образом, мы получаем зависимости эффективного диффузионного барьера $\Delta E_{\text{кр}}$ от относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ при температурах 200 К и 300 К, изображенные на рис. 3.28. Отметим, что, во-первых, величины $\Delta E_{\text{кр}}$ согласуются с результатами качественного анализа диффузионных барьеров, а, во-вторых, величины $\Delta E_{\text{кр}}$ полученные при $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}} = 0.5$ и температурах 200 К и 300 К близки к величине среднего по температуре барьера $\langle\Delta E_{\text{кр}}\rangle_T = 0.49$ эВ. Из рис. 3.28 видно, что зависимости $\Delta E_{\text{кр}}$ от $x = n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ могут быть аппроксимированы кубическим полиномом

$$\Delta E_{\text{кр}}(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3, \quad (3.26)$$

где $a_0 = 0.2875$ эВ, $a_1 = 0.4453$ эВ, $a_2 = -0.02256$ эВ, $a_3 = -0.3954$ эВ при $T = 200$ К и $a_0 = 0.2986$ эВ, $a_1 = 1.088$ эВ, $a_2 = -1.621$ эВ, $a_3 = 0.6016$ эВ при $T = 300$ К. Максимум функции $\Delta E_{\text{кр}}(x)$ соответствует величине $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}} = 0.594$ при 200 К и $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}} = 0.447$ при 300 К. После подстановки формулы (3.26) в (3.25) получаем гладкую зависимость фрактальной размерности D_f от относительной концентрации атомов платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ (сплошные кривые на рис. 3.25). В результате, мы прихо-

дим в выводу, что немонотонная зависимость фрактальной зависимости D_f кластеров от относительной концентрации атомов платины n_{Pt}/n_{Cu} может быть объяснена в рамках модели ОДЛР, если предположить, что эффективный диффузионный барьер $\Delta E_{кр}$ зависит от n_{Pt}/n_{Cu} . Очевидно, что изложенные здесь результаты можно обобщить на другие двухкомпонентные кластеры, если понимать формулу (3.26) как разложение некоторой функции $\Delta E_{кр}(x)$ в ряд Тейлора по параметру $x = n_{Pt}/n_{Cu}$.

3.4 Основные результаты третьей главы

В результате теоретического исследования формирования и физических свойств различных наноструктур (нанокластеры кобальта и железа, однослойный графен, дендриты из атомов меди и платины) на поверхности монокристаллов Cu(001) и Cu(111) были получены следующие основные результаты.

1. При осаждении небольшого количества атомов Co ($D < 1$ МС) на поверхность Cu(001) в результате самоорганизации формируются двухслойные кластеры кобальта. При этом рост кластеров происходит в две стадии. На первой стадии происходит формирование компактных кластеров в первом слое, а число атомов во втором слое убывает. На второй стадии происходит формирование второго слоя кластера до тех пор, пока второй слой полностью не покрывает первый. При этом переход от первой стадии роста ко второй существенно зависит от температуры: при $T = 300$ К он происходит за время порядка 10 с после окончания осаждения атомов Co, а при $T = 200$ К за время, характерное для эксперимента, не происходит вообще.
2. Деформация кластеров кобальта и поверхности Cu(001) вблизи кластеров приводит к появлению анизотропии диффузионных барьеров для прыжков атомов Co. При этом наибольшая анизотропия диффузионных барьеров наблюдается вблизи границ и углов кластеров. При увеличении размеров кластеров эта анизотропия возрастает, что при низких температурах может привести к появлению пустых зон как на самих кластерах, так и вблизи них. Для получения

количественного согласия с экспериментальными данными при исследовании эволюции системы малых (порядка нескольких десятков атомов) кластеров зависимость значений диффузионных барьеров от размера кластеров необходимо учитывать не только при низкой, но и при комнатной температуре.

3. Погружение атомов Со или Fe в первый слой подложки Cu(001) при осаждении может существенно увеличить плотность размещения кластеров. Для того чтобы активировать процесс погружения атомов Со или Fe, температура подложки должна превышать 270 К для эпитаксиальной системы Со/Cu(001) и 220 К для системы Fe/Cu(001). При этом скорость осаждения атомов Со или Fe должна быть не слишком большой: меньше ~ 1 МС/с для системы Со/Cu(001) и меньше ~ 100 МС/с для системы Fe/Cu(001). При указанных условиях осаждения атомов Со или Fe погружение атомов приводит к уменьшению среднего размера кластеров и увеличению относительного числа маленьких компактных кластеров, таких как 2×2 , 3×2 и 3×3 .
4. В связи с недостаточной точностью современных данных ТФП расчетов предложено использовать для поиска параметров потенциалов графен-медь свойства муаровой структуры графена на поверхности меди. В качестве примера рассмотрен потенциал Леннарда-Джонса. Найдена область параметров ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса, соответствующая современным данным ТФП расчетов энергии связи $E_{\text{св}}$ и расстояния d между графеном и поверхностью Cu(111). Показано, что эта область может быть разделена на подобласти, соответствующие разному количеству устойчивых муаровых структур графена, отличающихся друг от друга углом поворота Θ относительно поверхности Cu(111). Обнаружено, что одна из этих подобластей соответствует углам Θ близким к экспериментально наблюдаемым $\Theta = 0^\circ, 7^\circ, 10.4^\circ$.
5. Показано, что средняя энергия связи $E_{\text{св}}$ графена с поверхностью Cu(111) слабо зависит от температуры в интервале температур до 800 К: изменение $E_{\text{св}}(T)$ лежит в пределах ~ 1 мэВ на атом углерода, что составляет примерно один

процент от энергии связи графена с поверхностью. При этом обнаружено, что в том же интервале температур расстояние d между графеном и поверхностью меди линейно увеличивается с температурой. Предложена аналитическая модель, позволяющая связать коэффициент линейного теплового увеличения расстояния между графеном и поверхностью меди с параметрами ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса, использованного для моделирования взаимодействия графен-медь.

6. Для корректного моделирования муаровой структуры графена на поверхности Cu(111) предложен модифицированный потенциал Морзе. Показано, что полученная с использованием этого потенциала муаровая структура качественно согласуется с изображениями, полученными экспериментально с помощью сканирующего туннельного микроскопа, а толщина муаровой структуры и энергия связи графена с поверхностью меди в пределах погрешности совпадают с экспериментальными данными. Кроме того, модифицированный потенциал Морзе дает адекватные значения энергии связи атома Cu с графеном и диффузионного барьера для прыжка атома Cu по поверхности графена. При этом обнаружено, что в случае диффузии одиночного атома Cu вклад от разности колебательных свободных энергий $\Delta f_{\text{кол}}$ оказывается одного порядка с диффузионным барьером E_D , поэтому ей нельзя пренебрегать при моделировании диффузии атомов меди по поверхности графена.
7. Установлено, что фрактальная размерность D_f смешанных Pt–Cu кластеров на поверхности Cu(111) логарифмически убывает с увеличением скорости осаждения атомов и монотонно возрастает с увеличением температуры подложки. А при изменении относительной концентрации платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ обнаружены следующие два явления. Во-первых, происходит изменение симметрии кластеров от симметрии равностороннего шестиугольника к симметрии равностороннего треугольника. Это изменение симметрии объяснено с помощью анализа диффузионных барьеров для прыжков атомов Pt и Cu вблизи углов кластеров. Во-вторых, обнаружена немонотонная зависимость фрактальной размерности

$D_{\text{ф}}$ кластеров от относительной концентрации платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$. Показано, что эта зависимость может быть объяснена в рамках модели ОДЛР, если предположить, что эффективный диффузионный барьер $\Delta E_{\text{кр}}$ для прыжков атомов вдоль края кластера является кубическим полиномом от величины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$.

Глава 4

Наноструктуры в поверхности меди

Осажденные на поверхность меди атомы и нанокластеры могут при некоторых условиях погружаться в поверхностные слои медной подложки. В результате таких процессов происходит формирование различных наноструктур, отличных от тех, что обычно формируются на поверхности. С практической точки зрения наиболее интересны наноструктуры, формирующиеся в первом слое поверхности меди. Такие наноструктуры могут обладать, как необычными магнитными, так и ярко выраженными каталитическими свойствами. В этой главе будет рассмотрено формирование различных наноструктур из атомов Co, Fe и Pt в первом слое поверхности меди (001) или (111). Отдельный интерес с фундаментальной точки зрения представляет исследование диффузии атомов в приповерхностных слоях, которая отличается, как от диффузии атомов в поверхностном слое, так и от диффузии атомов в глубине образца. Важно отметить, что диффузия погруженных атомов Co, Fe и Pt в поверхности меди связана в первую очередь с наличием в ней поверхностных вакансий. При этом внешние силовые поля могут привести, как к увеличению концентрации поверхностных вакансий, так и к направленному движению вакансионных кластеров. Наличие же в поверхности атомов примеси может в свою очередь привести существенному изменению скорости этого направленного движения. Таким образом, свойства поверхностных вакансий и вакансионных кластеров оказываются неразрывно связаны со свойствами погруженных наноструктур. Поэтому часть этой главы будет посвя-

щена исследованию формирования поверхностных вакансий при взаимодействии с иглой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и электромиграции вакансионных кластеров.

4.1 Самоорганизация и магнитные свойства наноструктур из Co и Fe в первом слое поверхности Cu(001)

Поскольку физические свойства атомов Co и Fe близки друг к другу, то самоорганизация и магнитные свойства погруженных наноструктур из этих элементов во многом аналогичны. Поэтому мы вначале рассмотрим самоорганизацию наноструктур из атомов Co, а затем обсудим различия между системами Co/Cu(001) и Fe/Cu(001). В заключение этого раздела будут рассмотрены магнитные свойства наноструктур, получающихся в результате самоорганизации.

Прежде чем приступать к обсуждению самоорганизации наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001), хотелось бы сказать несколько слов об истории изучения этого вопроса. Возможность формирования погруженных линейных наноструктур из Co в поверхности Cu(001) была впервые продемонстрирована в экспериментальной работе [25]. Именно эта работа мотивировала нас начать исследование самоорганизации наноструктур из погруженных атомов Co. В результате, с помощью КММК-МД метода была объяснена самоорганизация линейных и угловых цепочек Co [1, 170]. На этом можно было бы поставить точку, однако два года спустя появилась экспериментальная работа [26], в которой было показано, что при нескольких других условиях в первом слое поверхности Cu(001) формируются маленькие компактные кластеры кобальта. Этот результат не мог быть объяснен в рамках нашей КММК-МД модели [1, 170], поэтому нами были предложены две более совершенные СОКММК модели [362, 363]. Модель 1 [362] учитывала только прыжки одиночных атомов Co, а модель 2 [363] учитывала также и повороты и сдвиги димеров (см. главу 2). При изложении результатов моделирования мы сначала кратко

обсудим качественные результаты, полученные в более ранних работах [1, 170, 362], а затем более подробно обсудим количественные результаты, полученные в рамках модели 2 [363].

4.1.1 Основные закономерности самоорганизации наноструктур из атомов Со

В этом параграфе мы, следуя работам [1, 170, 362], качественно обсудим основные закономерности самоорганизации наноструктур из атомов Со в первом слое поверхности Cu(001).

Погружение атомов Со при осаждении

Как было показано в параграфе 3.1.3 атомы Со начинают погружаться в первый слой поверхности меди при температуре выше ~ 270 К. Однако для приготовления системы из погруженных атомов Со необходимо, чтобы все атомы Со, попадающие на поверхность Cu(001) в результате осаждения успевали погрузиться в её первый слой.

Как уже обсуждалось в параграфе 3.1.3, основными событиями, определяющими морфологию поверхности меди после осаждения кобальта, являются прыжки атома по поверхности меди (событие $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$), погружение атома Со в первый слой поверхности (событие $Ex_{\text{погр}}$) и осаждение новых атомов. Частоты первых двух событий (ν_T и ν_{Ex}) могут быть вычислены, как

$$\nu_{T(Ex)} = \nu_{T(Ex),0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{T(Ex)}}{kT}\right), \quad (4.1)$$

где ΔE_T и ΔE_{Ex} – диффузионные барьеры для событий $T_{0-0}^{\text{Cu-Cu}}$ и $Ex_{\text{погр}}$, а $\nu_{T,0}$ и $\nu_{Ex,0}$ – частотные префакторы. Коэффициент диффузии атома Со по поверхности Cu(001) равен [364]

$$D = \frac{n\langle l^2 \rangle}{2d} \nu_T, \quad (4.2)$$

где $\langle l^2 \rangle = a^2/2$ – средний квадрат длины одного прыжка, $n = 4$ – число ближайших соседей в плоскости, $d = 2$ – размерность пространства, в котором происходит диф-

фузия (в данном случае – на плоскости), $a = 3.615 \text{ \AA}$ – постоянная решетки меди. Среднее время, которое проходит между осаждением и погружением атома Со равно $\tau = 1/\nu_{\text{Ex}}$. Средний квадрат смещения атома Со за это время равен $\langle r^2 \rangle = 4D\tau$. За время блуждания атома по поверхности он может встретиться с другим атомом Со. Пренебрегая взаимодействием между атомами Со, число таких встреч можно оценить, как

$$N = F\tau \frac{\pi \langle r^2 \rangle}{a^2/2} = 4\pi F \frac{\nu_T}{(\nu_{\text{Ex}})^2}, \quad (4.3)$$

где F – скорость осаждения атомов Со. Для того, чтобы все осажденные атомы Со погрузились в первый слой поверхности, необходимо, чтобы выполнялось условие $N \ll 1$. Таким образом, для приготовления системы из погруженных атомов Со необходимо, чтобы выполнялось неравенство $F \ll F_{\text{max}}$, где

$$F_{\text{max}} = \frac{1}{4\pi} \frac{(\nu_{\text{Ex},0})^2}{\nu_{T,0}} \exp\left(\frac{\Delta E_T - 2\Delta E_{\text{Ex}}}{kT}\right) = 4.8 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{11372 \text{ K}}{T}\right) \text{ MC/c.} \quad (4.4)$$

Численные значения величин ΔE_T , ΔE_{Ex} , $\nu_{T,0}$ и $\nu_{\text{Ex},0}$ взяты из таблицы 3.2. Если температура подложки равна 330 K, то по формуле (4.4) получаем $F_{\text{max}} = 0.52 \text{ MC/c} = 31 \text{ MC/мин}$. Это оценка находится в прекрасном согласии с экспериментальной работой [26], согласно которой поверхностный Со-Си сплав был получен при $T = 330 \text{ K}$ и $F = 1 \text{ MC/мин} \ll F_{\text{max}}$.

При исследовании формирования наноструктур в первом слое поверхности Си(001) мы будем считать условие $F \ll F_{\text{max}}$ выполненным. Кроме того, как и в экспериментальных работах [25, 26] будем рассматривать случай, когда количество осажденных атомов Со мало $D \ll 1 \text{ MC}$. Тогда можно сделать два дополнительных предположения: (1) сразу после осаждения распределение атомов Со в поверхности Си(001) равномерно, (2) влиянием атомов Си, вытесненных из поверхности меди, можно пренебречь. Таким образом, можно свести задачу о формировании погруженных наноструктур Со к двумерной (однослойной) задаче с постоянным числом атомов, а в качестве начального условия рассматривать равномерное распределение атомов Со в первом слое поверхности меди.

Роль поверхностных вакансий

Мы будем рассматривать самоорганизацию наноструктур из атомов Со при температуре около 400 К. При этой температуре, с одной стороны, активизируется диффузия погруженных атомов Со, а с другой стороны, не происходит их погружения в более глубокие слои подложки. При такой температуре перестановка местами двух соседних атомов Со и Си оказывается практически невозможной, т.к. диффузионный барьер для такого события равен 2.13 эВ. Поэтому единственным возможным механизмом диффузии погруженных атомов Со в нашей модели оказывается диффузия посредством поверхностных вакансий. Действительно, диффузионный барьер для прыжка атома Си на место поверхностной вакансии составляет 0.38 эВ, а для прыжка атома Со на место вакансии – 0.61 эВ. Если для численной оценки выбрать частотный префактор $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, то частоты этих двух событий при $T = 400 \text{ К}$ будут равны $1.6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $2.1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, поверхностные вакансии играют ключевую роль в процессе формирования наноструктур из погруженных атомов Со: они быстро перемещаются по поверхности и способствуют диффузии атомов Со в первом слое поверхности Си(001).

Скорость формирования наноструктур зависит от концентрации поверхностных вакансий. Равновесную концентрацию поверхностных вакансий на идеальной поверхности Си(001) при $T = 400 \text{ К}$ можно оценить по формуле (см. параграф 4.2)

$$n_{\text{vac}} = \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) = 1.1 \cdot 10^{-5}, \quad (4.5)$$

где $G = 0.393 \text{ эВ}$ – энергия Гиббса формирования вакансии в первом слое поверхности Си(001). Однако, поверхностные вакансии могут образовывать в первом слое поверхности вакансионные кластеры. Будем считать, что формирование наноструктур происходит вблизи одного из таких кластеров. Тогда вакансионный кластер, находящийся в вычислительной ячейке, будет источником свободных поверхностных вакансий. Здесь стоит отметить, что источниками свободных вакансий могут быть и другие дефекты поверхности, а также внешние силовые поля (один из таких примеров будет рассмотрен в параграфе 4.3). Поэтому средняя скорость формирования наноструктур из погруженных атомов Со может быть только лишь грубо оценена по

порядку величины. При этом для каждого конкретного образца скорость формирования наноструктур может существенно отличаться.

Стадии формирования наноструктур

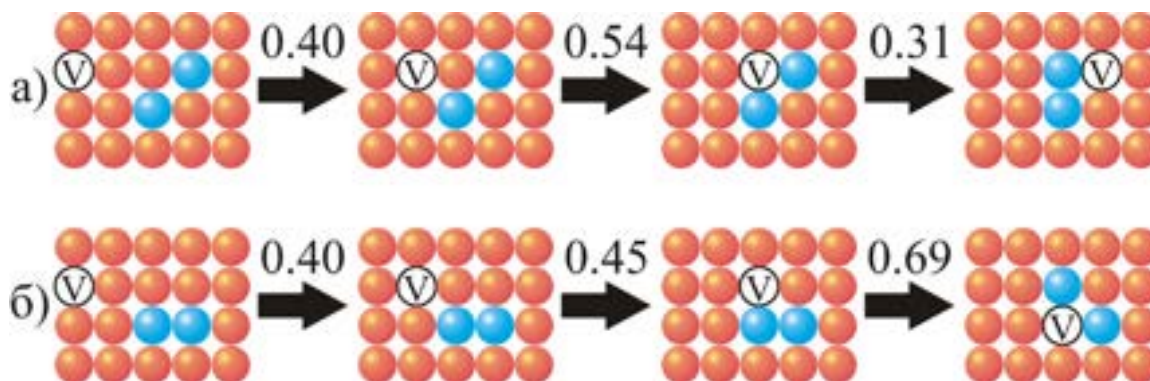


Рис. 4.1: Наиболее вероятные последовательности событий (вид сверху) с учетом только прыжков одиночных атомов для (а) образования и (б) распада димера из атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(001). Величины диффузионных барьеров указаны в эВ. Оранжевые, синие и белые шарики с буквой V обозначают атомы Cu, атомы Co и поверхностные вакансии, соответственно.

Мы считаем, что в начальный момент времени атомы Co равномерно распределены в поверхности Cu(001). Поскольку концентрация атомов Co невелика $D \ll 1$, то можно считать, что в начальный момент времени связанные структуры из атомов Co отсутствуют, т.е. все атомы Co являются одиночными (далее будем называть такие атомы Co адатомами). Рассмотрим процесс димеризации адатомов Co. Если два адатома Co находятся на расстоянии вторых ближайших соседей, то наиболее вероятная последовательность прыжков одиночных атомов, приводящая к образованию димера Co, изображена на рис. 4.1a. Она состоит из трех событий: сначала поверхностная вакансия подходит на расстояние вторых ближайших соседей к одному из адатомов Co, затем встает в положение, в котором оказывается на расстоянии первых ближайших соседей к обоим адатомам Co, и, наконец, обменивается местами с одним из адатомов Co. Обратим внимание на то, что на первых двух этапах поверхностная

вакансия преодолевает диффузионные барьеры 0.40 эВ и 0.54 эВ, превышающие диффузионный барьер 0.38 эВ для прыжка вакансии по идеальной поверхности Cu(001). Это связано с тем, что поверхностные вакансии отталкиваются от атомов Co, как на расстоянии первых, так и вторых ближайших соседей. Наиболее вероятная последовательность прыжков одиночных атомов, приводящая к распаду димера Co, изображена на рис. 4.1б. Сравнивая диффузионные барьеры на рис. 4.1а и б, видим, что на последнем этапе образования димера потенциальная энергия системы атомов уменьшается на $0.69 \text{ эВ} - 0.31 \text{ эВ} = 0.38 \text{ эВ}$. Таким образом, димеризация адатомов Co (а также формирование более крупных наноструктур) выгодна с энергетической точки зрения, что и является основной причиной формирования связанных наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001).

Согласно результатам нашего СОКММК моделирования эволюцию системы атомов Co в первом слое поверхности Cu(001) можно разделить на три основных этапа: (1) диффузия адатомов, (2) формирование атомных цепочек и (3) формирование компактных кластеров. Типичная морфология поверхности, полученная при температуре подложки $T = 400 \text{ К}$ и концентрации погруженных атомов $n_{\text{Co}} = 0.1 \text{ МС}$, на каждом из трех этапов изображена на рис. 4.2а-в. На первых двух этапах эволюции формируются в основном димеры и небольшие связанные наноструктуры из трех-четырех атомов: тримеры и квадромеры. Для удобства дальнейшего изложения все возможные связанные наноструктуры из 1–4 атомов Co изображены на рис. 4.2г. Обратим внимание, что в поверхности Cu(001) возможно формирование двух типов тримеров (*l*- и Γ -тримеры) и пяти типов квадромеров (*l*-, Γ -, *Z*-, *T*-квадромеры, а также компактные кластеры 2×2). Названия тримеров и квадромеров связаны с их формой и интуитивно понятны.

Границы между тремя стадиями формирования наноструктур весьма условны. Далее мы будем считать, что переход от первой стадии ко второй происходит в момент времени t_{12} , когда число димеров Co становится равным числу адатомов Co, а переход от второй стадии к третьей происходит в момент времени t_{23} , когда число тримеров Co становится равным числу 2×2 -кластеров. В интервале температур 300–

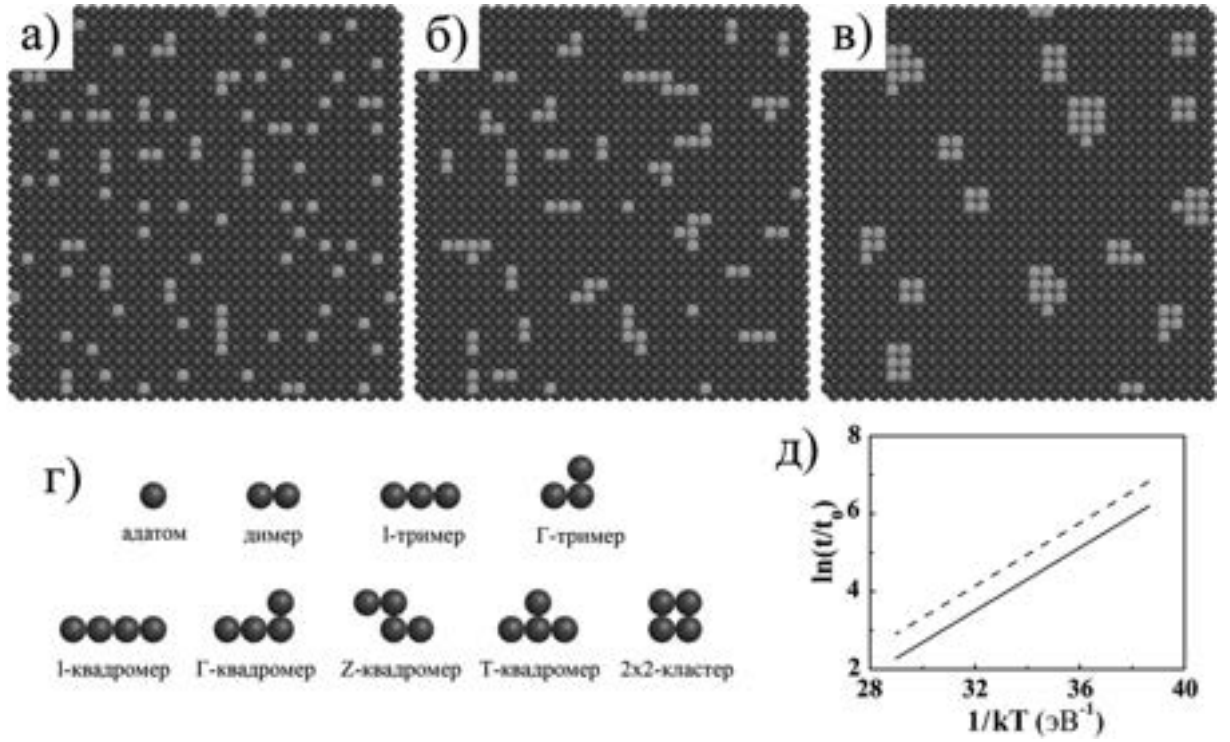


Рис. 4.2: Три стадии формирования наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001). Изображения одной и той же части вычислительной ячейки (вид сверху), полученные с помощью СОКММК моделирования, на стадиях (а) диффузии адатомов, (б) формирования атомных цепочек и (в) формирования компактных кластеров. Изображения получены при $T = 400$ К и $n_{\text{Co}} = 0.1$ МС; темные шарики обозначают атомы Cu, светлые – атомы Co. На рис. (г) показаны все возможные наноструктуры, состоящие из 1–4 атомов Co. На рис. (д) показана зависимость времен t_{12} (сплошная линия) и t_{23} (штриховая линия) от обратной температуры.

400 К зависимость времен t_{12} и t_{23} от температуры подложки хорошо описывается простым экспоненциальным законом (см. рис. 4.2д)

$$t = t_0 \exp \left(\frac{E_A}{kT} \right), \quad (4.6)$$

где $E_A = 0.41$ эВ – энергия активации процесса формирования связанных наноструктур из атомов Co, t_0 – временной префактор, имеющий порядок величины $\sim 10^{-5 \pm 1}$ с для времени t_{12} и $\sim 10^{-4 \pm 1}$ с для времени t_{23} . Большая погрешность в определении

префакторов t_0 связана как с упомянутой выше зависимостью скорости формирования наноструктур от концентрации поверхностных вакансий, так и с систематическими ошибками, вызванными выбором СОКММК модели (см. подробнее следующий параграф). В результате, видно, что изменение температуры поверхности в интервале 300-400 К существенно влияет только на скорость эволюции системы погруженных атомов Со. Качественная картина формирования связанных наноструктур при этом не изменяется.

Кратко обсудим влияние концентрации погруженных атомов Со на процесс формирования наноструктур. Варьируя концентрацию $n_{\text{Со}}$ погруженных атомов Со в пределах от 0.05 МС до 0.15 МС мы пришли к выводу, что увеличение $n_{\text{Со}}$ приводит к более быстрому уменьшению числа адатомов Со и увеличению числа (и размера) компактных кластеров из атомов Со. При этом процесс формирования наноструктур по прежнему проходит в три стадии. Причем, границы t_{12} и t_{23} между стадиями в первом приближении не зависят от $n_{\text{Со}}$.

Таким образом, мы приходим к следующему важному выводу. Подбирая условия проведения эксперимента (длительность проведения эксперимента, температуру подложки и концентрацию погруженных атомов Со) можно добиться формирования как атомных цепочек, так и компактных кластеров из атомов Со. Этот вывод находится в согласии с экспериментальными работами [25, 26].

4.1.2 Роль диффузии димеров в процессе формирования наноструктур Со

В этом параграфе мы, следуя работе [363], количественно сравним результаты моделирования формирования наноструктур из погруженных атомов Со, полученные с учетом и без учета диффузии димеров в поверхности $\text{Cu}(001)$.

Итак, для выяснения роли диффузии димеров мы рассматриваем две СОКММК модели (см. параграф 2.3.2). В модели 1 возможны только прыжки одиночных атомов Со или Си, при этом учитывается расположение как первых, так и вторых ближайших соседей. В модели 2 возможны также и сдвиги, и повороты димеров,

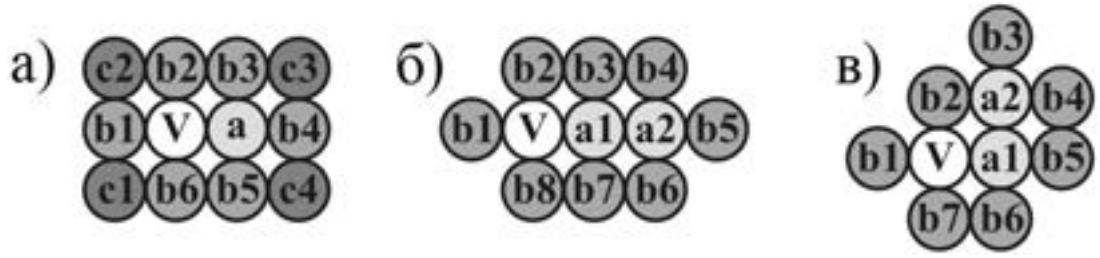


Рис. 4.3: Локальное окружение атомов (вид сверху) для следующих случаев: (а) прыжок одиночного атома из положения a в положение V , (б) сдвиг димера из положения $(a1, a2)$ в положение $(V, a1)$, (в) поворот димера из положения $(a1, a2)$ в положение $(V, a1)$.

при этом учитывается расположение только первых ближайших соседей. Для удобства читателя на рис. 4.3 еще раз приведем схему, на которой показана индексация событий. Пользуясь этой схемой мы будем обозначать прыжки одиночных атомов, как $(a) - (b1)(b2)(b3)(b4)(b5)(b6) - (c1)(c2)(c3)(c4)$, сдвиги димеров, как $(a1)(a2) - (b1)(b2)(b3)(b4)(b5)(b6)(b7)(b8)$ и повороты димеров, как $(a1)(a2) - (b1)(b2)(b3)(b4)(b5)(b6)(b7)$, где числа a , b и c могут принимать значения: 0 (атом Cu), 1 (поверхностная вакансия) и 2 (атом Co). Например, изображенное на рис. 4.1а событие (образование димера) может быть записано, как $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0000) \rightarrow (2-000002-0000)$. Для диффузии адатомов и димеров мы используем разные префакторы: $\nu_0^{\text{ад}} = 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\nu_0^{\text{дим}} = 4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Такие величины префакторов типичны для поверхности Cu(001) [314].

Далее мы будем обсуждать результаты, полученные с помощью СОКММК моделирования при температуре $T = 400 \text{ К}$ и концентрации погруженных атомов кобальта $n_{\text{Co}} = 0.1 \text{ МС}$. На рис. 4.4 представлены зависимости величины $\lg(N/N_0^{\text{Co}})$ от времени t , где $N_0^{\text{Co}} = 1000$ – количество адатомов Co в начальный момент времени ($t = 0$), N – количество наноструктур (адатомов, димеров, тримеров, некомпактных квадромеров и 2×2 -кластеров). Три стадии формирования наноструктур отмечены цифрами (1), (2) и (3). Вертикальными сплошными линиями показаны границы между этими стадиями, т.е. времена t_{12} и t_{23} . Сравнивая рис. 4.4а и 4.4б, можно сделать

следующие выводы.

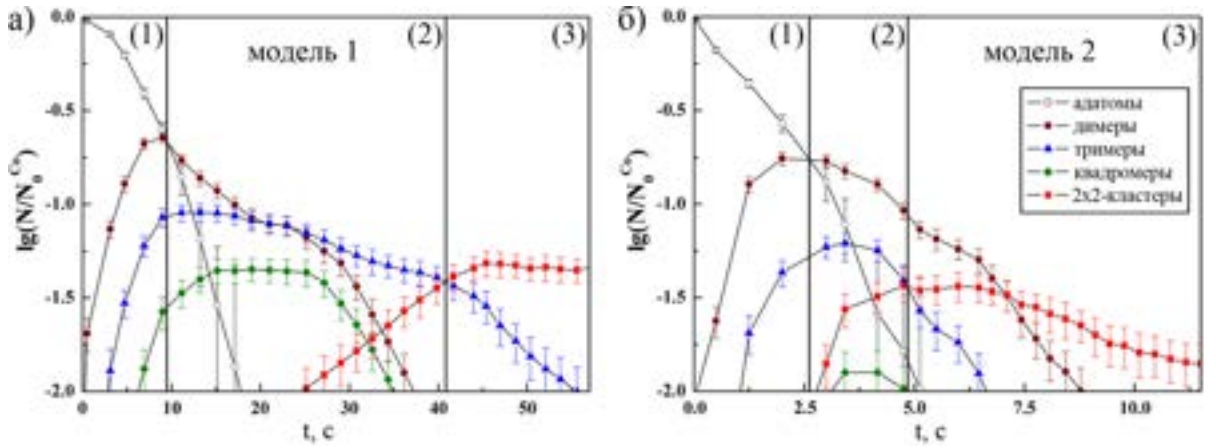


Рис. 4.4: Зависимости десятичного логарифма $\lg(N/N_0^{Co})$ относительного числа наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001) от времени t , полученные в рамках (а) СОКММК модели 1 и (б) СОКММК модели 2. Температура подложки $T = 400$ К, концентрация кобальта $n_{Co} = 0.1$ МС, количество адатомов в вычислительной ячейке в начальный момент времени $N_0^{Co} = 1000$. Вертикальные сплошные линии показывают границы стадий формирования наноструктур.

Во-первых, зависимости количества адатомов и димеров Co от времени, полученные в рамках модели 1, очень похожи на аналогичные зависимости в модели 2, с той лишь разницей, что в рамках модели 2 эволюция системы происходит примерно в четыре раза быстрее, чем в рамках модели 1. Таким образом, мы видим, что учет диффузии димеров приводит к существенному ускорению процесса формирования наноструктур.

Во-вторых, существенно различаются зависимости количества тримеров от времени, полученные в рамках моделей 1 и 2. Видно, что число тримеров в модели 2 убывает намного быстрее, чем в модели 1. В модели 1 существует момент времени, после которого число тримеров превышает число димеров. В то же время, в модели 2 число тримеров оказывается всегда меньше числа димеров. Более того, в модели 1 число l - и Γ -тримеров оказывается одинаковым в течение первых 15 секунд, а потом число Γ -тримеров оказывается даже больше, чем число l -тримеров. В то же время,

в модели 2 число Г-тримеров оказывается существенно меньше числа l -тримеров в любой момент времени.

В-третьих, существенно различаются зависимости количества квадромеров от времени. В модели 2 количество некомпактных квадромеров существенно меньше, чем в модели 1. При этом в модели 1 число Г-, T - и Z -квадромеров больше числа l -квадромеров. Однако в модели 2 всё наоборот: почти все некомпактные квадромеры оказываются l -квадромерами, в то время как количество Г-, T - и Z -квадромеров пренебрежимо мало.

В-четвертых, различаются зависимости количества компактных кластеров от времени. На рис. 4.4 компактные кластеры представлены кластерами 2×2 . В модели 2 число компактных кластеров растет существенно быстрее, чем в модели 1, и быстро превосходит число всех остальных наноструктур вместе взятых.

В результате, учет диффузии димеров приводит к ускорению процесса формирования наноструктур и существенному сокращению длительности второй стадии формирования наноструктур – стадии формирования атомных цепочек. Зато эти цепочки оказываются в подавляющем большинстве случаев линейными.

Для объяснения отмеченных выше различий между результатами моделей 1 и 2 сравним относительное количество прыжков одиночных атомов $N_{\text{прыжок}}^{\text{адатом}}$, сдвигов $N_{\text{сдвиг}}^{\text{димер}}$ и поворотов $N_{\text{поворот}}^{\text{димер}}$ димеров, происходящих при формировании наноструктур Co в первом слое поверхности Cu(001). На рис. 4.5 показано относительное число прыжков одиночных атомов и сдвигов димеров в первом слое поверхности Cu(001) при температуре 400 K. Если рассматривать все события, происходящие при формировании погруженных наноструктур, то $N_{\text{прыжок}}^{\text{адатом}} = 95.5\%$, $N_{\text{сдвиг}}^{\text{димер}} = 4.5\%$ и $N_{\text{поворот}}^{\text{димер}} \approx 0.2\%$ (повороты димеров на рис. 4.5 не показаны). Если исключить из рассмотрения события, происходящие вблизи вакансионного кластера и связанные с его перемещением по вычислительной ячейке, то относительный вклад сдвигов димеров становится более существенным: $N_{\text{прыжок}}^{\text{адатом}} = 87.3\%$, $N_{\text{сдвиг}}^{\text{димер}} = 12.7\%$ и $N_{\text{поворот}}^{\text{димер}} \sim 10^{-6}\%$. Наконец, если рассматривать только события, результатом которых является перемещение атомов Co, то получим $N_{\text{прыжок}}^{\text{адатом}} = 20.9\%$, $N_{\text{сдвиг}}^{\text{димер}} = 79.1\%$

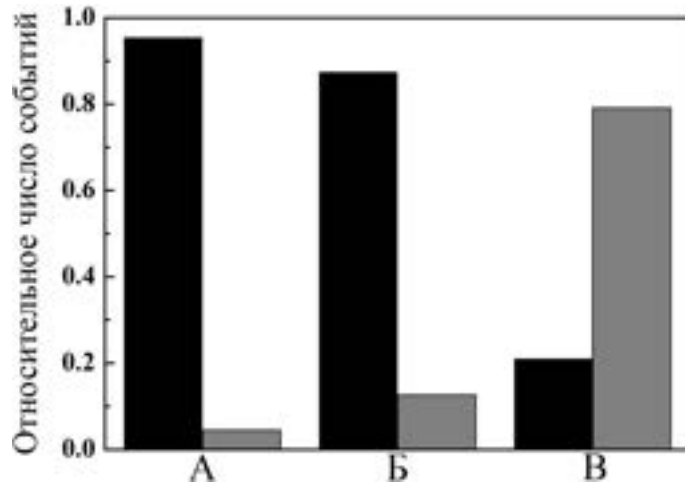


Рис. 4.5: Относительное число прыжков одиночных атомов (черные столбцы) и сдвигов димеров (серые столбцы) в первом слое поверхности Cu(001) при $T = 400$ К: (А) все возможные события, (Б) события не связанные с диффузией вакансий вблизи вакансионного кластера, (В) события относящиеся только к диффузии погруженных атомов Со.

и $N_{\text{поворот}}^{\text{димер}} \sim 0.01\%$. Таким образом, мы видим, что при температуре 400 К диффузия атомов Со происходит в основном за счет сдвигов димеров Со-Со и Со-Со. Далее мы подробнее рассмотрим наиболее вероятные механизмы основных процессов, происходящих в первом слое поверхности Cu(001) при формировании связанных наноструктур из адатомов Со.

Начнем с диффузии адатома Со, находящегося вдали от других адатомов Со. В рамках модели 1 наиболее вероятная последовательность событий, приводящая к перемещению адатома Со, это $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000020-0000) \rightarrow (2-000000-0000)$ с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.45 эВ и 0.61 эВ, соответственно. В модели 2 появляются ещё два способа перемещения адатома Со: $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000020-0000) \rightarrow (20-00000000)$ с диффузионным барьером 0.68 эВ на последнем шаге и $(02-00000000)$ с диффузионным барьером 0.78 эВ. Сдвиги димеров имеют более высокие диффузионные барьеры, поэтому они редко происходят при низкой температуре. Однако за счет более высокого частотного префактора они становятся более веро-

ятными при температуре 400 К. В результате, вероятности рассмотренных трех последовательностей событий при 400 К соотносятся как 0.15:0.38:0.47. Таким образом, диффузия димеров приводит к ускорению перемещения адатомов Со в поверхности и, как следствие, к ускорению формирования связанных наноструктур.

Следующий важный для понимания формирования связанных наноструктур процесс – это формирование димеров и тримеров. В рамках модели 1 формирование димера происходит в три шага: $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0000) \rightarrow (2-000002-0000)$ (рис. 4.1a) с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.54 эВ и 0.31 эВ, соответственно. В модели 2 возможна также последовательность событий $(0-000000-0002) \rightarrow (02-00000020)$ с диффузионным барьером 0.52 эВ на последнем шаге. Вероятности этих двух последовательностей событий при 400 К соотносятся как 0.06:0.94. Формирование *l*-тримера из димера и адатома Со аналогично формированию димера. В то же время, формирование Г-тримера происходит несколько иначе. В рамках модели 1 наиболее вероятная последовательность событий, приводящая к образованию Г-тримера, это $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0020) \rightarrow (2-000002-2000)$ с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.53 эВ и 0.36 эВ, соответственно. В модели 2 появляются ещё два способа формирования Г-тримера: $(00-00002200) \rightarrow (20-00000002)$ с диффузионными барьерами 0.72 эВ и 0.42 эВ и $(0-000000-0022) \rightarrow (0-002020-0000) \rightarrow (20-20000000)$ с диффузионными барьерами 0.41 эВ, 0.51 эВ и 0.63 эВ, соответственно. Вероятности этих трех последовательностей событий при 400 К соотносятся как 0.03:0.36:0.61. Таким образом, диффузия димеров играет определяющую роль при формировании димеров и тримеров из адатомов Со. Заметим, что в рамках модели 1 наиболее вероятные пути формирования *l*- и Г-тримеров имеют близкие диффузионные барьеры. Это приводит к тому, что на начальном этапе формирования связанных наноструктур количество *l*- и Г-тримеров оказывается одинаковым. Однако в модели 2 наиболее вероятные способы формирования тримеров связаны с диффузией димеров и имеют различные диффузионные барьеры для формирования *l*- и Г-тримеров. Это приводит к тому, что при температуре 400 К *l*-тримеры формируются значительно чаще, чем Г-тримеры.

Димеры и тримеры из погруженных атомов Co могут распадаться на адатомы Co (см., например, рис. 4.1б), однако такие события происходят очень редко и практически не влияют на эволюцию системы Co/Cu(001). Основная же причина уменьшения количества тримеров со временем – это формирование квадромеров. Формирование *l*-квадромеров из *l*-тримеров и адатомов происходит аналогично формированию *l*-тримеров из димеров и адатомов. Формирование Γ -квадромеров из *l*-тримеров и адатомов происходит аналогично формированию Γ -тримеров из димеров и адатомов. Формирование *T*-квадромеров из *l*-тримеров и адатомов может происходить несколькими способами. В рамках модели 1 наиболее вероятная последовательность событий, приводящая к образованию *T*-квадромера, это $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000020-0022) \rightarrow (0-002022-0002) \rightarrow (2-200000-2200)$ с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.47 эВ, 0.46 эВ и 0.53 эВ, соответственно. В модели 2 возможна также следующая последовательность событий: $(0-000000-0002) \rightarrow (00-00020220) \rightarrow (20-20000000)$ с диффузионными барьерами 0.67 эВ и 0.63 эВ на последних двух шагах. Вероятности этих двух последовательностей событий при 400 К соотносятся как 0.03:0.97. В рамках обеих рассматриваемых моделей формирование *Z*-квадромеров и 2×2 -кластеров из *l*-тримеров, а также *l*-квадромеров из Γ -тримеров оказывается невозможным. Формирование Γ -квадромеров из Γ -тримеров и адатомов аналогично формированию димеров. Формирование *T*-квадромеров и *Z*-квадромеров из Γ -тримеров и адатомов аналогично формированию Γ -тримеров из димеров и адатомов. За формирование 2×2 -кластеров из Γ -тримеров и адатомов в модели 1 отвечает последовательность событий $(0-000000-0022) \rightarrow (0-002220-0002) \rightarrow (2-200002-2000)$ с диффузионными барьерами 0.41 эВ, 0.56 эВ и 0.31 эВ. Однако в модели 2 при 400 К такая последовательность событий происходит очень редко. В результате, мы видим, что диффузия димеров в первом слое поверхности Cu(001) приводит к ускорению формирования некомпактных квадромеров из тримеров и адатомов, что приводит в более быстрому, чем в модели 1, убыванию количества тримеров.

Рассмотрим каким образом различные квадромеры могут превращаться друг в друга. В рамках модели 1 наиболее вероятная последовательность событий, приво-

дящая к превращению Г-квадромера в T -квадромер, это $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0022) \rightarrow (2-000022-2000)$ с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.51 эВ и 0.36 эВ, соответственно. В модели 2 на последнем шаге этой последовательности вместо события $(2-000022-2000)$ может произойти сдвиг димера $(20-00000022)$ с диффузионным барьером 0.43 эВ, что приводит в ускорению данного процесса более чем в 100 раз при температуре 400 К. В модели 1 наиболее вероятная последовательность событий, приводящая к превращению T -квадромера в Г-квадромер, это $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0002) \rightarrow (2-000022-0002)$ с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.52 эВ и 0.42 эВ, соответственно. В модели 2 возможна другая последовательность событий $(0-000000-0002) \rightarrow (02-00000220)$ с диффузионным барьером 0.59 эВ на последнем шаге, которая при $T = 400$ К происходит более чем в 400 раз чаще, чем первая. Существует три последовательности событий, приводящих к быстрым взаимным превращениям между T - и Z -квадромерами. В рамках модели 1 возможна последовательность событий $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0002) \rightarrow (2-000022-0000)$ с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.52 эВ и 0.35 эВ, соответственно. В модели 2 возможны еще две последовательности событий: $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0002) \rightarrow (20-00000022)$ с диффузионным барьером 0.43 эВ на последнем шаге и $(0-000000-0002) \rightarrow (02-00000220)$ с диффузионным барьером 0.59 эВ на последнем шаге. При $T = 400$ К вероятности этих трех последовательностей событий соотносятся как 0.23:0.38:0.39. Мы приходим к выводу, что диффузия димеров приводит к быстрым взаимным превращениям Г-, T - и Z -квадромеров, в результате которых количество Г-, T - и Z -квадромеров оказывается одинаковым в процессе эволюции системы Co/Cu(001). И наконец, могут ли некомпактные квадромеры превращаться в 2×2 -кластеры? В рамках модели 1 такое превращение невозможно. Однако в модели 2 возможна последовательность событий $(0-000000-0002) \rightarrow (0-000220-0002) \rightarrow (22-00000022)$ с диффузионными барьерами 0.40 эВ, 0.52 эВ и 0.46 эВ, приводящая к быстрому превращению Z -квадромеров в 2×2 -кластеры. В результате, с одной стороны, количество 2×2 -кластеров в модели 2 растет быстрее, чем в модели 1, с другой стороны, число Г-, T - и Z -квадромеров оказывается пренебрежимо малым на всех этапах эволюции системы Co/Cu(001) при

температуре 400 К.

Проведенный анализ наиболее вероятных последовательностей событий и их диффузионных барьеров качественно объясняет все четыре отмеченных выше отличия между результатами, полученными в рамках модели 1 и модели 2.

4.1.3 Самоорганизация наноструктур из атомов Fe

Самоорганизация наноструктур из погруженных в первый слой поверхности Cu(001) атомов железа происходит, в целом, так же, как и самоорганизация наноструктур из атомов кобальта. Поэтому при изложении результатов мы сконцентрируемся на отличиях между системами Co/Cu(001) и Fe/Cu(001). При этом мы будем, в основном, следовать работам [365, 366].

Сначала обсудим условия, при которых все осажденные атомы Fe будут погружаться в поверхность Cu(001). При небольшом количестве $D \ll 1$ осажденных атомов максимальное значение скорости осаждения атомов можно оценить по формуле (4.4), тогда

$$F_{\max} = \frac{1}{4\pi} \frac{(\nu_{\text{Ex},0})^2}{\nu_{\text{T},0}} \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{T}} - 2\Delta E_{\text{Ex}}}{kT}\right) = 5.2 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{8590 \text{ K}}{T}\right) \text{ МС/с}, \quad (4.7)$$

где численные значения величин ΔE_{T} , ΔE_{Ex} , $\nu_{\text{T},0}$ и $\nu_{\text{Ex},0}$ взяты из таблицы 3.2. Оценочная формула (4.7) показывает, что при комнатной температуре должно выполняться условие $F \ll 190 \text{ МС/с}$. Это условие может быть легко выполнено экспериментально, так что применимость нашей модели к системе Fe/Cu(001) не вызывает сомнений. Отметим, что атомы железа начинают погружаться в поверхность Cu(001) при более низкой температуре, чем атомы кобальта, поэтому создать систему из погруженных адатомов Fe намного проще, чем из погруженных атомов Co.

Далее мы сравним результаты СОКММК моделирования при температуре подложки 380 К и концентрации погруженных атомов 0.1 МС. При моделировании учитываются как прыжки одиночных атомов, так и сдвиги и повороты димеров. Для диффузии адатомов и димеров мы используем следующие префакторы: $\nu_0^{\text{ад}} = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\nu_0^{\text{дмм}} = 3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. В остальном методика моделирования полностью аналогична той, что была использована в параграфе 4.1.2.

Таблица 4.1: Диффузионные барьеры (в эВ) для основных событий, приводящих к формированию связанных наноструктур в первом слое поверхности Cu(001). Индексация барьеров показана на рис. 4.3, где числа a , b и c могут принимать значения: 0 (атом Cu), 1 (поверхностная вакансия) и 2 (атом Co или Fe).

Процесс	Тип события	Обозначение	Fe	Co
Диффузия адатома	прыжок атома	2-000000-0000	0.59	0.61
	сдвиг димера	20-00000000	0.65	0.68
	сдвиг димера	02-00000000	0.77	0.78
Формирование димера	прыжок атома	2-000002-0000	0.34	0.31
	сдвиг димера	20-00000002	0.43	0.42
	сдвиг димера	02-00000020	0.57	0.52

В таблице 4.1 приведены диффузионные барьеры для некоторых событий, важных для понимания кинетики формирования связанных наноструктур. Видно, что аналогичные события, происходящие в системах Fe/Cu(001) и Co/Cu(001), имеют близкие, но не одинаковые диффузионные барьеры. Как видно из рис. 4.6, эти небольшие на первый взгляд отличия в диффузионных барьерах приводят к ряду интересных отличий в кинетике формирования связанных наноструктур.

При температуре 380 К можно выделить два основных отличия между системами Fe/Cu(001) и Co/Cu(001). Во-первых, количество димеров в системе Fe/Cu(001) убывает вдвое быстрее, чем в системе Co/Cu(001). Во-вторых, если в системе Co/Cu(001) количество линейных цепочек (l -тримеры и l -квадромеры) превосходит количество Γ -тримеров, то в системе Fe/Cu(001) наоборот преобладают угловые цепочки, а линейные цепочки почти не формируются. Эти различия между системами Fe/Cu(001) и Co/Cu(001) могут быть объяснены следующим образом. С одной стороны, в обеих системах формирование Γ -тримеров является энергетически выгодным по сравнению с формированием l -тримеров. При этом разница между энергиями связи $E_{\text{св}}^{l\text{-тример}} - E_{\text{св}}^{\Gamma\text{-тример}}$ оказывается несколько больше в системе

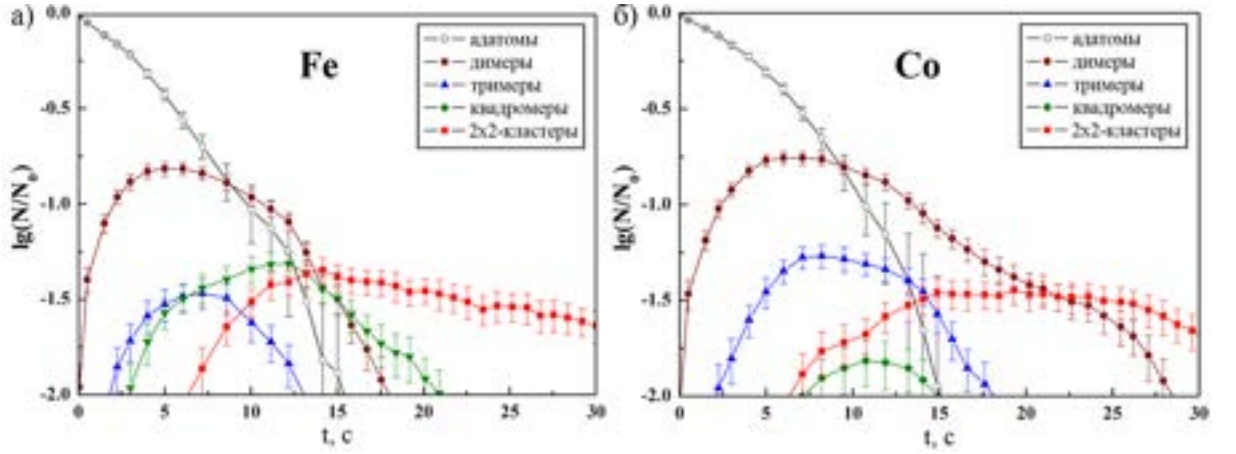


Рис. 4.6: Зависимости десятичного логарифма $\lg(N/N_0)$ относительного числа nanoструктур из атомов (а) Fe и (б) Co в первом слое поверхности Cu(001) от времени t . Температура подложки $T = 380$ К, концентрация погруженных атомов $n = 0.1$ МС, количество адатомов в вычислительной ячейке в начальный момент времени $N_0 = 1000$.

Fe/Cu(001), чем в системе Co/Cu(001): 0.104 эВ и 0.090 эВ, соответственно. С другой стороны, процесс распада линейных цепочек происходит быстрее в системе Fe/Cu(001). Действительно, наиболее вероятных способ распада линейных цепочек связан со сдвигом димера (20-00000020). Диффузионный барьер для этого события равен 0.64 эВ в системе Fe/Cu(001) и 0.71 эВ в системе Co/Cu(001).

В результате, как видно из рис. 4.6, в системе Fe/Cu(001) длительность стадии формирования атомных цепочек сокращается почти до нуля. С учетом некоторой условности в определении границ стадий t_{12} и t_{23} , можно сказать, что в системе Fe/Cu(001) стадия формирования атомных цепочек вообще отсутствует. Таким образом, эволюция системы Fe/Cu(001) происходит в две стадии: стадия диффузии адатомов и стадия формирования компактных кластеров. При этом линейные цепочки из погруженных атомов Fe практически не формируются.

4.1.4 Магнитные свойства наноструктур из атомов Co и Fe, погруженных в первый слой поверхности Cu(001)

В этом параграфе мы обсудим магнитные свойства простейших наноструктур (ада-
томов, димеров, тримеров, квадромеров) из атомов Co и Fe, погруженных в первый
слой поверхности Cu(001)¹. После этого, сопоставив результаты исследования само-
организации и магнитных свойств наноструктур, мы обсудим как изменяются со вре-
менем магнитные свойства поверхности меди с погруженными в неё атомами Co или
Fe. При изложении этих вопросов мы будем, в основном, следовать работам [362, 366].

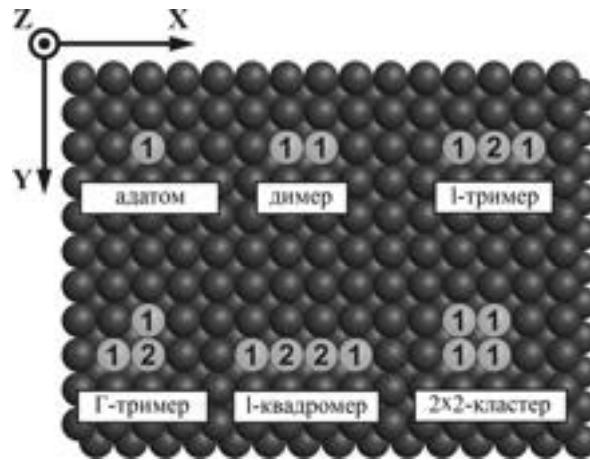


Рис. 4.7: Изображение простейших наноструктур (адатом, димер, тримеры, квадро-
меры), погруженных в первый слой поверхности Cu(001). Темные шарики обознача-
ют атомы Cu, светлые – атомы примеси (Co или Fe). Эквивалентные атомы в нано-
структурах обозначены одинаковыми цифрами. Стрелками показаны оси декартовой
системы координат.

Магнитные свойства наноструктур из погруженных атомов Fe и Co были ис-
следованы в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной в
программном пакете VASP. При вычислениях мы использовали приближение обоб-

¹Здесь мы не рассматриваем магнитные свойства Г-, Z- и T-квадромеров, число которых мало
на всех стадиях эволюции систем Co/Cu(001) и Fe/Cu(001). Магнитные свойства этих структур
рассмотрены в статье [367].

щенных градиентов [254, 255] и PAW-потенциалы [251, 368]. Поверхность Cu(001) смоделирована в виде шести периодически повторяющихся атомных плоскостей. Горизонтальные размеры вычислительной ячейки были выбраны равными 6×4 атомов для исследования l -квадромера и 5×5 атомов для остальных наноструктур (рис. 4.7). Положения атомов в трех нижних атомных плоскостях были фиксированы, а в трех верхних – оптимизировалось с помощью реализованной в VASP *ab initio* молекулярной динамики. Найденные таким образом координаты атомов и электронная плотность основного состояния использовались далее для вычисления энергии магнитной анизотропии (ЭМА) и магнитных моментов атомов с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Таблица 4.2: Средние значения ЭМА (в мэВ/атом) для наноструктур из погруженных в первый слой поверхности Cu(001) атомов Fe и Co.

Наноструктура	$\Delta E^{\text{Fe}}(X, Z)$	$\Delta E^{\text{Fe}}(Y, Z)$	$\Delta E^{\text{Co}}(X, Z)$	$\Delta E^{\text{Co}}(Y, Z)$
адатом	-0.11	-0.11	-2.01	-2.01
димер	0.14	0.10	-1.71	-1.11
l -тример	0.06	0.04	-1.59	-0.94
Γ -тример	0.03	0.03	-0.96	-0.96
l -квадромер	0.05	0.03	-1.68	-1.09
2×2 -кластер	0.02	0.02	-0.36	-0.36

ЭМА $\Delta E(X, Z)$ и $\Delta E(Y, Z)$ вычислялась, как разность полных энергий всех атомов в вычислительной ячейке в случае, когда магнитные моменты атомов Fe или Co направлены по осям X, Y и Z ². Исследуемые наноструктуры и оси декартовой системы координат изображены на рис. 4.7. Положительные значения ЭМА $\Delta E(X, Z)$ и $\Delta E(Y, Z)$ означают, что намагничивание атомов Fe или Co вдоль оси Z является

²Во избежание недоразумений подчеркнем, что используемое нами определение ЭМА, как разности энергий, широко распространено в научной литературе, хотя и не является единственно возможным.

энергетически выгодным. Средние значения ЭМА для наноструктур из погруженных в первый слой поверхности Cu(001) атомов Fe и Co приведены в таблице 4.2. Отметим следующие две закономерности. Во-первых, вследствие взаимодействия между адатомами (Co-Co или Fe-Fe), компактные наноструктуры имеют меньшую ЭМА, чем некомпактные. Во-вторых, средняя ЭМА для наноструктур из атомов Fe оказывается существенно меньше, чем ЭМА для аналогичных наноструктур из атомов Co. При этом эти наноструктуры обладают различным направлением осей легкого намагничивания: оси легкого намагничивания всех наноструктур из атомов Co лежат в плоскости поверхности Cu(001), а оси легкого намагничивания всех наноструктур (за исключением адатома) из атомов Fe перпендикулярны поверхности.

Таблица 4.3: Максимальные проекции спинового M и орбитального L магнитного момента (в магнетонах Бора μ_B) атомов Fe и Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(001), на ось намагничивания (X , Y , Z).

Наноструктура	Атом	M^{Fe}	L_X^{Fe}	L_Y^{Fe}	L_Z^{Fe}	M^{Co}	L_X^{Co}	L_Y^{Co}	L_Z^{Co}
адатом	1	2.73	0.24	0.24	0.22	1.71	0.65	0.65	0.55
димер	1	2.84	0.09	0.10	0.10	1.77	0.38	0.24	0.19
l -тример	1	2.91	0.12	0.11	0.11	1.75	0.40	0.23	0.20
	2	2.87	0.08	0.09	0.08	1.76	0.16	0.11	0.12
Γ -тример	1	2.90	0.10	0.11	0.12	1.80	0.36	0.26	0.20
	2	2.73	0.09	0.09	0.12	1.84	0.20	0.20	0.13
l -квадромер	1	2.91	0.12	0.11	0.11	1.75	0.42	0.23	0.19
	2	2.87	0.09	0.08	0.08	1.76	0.18	0.09	0.10
2×2 -кластер	1	2.80	0.10	0.10	0.10	1.81	0.24	0.24	0.19

Спиновые M и орбитальные L магнитные моменты атомов Fe и Co представлены в таблице 4.3. Спиновый магнитный момент атомов Co примерно в полтора раза меньше, чем у атомов Fe, при этом спиновые моменты атомов в связанных наноструктурах оказываются несколько больше, чем у адатомов. Отметим, что анизотропия

спинового магнитного момента погруженных атомов Fe и Co пренебрежимо мала. В отличие от спинового магнитного момента M , анизотропия орбитального магнитного момента L достаточно велика. Также как и ЭМА, орбитальный магнитный момент L атомов Fe и Co уменьшается за счёт взаимодействия атомов друг с другом.

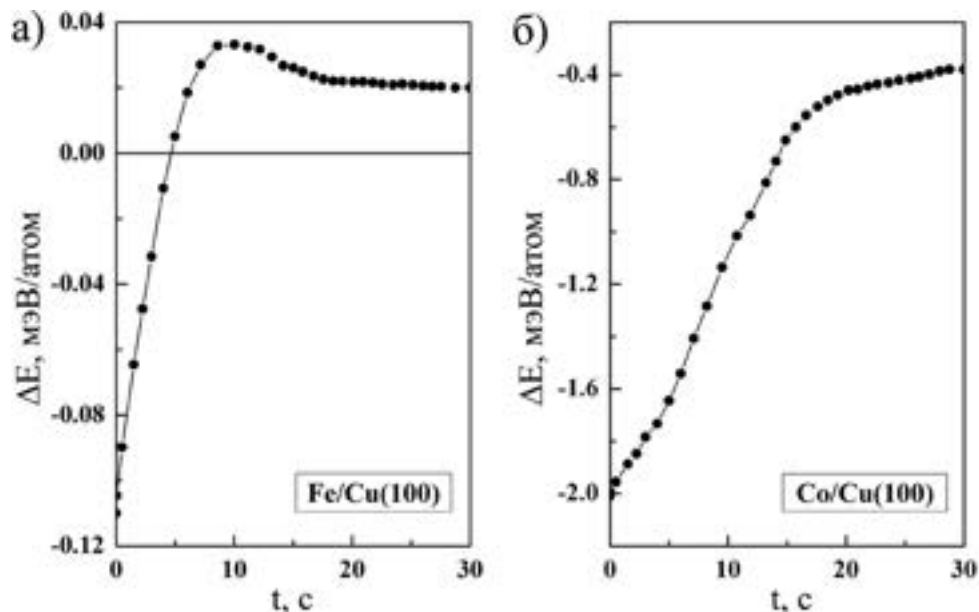


Рис. 4.8: Зависимость среднего значения ЭМА (в расчете на один атом Fe или Co) ΔE от времени t при температуре $T = 380$ К для системы (а) Fe/Cu(001) и (б) Co/Cu(001).

Сопоставляя полученные выше результаты о самоорганизации и магнитных свойствах наноструктур из атомов Fe и Co в первом слое поверхности Cu(001), можно найти временную эволюцию магнитных свойств поверхности меди с погруженными в неё атомами. Например, можно вычислить среднее по всем наноструктурам значение энергии магнитной анизотропии $\Delta E = \langle \Delta E(X, Z) + \Delta E(Y, Z) \rangle / 2$ поверхности меди (рис. 4.8). При построении графиков на рис. 4.8 мы использовали значения ЭМА, взятые из таблицы 4.2. Для наноструктур, состоящих из более чем четырех атомов, было взято значение ЭМА такое же, как для 2×2 -кластера. Из рисунка видно, что среднее значение ЭМА монослоя Co/Cu(001) монотонно убывает по абсолютной величине от 2.01 мэВ до 0.36 мэВ в расчете на один атом Co. В то же время, среднее

значение ЭМА монослоя Fe/Cu(001) ведет себя более сложным образом. Во-первых, вследствие димеризации адатомов происходит поворот оси легкого намагничивания монослоя. Во-вторых, зависимость ΔE от времени оказывается немонотонной и имеет максимум, соответствующий переходу от стадии диффузии адатомов к стадии формирования компактных кластеров.

4.2 Диффузия атомов Co в приповерхностной области Cu(001)

Как было показано в предыдущем параграфе, при температуре 300–400 К активируется диффузия атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(001). При повышении температуры атомы Co могут погружаться в более глубокие слои меди. Однако диффузия атомов Co в объеме меди активируется только при температуре выше 800 К. Это связано с достаточно высокой энергией активации этого процесса $E_{\text{объем}} = 2.22$ эВ [369]. При промежуточных температурах происходит погружение атомов в приповерхностную область Cu(001) [9, 370]. В этом параграфе мы рассмотрим все возможные механизмы диффузии атомов Co в приповерхностной области Cu(001) и построим диффузионную модель, дающую количественное согласие с экспериментом при температуре $T = 650$ К. При изложении этого вопроса мы будем в основном следовать работе [199].

Экспериментальные работы [199, 370] показали, что атомы Co в приповерхностной области при $T < 800$ К перемешаются только по узлам кристаллической решетки меди, никогда не оказываясь в межузельных положениях. Поэтому возможны два различных механизма диффузии атомов Co. Во-первых, атомы Co могут перемещаться за счет наличия вакансий в приповерхностной области. Именно такой механизм оказывается доминирующим в случае диффузии атомов Co в первом слое поверхности Cu(001) (см. параграф 4.1). Далее мы будем рассматривать два типа процессов, происходящих с участием вакансий: прыжок атома Co на место вакансии (рис. 4.9а) и сдвиг Co-Cu димера, когда атом Co становится на место вакансии, а атом Cu на ме-

сто атома Со (рис. 4.9б). Как мы увидим далее, энергия формирования вакансий в приповерхностной области оказывается примерно на 0.7 эВ выше, чем в первом слое поверхности Cu(001), поэтому концентрация вакансий в приповерхностной области оказывается существенно меньше, чем в первом слое поверхности Cu(001). Поэтому наряду с вакансионным механизмом диффузии атомов Со мы рассмотрим также и механизм диффузии посредством циклической перестановки атомов Со и Cu без участия вакансий. Простейшими из таких событий являются перестановка двух соседних атомов Со и Cu (рис. 4.9в) и циклическая перестановка трех атомов Со-Cu-Cu в плоскости (111) (рис. 4.9г). Для выяснения вклада этих механизмов в процесс диффузии атомов Со в приповерхностной области построим диффузионную модель, учитывающую все перечисленные выше события. При этом мы будем считать концентрацию погруженных атомов Со достаточно малой для того, чтобы взаимодействием между ними можно было пренебречь.

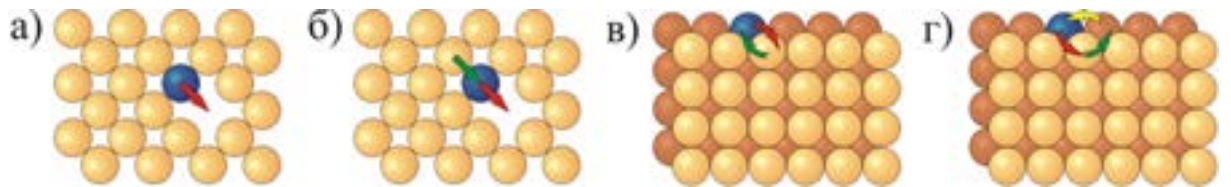


Рис. 4.9: Возможные механизмы диффузии атомов Со в приповерхностной области Cu(001) (вид сбоку): (а) прыжок атома Со на место вакансии, (б) сдвиг димера Со-Cu с участием вакансии, (в) перестановка атомов Со и Cu, (г) циклическая перестановка трех атомов Со-Cu-Cu в плоскости (111).

Процесс диффузии атомов Со в приповерхностных слоях меди начинается с их погружения в первый слой поверхности Cu(001). Используя значения диффузионного барьера и частотного префактора, приведенные в таблице 3.2 для события $Ex_{\text{погр}}$, оценим время погружения атома Со в первый слой поверхности Cu(001): $\tau_{\text{погр}} < 10$ нс при $T = 650$ К. Это время пренебрежимо мало по сравнению со временем проведения эксперимента $\tau_{\text{эксп}} \sim 10$ мин. Поэтому далее мы будем считать, что осажденные на поверхность Cu(001) атомы Со сразу оказываются в первом слое поверхности меди.

Погруженный в первый слой поверхности Cu(001) атом Co может выпрыгнуть обратно на поверхность. Однако диффузионный барьер на выпрыгивание атома Co из поверхности примерно на 0.5 эВ больше, чем на погружение. В результате, частота выпрыгивания атома Co при температуре $T = 650$ К примерно в 10^4 раз меньше, чем частота погружения. Поэтому такими событиями можно пренебречь и считать, что атом Co может диффундировать из первого слоя только вглубь поверхности Cu(001).

Поскольку диффузия атомов Co в плоскости поверхности не изменяет распределения атомов Co по глубине погружения, достаточно рассмотреть одномерную диффузионную модель. Поэтому далее нам потребуется лишь небольшое число энергетических характеристик: $E_j^{\text{вак}}$ – энергия формирования вакансии в j -м слое; $\Delta_{i,j}$ – поправка к энергии формирования вакансии в j -м слое, если в $i = j \pm 1$ -м слое на расстоянии ближайших соседей от вакансии находится атом Co; $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Co,вак}}$ – диффузионный барьер для прыжка атома Co из i -ого слоя на место вакансии, находящийся в $j = i \pm 1$ -м слое; $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$ – аналогичный диффузионный барьер для сдвига Co-Cu димера; $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Co,Cu}}$ – диффузионный барьер для перестановки двух соседних атомов Co из i -ого слоя и Cu из $j = i \pm 1$ -ого слоя; $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{тример}}$ – диффузионный барьер для циклической перестановки трех атомов Co-Cu-Cu в плоскости (111), в результате которой атом Co переходит из i -ого в $j = i \pm 1$ -й слой.

Эти энергетические характеристики были вычислены в ячейке, состоящей из двенадцати атомных слоев по 4000 атомов в каждом слое. Координаты атомов двух нижних слоев были фиксированы. На вычислительную ячейку были наложены периодические граничные условия в плоскости поверхности. При определении объемных свойств периодические граничные условия накладывались по всем трем направлениям и координаты атомов не фиксировались. Для вычисления диффузионных барьеров использовался метод упругой ленты [276].

Результаты вычисления диффузионных барьеров $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Co,вак}}$, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$, $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Co,Cu}}$ и $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{тример}}$ представлены в таблице 4.4. Видно, что значения диффузионных барьеров возрастают при увеличении номера i атомного слоя, приближаясь к значениям соответствующих диффузионных барьеров в объеме меди. При $i \geq 6$ значения диф-

Таблица 4.4: Диффузионные барьеры (в эВ) для перемещения атомов Со между слоями вблизи поверхности Cu(001) и в объеме меди.

$i \rightarrow j$	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Со,вак}}$	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Со,Со}}$	$\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{тример}}$
1 $\rightarrow$ 2	0.105	0.672	2.857	2.059
2 $\rightarrow$ 3	0.891	0.851	4.933	2.913
3 $\rightarrow$ 4	0.968		5.128	3.765
4 $\rightarrow$ 5	0.978		5.179	4.821
2 $\rightarrow$ 1	1.303	1.726	3.308	2.510
3 $\rightarrow$ 2	0.909	1.759	4.987	2.967
4 $\rightarrow$ 3	0.965		5.135	3.772
5 $\rightarrow$ 4	0.978		5.179	4.821
объем	0.981		5.188	4.827

фузионных барьеров слабо отличаются от их значений в объеме. Это означает, что приповерхностная область Cu(001) составляет всего шесть атомных слоев меди. Обратим внимание на анизотропию диффузионных барьеров: в первых трех атомных слоях диффузионные барьеры для перемещения атома Со в направлении поверхности превышают диффузионные барьеры для перемещения атома Со в направлении объема меди на величины от 0.018 эВ до 1.198 эВ. Эта анизотропия диффузионных барьеров связана с тем, что атомам Со энергетически выгодно погружаться вглубь поверхности меди. Перемещение атома Со из первого слоя во второй приводит к уменьшению потенциальной энергии системы на 0.451 эВ, а перемещение атома Со из второго слоя в третий – на 0.054 эВ. При этом нахождение вакансии во втором слое поверхности оказывается энергетически невыгодным (см. таблицу 4.5): потенциальная энергия системы понижается на 0.763 эВ при перемещении вакансии из второго слоя в первый и на 0.036 эВ – при перемещении из второго слоя в третий. При перемещении вакансии из третьего слоя в четвертый потенциальная энергия системы понижается на 0.011 эВ. В результате, концентрация вакансий во втором и третьем

слоях поверхности Cu(001) оказывается меньше концентрации как поверхностных, так и объемных вакансий. Отметим, что эти результаты находятся в хорошем согласии с результатами работ [265, 371].

Из таблицы 4.4 также видно, что вакансионный механизм диффузии атомов Co является доминирующим как в приповерхностной области Cu(001), так и в объеме меди. Действительно, диффузионные барьеры для циклической перестановки атомов Co и Cu без участия вакансий оказываются существенно выше, чем в случае вакансионного механизма диффузии. Кроме того, диффузионные барьеры $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Co,Cu}}$ и $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{тример}}$ оказываются даже выше энергии активации диффузии атомов Co в объеме меди $E_{\text{объем}} = 2.22$ эВ во всех случаях кроме $\Delta E_{1 \rightarrow 2}^{\text{тример}}$. Таким образом, единственный циклический процесс, который может давать вклад в диффузию атомов Co в приповерхностной области – это циклическая перестановка трех атомов Co-Cu-Cu в плоскости (111), приводящая к перемещению атома Co из первого слоя поверхности Cu(001) во второй.

При рассмотрении вакансионного механизма диффузии атомов Co оказалось, что в общем случае сдвиги Co-Cu димеров имеют существенно большие диффузионные барьеры, чем прыжки одиночных атомов Co. Исключение составляют диффузионные барьеры $\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$, приведенные в таблице 4.4 и связанные с перемещением вакансии из третьего слоя поверхности Cu(001) в первый. В результате таких сдвигов атом Co может переместиться либо из первого слоя во второй, либо из второго в третий. Диффузия атомов в более глубоких слоях осуществляется только за счет прыжков одиночных атомов Co.

Коэффициент диффузии атомов Co в случае вакансионного механизма диффузии прямо пропорционален концентрации вакансий, которая в свою очередь определяется энергией формирования вакансий $E_j^{\text{вак}}$ в j -м слое идеального кристалла меди. Если вакансия подходит к атому Co, расположенному в $i = j \pm 1$ -м слое на расстоянии ближайших соседей от вакансии, то энергия системы увеличивается на величину $\Delta_{i,j}$. В результате, энергия активации вакансионного механизма диффузии атомов Co может быть вычислена как $E_{\text{A } i \rightarrow j}^{\text{Co,вак}} = E_j^{\text{вак}} + \Delta_{i,j} + \Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Co,вак}}$ в случае прыжка

Таблица 4.5: Энергии формирования вакансий и энергии активации вакансионного механизма диффузии атомов Со вблизи поверхности Cu(001) и в объеме меди. Значения всех величин указаны в эВ.

$i \rightarrow j$	$E_j^{\text{вак}}$	$\Delta_{i,j}$	$E_{\text{А } i \rightarrow j}^{\text{Со,вак}}$	$E_{\text{А } i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$
$1 \rightarrow 2$	1.312	0.104	1.521	1.948
$2 \rightarrow 3$	1.276	0.129	2.296	2.256
$3 \rightarrow 4$	1.265	0.131	2.364	
$4 \rightarrow 5$	1.264	0.131	2.373	
$2 \rightarrow 1$	0.549	0.121	1.973	2.396
$3 \rightarrow 2$	1.312	0.130	2.351	2.308
$4 \rightarrow 3$	1.276	0.130	2.371	
$5 \rightarrow 4$	1.265	0.131	2.374	
объем	1.264	0.131	2.376	

одионого атома (для энергии активации сдвига димера $E_{\text{А } i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$ получается аналогичное выражение). Вычисленные значения $E_j^{\text{вак}}$ и $\Delta_{i,j}$, $E_{\text{А } i \rightarrow j}^{\text{Со,вак}}$ и $E_{\text{А } i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$ приведены в таблице 4.5. Из сравнения таблиц 4.4 и 4.5 видно, что энергии активации вакансионного механизма диффузии атомов Со во всех атомных слоях существенно ниже, чем диффузионные барьеры для циклических процессов. Таким образом, вакансионный механизм диффузии оказывается доминирующим во всех слоях поверхности Cu(001). Отметим, что вычисленная нами энергия активации вакансионного механизма диффузии атомов Со в объеме меди $E_{\text{А } \text{объем}}^{\text{Со,вак}} = 2.376$ эВ близка к экспериментально найденной величине $E_{\text{объем}} = 2.22$ эВ [369].

Небольшая разница между величинами $E_{\text{А } \text{объем}}^{\text{Со,вак}} = 2.376$ эВ и $E_{\text{объем}} = 2.22$ эВ может быть интерпретирована следующим образом. Концентрация вакансий в j -м слое поверхности определяется следующим образом [164]

$$n_j^{\text{вак}} = \exp\left(-\frac{G_j}{kT}\right), \quad (4.8)$$

где $G_j \approx E_j - TS_j$ – энергия Гиббса формирования вакансии, а S_j – энтропия формирования вакансии в j -м слое поверхности Cu(001). Можно считать, что разность $E_{\text{А объем}}^{\text{Со,вак}} - E_{\text{объем}} = 0.156$ эВ связана с энтропийным вкладом в энергию Гиббса. Отметим, что эта величина близка к экспериментальной оценке величины $TS_{\text{объем}}$, равной 0.148 эВ при $T = 650$ К [164]. Далее мы пренебрежем зависимостью энтропии формирования вакансии от номера слоя j . Т.е. будем считать, что для любого слоя j энтропийный вклад в энергию Гиббса одинаков $TS_j = TS_{\text{объем}}$. Тогда энергия Гиббса в формуле (4.8) может быть найдена как $G_j = E_j - (E_{\text{А объем}}^{\text{Со,вак}} - E_{\text{объем}})$. В частности, для энергии Гиббса формирования вакансии в первом слое поверхности Cu(001) получаем $G_1 = 0.393$ эВ. Эта величина уже использовалась нами для оценки концентрации поверхностных вакансий в параграфе 4.1.1.

Для сравнения нашей теоретической модели с экспериментом построим диффузионную модель, учитывающую все рассмотренные выше механизмы диффузии. Концентрация n_j атомов Со в j -м слое поверхности Cu(001) может быть найдена из системы линейных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= F - \nu_{1 \rightarrow 2} n_1 + \nu_{2 \rightarrow 1} n_2, \\ \frac{dn_i}{dt} &= \nu_{(i-1) \rightarrow i} n_{i-1} + \nu_{(i+1) \rightarrow i} n_{i+1} - (\nu_{i \rightarrow (i-1)} + \nu_{i \rightarrow (i+1)}) n_i, \quad i > 1, \end{aligned} \quad (4.9)$$

где F – скорость осаждения атомов Со в эксперименте [199], равная

$$F = \begin{cases} 0.2 \text{ МС/мин}, & 0 < t < 30 \text{ с}, \\ 0, & t > 30 \text{ с}. \end{cases} \quad (4.10)$$

Система уравнений (4.9) решается с начальными условиями $n_j(0) = 0$ для всех слоев j . Частоты $\nu_{i \rightarrow j}$ вычисляются согласно нашей модели

$$\nu_{i \rightarrow j} = \delta_{j,i \pm 1} \left(\nu_{i \rightarrow j}^{\text{Со,вак}} + \nu_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}} + \nu_{i \rightarrow j}^{\text{тример}} \right), \quad (4.11)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера. Частоты $\nu_{i \rightarrow j}^{\text{Со,вак}}$, $\nu_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}}$ и $\nu_{i \rightarrow j}^{\text{тример}}$ – частоты для прыжка атома Со на место вакансии, сдвига Со-Со димера и циклической перестановки трех атомов Со-Со-Со в плоскости (111), которые вычисляются следующим образом:

$$\nu_{i \rightarrow j}^{\text{Со,вак}} = 4\nu_0 n_j^{\text{вак}} \exp \left(-\frac{\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{Со,вак}} + \Delta_{i,j}}{kT} \right), \quad (4.12)$$

$$\nu_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}} = 4\nu_0^{\text{дим}} n_{2-i+j}^{\text{вак}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{дим,вак}} + \delta_{i,2}\Delta_{i,j}}{kT}\right), \quad \max\{i, j\} \leq 3, \quad (4.13)$$

$$\nu_{i \rightarrow j}^{\text{тример}} = 4\nu_0^{\text{тример}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{i \rightarrow j}^{\text{тример}}}{kT}\right), \quad \max\{i, j\} \leq 2. \quad (4.14)$$

В формулах (4.13) и (4.14) учтено, что механизм диффузии атомов Co в результате сдвига Co-Cu димеров эффективен только в первых трех поверхностных слоях, а механизм диффузии атомов Co связанный с циклической перестановкой трех атомов Co-Cu-Cu – в первых двух. Величины частотных префакторов для диффузии одиночных атомов Co и димеров взяты из таблицы 3.2: $\nu_0 = 1.27 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\nu_0^{\text{дим}} = 2.775 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Частотный префактор для поворота тримера предполагается таким же, как для сдвига димера, т.е. $\nu_0^{\text{тример}} = \nu_0^{\text{дим}}$.

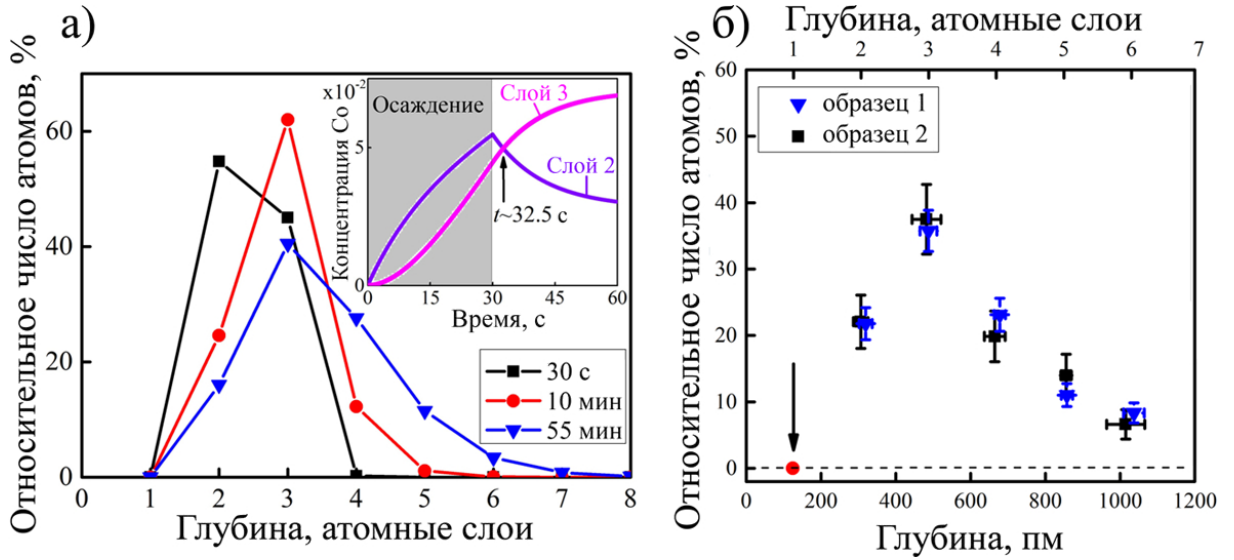


Рис. 4.10: Распределение атомов Co по глубине погружения в поверхность Cu(001) при температуре $T = 650 \text{ K}$ и скорости осаждения кобальта $F = 0.2 \text{ МС/мин}$: (а) теоретические распределения в моменты времени $t = 30 \text{ с}$, $t = 10 \text{ мин}$ и $t = 55 \text{ мин}$, полученные интегрированием уравнений (4.9); (б) экспериментальное распределение, полученное по результатам исследования двух образцов [199]. На вставке на рис. (а) показаны теоретические зависимости концентраций атомов Co во втором и третьем слоях от времени.

Результаты численного интегрирования уравнений (4.9) для времени $t = 30 \text{ с}$

(момент окончания осаждения кобальта), $t = 10$ мин и $t = 55$ мин показаны на рис. 4.10а. Распределение атомов Со по глубине, полученное экспериментально при тех же условиях ($T = 650$ К, $F = 0.2$ МС/мин) показано на рис. 4.10б. Видно, что к моменту окончания осаждения ($t = 30$ с) в первом слое поверхности Cu(001) не остается атомов Со, что согласуется с экспериментальными данными. Столь быстрая диффузия атомов Со из первого в более глубокие слои поверхности Cu(001) при $T = 650$ К связана с относительно низкими диффузионными барьерами и энергиями активации для диффузии атомов Со в верхних слоях поверхности (см. таблицы 4.4 и 4.5).

Как видно из рис. 4.10а, распределение атомов Со по глубине сразу после окончания осаждения атомов Со имеет максимум во втором слое поверхности Cu(001). Однако после окончания осаждения диффузия атомов Со в приповерхностной области продолжается, и уже через время $\Delta t = 2.5$ с после окончания осаждения концентрации атомов во втором и третьем слоях Cu(001) сравниваются друг с другом (см. вставку на рис. 4.10а). К моменту времени $t = 10$ мин большинство атомов Со оказывается в третьем слое поверхности Cu(001). После чего, число атомов в третьем слое начинает убывать за счёт того, что атомы Со диффундируют в более глубокие приповерхностные слои.

Сравнивая распределения атомов Со по глубине, полученные теоретически (рис. 4.10а) и экспериментально (рис. 4.10б), можно заметить, что наиболее близкое совпадение результатов соответствует времени $t = 55$ мин. Теоретически вычисленные концентрации совпадают с экспериментально измеренными значениями в пределах их погрешности. Таким образом, наша теоретическая модель правильно описывает диффузию атомов Со в приповерхностной области Cu(001). В результате, мы приходим к важному выводу, о том, что основным механизмом диффузии атомов Со в приповерхностной области Cu(001) при температурах близких к 650 К является вакансионный механизм диффузии.

В заключение этого параграфа отметим, что теоретически полученное время $t = 55$ мин оказывается несколько больше, чем время проведения эксперимента [199].

Небольшое несоответствие между экспериментальной и теоретической шкалами времени связано в первую очередь с достаточно грубым методом определения частотных префакторов ν_0 , $\nu_0^{\text{дим}}$ и $\nu_0^{\text{тример}}$, что, в общем, не умоляет достоинств предложенной нами теоретической модели.

4.3 Формирование и свойства сплава Pt/Cu в первом слое поверхности меди

В отличие от атомов Co и Fe, рассмотренных в параграфе 4.1, атомы Pt не образуют связанных наноструктур в первом слое поверхности меди. Вместо этого в приповерхностных слоях меди образуется поверхностный сплав Pt/Cu. Если температура меди не слишком высока ($T < 400$ К), то атомы Pt не будут погружаться в поверхность меди глубже первого слоя. Поэтому при небольшом количестве осажденных атомов платины будет формироваться однослойный поверхностный сплав Pt/Cu. В этом параграфе мы рассмотрим формирование и некоторые свойства однослойного поверхностного сплава Pt/Cu, образующегося при осаждении платины на поверхности Cu(111) и Cu(001).

4.3.1 Кинетика формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111)

Как показала экспериментальная работа [24], при осаждении небольшого количества платины $D \leq 0.1$ МС на поверхность Cu(111) при температуре $T = 315$ К на ступенях этой поверхности образуются пальцеобразные выступы, а вблизи ступеней кластеры. Как пальцеобразные выступы, так и кластеры вблизи своих краев оказываются насыщенными атомами Pt. Причем, из атомов Pt формируются небольшие участки упорядоченного поверхностного сплава со структурой $p(2 \times 2)$ или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$. В этом параграфе представлены результаты теоретического исследования формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при температурах близ-

ких к 315 К, объясняющие все экспериментально наблюдаемые результаты [24]. При изложении результатов мы будем следовать, в основном, работам [270, 317, 325].

Для моделирования роста поверхностного сплава Pt/Cu(111) был использован СОКММК алгоритм, описанный в главе 2. На вычислительную ячейку размером 100×100 атомов (25.6×22.1 нм²) были наложены периодические граничные условия в плоскости поверхности. Наличие ступеней на поверхности Cu(111) моделировалось с помощью широкой полосы из 50 атомных рядов, расположенной посередине вычислительной ячейки, как показано на рис. 4.11а. Это позволило нам одновременно моделировать рост пальцеобразных выступов, как на ступени А, так и на ступени Б. Для ускорения начала формирования поверхностного сплава из крайних атомных рядов была удалена половина атомов меди. Максимальное количество осажденных на поверхность атомов Pt составляло 0.05 МС при скорости осаждения от 10^{-3} МС/с до 10^{-2} МС/с, что соответствует экспериментальным условиям [24]. Температура медной подложки варьировалась от 285 К до 345 К. Так же, как и в параграфе 3.3, частотные префакторы для всех прыжков атомов были выбраны равными $\nu_0 = 10^{12}$ с⁻¹.

На рис. 4.11 показаны последовательные стадии формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при температуре 315 К и скорости осаждения платины 0.0025 МС/с. Вычислительная ячейка в начальный момент времени показана на рис. 4.11а. Последовательные изображения вычислительной ячейки для одного из СОКММК расчетов показаны на рис. 4.11б-е. Как видно из этих рисунков, поверхностный сплав Pt/Cu(111) растет только вблизи краев ступеней. При увеличении концентрации платины наблюдается рост пальцеобразных выступов, насыщенных атомами Pt. На каждой из ступеней обычно формируется по четыре-пять пальцеобразных выступов, что соответствует их средней ширине от 5.1 нм до 6.4 нм. Эти результаты находятся в хорошем качественном согласии с результатами экспериментальной работы [24], полученными также при $T = 315$ К.

Для того чтобы количественно охарактеризовать среднюю длину пальцеобразных выступов, мы определим относительную длину ступени $l_{\text{отн}} = L/L_0$, как отношение

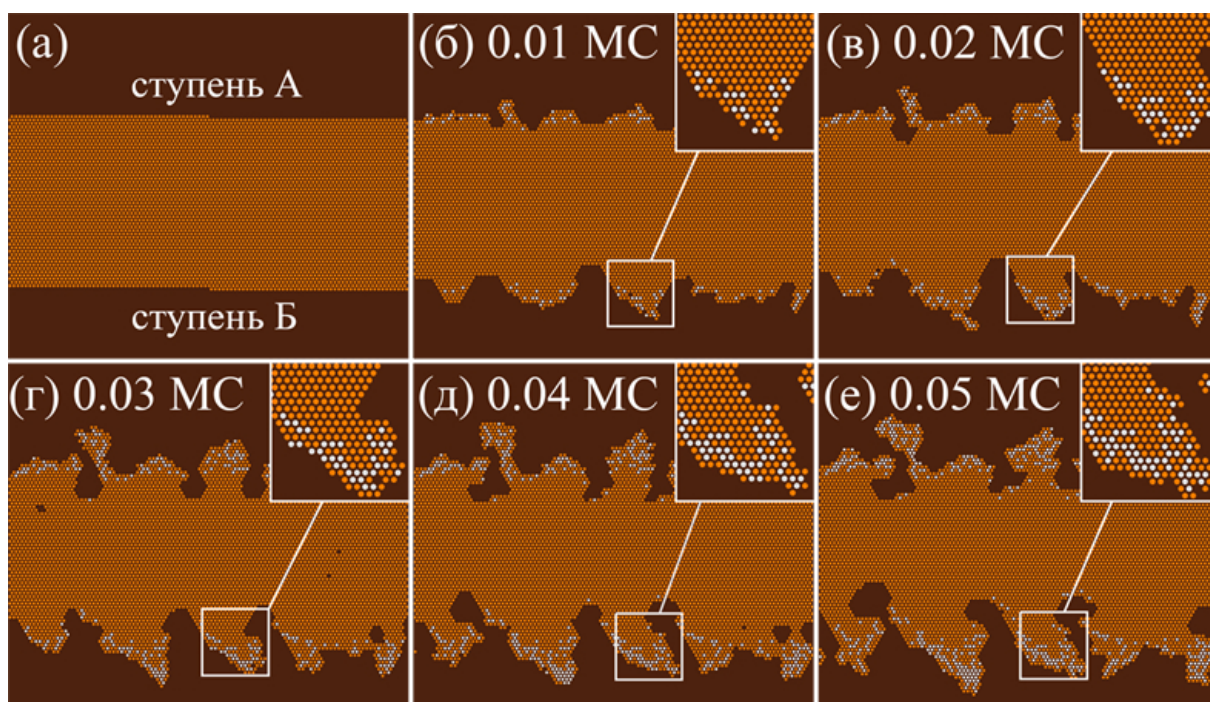


Рис. 4.11: Последовательные изображения вычислительной ячейки, полученные при моделировании осаждения атомов Pt на поверхность Cu(111): (а) начальная конфигурация, (б-е) последовательные конфигурации, соответствующие концентрации платины 0.01–0.05 МС. Температура медной подложки 315 К, скорость осаждения платины 0.0025 МС/с. Атомы Cu изображены оранжевыми шариками, атомы Pt – серыми шариками. На вставках показаны увеличенные изображения одного из пальцеобразных выступов.

длины L ступени после осаждения платины к длине L_0 ступени до осаждения платины. Зависимости относительной длины ступени $l_{\text{отн}}$ от концентрации платины, полученные при различных скоростях осаждения платины F_{Pt} , показаны при рис. 4.12. Видно, что относительная длина ступени монотонно возрастает с увеличением концентрации платины. При этом пальцеобразные выступы на ступени Б оказываются длиннее, чем на ступени А. При увеличении скорости осаждения платины F_{Pt} относительная длина ступени уменьшается. Это связано с тем, что при большой скорости осаждения платины атомам Cu и Pt не хватает времени для того, чтобы переме-

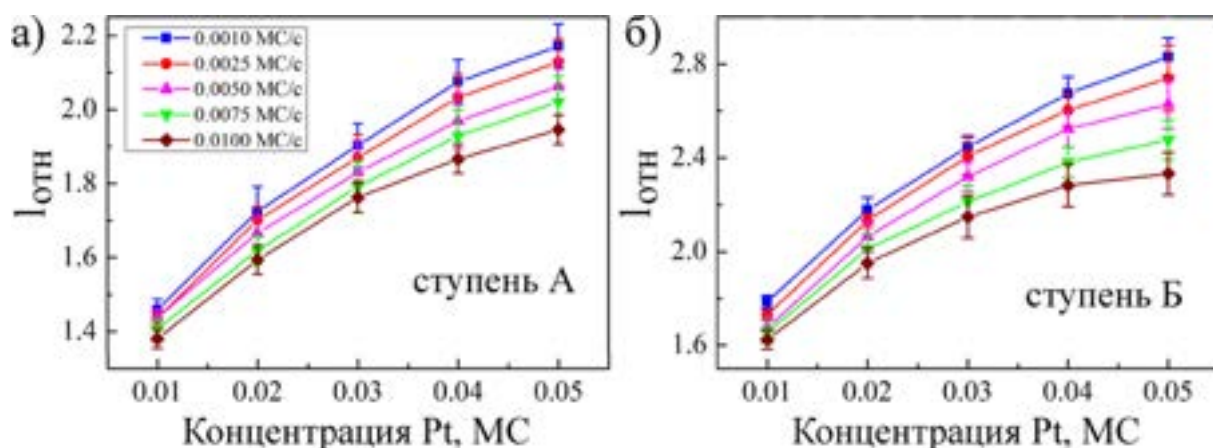


Рис. 4.12: Зависимости относительной длины $l_{отн}$ ступени А (рис. а) и ступени Б (рис. б) от концентрации платины, осажденной на поверхность Cu(111), при различных скоростях осаждения от 10^{-3} MC/с до 10^{-2} MC/с. Температура медной подложки $T = 315$ К.

шиваться друг с другом. При $F_{Pt} > 0.1$ MC/с пальцеобразные выступы не растут. Вместо этого ступень меди декорируется атомами Pt, что напоминает скорее рост нанопроводов [267], чем формирование поверхностного сплава.

Обратимся теперь к вопросу о формировании упорядоченных участков поверхностного сплава Pt/Cu(111) со структурой $p(2 \times 2)$ или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$, которые наблюдались в эксперименте [24]. Энергия связи двух атомов Pt, погруженных в поверхность Cu(111), на расстоянии вторых и третьих ближайших соседей составляет 0.112 эВ и 0.055 эВ, соответственно. Положительные значения энергии связи означают, что расположение атомов Pt на расстояниях вторых и третьих ближайших соседей друг от друга не выгодно с энергетической точки зрения. Кроме того, анализируя диффузионные барьеры для различных прыжков атомов Pt, мы не обнаружили каких-либо кинетических механизмов, способствующих формированию упорядоченных участков поверхностного сплава. Согласно результатам СОКММК моделирования атомы Pt распределяются вблизи границ ступеней случайным образом. При этом некоторые из них, действительно, оказываются на расстояниях вторых или третьих ближайших соседей друг от друга. На рис. 4.13 показана зависимость

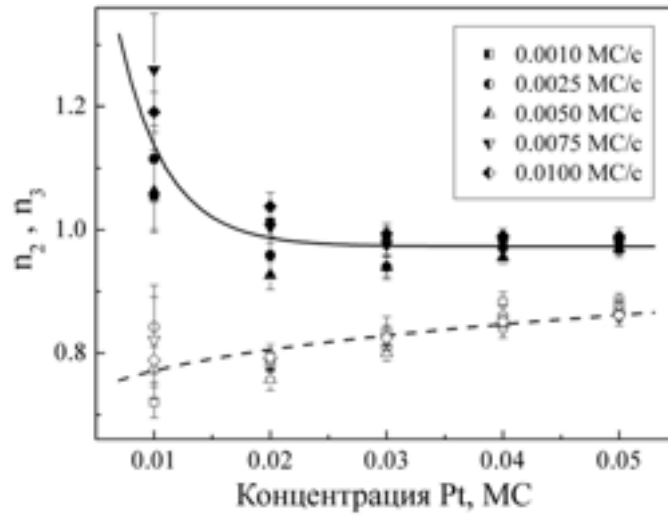


Рис. 4.13: Зависимость относительного числа вторых (n_2 , сплошная линия) и третьих (n_3 , штриховая линия) ближайших соседей платины от концентрации платины при температуре $T = 315$ К и скорости осаждения платины $F = 10^{-3} - 10^{-2}$ МС/с.

относительного числа вторых $n_2 = N_2/N_1$ и третьих $n_3 = N_3/N_1$ ближайших соседей платины от концентрации платины, осажденной на поверхность Cu(111). Здесь N_1 , N_2 и N_3 – среднее число пар атомов Pt, погруженных в первый слой поверхности меди, расположенных на расстояниях первых, вторых и третьих ближайших соседей друг от друга, соответственно. Видно, что при увеличении концентрации платины величины n_2 и n_3 стремятся к единице, что соответствует полностью заполненному монослою платины. Отметим, что при любой концентрации платины выполняется неравенство $n_2 > n_3$. Этот результат является следствием кинетических процессов, происходящих при перемешивании атомов Cu и Pt вблизи края ступени.

В экспериментальной работе [24] при осаждении платины на поверхность Cu(111) наблюдался рост не только пальцеобразных выступов, но и кластеров из атомов Cu и Pt, расположенных вблизи ступеней. Однако по своей структуре эти кластеры напоминают скорее пальцеобразные выступы, чем отдельно стоящие кластеры, исследованные нами в параграфе 3.3. Анализируя результаты СОКММК моделирования, мы пришли к выводу, что формирование таких кластеров связано с отрывом длин-

ных пальцеобразных выступов от ступени, происходящем вследствие их утончения у основания. Мы обнаружили, что образование кластеров происходит только при достаточно низкой скорости осаждения платины $F < 0.005$ МС/с, при которой пальцеобразные выступы на ступенях оказываются достаточно длинными и тонкими.

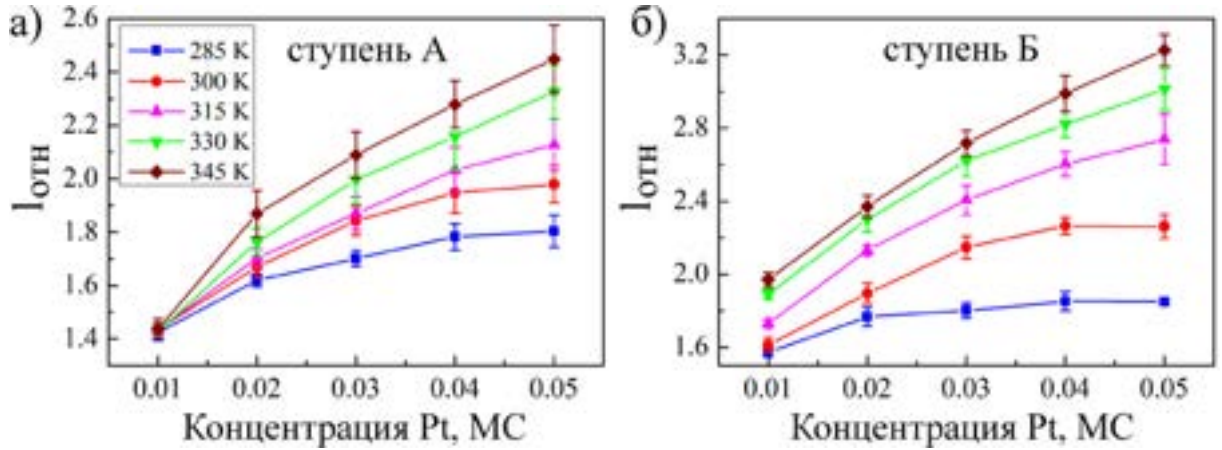


Рис. 4.14: Зависимости относительной длины $l_{отн}$ ступени А (рис. а) и ступени Б (рис. б) от концентрации платины, осажденной на поверхность Cu(111), при различных температурах медной подложки от 285 К до 345 К. Скорость осаждения платины $F = 2.5 \cdot 10^{-3}$ МС/с.

Обсудим теперь влияние температуры на формирование пальцеобразных выступов. Будем рассматривать температурный интервал $T = 315 \pm 30$ К, для которого можно использовать нашу СОКММК модель. Зависимости относительной длины $l_{отн}$ ступеней А и Б от концентрации осажденной платины при скорости осаждения $F = 2.5 \cdot 10^{-3}$ МС/с и различных температурах медной подложки показаны на рис. 4.14. Видно, что относительная длина пальцеобразных выступов увеличивается с ростом температуры. При этом возрастает и вероятность образования Pt-Cu кластеров. При всех температурах в интервале 315 ± 30 К пальцеобразные выступы на ступени Б оказываются длиннее, чем на ступени А. Причем, их средняя длина монотонно возрастает с увеличением концентрации платины. При температурах ниже 285 К атомы Cu и Pt на краях ступеней практически не перемешиваются, и образования пальцеобразных выступов не происходит.

Далее рассмотрим на атомном уровне наиболее вероятные кинетические механизмы формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при температурах близких к 315 К. В первую очередь, обсудим применимость нашей двумерной (однослойной) СОКММК модели. Диффузионный барьер для погружения атома Pt в поверхность Cu(111) путем выталкивания оттуда атома Cu составляет 0.79 эВ. При этом эффективный диффузионный барьер для прыжка атома Pt между соседними гцк узлами на идеальной поверхности Cu(111) равен 0.09 эВ при $T = 315$ К. Таким образом, вероятность погружения атома Pt в поверхность Cu(111) при температуре 315 К пренебрежимо мала, и осажденные на поверхность меди атомы Pt достигают краев ступеней. При этом атом Pt может подойти к краю ступени как сверху, так и снизу. Далее, для определенности, рассмотрим ступень типа А. Если атом Pt подходит к краю ступени сверху, то он выталкивает из края ступени один из атомов Cu и встает на его место (см. рис. 4.15а). Диффузионный барьер для такого события составляет всего 0.01 эВ. Если же атом Pt подходит к нижнему краю ступени, то он присоединяется к ней. После этого атом Pt может либо двигаться вдоль края ступени, преодолевая диффузионный барьер 0.56 эВ, либо погрузиться в край ступени, вытеснив оттуда атом Cu (рис. 4.15б). Вероятности этих событий приблизительно одинаковы, поэтому атом Pt погружается в ступень недалеко от того места, в котором он к ней присоединился. Таким образом, при температуре 315 К и небольшой скорости осаждения платины нет практически никакой разницы с какой стороны ступени к ней подходит атом Pt. Это обстоятельство позволяет нам считать, что атомы Pt подходят к краю ступени только снизу, и использовать для моделирования формирования поверхностного сплава однослойную СОКММК модель, описанную в главе 2. Отметим, что однослойная модель может быть использована только при невысоких температурах ($T < 350$ К), когда можно пренебречь погружением атомов Pt в ровную (без ступеней) поверхность Cu(111) путем выталкивания оттуда атомов Cu.

После того, как атом Pt погрузился в край ступени, его могут окружить атомы меди. Наиболее вероятная последовательность событий, приводящая к окружению

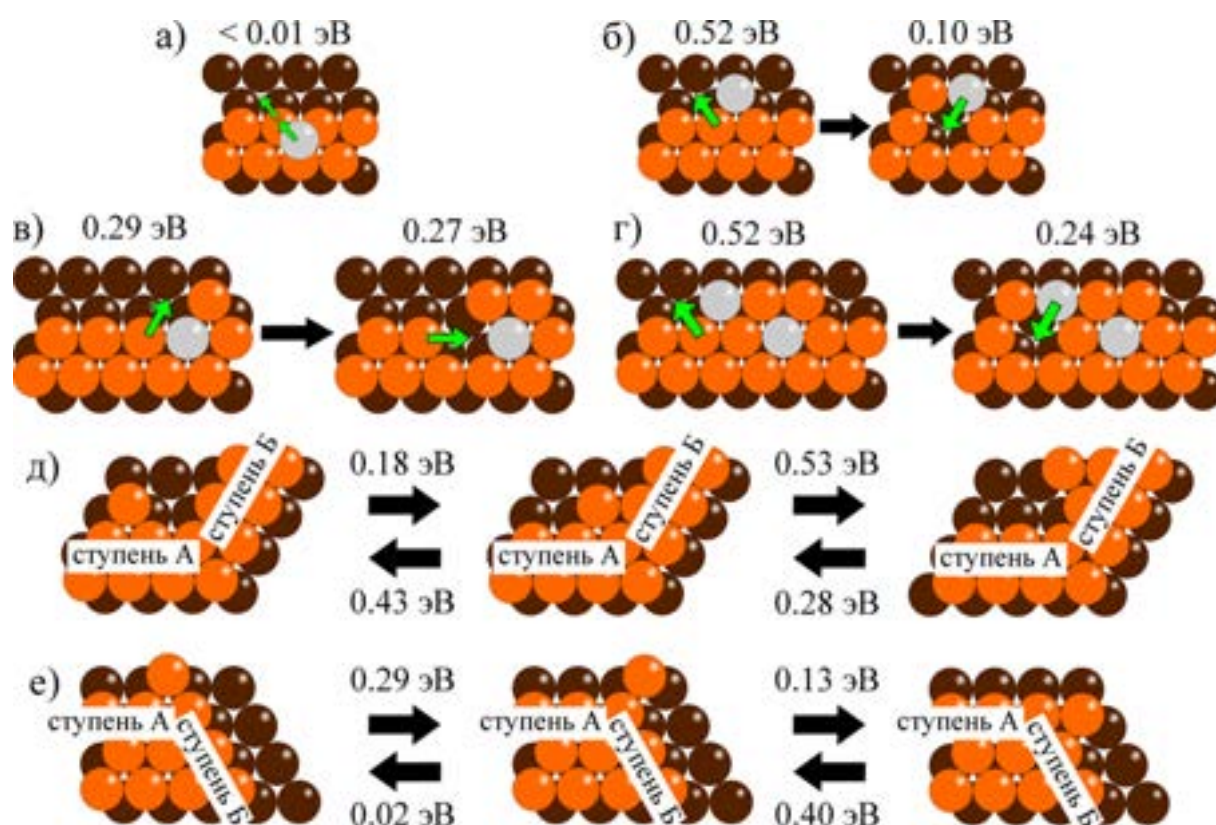


Рис. 4.15: Схематическое изображение некоторых диффузионных процессов (вид сверху), необходимых для понимания механизма формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111). Атомы Cu изображены оранжевыми шариками, атомы Pt – серыми шариками.

атома Pt показана на рис. 4.15в. Сначала один из атомов Cu выпрыгивает из края ступени, преодолевая диффузионный барьер 0.29 эВ, затем другой атом Cu занимает его место рядом с атомом Pt. Диффузионный барьер последнего события равен 0.27 эВ. В результате, система атомов приходит в энергетически более выгодное состояние, поскольку число ближайших соседей у атома Pt увеличивается. Окруженный атомами меди атом Pt не имеет возможности перемещаться и становится центром роста пальцеобразных выступов на ступени А. Механизм образования центров роста пальцеобразных выступов на ступени Б, в целом, схож с описанным выше.

Для того, чтобы на краях ступеней росли пальцеобразные выступы необходимо,

чтобы атомы Cu в процессе их диффузии могли легко обходить внутренние и внешние углы, возникающие на краях ступеней. Диффузионные барьеры для обхода внутренних и внешних углов показаны на рис. 4.15д и рис. 4.15е, соответственно. Видно, что все эти диффузионные барьеры не превышают 0.53 эВ, поэтому при температуре 315 К атомы Cu могут быстро перемещаться вдоль изогнутых краев ступеней, что способствует росту пальцеобразных выступов. Однако при более низких температурах атомы Cu надолго задерживаются во внутренних углах ступеней, и роста пальцеобразных выступов не происходит. Для роста пальцеобразных выступов на ступени А (Б) атом Cu должен иметь возможность выходить из внутренних углов на ступень Б (А). Диффузионный барьер такого события равен 0.53 эВ (0.43 эВ). В результате, атомы Cu выходят из внутреннего угла на ступень А чаще, чем на ступень Б. Поэтому на ступени Б пальцеобразные выступы растут лучше, чем на ступени А, что и наблюдалось нами в рамках СОКММК моделирования при всех исследованных температурах медной подложки и скоростях осаждения платины.

Если к окруженному медью атому Pt подходит второй атом Pt, то эти два атома Pt оказываются расположенными на расстоянии вторых ближайших соседей друг от друга, как показано на рис. 4.15г. После этого второй атом Pt может погрузиться в край ступени. Механизм погружения, в целом, аналогичен рассмотренному выше механизму погружения в ровный край ступени. Однако, последовательность событий, изображенная на рис. 4.15г, происходит существенно реже, чем последовательность событий, изображенная на рис. 4.15а, из-за более высокого диффузионного барьера на втором этапе погружения. При рассматриваемых температурах и скоростях осаждения платины последовательность событий, изображенная на рис. 4.15г, происходит крайне редко, и атомы Pt, оказавшиеся на расстоянии вторых ближайших соседей не удаляются друг от друга. В результате, атомов Pt, расположенных на расстоянии вторых ближайших соседей друг от друга, оказывается больше, чем на расстоянии третьих ближайших соседей (см. рис. 4.13). Следует ещё раз подчеркнуть кинетическую природу этого эффекта, поскольку распределение атомов Pt вблизи краев ступеней неравновесно.

Роль диффузии димеров в процессе формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111)

Аналогично тому, как это было сделано в параграфе 4.1.2, мы исследовали роль диффузии Cu-Cu, Cu-Pt и Pt-Cu димеров на процесс формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111). Также как и в параграфе 4.1.2, мы обобщили нашу СОКММК модель, добавив туда сдвиги и повороты димеров в первом слое поверхности Cu(111). В рамках этой модели мы обнаружили, что при учете прыжков димеров появляются новые диффузионные пути окружения атомов Pt атомами Cu на краю ступени, что приводит к небольшому ускорению перемешивания атомов Pt и Cu на краях ступеней и некоторому изменению распределения атомов Pt по ближайшим соседям в сторону равновесного распределения. При этом качественная картина формирования Pt/Cu(111) не изменяется, и все отмеченные выше закономерности роста пальцеобразных выступов и образования кластеров из атомов Cu и Pt остаются справедливыми. Таким образом, роль диффузии димеров в процессе формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при $T = 315$ К оказывается не столь существенной, как в процессе формирования наноструктур Co и Fe в поверхности Cu(001) при температуре $T = 400$ К. Здесь стоит отметить, что роль диффузии димеров, как и других многоатомных процессов, всегда возрастает при увеличении температуры.

Эффективность метода ускорения СОКММК алгоритма при моделировании формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111)

Для того, чтобы оценить эффективность алгоритма ускорения СОКММК алгоритма, рассмотренного нами в главе 2, мы сравнили компьютерное время t_1 , затрачиваемое на моделирование формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при температуре $T = 315$ К и скорости осаждения платины $F = 2.5 \cdot 10^{-3}$ МС/с без использования алгоритма ускорения, с компьютерным временем t_2 , затрачиваемым на моделирование аналогичного физического явления с использованием алгоритма ускорения. Зависимость отношения этих времен t_1/t_2 от концентрации платины, осажденной на поверхность меди, представлена на рис. 4.16. Отметим, что с точки зрения эф-

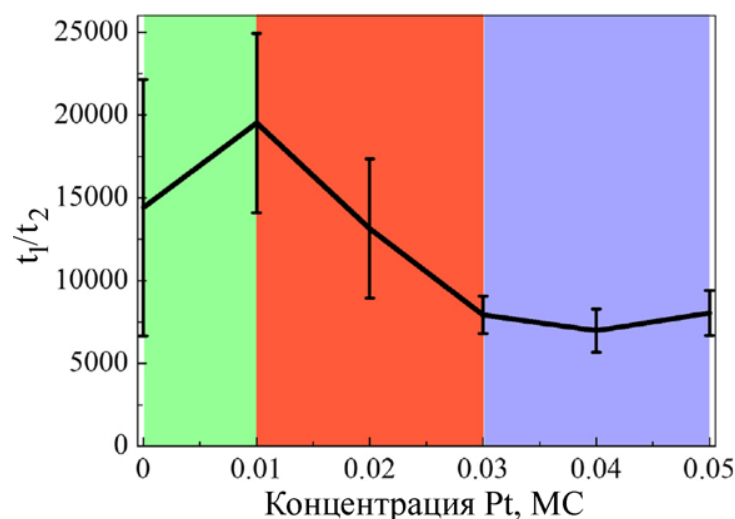


Рис. 4.16: Зависимость отношения t_1/t_2 от концентрации осажденной платины, где t_1 – компьютерное время, затраченное на моделирование без использования алгоритма ускорения, а t_2 – с использованием алгоритма ускорения. Скорость осаждения платины $F = 2.5 \cdot 10^{-3}$ МС/с, температура подложки $T = 315$ К.

эффективности алгоритма ускорения СОКММК моделирования можно выделить три стадии формирования поверхностного сплава: на первой стадии эффективность ускорения возрастает, на второй – убывает, на третьей – остается постоянной в пределах погрешности. При этом, как видно из рис. 4.16, отношение t_1/t_2 превышает 5000 на всех трех стадиях. Таким образом, предложенный нами в главе 2 алгоритм ускорения СОКММК моделирования оказывается очень эффективным.

4.3.2 Фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001)

Начальный этап формирования поверхностного сплава Pt/Cu(001), на котором происходит погружение атомов Pt в поверхность Cu(001), был достаточно подробно исследован в работе [30]. При этом оказывается, что сразу после погружения в поверхность атомы Pt распределены в поверхности Cu(001) почти случайным образом. С течением времени происходит упорядочение сплава Pt/Cu(001). И при некоторых усло-

виях может наблюдаться фазовый переход второго рода типа порядок-беспорядок, связанный с появлением в сплаве Pt/Cu(001) дальнего порядка. В этом параграфе мы рассмотрим кинетику фазового перехода порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) при температурах 300–400 К. При изложении этого вопроса мы будем следовать, в основном, работе [271].

Вначале кратко обсудим процесс формирования поверхностного сплава Pt-Cu в первом слое поверхности Cu(001). Когда атом Pt попадает на поверхность Cu(001), он может погрузиться в неё, вытеснив оттуда один из атомов Cu. Диффузионный барьер для такого события составляет 0.53 эВ, что соответствует частоте погружения атомов Pt в поверхность $4.2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$ и $6.7 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ при $T = 400 \text{ К}$. Как мы увидим далее, время погружения атомов Pt в поверхность меди $\tau_{\text{погр}} \sim 10^{-8} - 10^{-6} \text{ с}$ оказывается на несколько порядков меньше, чем время упорядочения сплава Pt/Cu(001), поэтому далее процесс погружения атомов Pt в поверхность меди будем считать мгновенным. В принципе, оказавшийся на поверхности атом Cu может вытеснить из неё атом Pt. Однако диффузионный барьер для такого события довольно высок (1.05 эВ), а частота такого события достаточно низка: $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$ и 19 с^{-1} при $T = 400 \text{ К}$. Следовательно, мы можем пренебречь такими событиями и считать, что, однажды погрузившись в поверхность, атом Pt уже не может из неё выпрыгнуть. Также, как и атомы Co (см. параграф 4.2), атомы Pt не погружаются при температуре 300–400 К глубже первого слоя поверхности Cu(001), поэтому упорядочивание поверхностного сплава будет происходить за счет диффузии атомов Pt в первом слое поверхности Cu(001).

Также, как и в случае атомов Co и Fe, наиболее вероятным механизмом диффузии погруженных атомов Pt при температуре 300–400 К является вакансионный механизм. Диффузионный барьер для прыжка атома Pt на место поверхностной вакансии равен 0.54 эВ. При этом частота таких событий зависит от концентрации поверхностных вакансий. Далее мы будем считать, что концентрация поверхностных вакансий в сплаве Pt/Cu(001) совпадает с концентрацией вакансий в первом

слое идеальной поверхности Cu(001), которую можно оценить по формуле (4.8)

$$n_{\text{вак}} = \exp\left(-\frac{G_1}{kT}\right), \quad (4.15)$$

где $G_1 = 0.393$ эВ – энергия Гиббса формирования вакансии в первом слое поверхности Cu(001) (см. параграф 4.2).

Далее при исследовании фазового перехода порядок-беспорядок мы будем предполагать, что, во-первых, в начальный момент времени ($t = 0$) атомы Pt равномерно распределены в первом слое поверхности Cu(001); во-вторых, атомы Cu, вытесненные атомами Pt на поверхность Cu(001), не влияют на диффузию атомов Pt в первом слое поверхности; в-третьих, диффузия атомов Pt в первом слое поверхности осуществляется посредством вакансионного механизма. При выполнении этих трёх условий мы можем использовать для моделирования упорядочения поверхностного сплава Pt/Cu(001) двумерную (однослойную) СОКММК модель, разработанную ранее для моделирования формирования наноструктур из атомов Co и Fe (см. параграфы 4.1.2 и 4.1.3). В рамках данной СОКММК модели учитываются как прыжки одиночных атомов, так и сдвиги и повороты димеров. Частотные префакторы для диффузии адатомов и димеров были выбраны равными $\nu_0^{\text{ад}} = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\nu_0^{\text{дм}} = 3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Моделирование выполнялось в квадратной ячейке размером 100×100 атомов ($25.6 \times 25.6 \text{ nm}^2$) с периодическими граничными условиями в плоскости поверхности. Максимальная концентрация атомов Pt составляет 0.5 МС. Для того, чтобы ускорить моделирование, мы рассматриваем всего одну поверхностную вакансию в вычислительной ячейке, что соответствует концентрации поверхностных вакансий $\tilde{n}_{\text{вак}} = 10^{-4}$ МС. При температуре 300–400 К концентрация $\tilde{n}_{\text{вак}}$ оказывается выше, чем концентрация $n_{\text{вак}}$, вычисленная по формуле (4.15), поэтому для получения правильной временной эволюции поверхностного сплава шкала времени должна быть перемасштабирована

$$t = \frac{\tilde{n}_{\text{вак}}}{n_{\text{вак}}} \tilde{t}, \quad (4.16)$$

где $\tilde{t}$ – время, получаемое при СОКММК моделировании.

Вычисления методом теории функционала плотности показали (см. таблицы 2.2 и 2.4), что атомы Pt, находящиеся на расстоянии вторых ближайших соседей друг от друга, отталкиваются (их энергия связи положительна и равна 0.156 эВ). Атомы Pt, находящиеся на расстоянии третьих ближайших соседей друг от друга, тоже отталкиваются, но не так сильно (их энергия связи равна 0.038 эВ). На первый взгляд это означает, что при концентрации платины 0.25 МС должен формироваться поверхностный сплав $p(2 \times 2)$, в котором все атомы Pt расположены на расстоянии третьих соседей друг от друга. Однако, отталкивание атомов Pt, расположенных на расстоянии вторых ближайших соседей, не очень велико, и при температурах 300–400 К вместо упорядоченного сплава $p(2 \times 2)$ может формироваться неупорядоченный сплав. Для того, чтобы определить тип упорядочения поверхностного сплава Pt/Cu(001) при концентрации платины 0.25 МС вычислим корреляционную функцию Pt-Pt при температурах 300 К, 350 К и 400 К.

Определим корреляционную функцию Pt-Pt как [372]³

$$C(r) = \frac{1}{N_{\text{МС}}} \left\langle \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \right\rangle - n_{\text{Pt}}, \quad (4.17)$$

где плотность $\rho(\mathbf{r})$ принимается равной 1, если гцк узел кристаллической решетки занят атомом Pt и 0 во всех остальных случаях, n_{Pt} – концентрация платины, $N_{\text{МС}} = 10^4$ – число атомов в монослое (в вычислительной ячейке), угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по направлениям радиус-вектора $\mathbf{r}$. Поскольку в начальный момент времени ($t = 0$) атомы Pt равномерно распределены в первом слое поверхности меди, то $C(r, t = 0) = 0$. Упорядочение поверхностного сплава при $t > 0$ приводит к появлению экстремумов у корреляционной функции $C(r)$. На рис. 4.17 показана корреляционная функция $C(r)$, полученная при температуре 300 К в результате СОКММК моделирования. Видно, что уже через 40 секунд после осаждения платины знак корреляционной функции $C(r)$ для первых десяти ближайших соседей может быть однозначно определен. А через час после осаждения платины может

³ Данное определение корреляционной функции несколько отличается от определения (3.21), используемого при вычислении фрактальной размерности кластеров.

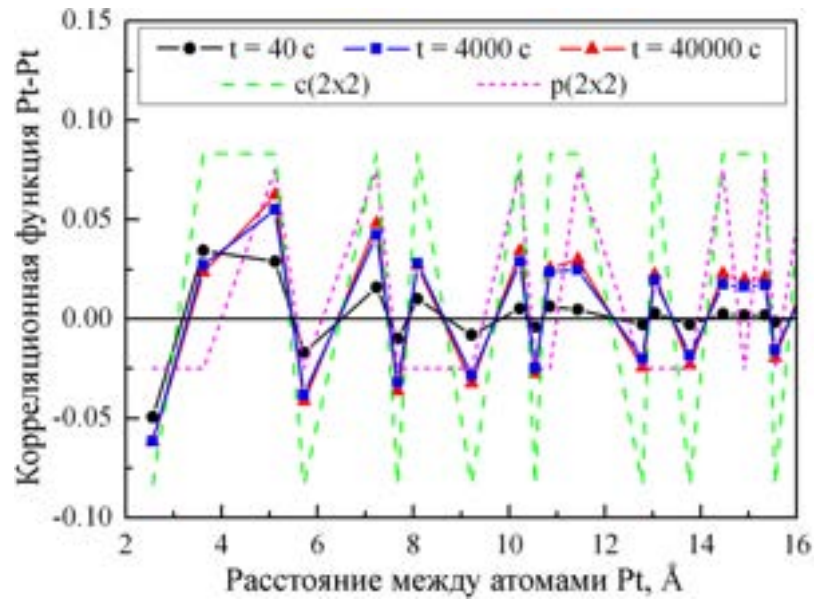


Рис. 4.17: Корреляционная функция Pt-Pt через 40 с, 4000 с и 40000 с после осаждения 0.25 МС платины при температуре медной подложки $T = 300$ К. Штриховой линией показана корреляционная функция Pt-Pt для идеального $c(2 \times 2)$ сплава (деленная на 3), пунктирной линией – корреляционная функция Pt-Pt для идеального $p(2 \times 2)$ сплава (деленная на 2.5).

быть однозначно определен знак корреляционной функции $C(r)$ для первых пятидесяти ближайших соседей (на рис. 4.17 показана функция $C(r)$ только для первых двадцати ближайших соседей). В течение последующих десяти часов корреляционная функция $C(r)$ остается практически неизменной, что говорит о том, что поверхностный сплав Pt/Cu(001) при комнатной температуре достигает равновесного состояния за время порядка одного часа. Для сравнения на рис. 4.17 показаны также и корреляционные функции Pt-Pt для идеальных поверхностных сплавов $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$. Для удобства эти корреляционные функции поделены на 3 и 2.5, соответственно. Из рис. 4.17 хорошо видно, что знак корреляционной функции $C(r)$ поверхностного сплава Pt/Cu(001) для первых двадцати ближайших соседей совпадает со знаком корреляционной функции для идеального сплава $c(2 \times 2)$. Это означает, что локальное окружение атомов Pt в сплаве Pt/Cu(001) совпадает с локальным окружением

атомов Pt в идеальном сплаве $c(2 \times 2)$. При этом видно, что на расстоянии третьих ближайших соседей находится больше атомов Pt, чем на расстоянии вторых ближайших соседей, что характерно для идеального сплава $p(2 \times 2)$. Таким образом, в результате анализа корреляционной функции Pt-Pt, мы приходим к выводу, что при комнатной температуре и концентрации платины 0.25 МС равновесный поверхностный сплав Pt/Cu(001) представляет собой области сплава $c(2 \times 2)$, разделенные небольшими областями сплава $p(2 \times 2)$.

Для того, чтобы определить существует ли в сплаве дальний порядок, можно аппроксимировать модуль корреляционной функции $C(r)$ функцией вида [372]

$$|C(r)| = \frac{A}{r^\delta} e^{-r/\xi} + C_\infty, \quad (4.18)$$

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 в сплаве. Отметим, что в силу конечного размера вычислительной ячейки невозможно рассмотреть предел $r \rightarrow \infty$. Кроме того, для двумерных систем предэкспоненциальный множитель в формуле (4.18) слабо зависит от расстояния, поскольку критический индекс δ меньше 1 [373]. Поэтому при обработке результатов СОКММК моделирования мы полагаем $\delta = 0$ и находим ξ и C_∞ , аппроксимируя зависимость величины $\ln(|C(r)| - C_\infty)$ от $\ln r$ линейной функцией

$$\ln(|C(r)| - C_\infty) = \ln A - \frac{1}{\xi} \ln r \quad (4.19)$$

в интервале $r \in [r_{min}, r_{max}]$, выбранном таким образом, чтобы исключить флуктуации $|C(r)|$ на малых и больших расстояниях. Параметр порядка C_∞ может быть либо больше нуля, либо равным нулю. Если аппроксимация (4.19) оказывается лучше с $C_\infty = 0$, то дальний порядок в сплаве отсутствует. Если же аппроксимация (4.19) оказывается лучше с $C_\infty > 0$, то это означает, что в сплаве есть дальний порядок.

Анализ корреляционных функций Pt-Pt показал, что при концентрации платины 0.25 МС и температуре 300-400 К дальний порядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) отсутствует. Однако при увеличении концентрации атомов платины выше 0.3 МС дальний порядок в сплаве может появиться, т.е. происходит фазовый

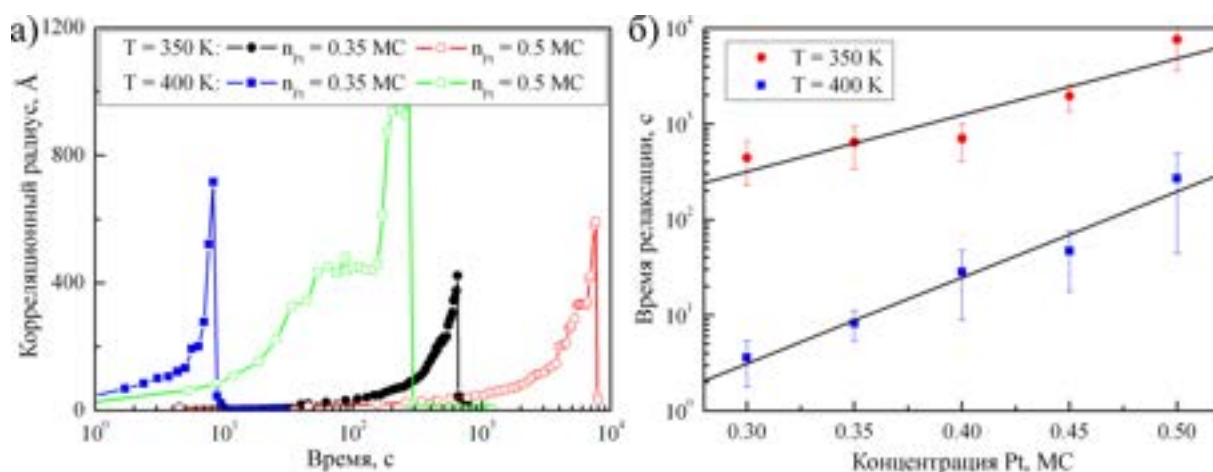


Рис. 4.18: Упорядочение поверхностного сплава Pt/Cu(001) при температурах 350 К и 400 К: (а) зависимость корреляционного радиуса ξ от времени при концентрации платины 0.35 МС и 0.5 МС; (б) зависимость времени релаксации τ от концентрации платины n_{Pt} .

переход второго рода типа порядок-беспорядок. При упорядочении поверхностного сплава корреляционный радиус ξ возрастает, а при появлении дальнего порядка резко убывает, как это видно из рис. 4.18а, где в качестве примера показаны зависимости корреляционного радиуса ξ от времени при температурах 350 К и 400 К и концентрациях платины 0.35 МС и 0.5 МС.

В том случае, когда в поверхностном сплаве наблюдается фазовый переход порядок-беспорядок, можно определить время релаксации τ сплава, как время прошедшее от осаждения платины до момента времени, когда корреляционный радиус ξ достигает своего максимума. Из рис. 4.18 видно, что время релаксации сплава τ возрастает при увеличении концентрации платины и убывает при увеличении температуры подложки. Отметим, что при СОКММК моделировании мы не обнаружили фазового перехода порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) при комнатной температуре. Это дает ограничение снизу на время релаксации τ сплава при 300 К: $\tau \gtrsim 10^5$ с. На рис. 4.18б показаны зависимости времени релаксации τ от концентрации платины при температурах 350 К и 400 К.

Погрешности $\Delta\tau$ указанные на графике соответствуют ширине функции $\xi(t)$ на полувысоте пика. Зависимость величины $\ln \tau$ от концентрации платины n_{Pt} может быть аппроксимирована линейной функцией $\ln \tau = a \cdot n_{Pt} + b$, где $a = 0.136 \text{ МС}^{-1}$, $b = 1.682$ при $T = 350 \text{ К}$ и $a = 0.207 \text{ МС}^{-1}$, $b = -5.069$ при $T = 400 \text{ К}$.

Мы ожидаем, что учет взаимодействия атомов Pt с атомами Cu, вытесненными из поверхности Cu(001), приведет к увеличению времени релаксации τ . Поэтому полученные нами величины τ , фактически, являются оценками времени релаксации поверхностного сплава Pt/Cu(001) снизу.

4.3.3 Кинетика растворения кластеров Pt в поверхности Cu(001)

В предыдущем параграфе мы рассмотрели формирование поверхностного сплава Pt/Cu(001) при осаждении на поверхность меди отдельных атомов Pt. Однако, возможен и другой режим осаждения, когда на поверхность меди попадают не отдельные атомы а небольшие кластеры [374, 375]. При попадании на поверхность Cu(001) такие кластеры могут погружаться в неё [376]. Поскольку погруженным в поверхность меди атомам Pt энергетически невыгодно находиться на расстоянии ближайших соседей друг от друга, то погруженные в поверхность Cu(001) кластеры платины будут растворяться.

Далее мы рассмотрим процесс растворения малых кластеров платины в поверхности Cu(001), используя следующую простую модель. Будем считать, что, во-первых, в начальный момент времени ($t = 0$) в первом слое поверхности Cu(001) находится однослойный круглый кластер платины радиуса R_0 ; во-вторых, кластер платины имеет гцк структуру с постоянной решетки, равной постоянной решетки меди ($3.615 \text{ \AA}$), и все атомы Pt расположены в узлах гцк решетки медной подложки; в-третьих, атомы Cu, расположенные на слой выше атомов Pt, либо отсутствуют, либо не влияют на диффузию атомов Pt; в-четвертых, диффузия атомов Pt в поверхности меди происходит посредством вакансионного механизма. При выполнении этих четырех условий мы можем использовать для исследования растворения кластеров

платины ту же самую СОКММК модель, что и в предыдущем параграфе. При этом в начальный момент времени мы будем размещать в вычислительной ячейке один кластер. Радиус кластера будем варьировать от $15 \text{ \AA}$ до $40 \text{ \AA}$, что соответствует средней концентрации платины от 0.01 МС до 0.08 МС (в вычислительной ячейке размером $25.6 \times 25.6 \text{ nm}^2$). Как было показано в предыдущем параграфе, при столь низких концентрациях платины и температуре $300\text{--}400 \text{ К}$ наблюдается формирование неупорядоченного сплава. При этом распределение атомов Pt в первом слое поверхности Cu(001) при $t \rightarrow \infty$ стремится к случайному равномерному распределению. Для ускорения моделирования мы считаем, что в вычислительной ячейке находится одна поверхностная вакансия. В этом случае, получаемое при СОКММК моделировании время должно быть перемасштабировано согласно формуле (4.16).

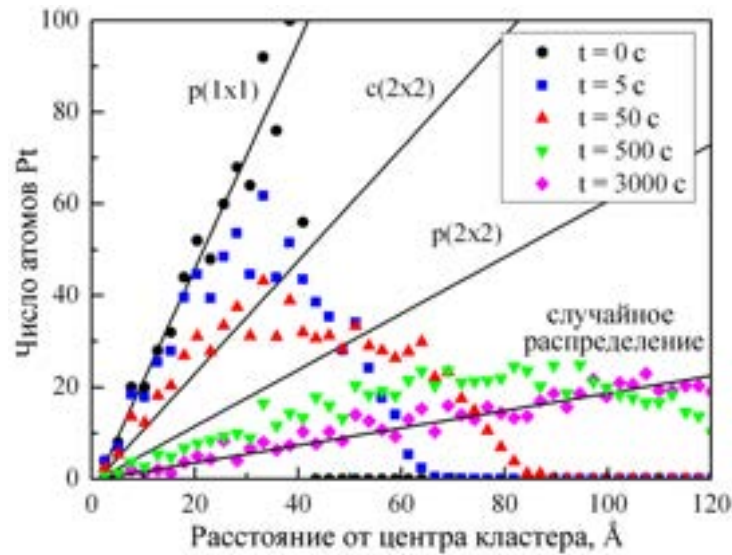


Рис. 4.19: Радиальное распределение атомов Pt в первом слое поверхности Cu(001) при растворении кластера платины. Начальный радиус кластера платины $R_0 = 40 \text{ \AA}$. Температура медной подложки $T = 350 \text{ К}$. Точками показаны результаты СОКММК моделирования, усредненные по 100 расчетам. Сплошными линиями показано распределение атомов Pt в идеальных $p(1 \times 1)$, $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$ сплавах, а также в сплаве со случайным равномерным распределением атомов.

На рис. 4.19 показано радиальное распределение $N_k(r_k)$ атомов Pt в первом слое

поверхности Cu(001) в процессе растворения кластера платины. Здесь N_k – это среднее число атомов Pt, находящихся в кольце радиуса $r_k = kr_0$ и ширины r_0 , центр которого совпадает с центром кластера в начальный момент времени, $r_0 = a/\sqrt{2} = 2.556 \text{ \AA}$ – расстояние ближайших соседей в кристалле меди, $k \in \mathbb{N}$. Начальный радиус кластера платины $R_0 = 40 \text{ \AA}$. Средняя концентрация атомов платины в вычислительной ячейке $7.72 \cdot 10^{-2}$ МС. Точками на рис. 4.19 показаны распределения $N_k(r_k)$, полученные в результате СОКММК моделирования растворения кластеров в поверхности Cu(001) при температуре 350 К. Каждая точка является результатом усреднения по 100 независимым расчетам. Сплошными линиями на рис. 4.19 показаны радиальные распределения атомов Pt в идеальных $p(1 \times 1)$, $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$ сплавах, а также при случайном равномерном распределении атомов Pt при концентрации платины $7.72 \cdot 10^{-2}$ МС.

Как видно из рис. 4.19, на начальной стадии растворения ($t < 50$ с) кластер платины имеет «плотное ядро», внутри которого атомы Pt расположены на расстоянии первых и вторых ближайших соседей друг от друга. Точки радиального распределения $N_k(r_k)$, соответствующие плотному ядру кластера лежат на рис. 4.19 между линиями $p(1 \times 1)$ и $c(2 \times 2)$. Границу плотного ядра R_2 можно условно определить, как пересечение радиального распределения $N_k(r_k)$ с прямой $c(2 \times 2)$. На расстояниях $r > R_2$ от центра кластер платины имеет «рыхлую структуру», в которой атомы Pt расположены на расстоянии вторых и третьих ближайших соседей друг от друга. Рыхлой структуре соответствуют точки радиального распределения $N_k(r_k)$, лежащие между прямыми $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$. Внешнюю границу R_3 рыхлой структуры можно определить, как пересечение радиального распределения $N_k(r_k)$ с прямой $p(2 \times 2)$. При $r > R_3$ кластер имеет неупорядоченную область, в которой атомы Pt распределены случайным образом. Внешнюю границу $R_{\text{случ}}$ неупорядоченной области (которую мы будем считать границей кластера) можно определить, как пересечение радиального распределения $N_k(r_k)$ с прямой, соответствующей случайному равномерному распределению атомов Pt в первом слое поверхности Cu(001).

Согласно результатам нашего СОКММК моделирования, растворение кластеров

платины в поверхности Cu(001) происходит следующим образом. Вначале плотное ядро кластера пластины расширяется, затем начинает уменьшаться и, наконец, в момент времени $t = \tau_2$ исчезает ($R_2(\tau_2) = 0$). При этом на протяжении всего интервала времени $t \in (0, \tau_2)$ кластер платины увеличивается в размере вследствие сильного отталкивания погруженных атомов Pt, находящихся на расстоянии первых ближайших соседей. При $t > \tau_2$ центральная часть кластера платины имеет рыхлую структуру, в которой атомы Pt локально упорядочены, как в $c(2 \times 2)$ сплаве (см. параграф 4.3.2). Рыхлая структура кластера исчезает в момент времени $t = \tau_3$ ($R_3(\tau_3) = 0$). При этом время τ_3 на порядок больше времени τ_2 , поскольку отталкивание атомов Pt, расположенных на расстоянии вторых ближайших соседей друг от друга, существенно слабее, чем отталкивание атомов Pt, расположенных на расстоянии первых ближайших соседей. При $t > \tau_3$ кластер платины имеет неупорядоченную структуру и ведет себя как двумерное облако броуновских частиц. При $t \sim 3000$ с кластер платины полностью растворяется в поверхности Cu(001) ($R_{\text{случ}} \approx L/2$, где L – длина стороны вычислительной ячейки). Отметим, что функции $R_2(t)$ и $R_3(t)$ – немонотонны: они сначала возрастают, а затем стремятся к нулю. В то же время, функция $R_{\text{случ}}(t)$ монотонно возрастает.

Обсудим более подробно динамику расширения кластера на этапе, когда радиусы плотного ядра $R_2(t)$ и рыхлой структуры $R_3(t)$ кластера платины убывают. На рис. 4.20а показаны зависимости радиусов R_2 и R_3 от времени при различных температурах медной подложки от 300 К до 350 К. Начальный радиус кластера платины $R_0 = 40$ Å. Точки, полученные в результате СОКММК моделирования, аппроксимированы линейными функциями $R_{2,3} = a_{2,3}t + b_{2,3}$, где коэффициенты $a_{2,3}$ и $b_{2,3}$ определены методом наименьших квадратов. Видно, что функции $R_{2,3}(t)$ убывают прямо пропорционально времени. Эту зависимость легко объяснить в рамках простой аналитической модели. Действительно, пусть двумерный кластер состоит из N атомов, тогда скорость его растворения пропорциональна его периметру $P \sim \sqrt{N}$. Тогда процесс растворения кластера приближенно описывается уравнением

$$\frac{dN}{dt} = -\alpha\sqrt{N}, \quad (4.20)$$

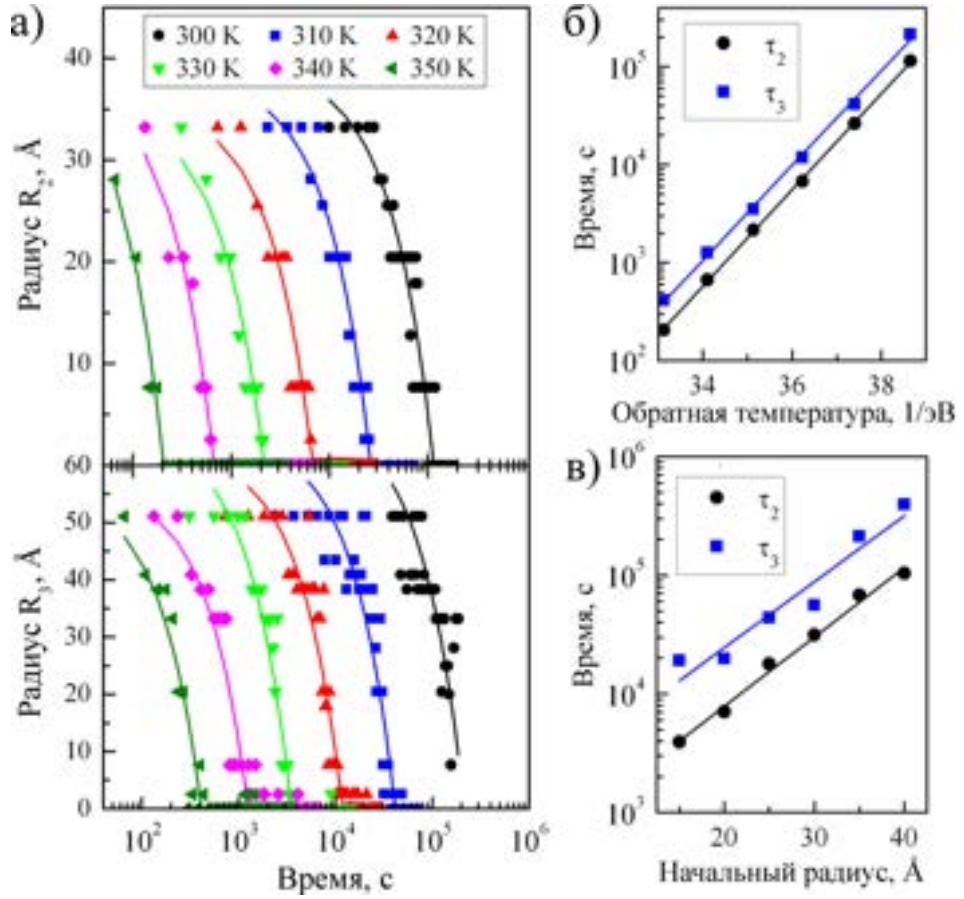


Рис. 4.20: (а) Зависимости радиусов R_2 и R_3 кластера платины от времени при температуре 300–350 К. Начальный радиус кластера платины $R_0 = 40$ Å. Точками показаны результаты СОКММК моделирования, усредненные по 100 расчетам, сплошными линиями – линейные функции $R_{2,3} = a_{2,3}t + b_{2,3}$. (б) Зависимость времен τ_2 и τ_3 от обратной температуры медной подложки. Сплошными линиями показана аппроксимация функциями $\tau_{2,3} = \tau_{2,3}^0 \exp(E_{2,3}/k_B T)$. (в) Зависимость времен τ_2 и τ_3 от начального радиуса кластера R_0 при комнатной температуре. Сплошными линиями показана аппроксимация функциями $\tau_{2,3} = \bar{\tau}_{2,3}^0 \exp(\alpha_{2,3} R_0)$.

где $\alpha = \text{const}$, с начальным условием $N(0) = N_0$. Решение уравнения (4.20) имеет вид $N(t) = (N_0 - \alpha t^2/2)^2$. Учитывая, что радиус кластера R связан с числом атомов в кластере N приближенным равенством $R(t) = r_0 \sqrt{N(t)/\pi}$, получим линейную

зависимость радиуса кластера от времени

$$R(t) = R_0 - \frac{\alpha r_0}{2\sqrt{\pi}} t. \quad (4.21)$$

Зная коэффициенты $a_{2,3}$ и $b_{2,3}$ легко вычислить времена $\tau_{2,3} = -b_{2,3}/a_{2,3}$, характеризующие растворение кластера платины. Зависимость времен τ_2 и τ_3 от обратной температуры показана на рис. 4.20б. Видно, что в интервале температур 300–350 К эти зависимости могут быть аппроксимированы функциями $\tau_{2,3} = \tau_{2,3}^0 \exp(E_{2,3}/kT)$, где $E_2 = 1.134$ эВ, $\tau_2^0 = 1.0 \times 10^{-14}$ с и $E_3 = 1.115$ эВ, $\tau_3^0 = 3.6 \times 10^{-14}$ с. Характерные времена τ_2 и τ_3 экспоненциально зависят также и от начального радиуса кластера платины R_0 . Зависимость τ_2 и τ_3 от R_0 при температуре 300 К показана на рис. 4.20в. Сплошными линиями показана аппроксимация функциями $\tau_{2,3} = \bar{\tau}_{2,3}^0 \exp(\alpha_{2,3} R_0)$, где $\alpha_2 = 0.135 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{\tau}_2^0 = 5.3 \times 10^2$ с и $\alpha_3 = 0.128 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{\tau}_3^0 = 1.9 \times 10^3$ с.

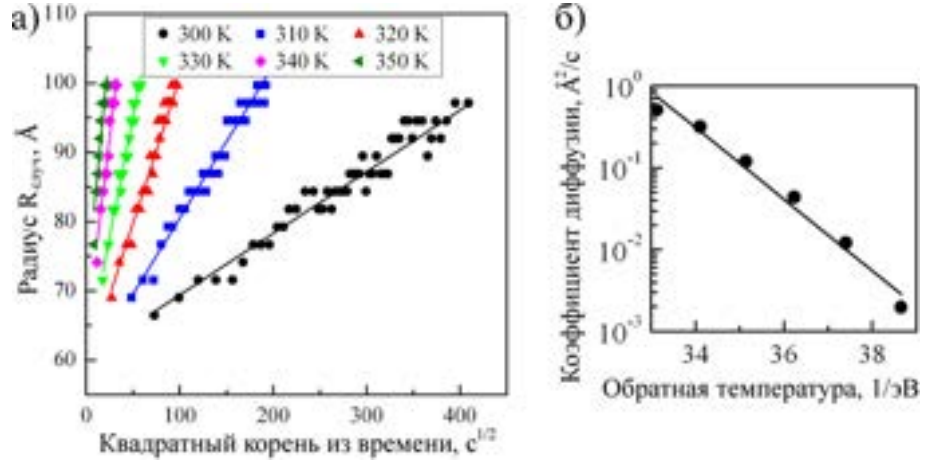


Рис. 4.21: (а) Зависимость радиуса $R_{\text{случ}}$ кластера платины от квадратного корня из времени $\sqrt{t}$ при температуре медной подложки 300–350 К. Точками показаны результаты СОКММК моделирования, усредненные по 100 расчетам, сплошными линиями – их аппроксимация функциями $R_{\text{случ}} = \tilde{a}\sqrt{t} + \tilde{b}$. (б) Зависимость коэффициента диффузии D погруженных атомов Pt от обратной температуры. Точками показаны результаты СОКММК моделирования, сплошными линиями – их аппроксимация функцией $D = D_0 \exp(-\tilde{E}/k_B T)$.

Атомы Pt, расположенные на периферии кластера, ведут себя как облако невзаи-

модействующих броуновских частиц. Квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени. В двумерном пространстве эта зависимость имеет вид $\langle r^2 \rangle = 4Dt$, где D – коэффициент диффузии. Следовательно, радиус облака броуновских частиц увеличивается пропорционально квадратному корню из времени: $R_{\text{случ}} \sim \sqrt{t}$. Как видно из рис. 4.21а, зависимости $R_{\text{случ}}(\sqrt{t})$, полученные по результатам СОКММК моделирования в интервале температур 300–350 К, действительно, могут быть аппроксимированы функциями $R_{\text{случ}} = \tilde{a}\sqrt{t} + \tilde{b}$. На рис. 4.21б показана зависимость коэффициента диффузии $D \approx \tilde{a}^2/4$ атомов Pt в первом слое поверхности Cu(001) от обратной температуры для кластеров с начальным радиусом $R_0 = 40$ Å. Видно, что эта зависимость может быть аппроксимирована функцией $D = D_0 \exp(-\tilde{E}/kT)$, где $\tilde{E} = 1.005$ эВ и $D_0 = 2.2 \times 10^{14}$ Å²/с.

Итак, мы показали, что после непродолжительного начального этапа, характеризующегося увеличением радиусов R_2 и R_3 , одновременно происходят следующие процессы: линейное уменьшение радиуса плотного ядра R_2 , линейное уменьшение радиуса рыхлой структуры R_3 и броуновское движение атомов Pt на периферии кластера платины. При этом получено следующее соотношение между энергиями активации этих процессов: $E_2 > E_3 > \tilde{E}$, где $\tilde{E} \approx 1$ эВ. Этот результат легко объяснить. Действительно, энергия активации для прыжка атома Pt в первом слое поверхности Cu(001) является суммой энергии Гиббса формирования вакансии в первом слое поверхности $G_1 = 0.393$ эВ и величины диффузионного барьера для прыжка атома Pt (0.535 эВ): $E_A = 0.928$ эВ. Мы видим, что $\tilde{E} \approx E_A$, т.е. атомы Pt на периферии кластера платины двигаются почти как невзаимодействующие друг с другом. Наличие вакансий в рыхлой структуре кластера, а тем более в его плотном ядре, энергетически невыгодно. Поэтому выполняется неравенство $E_2 > E_3 > \tilde{E}$.

В заключение этого параграфа заметим, что рассмотренная выше однослойная модель растворения кластеров платины в поверхности Cu(001), позволяет сделать важные выводы относительно кинетики растворения многослойных кластеров платины. Так, можно предположить, что растворение многослойных кластеров будет происходить по тому же сценарию: после недолгого периода начального расширения

будет происходить линейное по времени уменьшение радиуса плотного ядра кластера и броуновское движение атомов Pt на периферии кластера.

4.4 Образование вакансий в поверхности Cu(001) при взаимодействии с СТМ иглой

Как видно из изложенных выше результатов, скорость формирования связанных наноструктур из атомов Co и Fe, а также поверхностного сплава Pt-Cu в первом слое поверхности Cu(001) прямо пропорциональна концентрации поверхностных вакансий. Равновесная концентрация поверхностных вакансий в идеальной поверхности Cu(001) определяется формулой (4.8). Однако, вблизи точечных или линейных дефектов поверхности концентрация поверхностных вакансий может отличаться от концентрации вакансий в идеальной поверхности. В частности, наличие на поверхности ступеней приводит к увеличению концентрации поверхностных вакансий вблизи них [167]. Процесс формирования вакансий на ступенчатой поверхности Cu(001) с учетом только прыжков одиночных атомов Cu был теоретически исследован в работах [377, 378]. Однако, как мы покажем в этом параграфе, сдвиги и повороты димеров также существенно влияют на процесс формирования поверхностных вакансий вблизи ступеней. Кроме того, мы покажем, что взаимодействие между поверхностью Cu(001) и СТМ иглой может ускорять процесс формирования поверхностных вакансий и приводить к локальному увеличению их концентрации. При изложении этих вопросов мы будем, в основном, следовать работам [1, 315, 379].

4.4.1 Механизмы формирования вакансий на ступенях поверхности Cu(001)

В этом параграфе мы обсудим формирование свободных поверхностных вакансий на ступенях поверхности Cu(001) при температуре 300–400 К. Поэтому прежде всего уточним, что мы будем понимать под «свободной» вакансией. Будем называть ва-

кансию свободной, если диффузионный барьер для прыжка вакансии в любой узел кристаллической решетки, находящийся на расстоянии ближайших соседей, одинаков и равен диффузионному барьеру для прыжка вакансии в первом слое идеальной поверхности Cu(001), т.е. 0.37 эВ. Для того, чтобы пояснить понятие свободной поверхностной вакансии, рассмотрим механизм формирования вакансии на верхней части ступени на поверхности Cu(001) (рис. 4.22). Как видно из рис. 4.22, свободной можно считать вакансию, изображенную на рис. D. В то же время, поверхностные вакансии, изображенные на рис. В и С, свободными не являются, т.к. они взаимодействуют с краем ступени: диффузионные барьеры для прыжка вакансий в направлении к ступени ниже, чем в направлении от ступени.

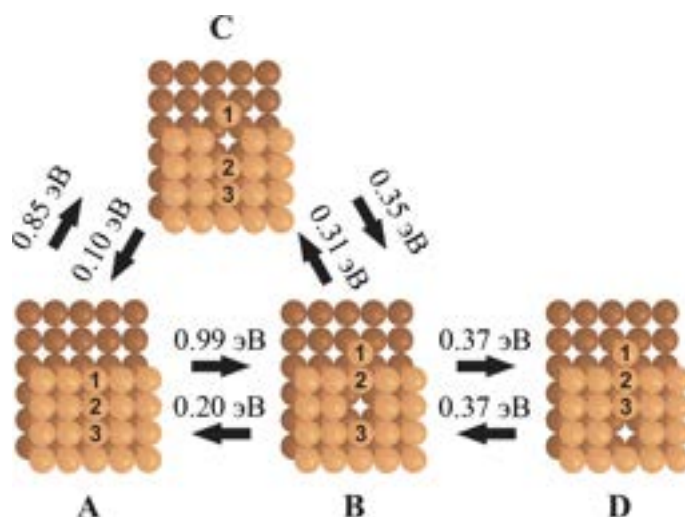


Рис. 4.22: Последовательность событий $A \rightarrow B \rightarrow D$, приводящая к образованию свободной поверхностной вакансии на верхней части ступени (вид сверху). C – метастабильное состояние.

Формирование свободных поверхностных вакансий на верхней части ступени может быть связано с разными событиями: прыжками одиночных атомов Cu, сдвигами и поворотами димеров, сдвигами тримеров. При этом процесс формирования свободной вакансии за счёт сдвига тримера (событие $A \rightarrow D$ на рис. 4.22) имеет высокий диффузионный барьер (1.18 эВ) и может быть исключен из рассмотрения при температуре $T \leq 400$ К. Диффузионные барьеры для вращения димеров, как правило,

оказываются несколько выше, чем диффузионные барьеры для сдвигов димеров, поэтому вращения димеров также не будут обсуждаться в этом параграфе. Тем не менее вращения димеров происходят достаточно часто при температуре 300-400 К, поэтому они включены в КММК модель, рассмотренную в параграфе 4.4.2.

Итак, формирование свободной вакансии на верхней части ровной ступени может происходить двумя разными способами (рис. 4.22): либо сдвиг димера 1-2, а затем прыжок атома 3 ($A \rightarrow B \rightarrow D$), либо последовательные прыжки одиночных атомов 1, 2 и 3 ($A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow D$). При этом диффузионный барьер для прыжка ($C \rightarrow A$) составляет всего 0.10 эВ. Таким образом, среднее время жизни состояния С значительно меньше, чем средние времена жизни состояний А и В, т.е. состояние С является метастабильным. Наличие метастабильного состояния увеличивает среднее время образования вакансии. Действительно, среднее время перехода ($A \rightarrow B$) при $T = 400$ К равно $\tau_{A \rightarrow B} = \nu_{A \rightarrow B}^{-1} \approx 2.7$ с, а среднее время перехода ($A \rightarrow C \rightarrow B$) при той же температуре можно оценить, как $\tau_{A \rightarrow C \rightarrow B} = (\nu_{A \rightarrow C} \cdot p_{C \rightarrow B})^{-1} \approx 102.5$ с, где $\nu_{A \rightarrow B}$ и $\nu_{A \rightarrow C}$ – частоты переходов ($A \rightarrow B$) и ($A \rightarrow C$), а $p_{C \rightarrow B}$ – вероятность перехода ($C \rightarrow B$). В итоге, наличие метастабильного состояния уменьшает вклад переходов типа ($A \rightarrow C \rightarrow B$) в процесс формирования свободных поверхностных вакансий. Поэтому при качественной оценке времени образования поверхностных вакансий такие переходы можно не учитывать.

Наиболее вероятные механизмы формирования свободных вакансий в первом слое поверхности Cu(001) вблизи ступени изображены на рис. 4.22 и рис. 4.23. Поверхностные вакансии могут формироваться как на верхней, так и на нижней частях ступени вблизи ровных участков (рис. 4.22 и рис. 4.23в), выступов (рис. 4.23а,г) и углублений (рис. 4.23б,д).

Вначале рассмотрим механизмы формирования свободных вакансий на верхней части ступени на поверхности Cu(001). Наиболее вероятный механизм формирования вакансии вблизи ровного участка ступени изображен на рис. 4.22 ($A \rightarrow B \rightarrow D$). Среднее время, за которое происходит данный процесс при $T = 400$ К, можно оценить как $\tau_{\text{ровный}}^{\text{верх}} \approx (\nu_{A \rightarrow B} \cdot p_{B \rightarrow D})^{-1} \approx 326$ с. После образования вакансии атом 1

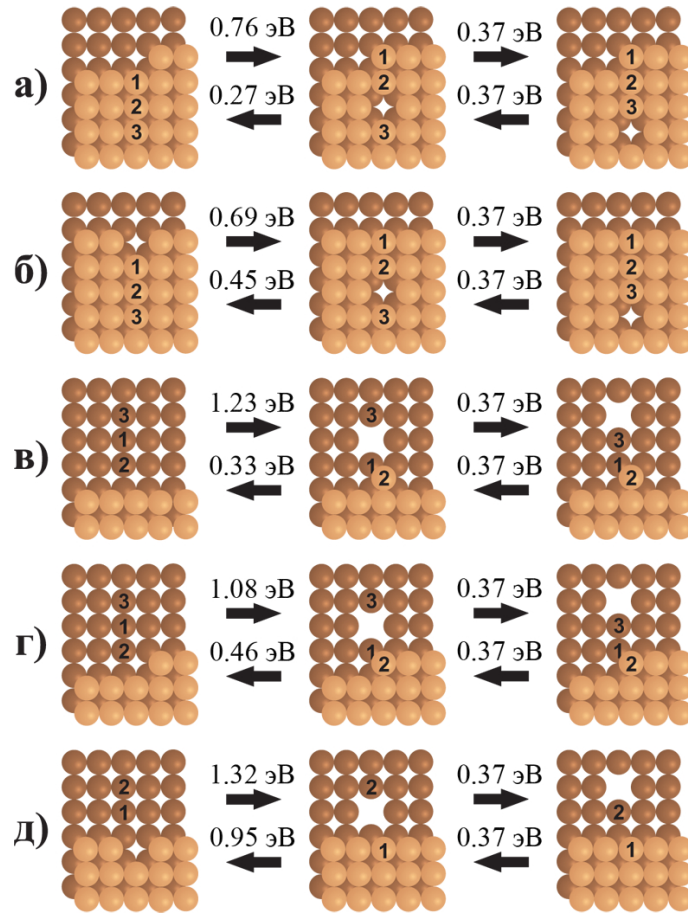


Рис. 4.23: Наиболее вероятные механизмы формирования свободных вакансий в первом слое поверхности Cu(001) (вид сверху): (а) на верхней части ступени вблизи выступа, (б) на верхней части ступени вблизи углубления, (в) на нижней части ступени вблизи ровного участка, (г) на нижней части ступени вблизи выступа и (д) на нижней части ступени вблизи углубления.

начинает двигаться вдоль края ступени, преодолевая небольшой диффузионный барьер 0.24 эВ. Диффузия таких атомов приводит к образованию неровностей на ступени. Каждая неровность на ступени имеет по два выступа, вблизи которых образование вакансий происходит более интенсивно, чем вблизи ровных участков. Наиболее вероятный механизм формирования вакансии вблизи выступа изображен на рис. 4.23а, а среднее время формирования вакансии при $T = 400$ К приблизительно равно $\tau_{\text{выступ}}^{\text{верх}} \approx 6.1 \cdot 10^{-2}$ с. При этом в результате образования вакансии выступ не

исчезает, а сдвигается на расстояние ближайших соседей вдоль ступени.

Из рис. 4.23б видно, что с наибольшей вероятностью свободные поверхностные вакансии образуются вблизи углублений в ступени. Среднее время образования вакансии в таком процессе при $T = 400$ К равно $\tau_{\text{углубление}}^{\text{верх}} \approx 1.7 \cdot 10^{-3}$ с. Однако, в результате образования вакансии углубление исчезает, следовательно, углубление в ступени не может быть источником нескольких поверхностных вакансий. Тем не менее формирование углублений в ступени играет важную роль в процессе образования вакансий вблизи ровных участков ступени. Действительно, если произошло событие $(A \rightarrow B)$, изображенное на рис. 4.22, то вероятность прыжка атома 1 вдоль края ступени равна $p_{\text{вбок}} = 0.42$ при $T = 400$ К. После этого атом 2 может вернуться в свое начальное положение рядом с атомом 3 (диффузионный барьер для такого события равен 0.32 эВ), в результате чего образуется углубление в ступени. Таким образом, время формирования углубления на ровном участке ступени можно оценить, как $\tau_{\text{ф.у.}} \approx (\nu_{A \rightarrow B} \cdot p_{\text{вбок}})^{-1} \approx 6.5$ с при $T = 400$ К. Поскольку $\tau_{\text{ф.у.}} \gg \tau_{\text{углубление}}^{\text{верх}}$, то время образования вакансии на ровном участке ступени посредством формирования углубления в ступени приблизительно равно $\tilde{\tau}_{\text{ровный}}^{\text{верх}} \approx \tau_{\text{ф.у.}} \ll \tau_{\text{ровный}}^{\text{верх}}$.

Для того, чтобы лучше понять, как неровности ступени влияют на формирование поверхностных вакансий, определим критическую длину ровной ступени, как $L_{\text{кр}}^{\text{верх}} = r_0 \cdot \tilde{\tau}_{\text{ровный}}^{\text{верх}} / \tau_{\text{выступ}}^{\text{верх}}$, где r_0 – расстояние ближайших соседей. Физический смысл величины $L_{\text{кр}}^{\text{верх}}$ состоит в следующем. Пусть $\langle L \rangle$ – средняя длина ровных участков ступени. Тогда если $\langle L \rangle \gg L_{\text{кр}}^{\text{верх}}$, то вакансии образуются преимущественно вблизи ровных участков ступени, если $\langle L \rangle \ll L_{\text{кр}}^{\text{верх}}$, то вблизи выступов на ступени. Для поверхности Cu(001) критическая длина ровной ступени $L_{\text{кр}}^{\text{верх}}$ равна 136 нм, 54 нм и 27 нм при температуре 300 К, 350 К и 400 К, соответственно.

Рассмотрим теперь механизмы образования свободных поверхностных вакансий на нижней части ступени. Как видно из рис. 4.23в,г, вакансии образуются вблизи ровных участков ступени и выступов следующим образом: сначала атом 1 выталкивает вверх атом 2, затем, атом 3 прыгает по направлению к атому 1. При этом средние времена образования вакансии равны $\tau_{\text{ровный}}^{\text{низ}} \approx 2.1 \cdot 10^4$ с $\gg \tilde{\tau}_{\text{ровный}}^{\text{верх}}$

и $\tau_{\text{выступ}}^{\text{низ}} \approx 1.3 \cdot 10^2 \text{ с} \gg \tau_{\text{выступ}}^{\text{верх}}$ при $T = 400 \text{ К}$. Механизм образования свободной вакансии вблизи углубления на ступени иной (рис. 4.23д): сначала атом 1 занимает углубление в ступени, затем, атом 2 прыгает в направлении ступени. Поскольку первое из этих двух событий связано с преодолением высокого диффузионного барьера (1.32 эВ), то наличие углублений в ступени не влияет на процесс образования вакансий на нижней части ступени. Критическую длину ровной ступени в данном случае можно определить, как $L_{\text{кр}}^{\text{низ}} = r_0 \cdot \tau_{\text{ровный}}^{\text{низ}} / \tau_{\text{выступ}}^{\text{низ}}$. Для поверхности Cu(001) критическая длина $L_{\text{кр}}^{\text{низ}}$ равна 226 нм, 85 нм и 41 нм при температуре 300 К, 350 К и 400 К, соответственно. Отметим, что для поверхности Cu(001) выполняется соотношение $L_{\text{кр}}^{\text{низ}} > L_{\text{кр}}^{\text{верх}}$.

4.4.2 Увеличение скорости формирования поверхностных вакансий при взаимодействии с СТМ иглой

В этом параграфе мы обсудим, как взаимодействие между СТМ иглой и поверхностью Cu(001) влияет на диффузионные барьеры для событий, связанных с образованием вакансий, и, как следствие, на скорость образования вакансий с процессе сканирования поверхности. Поскольку в процессе сканирования поверхности меди часть атомов подложки переходит на СТМ иглу, то вне зависимости от того, из какого металла была изначально сделана СТМ игла, её острие через некоторое время «обрастает» атомами подложки. Как правило, на острие СТМ иглы оказывается только один атом, через который и протекает туннельный ток [380]. Расположение остальных атомов на острие СТМ иглы не оказывает существенного влияния ни на получаемое СТМ изображение, ни на диффузионные барьеры событий, происходящих под иглой. Поэтому далее мы моделируем СТМ иглу в виде правильной пирамиды из 30 атомов Cu (см. рис. 4.24а).

Рассмотрим, например, сдвиг димера рядом с выступом на ступени (рис. 4.24). В зависимости от положения СТМ иглы диффузионный барьер этого события может либо уменьшиться, либо увеличиться. Наибольшее уменьшение диффузионного барьера происходит в том случае, если острие СТМ иглы находится непосредствен-

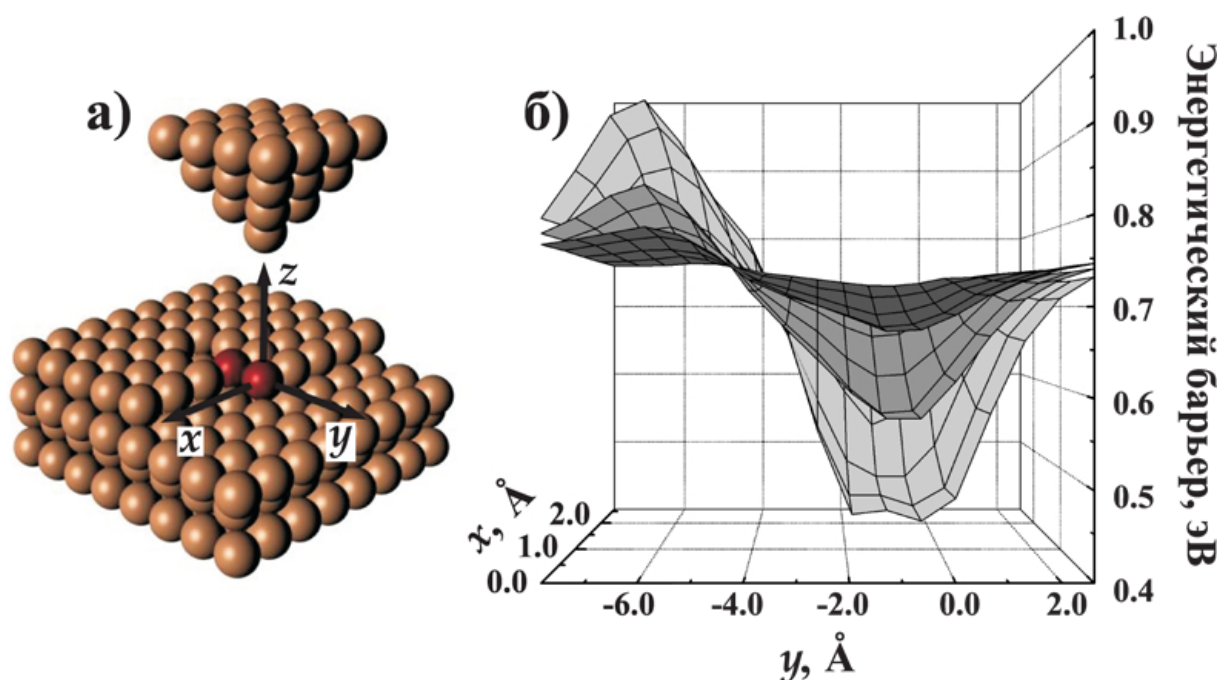


Рис. 4.24: Влияние СТМ иглы на диффузию димера вблизи края ступени: (а) конфигурация системы после сдвига димера в присутствии СТМ иглы, (б) зависимость диффузионного барьера для сдвига димера от положения СТМ иглы. Темно-серая, серая и светло-серая поверхности на графике (б) соответствуют различному расстоянию между СТМ иглой и поверхностью Cu(001): 3.8 Å, 3.4 Å и 3.0 Å.

но над выступом ($x \approx y \approx 0$). В этом случае, диффузионный барьер может быть уменьшен почти на 0.3 эВ при расстоянии ~ 3.0 Å между СТМ иглой и поверхностью меди. При дальнейшем приближении СТМ иглы к поверхности Cu(001) она оказывается в зоне отталкивания и диффузионный барьер возрастает. Отметим, что при нахождении СТМ иглы в зоне отталкивания поверхности увеличивается вероятность изменения формы СТМ иглы в результате взаимодействия с поверхностью, и процесс сканирования становится непредсказуемым. По этой причине, мы рассматриваем взаимодействие СТМ иглы с поверхностью меди только в зоне притяжения.

Таким же образом были вычислены изменения диффузионных барьеров для всех событий, рассматриваемых в нашей модели (прыжки одиночных атомов Cu в пределах монослоя, сдвиги и повороты димеров, переходы атомов Cu между слоями

поверхности), вызванные взаимодействием СТМ иглы с поверхностью меди. На основе этих расчетов были определены минимальные времена образования свободных поверхностных вакансий под СТМ иглой на верхней и нижней частях ступени. На рис. 4.25а показан график зависимости среднего времени образования вакансий вблизи ровных участков $\tilde{\tau}_{\text{ровный}}^{\text{верх}}$ и выступов $\tau_{\text{выступ}}^{\text{верх}}$ на верхней части ступени от расстояния d между СТМ иглой и поверхностью Cu(001) при различных температурах. Видно, что в результате взаимодействия поверхности с СТМ иглой среднее время образования поверхностных вакансий может быть уменьшено в $10^3 - 10^4$ раз. Этот эффект сравним с локальным увеличением температуры подложки на 75 – 100 К.

Аналогичный график зависимости среднего времени образования вакансий вблизи ровных участков $\tau_{\text{ровный}}^{\text{низ}}$ и выступов $\tau_{\text{выступ}}^{\text{низ}}$ на нижней части ступени от расстояния d между СТМ иглой и поверхностью Cu(001) изображен на рис. 4.25б. В результате взаимодействия поверхности с СТМ иглой среднее время образования поверхностных вакансий может быть уменьшено в 10 – 100 раз, что эквивалентно локальному увеличению температуры подложки на 25 – 50 К. Из рис. 4.25 видно, что среднее время образования свободных поверхностных вакансий на верхней части ступени значительно меньше, чем на нижней части ступени: $\tau^{\text{низ}}/\tau^{\text{верх}} \gg 1$. Причем, непосредственно под СТМ иглой отношение $\tau^{\text{низ}}/\tau^{\text{верх}}$ становится еще больше, поэтому далее мы будем рассматривать формирование вакансий только на верхней части ступени.

Различные способы сканирования поверхности Cu(001) были исследованы с помощью КММК моделирования. Вычислительная ячейка размером $5.1 \times 5.1 \text{ нм}^2$ показана на рис. 4.26. В направлении параллельном ступени наложены периодические граничные условия, а в направлении перпендикулярном ступени – специфические граничные условия в виде «счетчиков» вакансий и атомов [1, 315]. Если в процессе диффузии вакансия попадает в «счетчик вакансий», то она убирается из вычислительной ячейки. Аналогично, если атом Cu оказывается в зоне «счетчик атомов Cu», то он убирается из вычислительной ячейки.

Как обсуждалось в параграфе 4.4.1, относительный вклад различных механиз-

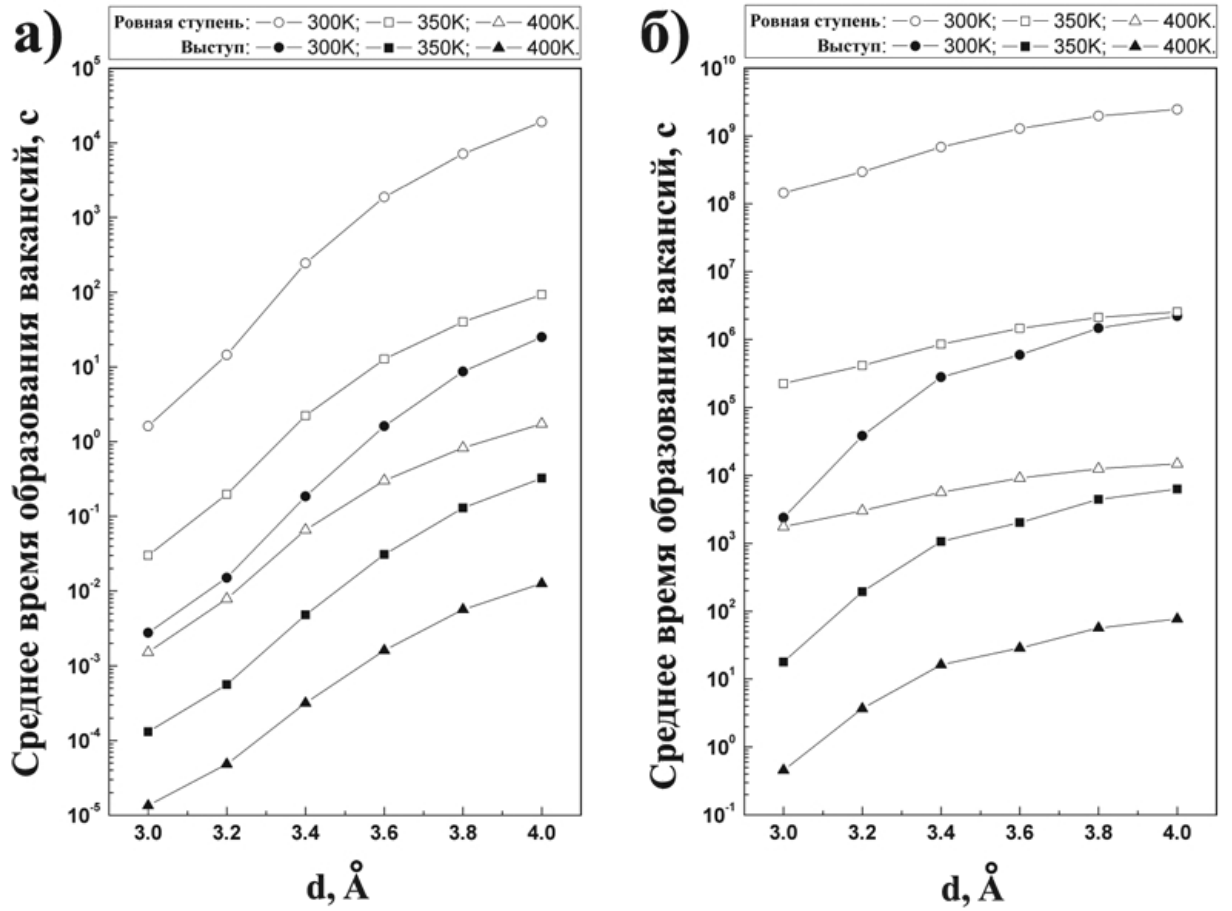


Рис. 4.25: Среднее время образования вакансий на (а) верхней и (б) нижней частях ступени вблизи ровных участков (светлые точки) и выступов (темные точки) ступени в зависимости от расстояния d между острием СТМ иглы и поверхностью Cu(001) при температуре 300 K, 350 K и 400 K.

мов формирования вакансий зависит от соотношения между средней длиной ровных участков ступени $\langle L \rangle$ и критической длиной ровной ступени $L_{\text{кр}}^{\text{верх}}$. Моделируя эволюцию ступени в вычислительных ячейках разного размера, мы определили, что при $T = 400$ K средняя длина ровных участков ступени на поверхности Cu(001) равна $\langle L \rangle \approx 3 \text{ нм} \ll L_{\text{кр}}^{\text{верх}}$. Таким образом, поверхностные вакансии формируются преимущественно вблизи выступов ступени. Интенсивность формирования поверхностных вакансий при $T = 400$ K оказалась равна $I_0 \equiv N/L = 0.56 \pm 0.09 \text{ с}^{-1}\text{нм}^{-1}$, где N — число вакансий, образующихся за секунду, L — длина ровной ступени в модельной

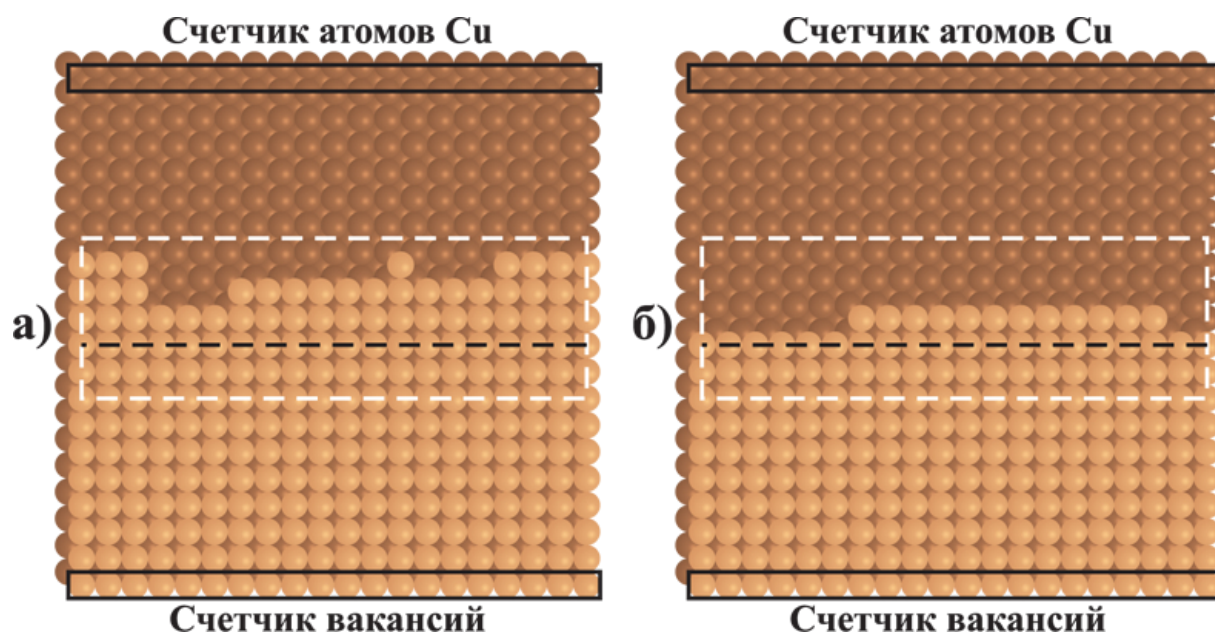


Рис. 4.26: Изображения поверхности Cu(001), полученные в результате КММК моделирования: (а) СТМ игла перемещается параллельно ступени (режим А) и (б) СТМ игла перемещается перпендикулярно ступени (режим Б). Температура меди $T = 400$ К, расстояние между острием СТМ иглы и поверхностью $d = 3.0$ Å, скорость перемещения СТМ иглы 1000 нм/с. Время моделирования 0.5 с. Белой штриховой линией показана область перемещения СТМ иглы, а черной штриховой линией – начальное положение ступени.

ячейке. Тестовые расчеты показали, что интенсивность формирования вакансий I_0 не зависит от L при $L > 5.1$ нм (20 атомных рядов). Таким образом, для адекватного моделирования образования поверхностных вакансий на поверхности Cu(001) со ступенью достаточно небольшой вычислительной ячейки размером 5.1×5.1 нм².

Область, в пределах которой перемещается СТМ игла, показана на рис. 4.26 белой штриховой линией. Далее мы рассмотрим два режима перемещения СТМ иглы: параллельно (режим А) и перпендикулярно (режим Б) ступени со сдвигами на один атомный ряд. Изображения ступени после сканирования в течение 0.5 секунд в обоих режимах показаны на рис. 4.26.

Рассмотрим сначала сканирование поверхности Cu(001) в режиме А. Если СТМ

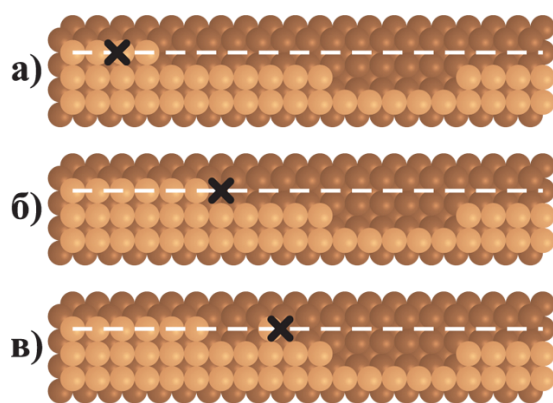


Рис. 4.27: Перемещение СТМ иглы в режиме А с разной скоростью: (а) скорость сканирования меньше скорости роста неровности на ступени, (б) скорости сканирования и роста неровности на ступени совпадают и (в) скорость сканирования выше, чем скорость роста неровности. Траектория движения острия СТМ иглы и его положение в текущий момент времени показаны белой штриховой линией и черным крестом, соответственно.

игла располагается вблизи ступени, то вблизи иглы с высокой вероятностью образуются как свободные вакансии, так и неровности ступени. После этого неровность начинает расти вдоль ступени вследствие образования вакансий вблизи выступов на краях неровности. Если скорость роста неровности больше, чем скорость перемещения СТМ иглы (рис. 4.27а), то СТМ игла часто располагается над неровностью ступени и не может влиять на скорость образования вакансий. Когда скорости роста неровности на ступени и перемещения СТМ иглы вдоль ступени одинаковы (рис. 4.27б), то СТМ игла располагается преимущественно над выступом, где формирование поверхностных вакансий наиболее вероятно, и интенсивность I образования вакансий возрастает. Если же скорость перемещения СТМ иглы превосходит скорость роста неровности, то СТМ игла может захватить атом Cu и передвигать его вдоль ступени (рис. 4.27в). Такой атом Cu становится центром роста новой неровности на ступени. В этом случае интенсивность I образования поверхностных вакансий увеличивается вследствие увеличения количества выступов на ступени. Итак, при сканировании в режиме А появляется возможность продолжительного расположения СТМ иглы

над выступами на ступени и происходит увеличение количества выступов. При этом некоторое количество поверхностных вакансий возвращается обратно на ступень, образуя пустоты на ступени (см. рис. 4.27). Когда СТМ игла перемещается в режиме А вдоль таких пустот, она не оказывает никакого влияния на образование поверхностных вакансий.

При сканировании поверхности Cu(001) в режиме Б СТМ игла перемещается перпендикулярно ступени, поэтому траектория её движения пересекает край ступени во всех местах, увеличивая вероятность формирования неровностей. Таким образом, сканирование в режиме Б приводит к увеличению интенсивности формирования поверхностных вакансий вследствие увеличения числа выступов на ступени. Однако, при таком режиме сканирования СТМ игла редко оказывается непосредственно над выступами на ступени, вблизи которых ускорение образования вакансий наиболее эффективно.

Отметим, что увеличение скорости сканирования может приводить к уменьшению интенсивности формирования поверхностных вакансий. Например, рассмотрим образование поверхностных вакансий вблизи ровного участка ступени (рис. 4.22). Среднее время образования вакансии в результате процесса $(A \rightarrow B \rightarrow D)$ можно оценить как $\tau_{\text{ровный}}^{\text{верх}} \approx (\nu_{A \rightarrow B} \cdot p_{B \rightarrow D})^{-1}$. Средний интервал времени между событиями $(A \rightarrow B)$ и $(B \rightarrow D)$ пропорционален $\nu_{A \rightarrow B}^{-1}$ и зависит от положения СТМ иглы. Если СТМ игла располагается неподвижно над атомом 1 (рис. 4.22(В)), то как частота $\nu_{A \rightarrow B}$, так и вероятность $p_{B \rightarrow D}$ принимают максимально возможные значения, поэтому минимальное среднее время образования вакансии $\tau_{\text{ровный}}^{\text{верх, min}} \approx (\nu_{A \rightarrow B}^{\text{max}} \cdot p_{B \rightarrow D}^{\text{max}})^{-1}$ соответствует нулевой скорости перемещения СТМ иглы. Если же скорость сканирования отлична от нуля, то величины $\nu_{A \rightarrow B}$ и $p_{B \rightarrow D}$ не могут одновременно принимать максимальные значения, поэтому $\tau_{\text{ровный}}^{\text{верх}} > \tau_{\text{ровный}}^{\text{верх, min}}$. Следовательно, интенсивность образования поверхностных вакансий может убывать при увеличении скорости сканирования. Тем не менее, при любой скорости сканирования СТМ игла оказывает влияние либо на величину $\nu_{A \rightarrow B}$, либо на величину $p_{B \rightarrow D}$, поэтому эффект увеличения интенсивности образования вакансий не пропадает даже при больших скоростях

сканирования.

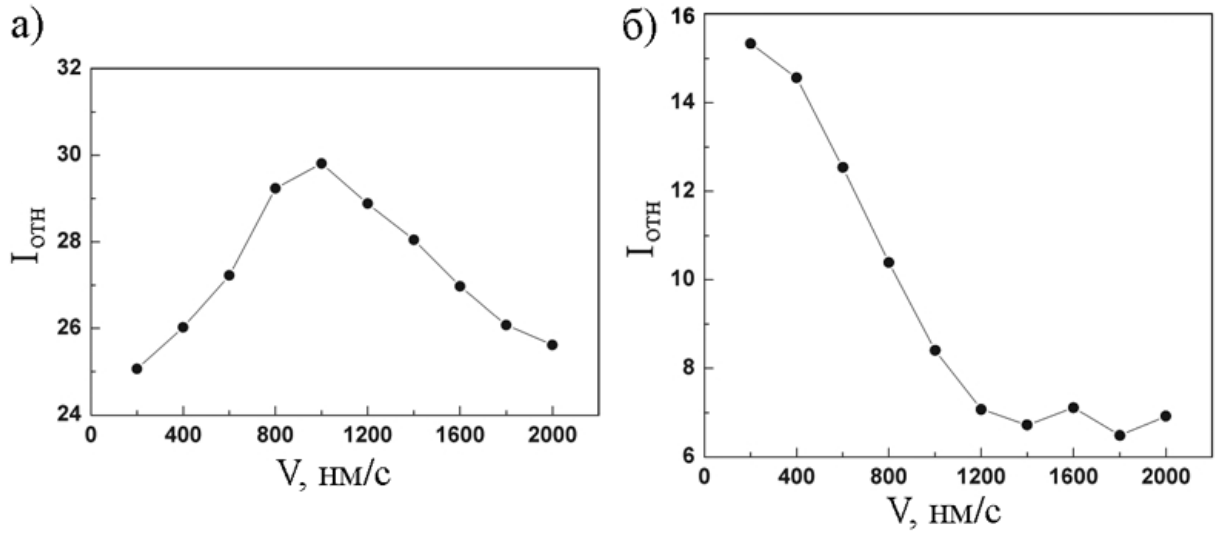


Рис. 4.28: Зависимость относительной интенсивности I_{OTH} образования поверхностных вакансий от скорости V перемещения СТМ иглы при сканировании в режиме А (рис. а) и Б (рис. б). Температура медной подложки $T = 400$ К, расстояние между поверхностью Cu(001) и острием СТМ иглы $d = 3.0$ Å.

На рис. 4.28 представлены зависимости относительной интенсивности $I_{OTH} = I/I_0$ образования поверхностных вакансий на верхней части ступени от скорости перемещения СТМ иглы, полученные по результатам КММК моделирования. Из рисунка видно, что для любой скорости сканирования интенсивность образования вакансий при сканировании в режиме А больше, чем в режиме Б. При этом режим сканирования Б иллюстрирует убывание интенсивности формирования вакансий при возрастании скорости перемещения СТМ иглы: величина I_{OTH} убывает при скорости сканирования $V = 200 - 1200$ нм/с и остается постоянной при больших скоростях сканирования. При сканировании поверхности Cu(001) в режиме А зависимость I_{OTH} от V оказывается более сложной. Величина I_{OTH} возрастает при $V = 200 - 1000$ нм/с вследствие увеличения вероятности расположения СТМ иглы над выступами на ступени и увеличения количества этих выступов. При $V > 1000$ нм/с интенсивность образования вакансий убывает по тем же причинам, что при сканировании в режиме Б.

С практической точки зрения наиболее важным результатом является тот факт, что интенсивность образования поверхностных вакансий может возрасти почти в 30 раз при перемещении СТМ иглы параллельно ступени со скоростью ~ 1000 нм/с. В свою очередь, увеличение интенсивности формирования вакансий приводит к локальному увеличению концентрации поверхностных вакансий и, как следствие, к ускорению различных процессов, обусловленных диффузией вакансий. Отметим, что при увеличении площади сканирования относительная интенсивность образования вакансий будет уменьшаться, однако, условия сканирования, отвечающие наиболее интенсивному образованию вакансий, останутся теми же.

Наконец, помимо свободных вакансий на поверхности Cu(001) образуются адатомы Cu. Интенсивность образования адатомов Cu также возрастает при сканировании ступени. Однако, интенсивность образования адатомов Cu составляет не более 5% от интенсивности образования свободных вакансий, поэтому процесс образования адатомов Cu не оказывает практически никакого влияния на процесс образования свободных вакансий.

4.5 Электромиграция вакансионных кластеров в первом слое поверхности Cu(001)

Впервые электромиграция вакансионных кластеров размером $10^2 - 10^4$ вакансий на поверхности Cu(001) была исследована с помощью КММК в работе [381]. Была найдена зависимость скорости дрейфа вакансионных кластеров от их размера, температуры подложки, а также величины и направления плотности электрического тока. В частности, было показано, что скорость дрейфа вакансионных кластеров монотонно убывает при увеличении их размера. В дальнейшем для исследования электромиграции вакансионных и атомных кластеров стали применяться самообучающиеся КММК (СОКММК) модели [83, 84, 117]. Использование СОКММК моделей позволило корректно исследовать влияние примесных атомов на электромиграцию атомных кластеров [83]. В этом параграфе представлены результаты нашего СОКММК ис-

следования электромиграции вакансионных кластеров размером менее 100 вакансий в первом слое поверхности Cu(001). Мы увидим, что зависимость скорости дрейфа малых вакансионных кластеров от их размера имеет ярко выраженный осцилляционный характер. Затем мы рассмотрим влияние точечных дефектов поверхности на электромиграцию вакансионных кластеров. И, наконец, обсудим вопрос о влиянии электромиграции поверхностных вакансий на формирование связанных наноструктур из Co и Fe в первом слое поверхности Cu(001). При изложении этих вопросов мы будем, в основном, следовать работам [271, 382, 383, 384].

Для моделирования электромиграции вакансий и вакансионных кластеров использовалась СОКММК модель, разработанная нами для моделирования формирования погруженных наноструктур в первом слое поверхности Cu(001) (см. главу 2) и успешно применяемая для моделирования формирования наноструктур из атомов Co и Fe (параграф 4.1) и фазового перехода в сплаве Pt-Cu (параграф 4.3). Напомним, что модель учитывает все возможные прыжки одиночных атомов, а также сдвиги и повороты димеров в монослое меди.

Для того, чтобы учесть в СОКММК модели явление электромиграции, к величине диффузионного барьера ΔE необходимо добавить величину

$$\Delta E_{\text{ЕМ}} = -\frac{1}{2} (\mathbf{F}_{\text{ЕМ}} \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} Z^* e \rho (\mathbf{j} \mathbf{R}), \quad (4.22)$$

где $\mathbf{R}$ – радиус-вектор, соединяющий начальное и конечное положение атома меди или примеси, $\mathbf{F}_{\text{ЕМ}} = Z^* e \rho \mathbf{j}$ – внешняя сила действующая на атом [385], $Z^* e$ – эффективный заряд атома, ρ – удельное сопротивление металла, $\mathbf{j}$ – плотность электрического тока. Коэффициент пропорциональности $\rho_{\text{вак}}^* = Z_{\text{вак}}^* e \rho$ между силой $\mathbf{F}_{\text{ЕМ}}$ и плотностью тока $\mathbf{j}$ для вакансии в меди равен $-6.6 \cdot 10^{-7}$ эВ · м/А [386]. Поэтому везде далее мы будем считать, что эффективный заряд атома Cu равен $Z_{\text{Cu}}^* e = -Z_{\text{вак}}^* e = -\rho_{\text{вак}}^* / \rho$. Эффективные заряды атомов Co, Fe и Pt, которые мы рассматриваем в качестве примеси, в первом слое поверхности Cu(001), к сожалению, не известны. Поэтому в параграфах 4.5.2 и 4.5.3 мы будем обсуждать СОКММК результаты, полученные для различных отношений $\gamma = Z_{\text{примесь}}^* / Z_{\text{Cu}}^*$. Введем на поверхности Cu(001) декартову систему координат, так чтобы единичные векторы $\mathbf{e}_x$ и

$\mathbf{e}_y$ совпадали с кристаллографическими направлениями $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Тогда формулу (4.22) можно переписать в виде

$$\Delta E_{\text{ЕМ}} = \alpha (\Delta n_x \cos \phi + \Delta n_y \sin \phi), \quad (4.23)$$

где $\alpha = -\rho^* j r_0 / 2$ – параметр электромиграции для атома меди или примеси, $r_0 = 2.56 \text{ \AA}$ – расстояние между ближайшими соседями, ϕ – угол между векторами $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{j}$, $r_0 \Delta n_x$ и $r_0 \Delta n_y$ – смещения атома вдоль направлений $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_y$. Формулу (4.23) легко обобщить на случай диффузии димера

$$\Delta E_{\text{ЕМ}}^{\text{димер}} = \sum_{i=1,2} \alpha_i (\Delta n_{x,i} \cos \phi + \Delta n_{y,i} \sin \phi), \quad (4.24)$$

где α_i – параметр электромиграции i -го атома в димере, а $r_0 \Delta n_{x,i}$ и $r_0 \Delta n_{y,i}$ – его смещения вдоль направлений $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_y$.

4.5.1 Электромиграция вакансионных кластеров на идеальной поверхности Cu(001)

Рассмотрим электромиграцию вакансионных кластеров на идеальной поверхности Cu(001). Моделирование проводилось в двумерной ячейке размером 100×100 атомов Cu ($25.6 \times 25.6 \text{ нм}^2$) с граничными периодическими условиями. На предварительном этапе моделирования при нулевой плотности тока $\mathbf{j} = 0$ происходит формирование вакансионного кластера из вакансий случайно распределенных по поверхности Cu(001). Основным этап моделирования при отличной от нуля плотности тока $\mathbf{j} \neq 0$ начинается после достижения вакансионным кластером равновесной формы.

В экспериментах по электромиграции плотность тока достигает значений не выше $j \sim 10^9 \div 10^{12} \text{ А/м}^2$ [112, 387], что соответствует величине параметра электромиграции $\alpha \sim 10^{-7} \div 10^{-4} \text{ эВ}$. Поскольку характерная величина диффузионных барьеров для прыжков атомов Cu по поверхности Cu(001) имеет порядок 0.1 эВ , то моделирование диффузии вакансионных кластеров при $\alpha < 10^{-4} \text{ эВ}$ становится затруднительным. Однако, как показано в работе [381], скорость дрейфа V вакансионных кластеров прямо пропорциональна параметру α в широком интервале значений α . Для

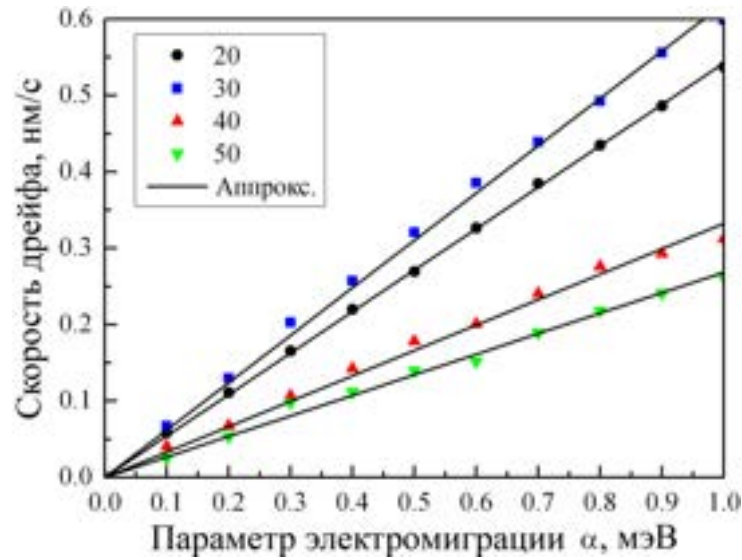


Рис. 4.29: Зависимости скорости дрейфа кластеров из 20, 30, 40 и 50 вакансий от параметра электромиграции α атомов Cu при $T = 300$ К и $\phi = 0$. Результаты СОКММК моделирования показаны точками, сплошные линии – их линейная аппроксимация.

определения верхней границы этого интервала была исследована диффузия малых вакансионных кластеров при $T = 300$ К и $\phi = 0$ при различных значениях параметра электромиграции α атомов Cu. На рис. 4.29 показаны зависимости скорости дрейфа кластеров, состоящих из 20, 30, 40 и 50 вакансий, от величины параметра α . Точками на графике показаны значения скорости дрейфа V , полученные в результате СОКММК моделирования, а прямые линии построены методом наименьших квадратов по значениям $V(\alpha)$. Видно, что для всех кластеров линейная зависимость $V(\alpha)$ сохраняется вплоть до значения $\alpha = 1$ мэВ, поэтому в дальнейшем мы будем моделировать диффузию вакансионных кластеров с параметром $\alpha = 1$ мэВ.

На рис. 4.30а показаны зависимости скорости дрейфа V вакансионных кластеров от их размера N , где N – число вакансий, из которых состоит кластер. Видно, что зависимость $V(N)$ является осцилляционной. Природа этих осцилляций связана с тем, что малые вакансионные кластеры можно условно разделить на «быстрые» и «медленные», механизмы диффузии которых существенно различаются. «Быстрые» вакансионные кластеры – это кластеры, состоящие из квадратного ($n \times n$) или пря-

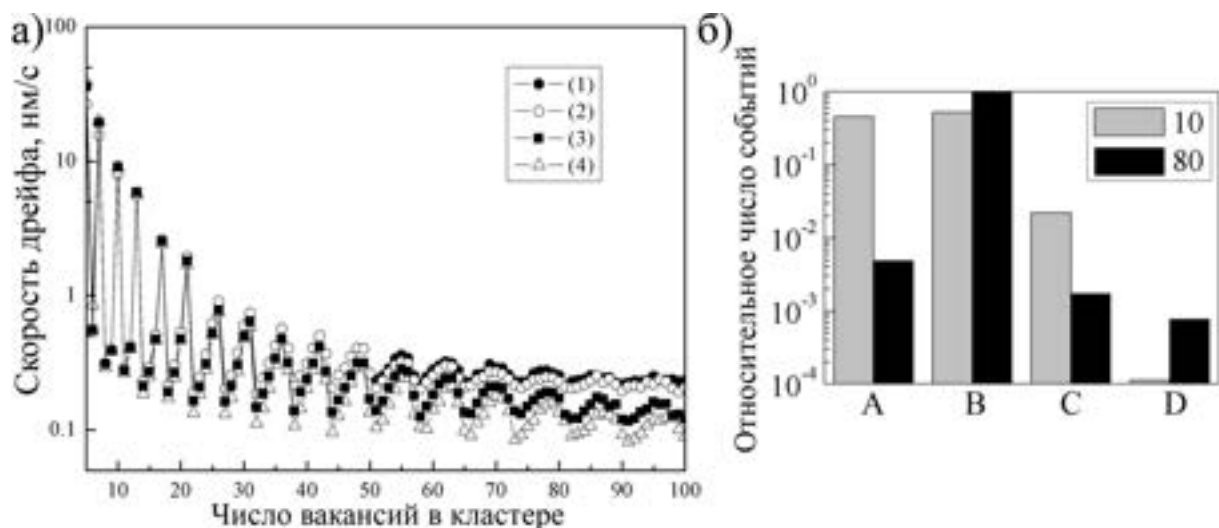


Рис. 4.30: (а) Зависимости скорости дрейфа вакансионных кластеров от их размера. Кривая (1) получена при учете всех возможных в нашей СОКММК модели событий, кривые (2), (3) и (4) получены в случаях, когда часть событий «запрещена». (б) Относительное число событий различного типа, происходящих при электромиграции кластеров из 10 и 80 вакансий: (А) диффузия не связанных с кластером вакансий, (В) прыжки одиночных атомов, (С) сдвиги и (D) повороты димеров вблизи вакансионного кластера.

моугольного $(n \times (n + 1))$ кластера и одной вакансии, которая может относительно свободно перемещаться по периметру кластера. Таким образом, максимумы зависимости $V(N)$ должны наблюдаться при условии

$$N = n \times m + 1, \quad (4.25)$$

где $m = n, n + 1, n \in \mathbb{N}$. Действительно, условием (4.25) определяются первые восемь максимумов зависимости $V(N)$, вплоть до кластера из 31 вакансии ($n = 5, m = 6$).

Рассмотрим механизм диффузии «быстрых» кластеров на примере кластера, состоящего из 10 вакансий ($n = m = 3$). На рис. 4.31 показана одна из наиболее вероятных последовательностей событий, приводящих к сдвигу вакансионного кластера на одно межатомное расстояние влево. Видно, что наибольшим диффузионным барьером ($\Delta E_{\text{быстр}} = 0.56$ эВ) обладает событие, отвечающее за обход вакансией угла

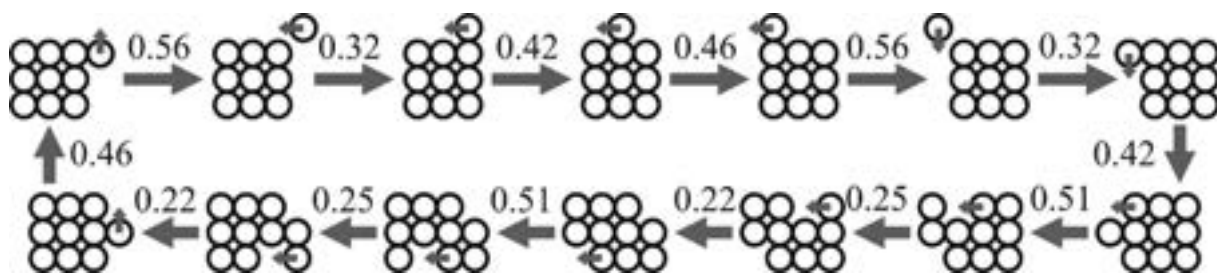


Рис. 4.31: Схематическое изображение (вид сверху) одного из наиболее вероятных механизмов диффузии кластера из 10 вакансий.

компактного кластера. В случае «медленных» вакансионных кластеров, при обходе как минимум одного угла кластера вакансии необходимо покинуть угол кластера, преодолевая диффузионный барьер 0.62 эВ (при этом вакансия может вернуться обратно; диффузионный барьер этого события 0.14 эВ), а затем перейти на сторону кластера, преодолевая диффузионный барьер 0.32 эВ. Поэтому эффективный диффузионный барьер для обхода угла «мелленного» кластера можно оценить, как $\Delta E_{\text{медл}}^{\text{эфф}} = 0.62 \text{ эВ} + 0.32 \text{ эВ} - 0.14 \text{ эВ} = 0.8 \text{ эВ}$.

Изображенный на рис. 4.31 механизм диффузии вакансионного кластера за счет прыжков одиночных атомов является не единственно возможным. Определенный вклад в процесс диффузии кластера должны вносить также события, связанные со сдвигами и поворотами димеров. Как было показано в параграфе 4.1.2, такие события необходимо учитывать при моделировании наноструктур в первом слое поверхности Cu(001). Кроме того, возможен механизм диффузии вакансионного кластера, когда вакансии двигаются не вдоль его периметра, а отрываются от него и затем присоединяются с другой стороны. Для определения вклада каждого из этих механизмов в процесс диффузии вакансионных кластеров, при моделировании часть событий были «выключены». На рис. 4.30а кривая (1) соответствует случаю, когда разрешены все возможные в рамках нашей модели события. Если «запретить» диффузию одиночных вакансий, то зависимость $V(N)$ будет описываться кривой (2). Если, кроме того, «запретить» повороты димеров, то получается кривая (3), а если «запретить» и повороты, и сдвиги димеров – кривая (4). Из графиков видно, что диффузия свободных

вакансий не приводит к существенному увеличению скорости дрейфа вакансионных кластеров, в то время как «выключение» диффузии димеров приводит к уменьшению дрейфовой скорости кластера в несколько раз. Например, для кластера из 100 вакансий $V(1) : V(2) : V(3) : V(4) = 1 : 0.89 : 0.52 : 0.39$. Кроме того, учет диффузии димеров приводит к уменьшению амплитуды осцилляций зависимости $V(N)$. Это связано с тем, что диффузия димеров ускоряет процессы, связанные с выходом вакансий из углов вакансионного кластера, что приводит к сглаживанию его углов.

В том случае, когда «разрешены» все возможные в модели события, было подсчитано относительное число прыжков одиночных вакансий (А) и число прыжков одиночных атомов (В), сдвигов (С) и поворотов (D) димеров вдоль границ вакансионного кластера. На рис. 4.30б показано относительное число этих событий, происходящих при дрейфе кластеров из 10 и 80 вакансий. Видно, что при диффузии вакансионных кластеров происходит больше всего событий связанных с диффузией одиночных атомов вдоль периметра кластера (В). Число событий (А), связанных с диффузией вакансий вдали от кластера, может быть довольно велико для малых кластеров, но быстро уменьшается при увеличении размера кластера. Несмотря на то, что эти события не оказывают существенного влияния на скорость дрейфа вакансионных кластеров, они играют важную роль с точки зрения стабильности вакансионных кластеров как таковых. На больших временных масштабах события типа (А) приводят к тому, что вакансии переходят от малых кластеров к более крупным [388]. Отметим, что событий типа (С) и (D) в процентном отношении происходит не так много, как событий типа (А) и (В). Однако, как видно из рис. 4.30а, учет диффузии димеров приводит к существенному увеличению скорости дрейфа вакансионных кластеров. Таким образом, для корректного моделирования электромиграции вакансионных кластеров необходимо использовать СОКММК модель, включающую в себя диффузию димеров. При этом диффузия димеров приводит к уменьшению эффективных барьеров для обхода углов «быстрых» и «медленных» вакансионных кластеров. Поэтому на основе проведенного анализа диффузионных барьеров, мы можем

утверждать, что

$$\Delta E_{\text{быстр}}^{\text{эфф}} \leq 0.56 \text{ эВ} \quad \text{и} \quad \Delta E_{\text{медл}}^{\text{эфф}} \leq 0.8 \text{ эВ}. \quad (4.26)$$

Прямоугольная форма вакансионного кластера перестает быть энергетически выгодной с увеличением его размера. Это приводит к тому, что различие между «быстрыми» и «медленными» вакансионными кластерами начинает размываться. Механизмы диффузии «быстрых» и «медленных» кластеров начинают конкурировать друг с другом. Это приводит к тому что, во-первых, условие максимумов (4.25) перестает выполняться точно. Во-вторых, амплитуда осцилляций функции $V(N)$ быстро уменьшается с ростом N . При $N > 100$ зависимость $V(N)$ становится монотонно убывающей, что согласуется с результатами работы [381]. Для того, чтобы получить эту зависимость можно аппроксимировать полученную нами осцилляционную зависимость при $N > 50$ степенной функцией $V(N) = aN^{-b}$, где $a = 11.25 \text{ нм/с}$ и $b = -0.345$.

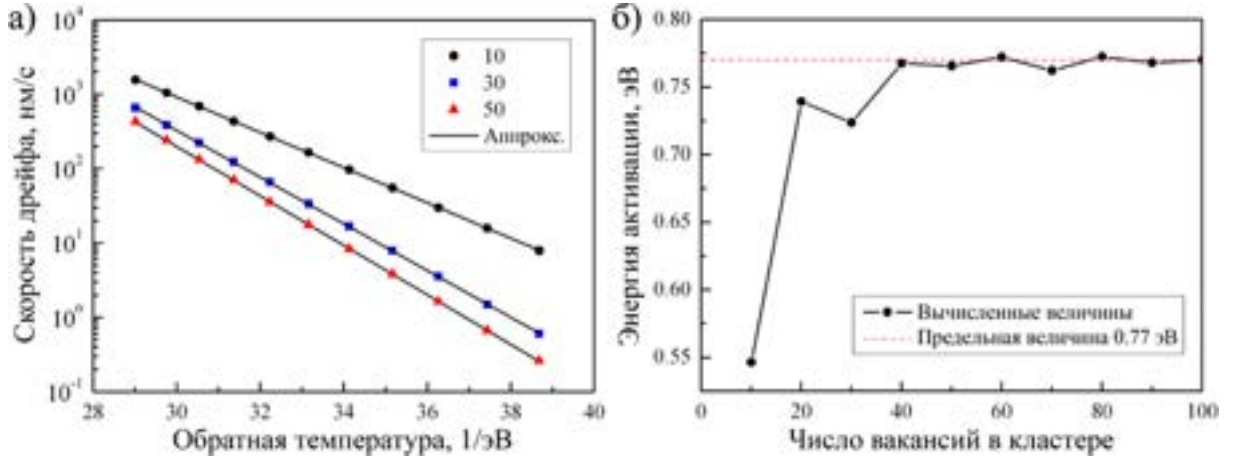


Рис. 4.32: Диффузия вакансионных кластеров при температуре 300-400 К: (а) зависимости скорости дрейфа кластеров из 10, 30 и 50 вакансий от обратной температуры $1/kT$; (б) зависимость энергии активации Q диффузии вакансионных кластеров от их размера. Штриховой линией показано предельное значение энергии активации $Q_{\infty} = 0.77 \text{ эВ}$.

На рис. 4.32а показаны зависимости скорости V дрейфа кластеров из 10, 30 и 50

вакансий от обратной температуры $1/kT$, где k – постоянная Больцмана. Точками показаны результаты нашего СОКММК моделирования при температурах 300–400 К, а сплошными линиями аппроксимация экспоненциальной зависимостью (закон Аррениуса)

$$V(T) = V_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (4.27)$$

где Q – энергия активации процесса диффузии кластера, V_0 – предэкспоненциальный фактор. Зависимость энергии активации Q от размера вакансионного кластера показана на рис. 4.32б. Величина энергии активации $Q_{10} = 0.546$ эВ для кластера из 10 вакансий близка к величине диффузионного барьера $\Delta E_{\text{быстр}}$ для обхода вакансией угла «быстрого» кластера, что подтверждает правильность предложенного нами механизма диффузии «быстрых» кластеров. Зависимость энергии активации $Q(N)$ от размера кластера также имеет осцилляционный характер. При этом при увеличении N энергия активации стремится к величине $Q_{\infty} = 0.77$ эВ. Заметим, что предельное значение энергии активации Q_{∞} близко к величине эффективного диффузионного барьера для обхода угла «медленного» вакансионного кластера $\Delta E_{\text{медл}}^{\text{эфф}}$. Это подтверждает сделанные нами выводы от механизме диффузии «медленных» кластеров, а также справедливость оценки (4.26). Отметим также, что полученное предельное значение энергии активации Q_{∞} хорошо согласуется с энергией активации диффузии больших ($N > 100$) вакансионных кластеров $\tilde{Q} = 0.73$ эВ, полученной ранее в работе [381]. Это означает, что механизм диффузии «медленных» кластеров схож с механизмом диффузии кластеров, состоящих из 100 и более вакансий.

Наконец, обсудим зависимость скорости дрейфа вакансионных кластеров от угла ϕ . Установлено, что в пределах погрешности СОКММК моделирования не наблюдается отклонений от зависимостей $V_x = V \cos \phi$ и $V_y = V \sin \phi$, т.е. скорость дрейфа малых вакансионных кластеров не зависит от направления вектора плотности электрического тока $\mathbf{j}$. Аналогичный результат был получен ранее [381] для больших ($N > 100$) вакансионных кластеров.

В заключение этого параграфа подчеркнем, что природа осцилляционных зависимостей $V(N)$ и $Q(N)$ связана с различием в механизмах диффузии «быстрых» и

«медленных» кластеров. Энергия активации для диффузии «быстрых» кластеров примерно на 0.2 эВ меньше, чем для «медленных». Аналогичные результаты следует ожидать и для диффузии малых кластеров из атомов меди на поверхности Cu(001). В той или иной степени данный эффект должен наблюдаться при электромиграции атомных и вакансионных кластеров и на поверхностях других кристаллов. Однако, экспериментальное наблюдение данного эффекта может быть затруднено тем, что малые кластеры достаточно быстро двигаются по поверхности и могут объединяться в более крупные кластеры.

4.5.2 Влияние точечных дефектов поверхности на электромиграцию вакансионных кластеров

Обсудим теперь влияние точечных дефектов поверхности Cu(001) на электромиграцию вакансионных островов. В качестве первого примера точечных дефектов рассмотрим малые кластеры Co, формирующиеся в первом слое поверхности Cu(001). Как было показано в параграфе 4.1, компактные кластеры Co формируются в поверхности Cu(001) при температуре 400 К на последней стадии формирования связанных наноструктур. Поэтому на предварительном этапе моделирования при нулевой плотности тока $\mathbf{j} = 0$ было смоделировано формирование вакансионного кластера и кластеров Co из случайно распределенных в первом слое поверхности вакансий и атомов Co. Основной этап моделирования при отличной от нуля плотности тока $\mathbf{j} \neq 0$ начинается после достижения вакансионным кластером равновесной формы и формирования компактных кластеров Co. Средний размер погруженных кластеров Co зависит от концентрации Co и достигает средней величины 7.5 атомов на кластер при концентрации $n_{Co} = 0.15$ МС. Отметим, что такая конфигурация поверхности не является термодинамически равновесной. Тем не менее, дальнейшая эволюция погруженных кластеров Co происходит настолько медленно, что на временах, характерных для типичного эксперимента по электромиграции, ей можно полностью пренебречь. Сравнивая распределения кластеров Co в вычислительной ячейке до и после моделирования электромиграции вакансионных кластеров, мы не обнаружили

никаких существенных изменений ни размера, ни формы, ни положения кластеров Co.

Как и в предыдущем параграфе, мы будем обозначать буквой α параметр электромиграции атомов Cu. Тогда параметр электромиграции атомов Co будет равен $\alpha\gamma$, где $\gamma = Z_{Co}^*/Z_{Cu}^*$. Далее представлены результаты моделирования электромиграции вакансионных кластеров при параметре электромиграции $\alpha = 1$ мэВ и разных значениях неизвестного параметра γ в интервале $\gamma \in [-1, 1]$. Подчеркнем, что при данных условиях не происходит ни структурных изменений, ни дрейфа погруженных кластеров Co, поэтому представленные далее результаты вообще не зависят от неизвестного параметра γ .

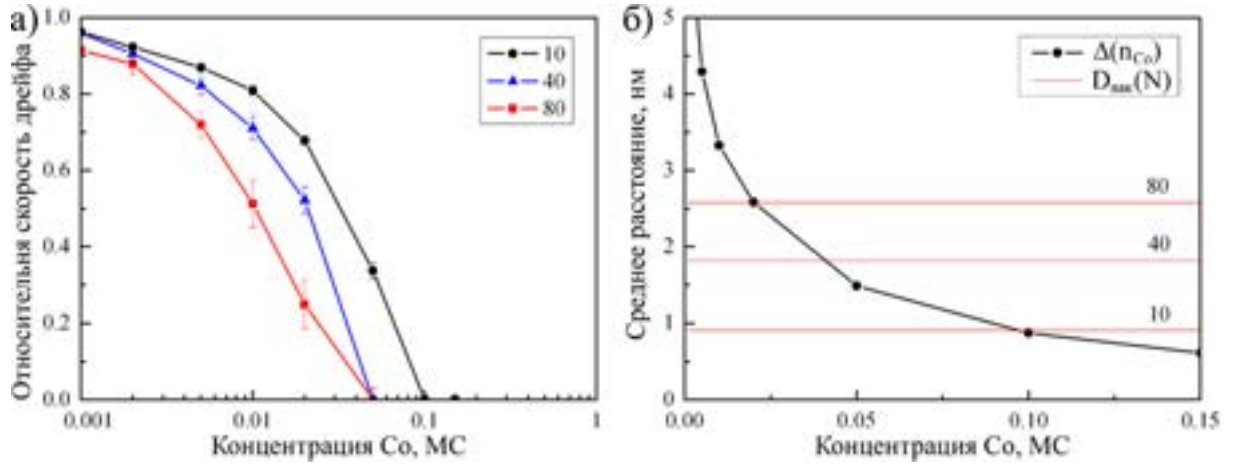


Рис. 4.33: Диффузия вакансионных кластеров по поверхности Cu(001) с погруженными в неё атомами Co: (а) зависимость относительной скорости дрейфа кластеров, состоящих из 10, 40 и 80 вакансий, от концентрации Co при $T = 300$ К и $\alpha = 1$ мэВ. (б) Зависимость среднего расстояния $\Delta(n_{Co})$ между кластерами Co от концентрации Co. Красными линиями показаны средние значения диаметров $D_{вак}(N)$ вакансионных кластеров, состоящих из $N = 10$, $N = 40$ и $N = 80$ вакансий.

Наличие в первом слое поверхности Cu(001) малых кластеров Co не изменяет основные закономерности электромиграции вакансионных кластеров, такие как линейная зависимость скорости дрейфа от параметра α , осцилляционная зависимость

скорости дрейфа от размера кластера, независимость скорости дрейфа от угла ϕ . При этом наличие в поверхности точечных дефектов приводит к уменьшению скорости дрейфа вакансионных кластеров. Для того, чтобы обсудить этот эффект удобно ввести относительную скорость дрейфа вакансионных кластеров $V_{\text{отн}} = V/V_0$, где V_0 и V – скорости дрейфа вакансионных кластеров на идеальной поверхности Cu(001) и поверхности с дефектами при одних и тех же условиях. Зависимость относительной скорости дрейфа $V_{\text{отн}}$ вакансионных кластеров от концентрации Co в первом слое поверхности Cu(001) при $T = 300$ К показана на рис. 4.33а. Причина уменьшения скорости дрейфа вакансионных кластеров довольно проста. Энергия системы возрастает при приближении вакансии к атому Co, поэтому вакансионный кластер отталкивается от кластеров Co. Следовательно, вакансионному кластеру приходится обходить погруженные кластеры Co, и средняя скорость его направленного движения уменьшается.

Рассмотрим более подробно диффузию кластера из N вакансий. Его средний диаметр равен $D_{\text{вак}}(N)$. Из рис. 4.33а видно, что скорость его дрейфа резко уменьшается при некоторой концентрации n_{Co} погруженных атомов Co. Для того, чтобы понять, почему так происходит, рассмотрим зависимость среднего расстояния $\Delta(n_{\text{Co}})$ между соседними кластерами Co от концентрации Co (рис. 4.33б). На рис. 4.33б также показаны средние диаметры $D_{\text{вак}}(N)$ кластеров, состоящих из 10, 40 и 80 вакансий. Сравнивая рис. 4.33а и 4.33б нетрудно заметить, что резкое уменьшение скорости дрейфа вакансионного кластера происходит при условии $D_{\text{вак}}(N) \approx \Delta(n_{\text{Co}})$. Действительно, если $D_{\text{вак}}(N) > \Delta(n_{\text{Co}})$, то для того чтобы вакансионный кластер мог перемещаться по поверхности, он должен деформироваться. Тогда энергия упругой деформации $E_{\text{упр}}$ вакансионного кластера должна быть добавлена к величине энергии активации Q его диффузии. Поскольку энергия упругой деформации $E_{\text{упр}}$ возрастает с уменьшением среднего расстояния $\Delta(n_{\text{Co}})$, то это приводит к наблюдаемому резкому уменьшению относительной скорости дрейфа вакансионных кластеров.

Если погруженные кластеры Co заменить на погруженные кластеры Fe, то следует ожидать, что картина электромиграции вакансионных кластеров качествен-

но не изменится. Это связано по схожести эпитаксиальных систем Co/Cu(001) и Fe/Cu(001), отмеченной в параграфах 3.1.3 и 4.1.3.

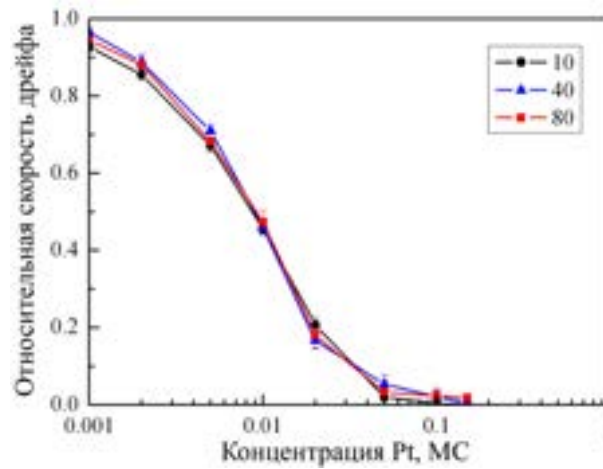


Рис. 4.34: Зависимость относительной скорости дрейфа кластеров, состоящих из 10, 40 и 80 вакансий, в первом слое поверхности Cu(001) от концентрации Pt при $T = 300$ К и $\alpha = 1$ мэВ.

В качестве второго примера точечных дефектов рассмотрим атомы Pt, погруженные в первый слой поверхности Cu(001). Как было показано в параграфе 4.3, при низких концентрациях Pt в первом слое поверхности Cu(001) формируется неупорядоченный сплав, в котором распределение атомов Pt на расстояниях больше нескольких ближайших соседей близко к случайному. На предварительном этапе моделирования при нулевой плотности тока $\mathbf{j} = 0$ было смоделировано формирование вакансионного кластера и поверхностного сплава Pt/Cu(001) из случайно распределенных в первом слое поверхности вакансий и атомов Pt. Основным этапом моделирования при отличной от нуля плотности тока $\mathbf{j} \neq 0$ начинается после достижения системой состояния термодинамического равновесия. Также как и в случае атомов Co, параметр электромиграции атомов Pt будем обозначать $\alpha\gamma$, где $\gamma = Z_{\text{Pt}}^*/Z_{\text{Cu}}^*$ – неизвестный параметр. Изменяя параметр γ в интервале $\gamma \in [-1, 1]$, было обнаружено, что ни скорость дрейфа вакансионных кластеров, и структура поверхностного сплава Pt/Cu(001) не зависят от γ .

В целом, электромиграция вакансионных кластеров в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) мало чем отличается от рассмотренного выше случая электромиграции в поверхности с погруженными кластерами Co. Уменьшение относительной скорости дрейфа вакансионных кластеров связано с их отталкиванием от атомов Pt. Однако, существует одно существенное отличие. Как видно из рис. 4.34, относительная скорость дрейфа вакансионных кластеров не зависит от их размера. Это связано с тем, что атомы Pt в отличие от кластеров Co могут легко перемещаться в первом слое поверхности Cu(001). Поэтому вакансионные кластеры перемещаются в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) без деформаций. Основной же причиной уменьшения скорости дрейфа вакансионного кластера является ограниченность коэффициента диффузии атомов Pt. При этом коэффициент диффузии атомов Pt практически не зависит от размера вакансионного кластера. Таким образом, мы видим, что зависимость скорости дрейфа вакансионных кластеров от концентрации примеси существенно зависит от того, формируются ли из атомов примеси компактные кластеры или нет.

4.5.3 Влияние электромиграции на формирование наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001)

В этом параграфе мы обсудим влияние электромиграции вакансий на формирование связанных наноструктур из атомов Co в первом слое поверхности Cu(001). Моделирование процесса самоорганизации связанных наноструктур происходило точно так же, как это было описано в параграфе 4.1.2. При моделировании были использованы аналогичные вычислительные ячейки, начальные и граничные условия. Разница состояла лишь в двух деталях. Во-первых, для ускорения моделирования мы рассматривали одну вакансию в вычислительной ячейке, при этом шкала времени была перемасштабирована согласно формуле (4.16). Во-вторых, влияние электромиграции на процесс диффузии атомов учитывался с помощью формул (4.23) и (4.24). Как и в предыдущем параграфе, мы обозначаем буквой α параметр электромиграции атомов Cu, а $\alpha\gamma$ – параметр электромиграции атомов Co. Далее представлены ре-

результаты моделирования при разных значениях неизвестного параметра $\gamma = -1, 0, 1$. Для того, чтобы оценить влияние электромиграции на формирование наноструктур из погруженных атомов Со, мы смоделируем этот процесс при завышенных значениях параметра электромиграции $\alpha > 10^{-2}$ эВ, а затем экстраполируем результаты моделирования на физически доступную область $\alpha \leq 10^{-4}$ эВ.

В начальный момент времени ($t = 0$) атомы Со распределены в первом слое поверхности Cu(001) случайным образом. Рост связанных наноструктур может быть качественно охарактеризован средней длиной $\langle l_x \rangle$ и $\langle l_y \rangle$ наноструктур вдоль координатных осей x и y . Мы будем измерять величины $\langle l_x \rangle$ и $\langle l_y \rangle$ в единицах r_0 , т.е. в расстояниях между ближайшими соседями. Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по 100 независимым расчетам. Для определенности, величины $\langle l_x \rangle$ и $\langle l_y \rangle$ вычислялись в один и тот же момент времени $t \approx 7$ часов при комнатной температуре. При $j = 0$ величины $\langle l_x \rangle$ и $\langle l_y \rangle$ одинаковы в пределах погрешности вычислений.

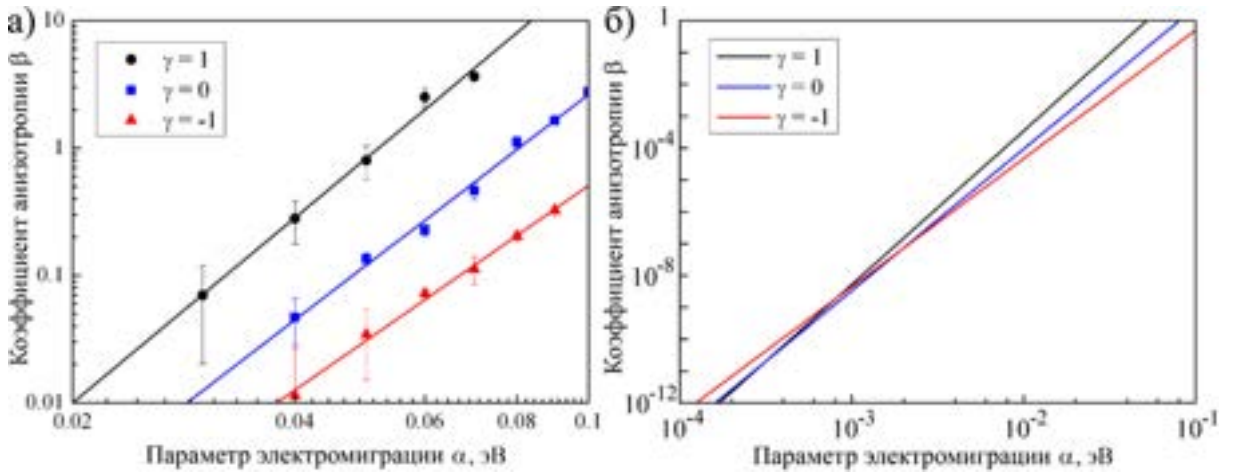


Рис. 4.35: Зависимость коэффициента анизотропии β от параметра электромиграции α при разных значениях параметра $\gamma = -1, 0, 1$. (а) Результаты моделирования показаны точками и аппроксимированы степенной функцией (4.28). (б) Экстраполяция зависимостей $\beta(\alpha)$ на область малых параметров электромиграции α .

Рассмотрим формирование связанных наноструктур Со при $j_x \neq 0$ и $j_y = 0$. Влияние электромиграции вакансий на рост связанных наноструктур Со будем ха-

рактизовать коэффициентом анизотропии $\beta = \langle l_x \rangle / \langle l_y \rangle - 1$. На рис. 4.35а показаны зависимости коэффициента анизотропии β от параметра электромиграции α при разных значениях параметра $\gamma = -1, 0, 1$. Видно, что коэффициент анизотропии β монотонно возрастает при увеличении параметра α . Это возрастание хорошо аппроксимируется степенной зависимостью вида

$$\beta(\alpha, \gamma) = \beta_0(\gamma) \left(\frac{\alpha}{1 \text{ эВ}} \right)^{\delta(\gamma)}, \quad (4.28)$$

где $\delta(-1) = 4.03$, $\delta(0) = 4.45$, $\delta(1) = 4.82$, $\beta_0(-1) = 5.4 \cdot 10^3$, $\beta_0(0) = 7.3 \cdot 10^4$ и $\beta_0(1) = 1.6 \cdot 10^6$. Экстраполяция этих зависимостей на область физически доступных значений параметра электромиграции α показана на рис. 4.35б. Видно, что коэффициент анизотропии β становится пренебрежимо малым ($\beta < 10^{-12}$) при значениях параметра электромиграции $\alpha < 10^{-4}$ эВ. Таким образом, основной результат этого параграфа следующий: электромиграция вакансий при экспериментально доступных плотностях электрического тока не оказывает никакого влияния на самоорганизацию связанных наноструктур Со в первом слое поверхности Cu(001). Отметим, что пересечение трех зависимостей при $\alpha \sim 10^{-3}$ эВ является результатом статистических ошибок и не влияет на наш основной результат.

Несмотря на то, что полученный результат, на первый взгляд, кажется не очень интересным, он позволяет сделать следующие два важных вывода. Во-первых, при анализе экспериментальных результатов о формировании связанных наноструктур Со в первом слое поверхности Cu(001) можно полностью пренебречь явлением электромиграции. Во-вторых, электромиграция вакансионных кластеров может быть экспериментально исследована на всех трех стадиях формирования связанных наноструктур Со, описанных в параграфе 4.1, а не только на последней стадии, как в параграфе 4.5.2. Наконец, отметим, что вследствие схожести кинетики формирования наноструктур Со и Fe, мы можем утверждать, что электромиграция вакансий не оказывает влияния и на самоорганизацию связанных наноструктур Fe в первом слое поверхности Cu(001).

4.6 Основные результаты четвертой главы

В результате теоретического исследования формирования и физических свойств различных наноструктур (связанные наноструктуры из атомов Со и Fe, поверхностные сплавы Pt/Cu(001) и Pt/Cu(111), вакансионные кластеры) в приповерхностных слоях монокристаллов Cu(001) и Cu(111) были получены следующие основные результаты.

1. Формирование связанных наноструктур из атомов Со и Fe, погруженных в первый слой поверхности Cu(001), без покрытия их атомами Cu возможно при температурах 300–400 К. При этом основным механизмом диффузии погруженных атомов Со и Fe является вакансионный механизм. Диффузия димеров также играет существенную роль, особенно при температурах близких к 400 К, и должна учитываться в СОКММК моделях для реалистичного моделирования формирования связанных наноструктур. Обнаружено, что в процессе самоорганизации связанных наноструктур система погруженных атомов Со или Fe проходит через три стадии эволюции: стадия диффузии адатомов, стадия формирования атомных цепочек и стадия формирования компактных кластеров. Причем в случае системы Fe/Cu(001) длительность второй стадии эволюции существенно меньше, чем для системы Со/Cu(001).
2. Вычислены основные магнитные характеристики связанных наноструктур формирующихся из атомов Со и Fe, погруженных в первый слой поверхности Cu(001): спиновые и орбитальные магнитные моменты атомов, энергии магнитной анизотропии (ЭМА) наноструктур. Обнаружено, что вследствие взаимодействия между адатомами компактные наноструктуры имеют меньшую ЭМА, чем некомпактные; средняя ЭМА для наноструктур из атомов Fe оказывается существенно меньше, чем ЭМА для аналогичных наноструктур из атомов Со; оси легкого намагничивания всех наноструктур из атомов Со лежат в плоскости поверхности Cu(001), а оси легкого намагничивания всех наноструктур (за исключением адатома) из атомов Fe перпендикулярны поверхности. Спиновый магнитный момент атомов Со примерно в полтора

раза меньше, чем у атомов Fe, при этом спиновые моменты атомов в связанных наноструктурах оказываются несколько больше, чем у адатомов, а их анизотропия пренебрежимо мала. Орбитальные магнитные моменты атомов Fe и Co уменьшаются за счёт взаимодействия адатомов друг с другом, а их анизотропия достаточно велика.

3. Сопоставляя результаты о самоорганизации и магнитных свойствах наноструктур из атомов Fe и Co в первом слое поверхности Cu(001), была определена временная эволюция среднего по всем наноструктурам значения ЭМА поверхности меди. Обнаружено, что среднее значение ЭМА монослоя Co/Cu(001) монотонно убывает по абсолютной величине от 2.01 мэВ до 0.36 мэВ в расчете на один атом Co. В то же время, среднее значение ЭМА монослоя Fe/Cu(001) ведет себя более сложным образом. Во-первых, вследствие димеризации адатомов происходит поворот оси легкого намагничивания монослоя. Во-вторых, зависимость среднего значения ЭМА от времени оказывается немонотонной и имеет максимум, соответствующий переходу от стадии диффузии адатомов к стадии формирования компактных кластеров.
4. Объяснен механизм диффузии атомов Co в приповерхностной области Cu(001) при температуре ниже 800 К. Показано, что основным механизмом диффузии атомов Co в приповерхностной области является вакансионный механизм. В результате тщательного анализа диффузионных барьеров и энергий формирования вакансий построена реалистичная диффузионная модель, результаты которой находятся в превосходном количественном согласии с экспериментальными данными [199], полученными при температуре 650 К.
5. В результате СОКММК исследования формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при осаждении платины на поверхность Cu(111) было обнаружено, что при скорости осаждения ниже 0.01 МС/с и температуре выше 285 К на ступенях поверхности Cu(111) формируются пальцеобразные выступы, насыщенные атомами Pt; средняя длина пальцеобразных выступов увеличивается

ется при увеличении концентрации Pt; на ступени Б растут более длинные пальцеобразные выступы, чем на ступени А; атомы Pt расположены вблизи краев ступени преимущественно случайным образом, иногда образуя небольшие участки поверхностного сплава Pt/Cu(111) со структурой $p(2 \times 2)$ или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$; атомов Pt, расположенных на расстоянии вторых ближайших соседей друг от друга, больше, чем атомов Pt, расположенных на расстоянии третьих ближайших соседей; расположенные вблизи ступеней кластеры Pt-Cu формируются в результате отрыва пальцеобразных выступов от ступени и имеют такую же структуру. В результате анализа диффузионных барьеров все полученные результаты объяснены на микроскопическом уровне. Полученные результаты имеют хорошее качественное согласие с экспериментальными данными [24].

6. Обнаружен фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) при температуре 300-400 К. Установлено, что при концентрации Pt меньше 0.3 МС сплав имеет ближний порядок. В частности, при концентрации 0.25 МС атомы Pt локально упорядочены как в сплаве $c(2 \times 2)$. При увеличении концентрации Pt до 0.3–0.5 МС и температуре 350–400 К в сплаве Pt/Cu(001) появляется дальний порядок. При этом время релаксации поверхностного сплава экспоненциально зависит от концентрации атомов Pt. Время релаксации поверхностного сплава быстро растет с понижением температуры и при комнатной температуре превышает 10^5 с.
7. На микроскопическом уровне объяснен механизм растворения малых кластеров Pt в первом слое поверхности Cu(001). Растворяющийся кластер можно условно разделить на три области: плотное ядро, рыхлая структура и неупорядоченная область. Обнаружено, что после первоначального расширения плотного ядра кластера Pt одновременно происходят два процесса: линейное уменьшение размеров плотного ядра и рыхлой структуры кластера Pt и броуновское движение атомов Pt в неупорядоченной области на периферии кластера Pt. Установлено, что время растворения кластера Pt экспоненциально зависит от его начального

размера.

8. В результате анализа диффузионных барьеров для образования вакансий вблизи ступеней на поверхности Cu(001) установлено, что поверхностные вакансии могут образовываться как вблизи ровных участков ступени, так и вблизи выступов. Доминирование одного или другого механизма образования вакансий зависит от отношения средней длины гладких участков ступени к критической длине гладкой ступени. Показано, что на поверхности Cu(001) при температуре 300–400 К доминирует механизм образования вакансий вблизи выступов. При этом интенсивности образования вакансий на верхней части ступени на 4–5 порядков больше, чем на нижней.
9. Показано, что взаимодействие между поверхностью Cu(001) и СТМ иглой приводит к локальному увеличению интенсивности образования поверхностных вакансий. Максимальное увеличение интенсивности образования вакансий достигается при расстоянии 3.0 Å между поверхностью и СТМ иглой. При этом на верхней части ступени локальная интенсивность образования вакансий может быть увеличена на 3–4 порядка, а на нижней части ступени – на 1–2 порядка при температуре 300–400 К. Установлено, что интенсивность образования поверхностных вакансий существенно зависит как от направления, так и от скорости сканирования. При температуре 400 К увеличение интенсивности образования вакансий на ступени максимально, когда сканирование производится параллельно ступени со скоростью близкой к 1000 нм/с.
10. При исследовании электромиграции малых вакансионных кластеров на поверхности Cu(001) обнаружена и объяснена на микроскопическом уровне осцилляционная зависимость скорости дрейфа вакансионных кластеров от их размера. Установлено, что природа этих осцилляций связана с различием в механизмах диффузии «быстрых» и «медленных» вакансионных кластеров. Энергия активации для диффузии «быстрых» вакансионных кластеров примерно на 0.2 эВ меньше, чем для «медленных». Показано, что для корректного моделирования

электромиграции вакансионных кластеров при температуре 300–400 К необходимо учитывать события, связанные с диффузией димеров.

11. Выяснено влияние точечных дефектов в первом слое поверхности Cu(001) на относительную скорость дрейфа вакансионных кластеров при электромиграции. Установлено, что вид зависимости скорости дрейфа вакансионных кластеров от концентрации примеси существенно зависит от того, формируются ли из атомов примеси компактные кластеры или нет. Если из атомов примеси (Co или Fe) формируются компактные кластеры, положение и форма которых не меняются при электромиграции, то относительная скорость дрейфа вакансионных кластеров существенно зависит от их размера. Если же атомы примеси (Pt) не образуют связанные кластеры и могут легко перемещаться в первом слое поверхности Cu(001), то относительная скорость дрейфа вакансионных кластеров не зависит от их размера. Кроме того, показано, что электромиграция вакансий не влияет на процесс самоорганизации связанных наноструктур из атомов Co и Fe в первом слое поверхности Cu(001).

Глава 5

Магнитные свойства атомных цепочек на поверхности меди

Исследование магнитных свойств атомных цепочек представляет интерес как с практической, так и с чисто фундаментальной точек зрения. С практической точки зрения ожидается, что ферромагнитные и антиферромагнитные магнитные цепочки могут быть использованы в будущем для хранения [35, 34, 211] и квантовой передачи информации [36, 229]. В большинстве случаев взаимодействие между магнитными моментами атомов в цепочке может быть описано в рамках модели Гейзенберга. Однако, согласно теореме Мермина и Вагнера [228] ферромагнетизм и антиферромагнетизм в одно- и двумерной изотропной модели Гейзенберга отсутствует. Тем не менее, в атомных цепочках конечной длины при наличии магнитной анизотропии как ферромагнетизм, так и антиферромагнетизм был экспериментально обнаружен [12, 13, 69]. Поэтому исследование ферромагнетизма и антиферромагнетизма атомных цепочек представляет собой фундаментальную задачу современной физики. Для того, чтобы атомная цепочка была стабильной она должна располагаться на поверхности кристалла или в первом слое его поверхности. При этом взаимодействие атомов поверхности с атомами цепочки может сильно изменять магнитные свойства последних [389]. Подчеркнем, что в этом случае исследование магнитных свойств атомных цепочек является сложной мультимасштабной задачей, в которой

исследование магнитных свойств отдельных атомов проводится с помощью квантово-механических вычислений [222, 19, 201], а для исследования магнитных свойств всей цепочки в целом используется либо классическая магнитная динамика в рамках приближения Ландау-Лифшица-Гильберта [236], либо классические статистические методы на основе метода Монте-Карло. В качестве примеров таких мультимасштабных исследований в данной главе будут рассмотрены ферромагнитные Co-Au и антиферромагнитные Mn-Au цепочки на поверхности меди. Основная же часть этой главы посвящена развитию аналитического метода, позволяющего вычислять время спонтанного и вынужденного перемагничивания одинарных и двойных атомных цепочек конечной длины в рамках модели Гейзенберга при наличии одноосной магнитной анизотропии.

5.1 Магнитные свойства ферромагнитных атомных цепочек

В этом параграфе мы сначала обсудим индивидуальные магнитные свойства атомов в ферромагнитных Co-Au цепочках на поверхности Cu(110), а затем коллективные магнитные свойства Co-Au цепочек, такие как критическая температура, время спонтанного перемагничивания, кривые намагничивания. Полученная при этом зависимость времени спонтанного перемагничивания от температуры и длины цепочки может быть объяснена в рамках аналитической модели, если предположить, что перемагничивание атомной цепочки происходит вследствие случайного блуждания доменной стенки. Развивая предложенную аналитическую модель, мы получим выражения для оценки времени спонтанного и вынужденного перемагничивания одинарных и двойных ферромагнитных цепочек, а также метод построения кривых намагничивания для таких цепочек. При изложении этих вопросов мы будем, в основном, следовать работам [327, 390, 391, 392, 393].

5.1.1 Магнитные свойства атомных цепочек Co-Au на поверхности Cu(110)

Для вычисления индивидуальных магнитных свойств атомов в бесконечной цепочке Co-Au на поверхности Cu(110) мы использовали квантовомеханические вычисления в рамках теории функционала плотности [200], реализованной в программном комплексе VASP. Энергия обрезания плоских волн составляла 250 эВ. При вычислениях мы использовали приближение обобщенных градиентов для функционала обменно-корреляционной энергии [394] и PAW-потенциалы [251]. При вычислении полной энергии системы производилось интегрирование в импульсном пространстве по сетке k -точек $3 \times 3 \times 1$, сгенерированной по схеме [252]. Поверхность Cu(110) была смоделирована в виде слоя, состоящего из пяти атомных плоскостей. Схематический вид вычислительной ячейки (её границы, декартовы оси координат и атомы Cu, Co и Au) показаны на рис. 5.1а. Периодические граничные условия наложены во всех трех направлениях. Горизонтальные размеры вычислительной ячейки составляют $\approx 10 \times 10 \text{ \AA}^2$, что позволяет пренебречь взаимодействием цепочки Co-Au со своими образами в направлении y . В вертикальном направлении слой и его образы разделены промежутком толщиной $\approx 8 \text{ \AA}$, что также позволяет пренебречь взаимодействием между ними.

Сначала были найдены равновесные положения атомов с помощью реализованного в VASP метода молекулярной статики. При этом действующие на атомы силы вычислялись в скалярно-релятивистском приближении. Релаксация системы проводилась до тех пор, пока действующие на атомы силы не становились меньше $0.01 \text{ эВ/\AA}$. Было обнаружено существенное смещение атомов цепочки Co-Au в вертикальном направлении. При этом атомы Co смещаются в направлении к поверхности меди, а атомы Au – в противоположном направлении. В результате, атомная цепочка Co-Au принимает зигзагообразную форму со средним смещением атомов от оси цепочки на $0.18 \text{ \AA}$. Равновесное расстояние между атомами Co и Au оказывается равным $2.52 \text{ \AA}$. Расстояния между атомами Co, Au и ближайшими к ним атомами Cu показаны на рис. 5.1б.

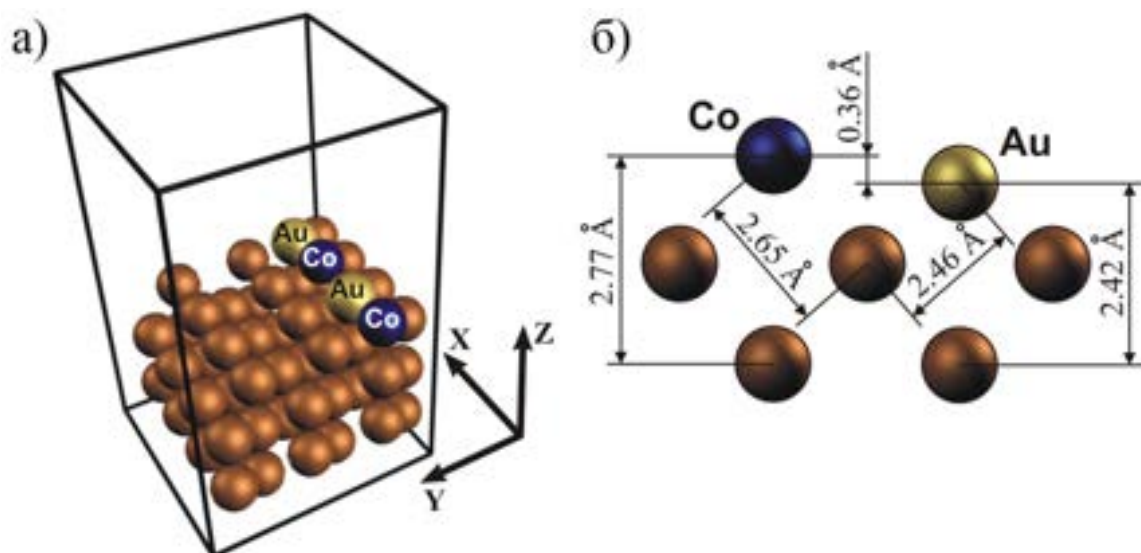


Рис. 5.1: Вычислительная ячейка, использованная для квантовомеханического исследования магнитных свойств атомов в бесконечной Co-Au цепочке на поверхности Cu(110): (а) схематический вид вычислительной ячейки и расположенных в ней атомов, (б) равновесные межатомные расстояния (вид сбоку). Коричневые, желтые и синие шарiki обозначают атомы меди, золота и кобальта, соответственно.

Вычисленные таким образом координаты атомов и электронная плотность использовались далее для вычисления магнитных моментов μ атомов, обменных интегралов J и энергии магнитной анизотропии (ЭМА) K с учетом спин-орбитального взаимодействия. Было установлено, что спиновый магнитный момент атомов Co практически не зависит от направления оси намагничивания и равен $\mu = 1.76\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора. Обратим внимание, что полученное значение спинового магнитного момента атомов Co меньше, чем в свободной Au-Co цепочке [395]. Уменьшение магнитного момента атомов Co на поверхности связано с их взаимодействием с атомами меди. Аналогичный эффект для атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(001), уже обсуждался в параграфе 4.1.4. Орбитальный магнитный момент атомов Co оказывается пренебрежимо малым по сравнению со спиновым магнитным моментом и далее не учитывается.

ЭМА K_{ix} (где $i = y, z$) вычислялась как разность энергий всех атомов в вы-

числительной ячейке (деленная на 2, т.к. в ячейке два атома Со) в случае, когда магнитные моменты атомов Со направлены по осям i и x , т.е. $K_{ix} = (E_i - E_x)/2$. Направления осей x , y , z показаны на рис. 5.1а. Оказалось, что $K_{yx} = 3$ мэВ и $K_{zx} = 7$ мэВ. Таким образом, осью легкого намагничивания атомов Со является ось x , направленная вдоль Со-Аи цепочки, а вращение магнитных моментов происходит преимущественно в плоскости xy , т.е. в плоскости поверхности Cu(110). Отметим, что последнее утверждение справедливо только при достаточно низких температурах $T \lesssim (K_{zx} - K_{yx})/k \approx 46$ К. Однако, ниже будет показано, что для достаточно длинных цепочек критическая температура удовлетворяет этому условию. Поэтому коллективные магнитные свойства цепочек Со-Аи на поверхности Cu(110) можно рассматривать в рамках модели Гейзенберга при наличии одноосной магнитной анизотропии с ЭМА $K = K_{yx}$. Отметим, что на концах атомных цепочек конечной длины наблюдаются небольшие осцилляции ЭМА $\Delta K \sim 1$ мэВ [396]. Для достаточно длинных цепочек при не очень низких температурах $T \gtrsim \Delta K/k \approx 11.6$ К такие осцилляции можно в первом приближении не учитывать.

Для определения обменного интеграла J мы вычислили полную энергию всех атомов в случае ферромагнитного $E_{\text{ФМ}}$ и антиферромагнитного $E_{\text{АФМ}}$ упорядочивания магнитных моментов атомов Со. В том случае, когда магнитные моменты атомов Со параллельны оси легкого намагничивания, разность $E_{\text{АФМ}} - E_{\text{ФМ}}$ оказывается равной 20.5 мэВ. Откуда, обменный интеграл J модели Гейзенберга равен $J = (E_{\text{АФМ}} - E_{\text{ФМ}})/4 = 5.125$ мэВ.

Для моделирования коллективных магнитных свойств цепочек Со-Аи конечной длины был использован КММК, предложенный в работе [239] и подробно рассмотренный в главе 2. При этом мы делаем следующие приближения: мы считаем, что только атомы кобальта имеют ненулевые магнитные моменты и что магнитная анизотропия является одноосной. Тогда можно записать для одномерной атомной цепочки гамильтониан Гейзенберга в виде

$$H = - \sum_{i>j} J_{ij} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) - K \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e})^2 - \mu \sum_i (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}), \quad (5.1)$$

где $\mathbf{s}_i$ и $\mathbf{e}$ – единичные векторы магнитных моментов атомов Со и оси легкого намаг-

ничивания, соответственно, μ – модуль магнитного момента атома Co, K – энергия магнитной анизотропии, $J_{ij} = J(\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1})$ – обменный интеграл. Пренебрегая краевыми эффектами, мы будем использовать следующие параметры гамильтониана (5.1), полученные для бесконечно длинной атомной цепочки Co-Au: $J = 5.125$ мэВ, $K = 3$ мэВ, $\mu = 1.76\mu_B$. Для того, чтобы минимизировать влияние краевых эффектов, мы будем рассматривать достаточно длинные Au-Co цепочки, содержащие свыше 100 атомов кобальта $N \geq 100$.

Будем считать, что внешнее магнитное поле $\mathbf{B}$ приложено вдоль оси легкого намагничивания $\mathbf{e}$. Тогда в рамках КММК модели [239] магнитные моменты атомов могут быть направлены либо параллельно, либо антипараллельно оси легкого намагничивания $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e}) = \pm 1$. Далее будем говорить, что магнитный момент атома направлен «вверх», если $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e}) = 1$, и «вниз», если $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e}) = -1$. Вращение i -го магнитного момента может происходить двумя различными способами. Если $2K > |h_i|$, где $h_i = \sum_j J_{ij}(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) + \mu(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B})$, то частота переворотов магнитных моментов определяется выражением

$$\nu_i = \nu_0 \exp\left(-\frac{(2K + h_i)^2}{4KkT}\right), \quad (5.2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура системы и $\nu_0 = 10^9$ Hz [12] – частотный префактор. Если же $2K \leq |h_i|$, то энергетический барьер между состояниями $(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{e}) = \pm 1$ отсутствует, и частота переворотов магнитных моментов может быть вычислена [326], как

$$\nu_i = \nu_0 \frac{\exp(-2h_i/kT)}{1 + \exp(-2h_i/kT)}. \quad (5.3)$$

Рассмотрим сначала свойства цепочек Co-Au на поверхности Cu(110) при отсутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{B} = 0$. Наиболее важными величинами, которые можно вычислить в этом случае, являются критическая температура $T_{кр}$ фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик (температура Кюри) и среднее время τ спонтанного перемагничивания цепочки. Компьютерное моделирование позволяет вычислять критическую температуру, фактически, по её определению, т.е. как температуру при которой параметр порядка обращается в нуль. Здесь следует отметить две особенности, которые возникают вследствие конечной длины цепочек Co-Au. Во-первых,

основное состояние ферромагнитной цепочки конечной длины двукратно вырождено и время перехода из одного основного состояния в другое конечно, поэтому в качестве параметра порядка следует использовать не среднюю намагниченность цепочки $\langle M \rangle$, а средний модуль намагниченности $\langle |M| \rangle$. Далее мы будем измерять $\langle |M| \rangle$ в безразмерных единицах, т.е. $\langle |M| \rangle \in [0, 1]$. Во-вторых, в случае цепочек конечной длины параметр порядка не обращается в нуль ни при каких температурах, поэтому температурой фазового перехода будем считать температуру, при которой максимальна величина $-d\langle |M| \rangle/dT$. Строго говоря, вместо фазового перехода второго рода в системах конечного числа частиц наблюдается плавный кроссовер.

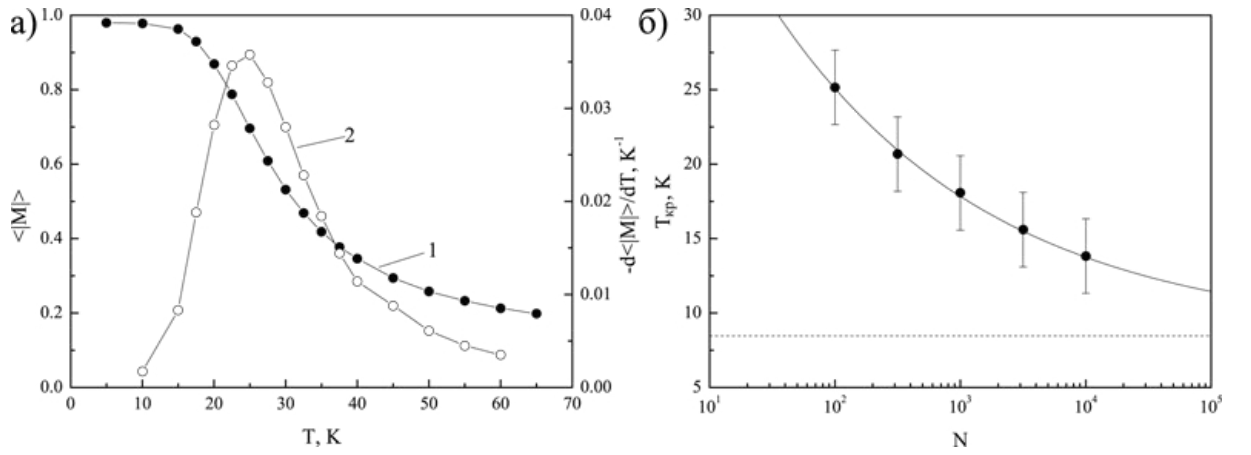


Рис. 5.2: (а) Зависимость среднего модуля намагниченности $\langle |M| \rangle$ (кривая 1) и его первой производной $-d\langle |M| \rangle/dT$ (кривая 2) для цепочки Co-Au, содержащей $N = 100$ атомов Co, от температуры T . (б) Зависимость критической температуры цепочки Co-Au от числа N атомов кобальта. Сплошная кривая построена по формуле (5.4). Пунктирной линией показано значение $T_\infty = 8.47$ К.

В качестве примера, на рис. 5.2а показаны графики зависимости $\langle |M| \rangle$ и $-d\langle |M| \rangle/dT$ от температуры T для цепочки Co-Au на поверхности Cu(110), содержащей $N = 100$ атомов кобальта. Видно, что средняя намагниченность меняется, в основном, в интервале температур от 12.5 К до 40 К, т.е. как раз в той области, в которой применение модели, описываемой гамильтонианом (5.1), наиболее обосновано. Определенная по максимуму функции $-d\langle |M| \rangle/dT$

критическая температура оказывается равной $T_{\text{кр}} = 25.2 \pm 2.5$ К.

На рис. 5.26 приведена зависимость критической температуры цепочки Со-Аи от числа N атомов кобальта. При $N \geq 100$ значения критической температуры хорошо аппроксимируются зависимостью

$$T_{\text{кр}}(N) = \frac{A}{N^b} + T_{\infty}, \quad (5.4)$$

где $A = 52.27$ К, $b = 0.249$ и $T_{\infty} = 8.47$ К – подгоночные параметры. Параметр T_{∞} имеет простой физический смысл, это критическая температура бесконечно длинной цепочки. Здесь стоит отметить, что на первый взгляд ненулевое значение T_{∞} противоречит теореме Мермина и Вагнера об отсутствии ферромагнетизма и антиферромагнетизма в одномерной и двухмерной модели Гейзенберга [228]. Однако, при доказательстве теоремы Мермина и Вагнера предполагалось, что энергия магнитной анизотропии K равна нулю. Можно показать [397], что критическая температура бесконечно длинных атомных цепочек на поверхности меди, действительно, стремиться к нулю в пределе $K \rightarrow 0$, поэтому никакого противоречия с теоремой Мермина-Вагнера не возникает.

Среднее время τ спонтанного перемагничивания цепочки интересно с точки зрения перспектив создания компактных носителей информации. На рис. 5.3 показаны зависимости времени спонтанного перемагничивания τ от температуры для цепочек Со-Аи, содержащих разное количество атомов Со. Для сравнения пунктирной линией показано время $\tau_0 = 1$ год. Видно, что время τ спонтанного перемагничивания цепочки из $N = 100$ атомов Со превышает время $\tau_0 = 1$ год при температуре ниже 4.5 К. Отметим, что зависимость $\tau(T)$ времени спонтанного перемагничивания от температуры может быть приближенно аппроксимирована формулой

$$\tau = \frac{N}{2\nu_0} \exp\left(\frac{2J + K}{kT}\right). \quad (5.5)$$

Таким образом, для того, чтобы время τ спонтанного перемагничивания цепочки из 100 магнитных атомов Со при комнатной температуре превышало один год¹, необхо-

¹Критерий стабильности бита информации $\tau \geq \tau_0 = 1$ год весьма условен.

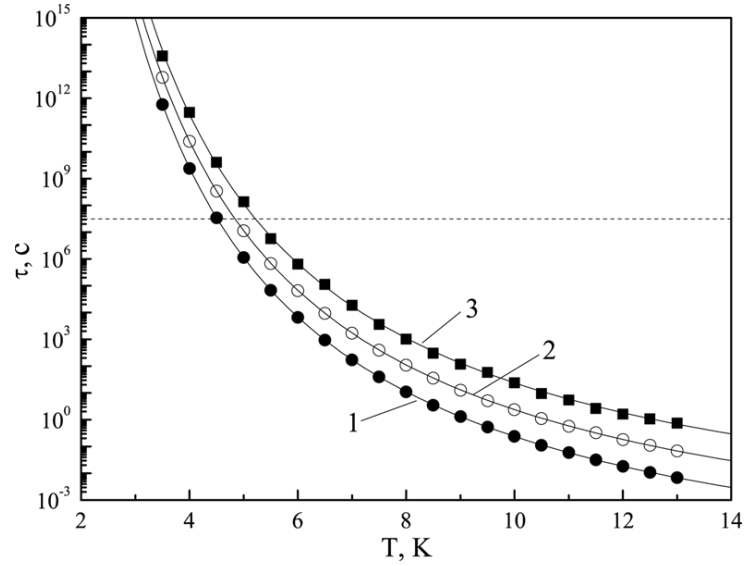


Рис. 5.3: Зависимости времени спонтанного перемagnetизации τ от температуры T для цепочек Co-Au с разным количеством N атомов Co: 100 (кривая 1), 1000 (кривая 2), 10000 (кривая 3). Сплошные кривые построены по формуле (5.5). Пунктирной линией показано время $\tau_0 = 1$ год.

димо выполнение условия $2J + K \gtrsim 0.88$ эВ. При выполнении этого условия атомная цепочка может быть использована, как стабильный бит информации.

Рассмотрим теперь поведение цепочки Co-Au на поверхности Cu(110) в переменном магнитном поле, направленном вдоль оси легкого намагничивания атомов Co (ось x на рис. 5.1a). Проекция вектора магнитной индукции B_x меняется периодически в пределах от -5 Тл до $+5$ Тл со скоростью $|dB/dt| = 130$ Тл/с. Кривые намагничивания цепочки Co-Au, содержащей 100 атомов Co, при различных температурах показаны на рис. 5.4. Видно, что коэрцитивная сила $B_{\text{кс}}$ быстро уменьшается с увеличением температуры: при повышении температуры от 12 К до 20 К коэрцитивная сила цепочки уменьшается почти в 50 раз. При повышении температуры выше 30 К наклон кривой намагничивания резко уменьшается, как и должно быть при переходе цепочки в парамагнитную фазу.

Из кривых намагничивания для цепочек Co-Au различной длины, находящихся в ферромагнитной фазе, были найдены их коэрцитивные силы $B_{\text{кс}}$. На рис. 5.5a

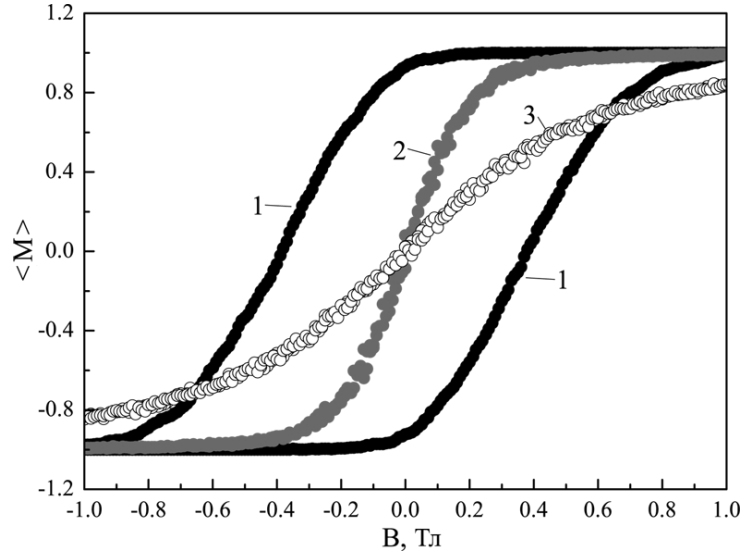


Рис. 5.4: Кривые намагничивания цепочки Co-Au, содержащей $N = 100$ атомов Co, при различных температурах: 12 К (1), 20 К (2), 30 К (3). Точками обозначены значения намагниченности M , усредненные по 1000 циклам перемagnetивания.

показаны зависимости $B_{\text{кc}}$ от температуры T для цепочек, содержащих 100, 316 и 1000 атомов Co. Видно, что эти зависимости хорошо аппроксимируется формулой

$$B_{\text{кc}} = B_0 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right), \quad (5.6)$$

где B_0 и T_0 – подгоночные параметры, равные $B_0 = 240 \pm 32$ Тл и $T_0 = 1.85 \pm 0.03$ К для цепочки, содержащей $N = 100$ атомов Co; $B_0 = 60 \pm 5$ Тл и $T_0 = 2.38 \pm 0.03$ К для цепочки, содержащей $N = 10^{2.5} \approx 316$ атомов Co; $B_0 = 33 \pm 6$ Тл и $T_0 = 2.69 \pm 0.09$ К для цепочки, содержащей $N = 1000$ атомов Co. Таким образом, параметр B_0 монотонно уменьшается с увеличением длины цепочки Co-Au, а параметр T_0 – монотонно увеличивается. При дальнейшем увеличении цепочки до $N = 10^4$ атомов Co параметры B_0 и T_0 не меняются. В литературе [239] встречается и другой вариант аппроксимации зависимости коэрцитивной силы от температуры $B_{\text{кc}} = B_0 \exp(-(T/T_0)^p)$, где p также является подгоночным параметром. При этом зависимость параметров B_0 , T_0 и p от длины магнитной цепочки оказывается немонотонной. Поэтому аппроксимация (5.6) представляется нам более удачной.

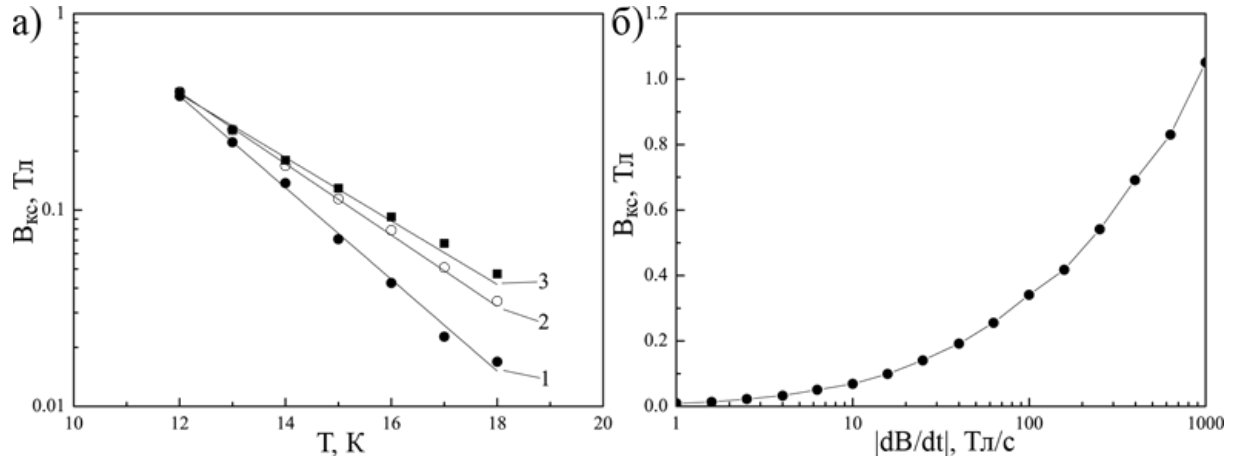


Рис. 5.5: Зависимости коэрцитивной силы B_{Kc} (а) от температуры T для цепочек Co-Au, содержащих разное количество N атомов Co: 100 (кривая 1), 316 (кривая 2), 1000 (кривая 3); (б) от частоты перемагничивания $|dB/dt|$ для цепочки Co-Au, содержащей $N = 100$ атомов Co. Точками обозначены значения B_{Kc} , усредненные по 1000 циклам перемагничивания. Сплошные линии на рис. а построены по формуле (5.6).

Наконец, рассмотрим зависимость коэрцитивной силы B_{Kc} цепочки Co-Au на поверхности Cu(110) от скорости перемагничивания $|dB/dt|$ (рис. 5.5б). Коэрцитивная сила достаточно слабо зависит от частоты перемагничивания при $|dB/dt| \gtrsim 100$ Тл/с. Таким образом, представленные выше результаты, полученные при $|dB/dt| = 130$ Тл/с, качественно не изменятся при изменении частоты перемагничивания в несколько раз. Отметим, что зависимость B_{Kc} от $|dB/dt|$ нелинейна и может быть аппроксимирована, например, степенным законом $B_{Kc} = Ax^{b(x)}$, где $b(x) = 0.597 - 3 \cdot 10^{-5} \cdot x$, $A = 0.02$ Тл, $x = |dB/dt|/(1 \text{ Тл/с})$.

5.1.2 Магнитные свойства ферромагнитных атомных цепочек в приближении диффузии одной доменной стенки

Одним из наиболее интересных результатов предыдущего параграфа является формула (5.5), позволяющая оценить время τ спонтанного перемагничивания атомной

цепочки в зависимости от её длины N и температуры T системы. Отличительной особенностью формулы (5.5) является то, что она не содержит никаких подгоночных параметров, только параметры гамильтониана (5.1). Эта простая зависимость времени перемагничивания τ от параметров модели наводит на мысль, что некоторые магнитные свойства атомных цепочек можно объяснить, не прибегая к трудоемкому моделированию с помощью КММК. Ниже мы рассмотрим простую теоретическую модель, которую будем называть приближением диффузии одной доменной стенки, позволяющую исследовать магнитные свойства атомных цепочек без применения КММК.

Идея метода

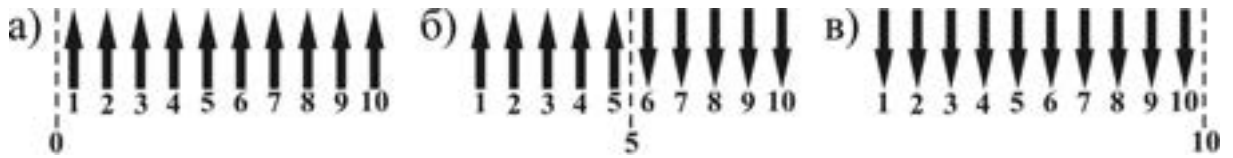


Рис. 5.6: Схематическое изображение перемагничивания ферромагнитной цепочки из основного состояния (а) в основное состояние (в). На рисунке (б) изображено возбужденное состояние цепочки с одной доменной стенкой. Положение доменной стенки показано штриховыми линиями.

Поясним основную идею приближения диффузии одной доменной стенки на примере перемагничивания ферромагнитной цепочки из $N = 10$ атомов, изображенной на рис. 5.6. Для наглядности предположим, что ось легкого намагничивания направлена перпендикулярно оси атомной цепочки. При температуре $T < T_{\text{кр}}$ магнитные моменты всех атомов цепочки большую часть времени направлены в одну сторону, и атомная цепочка находится в одном из двух основных состояний, изображенных на рис. 5.6а,в. Для определенности будем считать, что в начальный момент времени все магнитные моменты направлены «вверх» (рис. 5.6а). Переворот магнитного момента внутри цепочки при низкой температуре маловероятен. Поэтому перемагничивание цепочки начнется с переворота магнитного момента одного из крайних атомов, т.е.

на краю цепочки образуется доменная стенка (штриховая линия на рис. 5.6). Если эта доменная стенка дойдет до противоположного края цепочки, то магнитные моменты всех атомов цепочки будут направлены «вниз», т.е. цепочка перемагнитится. Если температура достаточно низкая $T < T_{\text{макс}} < T_{\text{кр}}$, то за время блуждания доменной стенки вдоль цепочки вторая доменная стенка появиться не успеет. Таким образом, задача о перемагничивании атомной цепочки конечной длины сводится к задаче о случайном блуждании одной доменной стенки. Если цепочка состоит из N атомов, то доменная стенка может находиться в одном из $N - 1$ положений между атомами $i = 1, \dots, N - 1$. Например, на рис. 5.6б доменная стенка находится между пятым и шестым атомами. В этом случае будем говорить, что доменная стенка находится в положении $i = 5$. Если магнитные моменты всех атомов направлены «вверх» (рис. 5.6а) или «вниз» (рис. 5.6в), то будем считать, что доменная стенка находится в положении $i = 0$ или $i = N = 10$. Для решения задачи о случайном блуждании доменной стенки будем использовать метод средней частоты, описанный в главе 2 и хорошо зарекомендовавший себя при исследовании случайных блужданий атомов [117].

Случай $\mathbf{B} = 0$

Рассмотрим сначала перемагничивание атомной цепочки при отсутствии внешнего поля $\mathbf{B} = 0$. Пренебрегая краевыми эффектами, можно считать, что случайное блуждание доменной стенки характеризуется всего тремя частотами: частотой образования доменной стенки на конце цепочки

$$\nu_1 = \begin{cases} \nu_0 \exp\left(-\frac{(2K + J)^2}{4KkT}\right), & \text{если } 2K > |J|; \\ \nu_0 \frac{\exp(-2J/kT)}{1 + \exp(-2J/kT)}, & \text{если } 2K \leq |J|; \end{cases} \quad (5.7)$$

частотой исчезновения доменной стенки на конце цепочки

$$\nu_2 = \begin{cases} \nu_0 \exp\left(-\frac{(2K - J)^2}{4KkT}\right), & \text{если } 2K > |J|; \\ \nu_0 \frac{\exp(2J/kT)}{1 + \exp(2J/kT)}, & \text{если } 2K \leq |J|; \end{cases} \quad (5.8)$$

и частотой перемещения доменной стенки в соседнее положение внутри цепочки

$$\nu_3 = \nu_0 \exp\left(-\frac{K}{kT}\right). \quad (5.9)$$

Частоты (5.7-5.9) записаны согласно общим формулам (5.2) и (5.3), полученным в рамках КММК [239]. Частоту перемещения доменной стенки из положения i в положение $j = i \pm 1$ будем обозначать $\nu_{i \rightarrow j}$, тогда

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_{N \rightarrow N-1} = \nu_1, \quad (5.10)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 0} = \nu_{N-1 \rightarrow N} = \nu_2, \quad (5.11)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = \nu_{2 \rightarrow 1} = \dots = \nu_{N-2 \rightarrow N-1} = \nu_{N-1 \rightarrow N-2} = \nu_3. \quad (5.12)$$

Обозначим τ_i^1 среднее время нахождения доменной стенки в i -м положении. Очевидно, что

$$\tau_0^1 = \tau_N^1 = \frac{1}{\nu_1}, \quad (5.13)$$

$$\tau_1^1 = \tau_{N-1}^1 = \frac{1}{\nu_2 + \nu_3}, \quad (5.14)$$

$$\tau_2^1 = \dots = \tau_{N-2}^1 = \frac{1}{2\nu_3}. \quad (5.15)$$

Будем считать, что в начальный момент времени доменная стенка находилась в положении $i = 0$. Наша задача состоит в том, чтобы вычислить среднее время, за которое доменная стенка перейдет в положение $i = N$. Для этого введем матрицу переходов T размером $N \times N$, элементы которой равны

$$T_{ij} = \tau_j^1 \nu_{j \rightarrow i}. \quad (5.16)$$

В нашем случае матрица T имеет простой вид

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1-a & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1/2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1/2 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

где $a = \nu_3/(\nu_2 + \nu_3)$. Поскольку в начальный момент времени доменная стенка находится в положении $i = 0$, то вероятность её обнаружения в положениях $i = 0, \dots, N - 1$ равна $P_i^{\text{нач}} = \delta_{0i}$. Вероятность обнаружения доменной стенки в i -м положении после m случайных перемещений будет пропорциональна величине $P_i^{(m)} = (T^m)_{ij} P_j^{\text{нач}}$. Тогда суммарная вероятность обнаружения доменной стенки в i -м положении после большого числа $m \rightarrow \infty$ случайных перемещений будет пропорциональна величине

$$P_i = \sum_{m=0}^{\infty} (T^m)_{ij} P_j^{\text{нач}} = (I - T)_{ij}^{-1} P_j^{\text{нач}}. \quad (5.18)$$

Таким образом, величины P_i могут быть найдены из системы линейных уравнений

$$\sum_{j=0}^{N-1} (\delta_{ij} - T_{ij}) P_j = P_i^{\text{нач}}. \quad (5.19)$$

Используя явный вид (5.17) матрицы переходов T , легко найти решение системы линейных уравнений (5.19). Полное время случайного блуждания доменной стенки выражается через величины P_i , как

$$\tau_{\text{полн}} = \sum_{i=0}^{N-1} \tau_i^1 P_i. \quad (5.20)$$

Заметим, что при вычислении времени $\tau_{\text{полн}}$, мы предполагали, что доменная стенка в начальный момент времени находится в положении $i = 0$. Однако, доменная стенка может с одинаковой вероятностью появиться с обоих концов атомной цепочки, поэтому среднее время перемагничивания цепочки τ должно быть вдвое меньше времени $\tau_{\text{полн}}$. После простых вычислений из формул (5.19) и (5.20) находим

$$\tau = \frac{1}{2a} \left\{ \frac{a}{\nu_3} \left(\frac{N-1}{2} \right) \left[N - \frac{2(1-2a)}{1-a} \right] + \frac{1}{\nu_1} [N(1-a) - 2(1-2a)] \right\}. \quad (5.21)$$

Выражение (5.21) справедливо не только для длинных $N \gg 1$, но и для достаточно коротких $N \sim 10$ цепочек, при выполнении условия $KN - 2J \gtrsim kT$, которое гарантирует, что вероятность образования доменной стенки много больше вероятности одновременного переворота всех магнитных моментов. Легко убедиться, что если выполняется условие $\nu_1 \ll \nu_3 \ll \nu_2$, то выражение (5.21) переходит в выражение (5.5), полученное в предыдущем параграфе в результате аппроксимации численных данных КММК моделирования.

Пределы применимости метода

Обсудим теперь вопрос о применимости использованных выше приближений. При выводе формулы (5.21) мы сделали три важных предположения: (1) в гамильтониане Гейзенберга (5.1) операторы спина $\hat{\mathbf{s}}_i$ заменены классическими векторами $\mathbf{s}_i$, (2) считается, что доменная стенка является бесконечно тонкой (см. рис. 5.6), (3) предполагается, что среднее время случайного блуждания доменной стенки много меньше времени образования новой доменной стенки. Обсудим эти три приближения более подробно.

Во-первых, обсудим вопрос о применимости классической модели Гейзенберга (5.1). Анализ экспериментальных и теоретических работ, проведенных в главе 1 показывает, что при низких температурах существенное влияние на процесс переманичивания атомных цепочек может оказать квантовое туннелирование [398]. Однако, для ферромагнитных и антиферромагнитных цепочек на поверхности металлов температура $T_{\text{тун}}$, при которой квантовое туннелирование дает существенный вклад, во всяком случае ниже 1 К [241, 399]. Поэтому использование классической модели Гейзенберга (5.1) оправдано при температурах $T > T_{\text{тун}}$. Поскольку, как правило $T_{\text{тун}} \ll T_{\text{кр}}$, то классическое приближение (5.1) имеет широкую область применения.

Во-вторых, оценим толщину доменной стенки в бесконечно длинной атомной цепочке при $\mathbf{B} = 0$. Пусть ось x направлена вдоль атомной цепочки, а ось z – вдоль оси легкого намагничивания цепочки (для определенности будем считать, что оси x и z не совпадают друг с другом). Углы отклонения векторов $\mathbf{s}_i$ от оси z будем обозначать, как $\theta_i = \theta(x_i)$. Тогда проекции векторов $\mathbf{s}_i$ будут равны $(s_i)_x = 0$, $(s_i)_y = s_i \sin \theta_i$, $(s_i)_z = s_i \cos \theta_i$. И магнитную энергию атомной цепочки можно записать, как

$$E = - \sum_{i>j} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j) - K \sum_i \cos^2 \theta_i. \quad (5.22)$$

Для оценки толщины доменной стенки по порядку величины заменим дискретный индекс i на безразмерную переменную $\tilde{x} = x_i/a$, где a – расстояние ближайших соседей в атомной цепочке. Тогда, $\theta_{i+1} \approx \theta_i + (d\theta(\tilde{x})/d\tilde{x})$. И можно переписать формулу

(5.22) в виде

$$E[\theta] \approx E_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{J}{2} \left(\frac{d\theta}{d\tilde{x}} \right)^2 + K \sin^2 \theta \right] d\tilde{x}, \quad (5.23)$$

где $E_0 = \text{const}$. Варьируя этот функционал по θ , получим уравнение

$$J \left(\frac{d^2\theta}{d\tilde{x}^2} \right) - 2K \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (5.24)$$

Решение уравнения (5.24) с граничными условиями $\theta(-\infty) = \pi$, $\theta(\infty) = 0$, $(d\theta/d\tilde{x})(\pm\infty) = 0$ хорошо известно [400]

$$\theta = \arccos \left[\tanh \left(\sqrt{\frac{2K}{J}} \tilde{x} \right) \right]. \quad (5.25)$$

Таким образом, толщина доменной стенки в атомной цепочке составляет $\delta N \sim \sqrt{J/2K}$ атомов. Толщиной доменной стенки можно пренебречь, если $\delta N \ll N$. Откуда мы получаем следующее условие, необходимое для применимости нашей модели

$$J/2KN^2 \ll 1. \quad (5.26)$$

Сделаем численные оценки для двух типичных систем. Для ферромагнитной цепочки из $N = 100$ атомов Co на поверхности Pt(997) имеем $J = 7.5$ мэВ, $K = 0.34$ мэВ [12, 18], откуда $J/2KN^2 \approx 0.001 \ll 1$. Поскольку в параграфе 5.2 мы обобщим рассматриваемый метод на случай антиферромагнитных цепочек, то вторую оценку сделаем для антиферромагнитной цепочки из $N = 10$ атомов Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$. Для неё $J = 1.3$ мэВ, $K = 3$ мэВ [69, 216], и мы получаем $J/2KN^2 \approx 0.002 \ll 1$. Таким образом, условие (5.26) выполняется для экспериментально наблюдаемых атомных ферромагнитных и антиферромагнитных цепочек.

Наконец, для того, чтобы процесс перемагничивания атомной цепочки можно было рассматривать, как случайное блуждание только одной доменной стенки необходимо, чтобы среднее время τ_+ образования новой доменной стенки было больше среднего времени $\tau_{\text{сб}}$ её случайного блуждания по атомной цепочке. Будем считать доменную стенку свободной, если вероятности её смещения вправо и влево по цепочке одинаковы. В рамках нашей модели доменная стенка является свободной, если она находится в положениях $i = 2, \dots, N - 2$.

Для вычисления среднего времени τ_+ образования свободной доменной стенки вместо матрицы (5.17) нужно использовать матрицу

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1-a \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.27)$$

Если в начальный момент времени доменная стенка находится в положении $i = 0$, то вероятность её обнаружения в положениях $i = 0, 1$ равна $P_i^{\text{нач}} = \delta_{0i}$. Тогда из формул (5.19) и (5.20) получим

$$\tau_+ = \frac{1}{2(1-a)\nu_3} \left(1 + \frac{\nu_2 + \nu_3}{\nu_1} \right), \quad (5.28)$$

где множитель $1/2$ учитывает, что доменная стенка может появиться на обоих концах атомной цепочки с равной вероятностью.

Оценим среднее время $\tau_{\text{сб}}$ случайного блуждания доменной стенки по области $i = 2, \dots, N-2$. В данном случае матрица переходов T размером $(N-3) \times (N-3)$ имеет вид

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & \dots & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & \dots & 1/2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.29)$$

Считая для простоты, что N – чётно, и что доменная стенка в начальный момент времени находится ровно посередине цепочки, т.е. $P_i^{\text{нач}} = \delta_{N/2,i}$, из формул (5.19) и (5.20) получим

$$\tau_{\text{сб}} = \frac{1}{2\nu_3} \left(\frac{N}{2} - 1 \right)^2. \quad (5.30)$$

Максимальная температура $T_{\text{макс}}$, при которой еще справедливо предположение о случайном блуждании только одной доменной стенки, определяется условием $\tau_+ = \tau_{\text{сб}}$. Подставляя сюда (5.28) и (5.30), получим уравнение относительно температуры $T_{\text{макс}}$

$$\left. \frac{(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)(\nu_2 + \nu_3)}{\nu_1 \nu_2} \right|_{T=T_{\text{макс}}} = \left(\frac{N}{2} - 1 \right)^2. \quad (5.31)$$

При приближении к критической температуре число доменных стенок резко возрастает, поэтому $T_{\text{макс}} < T_{\text{кр}}$. Итак, используемое нами приближение диффузии одной доменной стенки справедливо в интервале температур $T_{\text{тул}} < T < T_{\text{макс}} < T_{\text{кр}}$. Кроме того, используя выражение (5.31), мы можем получить ограничение на критическую температуру снизу.

Случай $\mathbf{B} \neq 0$

Обобщим формулу (5.21) на случай ненулевого внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси легкого намагничивания $\mathbf{B} = B\mathbf{e}$. В данном случае, случайное блуждание доменной стенки будет характеризоваться не тремя, а шестью частотами. Подставляя $J \pm \mu B$ в (5.7) вместо J , получим частоты $\nu_{1\pm}$. Подставляя $J \mp \mu B$ в (5.8) вместо J , получим частоты $\nu_{2\pm}$. Частоты $\nu_{3\pm}$ определим, как

$$\nu_{3\pm} = \begin{cases} \nu_0 \exp\left(-\frac{(2K \pm \mu B)^2}{4KkT}\right), & \text{если } 2K > |\mu B|; \\ \nu_0 \frac{\exp(\mp 2\mu B/kT)}{1 + \exp(\mp 2\mu B/kT)}, & \text{если } 2K \leq |\mu B|. \end{cases} \quad (5.32)$$

Тогда частоты перемещения доменной стенки из положения i в положения $j = i \pm 1$ будут равны

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_{1+}, \quad \nu_{N \rightarrow N-1} = \nu_{1-}, \quad (5.33)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 0} = \nu_{2-}, \quad \nu_{N-1 \rightarrow N} = \nu_{2+}, \quad (5.34)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = \dots = \nu_{N-2 \rightarrow N-1} = \nu_{3+}, \quad (5.35)$$

$$\nu_{2 \rightarrow 1} = \dots = \nu_{N-1 \rightarrow N-2} = \nu_{3-}. \quad (5.36)$$

Среднее время нахождения доменной стенки в i -м положении τ_i^1 вычисляется по формулам аналогичным (5.13)–(5.15), а матрица переходов T размером $N \times N$, вы-

численная по формуле (5.16), будет иметь вид

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 - a_+ & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 - b & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_+ & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 - b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b & 0 & a_- \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & b & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.37)$$

где $a_+ = \nu_{3+}/(\nu_{2-} + \nu_{3+})$, $a_- = \nu_{3-}/(\nu_{2+} + \nu_{3-})$ и $b = \nu_{3+}/(\nu_{3-} + \nu_{3+})$. Считая, что в начальный момент времени вероятность обнаружения доменной стенки в положениях $i = 0, \dots, N - 1$ равна $P_i^{\text{нач}} = \delta_{0i}$, из формул (5.19) и (5.20) находим

$$\tau(B) = \frac{1}{2(1 - a_-)} \left\{ \frac{a_-}{\nu_{3-}} + \frac{(N - 2)(1 - a_-) + (a_- - \alpha)S_{N-2}}{\nu_{3+}(1 - \alpha)} + \frac{S_{N-2} - (a_- + \alpha a_+)S_{N-3} + \alpha a_+ a_- S_{N-4}}{\nu_{1+} a_+} \right\}, \quad (5.38)$$

где $\alpha = (1 - b)/b$, $S_N = (1 - \alpha^N)/(1 - \alpha)$, а множитель $1/2$ учитывает тот факт, что перемещение цепочки может начаться с любого из её концов. Можно показать, что в пределе $B \rightarrow 0$ формула (5.38) переходит в формулу (5.21).

При температуре $T < T_{\text{макс}}$ формулу (5.38) можно использовать для исследования магнитодинамических свойств атомных цепочек. Действительно, если магнитная индукция B зависит от времени $B = B(t)$, то от времени будут зависеть и частоты перемещения атомной цепочки $\nu_{\uparrow \rightarrow \downarrow}(t) = 1/\tau(B(t))$ и $\nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}(t) = 1/\tau(-B(t))$. Если считать, что среднее время блуждания доменной стенки вдоль атомной цепочки много меньше, среднего времени образования доменной стенки (это условие выполняется при $T < T_{\text{макс}}$), то вероятность нахождения цепочки в состоянии, когда магнитные моменты всех атомов направлены «вверх» определяется из уравнения кинетического баланса

$$\frac{dP_{\uparrow}}{dt} = P_{\downarrow} \nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow} - P_{\uparrow} \nu_{\uparrow \rightarrow \downarrow}, \quad (5.39)$$

где $P_{\uparrow} + P_{\downarrow} = 1$. Если измерять намагниченность атомной цепочки в безразмерных единицах $M \in [-1, 1]$, то $M = P_{\uparrow} - P_{\downarrow}$, и из уравнения (5.39) следует уравнение для

намагниченности атомной цепочки

$$\frac{dM(t)}{dt} = \mathfrak{A}(t)M(t) + \mathfrak{B}(t), \quad (5.40)$$

где $\mathfrak{A} = -\nu_{\uparrow \rightarrow \downarrow} - \nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}$ и $\mathfrak{B} = \nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow} - \nu_{\uparrow \rightarrow \downarrow}$. Уравнение (5.40) с начальным условием $M(0) = M_0$ представляет собой задачу Коши, которая может быть решена численно.

Численные оценки

Для того, чтобы продемонстрировать работоспособность приближения диффузии одной доменной стенки и пределы его применимости, рассмотрим магнитные свойства атомных цепочек Co-Au на поверхности Cu(110). Считая, что в цепочках Co-Au только атомы Co обладают магнитными моментами, будем использовать параметры гамильтониана (5.1), полученные в параграфе 5.1.1: $J = 5.125$ мэВ, $K = 3$ мэВ, $\mu = 1.76\mu_B$, и частотный префактор $\nu_0 = 10^9$ Гц [12].

Найдем сначала пределы применимости приближения диффузии одной доменной стенки. На рис. 5.7а точками показана критическая температура цепочек различной длины, а сплошной линией – температура $T_{\text{макс}}$, вычисленная по формуле (5.31). Видно, что температура $T_{\text{макс}}$ отличается от критической температуры не более, чем в два раза для цепочек, содержащих от 100 до 10000 атомов Co. Причем, для коротких цепочек отношение $T_{\text{кр}}/T_{\text{макс}}$ меньше, чем для длинных. Область применимости приближения диффузии одной доменной стенки показана на рис. 5.7а штриховкой. Например, для цепочки, содержащей $N = 100$ атомов Co температура $T_{\text{макс}} = 15.7$ К.

На рис. 5.7б показана зависимость времени спонтанного перемагничивания τ атомной цепочки Co-Au, содержащей $N = 100$ атомов Co, от обратной температуры в интервале при $T = 3.5 - 13$ К. Сплошная линия построена по формуле (5.21). На рис. 5.7в изображена кривая намагничивания этой же цепочки при $T = 12$ К. Проекция вектора магнитной индукции на ось легкого намагничивания B меняется периодически в пределах от -5 Тл до 5 Тл со скоростью $|dB/dt| = 130$ Тл/с. Сплошной кривой показано численное решение задачи Коши (5.40). Видно, что в пределах своей применимости приближение диффузии одной доменной стенки дает превосходное согласие с результатами КММК моделирования.

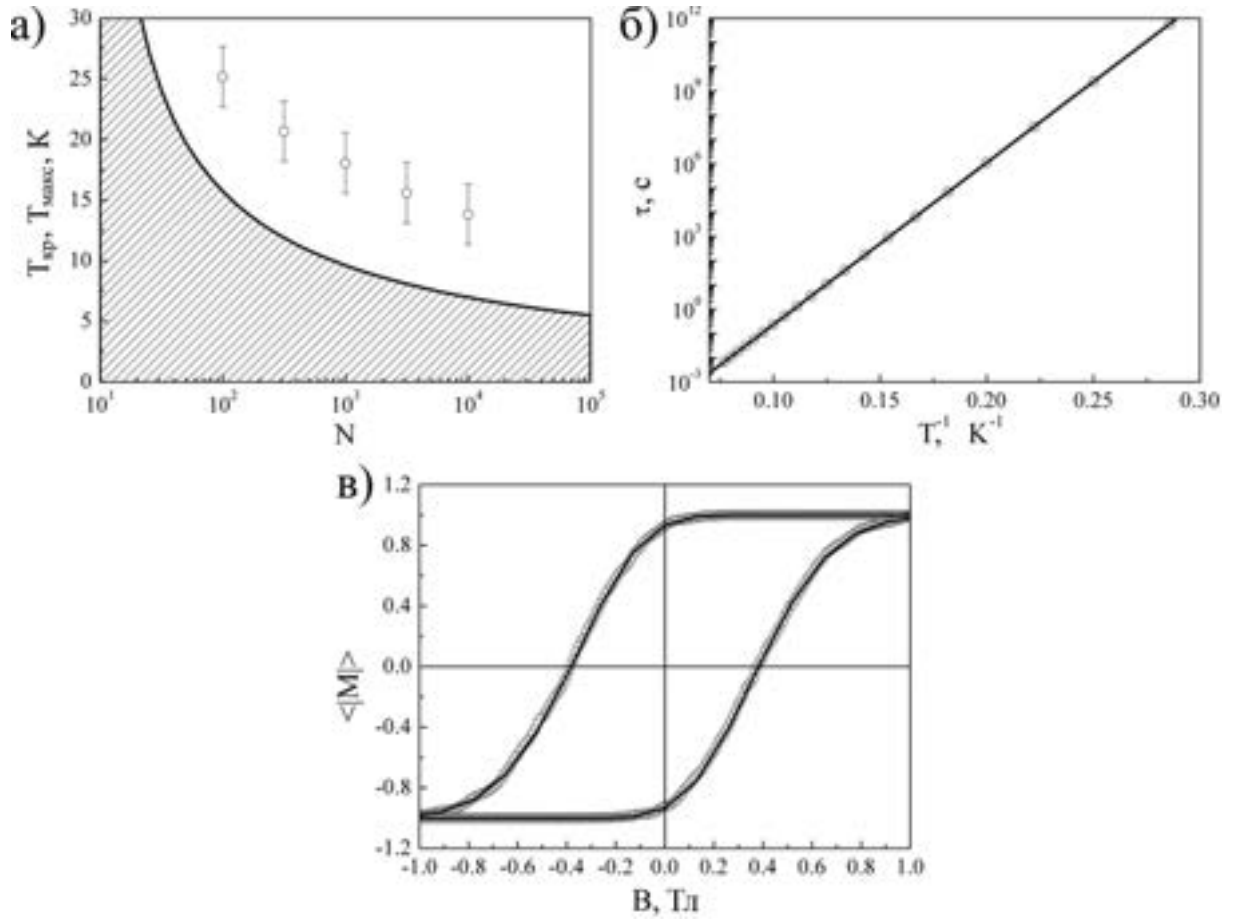


Рис. 5.7: Магнитные свойства атомной цепочки Co-Au на поверхности Cu(110): (а) зависимость критической температуры $T_{кр}$ (точки) и температуры $T_{макс}$ (сплошная линия) от числа N атомов Co; (б) зависимость времени спонтанного перемагничивания τ цепочки, содержащей $N = 100$ атомов Co, от обратной температуры; (в) кривая намагничивания цепочки, содержащей $N = 100$ атомов Co, при температуре $T = 12$ К. Параметры гамильтониана Гейзенберга: $J = 5.125$ мэВ, $K = 3$ мэВ и $\mu = 1.76\mu_B$. Сплошные линии построены по формулам (5.31), (5.21) и (5.40), соответственно. Точки, полученные в результате КММК моделирования, взяты из параграфа 5.1.1.

В заключение подчеркнем, что сравнение формул (5.31), (5.21) и (5.40) с результатами КММК расчетов для цепочек Co-Au приведено лишь в качестве примера. В то же время, изложенный выше метод одинаково хорошо работает для любых

ферромагнитных атомных цепочек конечной длины, описываемых гамильтонианом (5.1).

5.1.3 Обобщение приближения диффузии одной доменной стенки на случай двойных атомных ферромагнитных цепочек

В этом параграфе мы обобщим рассмотренное выше приближение диффузии одной доменной стенки на случай перемагничивания двойных атомных ферромагнитных цепочек. Следуя экспериментальной работе [69], мы будем рассматривать двойные атомные цепочки двух типов: А и Б (см. рис. 5.8). Предположим, что обменный интеграл J характеризует взаимодействие между магнитными моментами ближайших атомов внутри атомной цепочки, а обменный интеграл J' – между магнитными моментами ближайших атомов из разных цепочек. Из соображений простоты, мы пренебрегаем магнитным взаимодействием между другими парами атомов. Все частоты $\nu(h_i)$ переворотов магнитных моментов, которые понадобятся нам далее вычисляется по формулам (5.2) и (5.3). В случае $\mathbf{B} = 0$ нам понадобятся частоты $\nu_1 = \nu(|J| + |J'|)$, $\nu'_1 = \nu(|J| - |J'|)$, $\nu''_1 = \nu(|J|)$, $\nu_2 = \nu(-|J| + |J'|)$, $\nu'_2 = \nu(-|J| - |J'|)$, $\nu''_2 = \nu(-|J|)$, $\nu_3 = \nu(|J'|)$, $\nu'_3 = \nu(-|J'|)$, $\nu''_3 = \nu(0)$ ². При вычислении этих частот мы заменяем обменные интегралы J и J' на их модули, имея в виду дальнейшее обобщение излагаемого метода на случай антиферромагнитных цепочек (см. параграф 5.2.3). В случае $\mathbf{B} \neq 0$ будет рассмотрен только для ферромагнитных двойных цепочек ($J > 0$ и $J' > 0$), при этом нам понадобятся следующие частоты $\nu_{1\pm} = \nu(J + J' \pm \mu B)$, $\nu'_{1\pm} = \nu(J - J' \pm \mu B)$, $\nu''_{1\pm} = \nu(J \pm \mu B)$, $\nu_{2\pm} = \nu(-J + J' \pm \mu B)$, $\nu'_{2\pm} = \nu(-J - J' \pm \mu B)$, $\nu''_{2\pm} = \nu(-J \pm \mu B)$, $\nu_{3\pm} = \nu(J' \pm \mu B)$, $\nu'_{3\pm} = \nu(-J' \pm \mu B)$, $\nu''_{3\pm} = \nu(\pm \mu B)$.

Также как и в предыдущем параграфе, мы будем пренебрегать краевыми эффектами, т.е. считать, что параметры гамильтониана Гейзенберга одинаковы для всех атомов. Даже с учетом всех сделанных упрощений, аналитическое вычисление вре-

²Из соображений удобства мы изменили обозначения частот по сравнению с параграфом 5.1.2. Например, частоты ν''_1 , ν''_2 и ν''_3 совпадают с частотами (5.7), (5.8) и (5.9), соответственно.

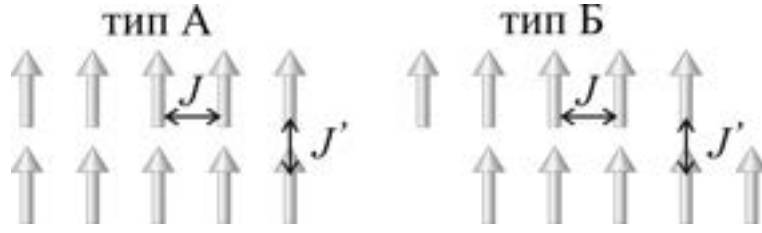


Рис. 5.8: Два типа двойных атомных цепочек: тип А и тип Б. Обменные интегралы J и J' характеризуют связь между магнитными моментами соседних атомов в каждой из цепочек и между цепочками.

мени перемангничивания τ двойной атомной цепочки оказалось слишком сложной задачей, поэтому далее мы рассмотрим два предельных случая: слабая связь между атомными цепочками ($|J'| \ll |J|$) и сильная связь между атомными цепочками ($|J'| \gtrsim |J|$).

Спонтанное перемангничивание двойной атомной цепочки в приближении слабой связи

Рассмотрим спонтанное перемангничивание двойной атомной цепочки в приближении слабой связи ($|J'| \ll |J|$). Предположим, что в этом случае атомные цепочки перемангничиваются по очереди (рис. 5.9). Тогда можно считать, что атомная цепочка, перемангничивающаяся в данный момент времени, находится в эффективном магнитном поле, создаваемом второй атомной цепочкой. Обозначим цифрами 0, 1, 2 и 3 начальное, два промежуточных и конечное состояния двойной цепочки, соответственно. Частоты переходов между этими состояниями равны

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_{0 \rightarrow 2} = \nu_{3 \rightarrow 1} = \nu_{3 \rightarrow 2} = \nu_+, \quad (5.41)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 0} = \nu_{2 \rightarrow 0} = \nu_{1 \rightarrow 3} = \nu_{2 \rightarrow 3} = \nu_-, \quad (5.42)$$

$$\nu_{0 \rightarrow 3} = \nu_{3 \rightarrow 0} = 0. \quad (5.43)$$

Ненулевые элементы матрицы переходов, вычисленные по формуле (5.16), равны $T_{0i} = 1/2$, $T_{i0} = 1/2$, где $i = 1, 2$. Решая систему линейных уравнений (5.19) с

$P^{\text{нач}} = \{1, 0, 0\}$, найдем время спонтанного перемагничивания двойной цепочки в приближении слабой связи

$$\tau^{\text{слаб}} = \tau_+ + \tau_-, \quad (5.44)$$

где $\tau_+ = 1/\nu_+$ и $\tau_- = 1/\nu_-$.

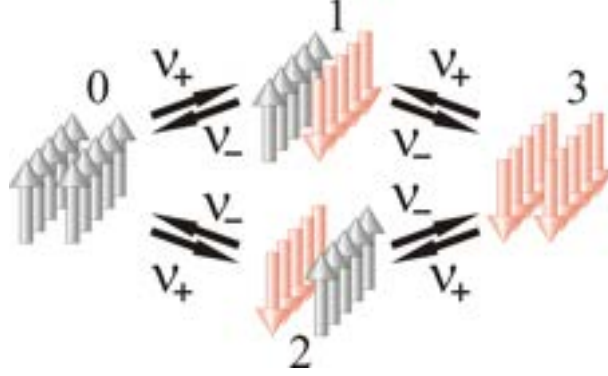


Рис. 5.9: Схематическое изображение перемагничивания двойной атомной цепочки в приближении слабой связи: 0 – начальное состояние цепочки, 1 и 2 – промежуточные состояния, 3 – конечное состояние. Красными стрелками показаны переворачивающиеся магнитные моменты.

Величины τ_+ и τ_- для двойных цепочек типа А и Б вычисляются по-разному. В случае А при переходе $0 \rightarrow 1$ все атомы второй цепочки находятся в эффективном магнитном поле $B = |J'|/\mu$, создаваемом атомами первой цепочки (см. рис. 5.9). Время перемагничивания атомной цепочки во внешнем магнитном поле вычисляется по формуле (5.38), которую мы перепишем с учетом принятых в этом параграфе обозначений

$$\tau_B(B) = \frac{1}{2(1-a_-)} \left\{ \frac{a_-}{\nu_{3-}''} + \frac{(N-2)(1-a_-) + (a_- - \alpha)S_{N-2}}{\nu_{3+}''(1-\alpha)} + \frac{S_{N-2} - (a_- + \alpha a_+)S_{N-3} + \alpha a_+ a_- S_{N-4}}{\nu_{1+}'' a_+} \right\}, \quad (5.45)$$

где $\alpha = (1-b)/b$, $S_N = (1-\alpha^N)/(1-\alpha)$, $a_+ = \nu_{3+}''/(\nu_{2-}'' + \nu_{3+}'')$, $a_- = \nu_{3-}''/(\nu_{2+}'' + \nu_{3-}'')$ и $b = \nu_{3+}''/(\nu_{3-}'' + \nu_{3+}'')$. Тогда время перемагничивания второй цепочки при переходе

$0 \rightarrow 1$ будет равно

$$\tau_+ = \tau_B \left(\frac{|J'|}{\mu} \right), \quad (5.46)$$

что эквивалентно замене $\nu''_{1+} \rightarrow \nu_1$, $\nu''_{1-} \rightarrow \nu'_1$, $\nu''_{2+} \rightarrow \nu_2$, $\nu''_{2-} \rightarrow \nu'_2$, $\nu''_{3+} \rightarrow \nu_3$, $\nu''_{3-} \rightarrow \nu'_3$ в формуле (5.45). При переходе $1 \rightarrow 3$ все атомы первой атомной цепочки находятся в эффективном магнитном поле $B = -|J'|/\mu$, создаваемом второй цепочкой. Следовательно,

$$\tau_- = \tau_B \left(-\frac{|J'|}{\mu} \right). \quad (5.47)$$

Заметим, что замена $|J'| \rightarrow -|J'|$ эквивалентна замене $\nu_i \rightarrow \nu'_i$, $\nu'_i \rightarrow \nu_i$ в формуле (5.46), где $i = 1, 2, 3$.

В случае Б один из концов каждой атомной цепочки не взаимодействует с атомами другой атомной цепочки, т.е. один из концов каждой атомной цепочки является «свободным». Рассмотрим переход $0 \rightarrow 1$. Теперь время перемагничивания второй атомной цепочки зависит от того, на каком её конце появляется доменная стенка. Если перемагничивание начинается со свободного конца, то время перемагничивания вычисляется по формуле (5.45), которую надо умножить на 2 и сделать замену $\nu''_{1+} \rightarrow \nu''_1$, $\nu''_{2-} \rightarrow \nu''_2$, т.е.

$$\tau_{1+} = 2\tau_B \left(\frac{|J'|}{\mu}; \nu''_{1+} \rightarrow \nu''_1, \nu''_{2-} \rightarrow \nu''_2 \right). \quad (5.48)$$

Если перемагничивание цепочки начинается с другого конца, то время перемагничивания будет равно

$$\tau_{2+} = 2\tau_B \left(\frac{|J'|}{\mu}; \nu''_{1-} \rightarrow \nu''_1, \nu''_{2+} \rightarrow \nu''_2 \right). \quad (5.49)$$

Тогда среднее время перемагничивания второй атомной цепочки будет равно

$$\tau_+ = \left(\frac{1}{\tau_{1+}} + \frac{1}{\tau_{2+}} \right)^{-1}. \quad (5.50)$$

Аналогично, для перехода $1 \rightarrow 3$ находим

$$\tau_- = \left(\frac{1}{\tau_{1-}} + \frac{1}{\tau_{2-}} \right)^{-1}, \quad (5.51)$$

где

$$\tau_{1-} = 2\tau_B \left(-\frac{|J'|}{\mu}; \nu''_{1+} \rightarrow \nu''_1, \nu''_{2-} \rightarrow \nu''_2 \right), \quad (5.52)$$

$$\tau_{2-} = 2\tau_B \left(-\frac{|J'|}{\mu}; \nu_{1-}'' \rightarrow \nu_1'', \nu_{2+}'' \rightarrow \nu_2'' \right). \quad (5.53)$$

Наконец, мы находим среднее время спонтанного перемагничивания $\tau^{\text{слаб}}$ двойной атомной цепочки в приближении слабой связи, подставляя в формулу (5.44) либо выражения (5.46) и (5.47) (случай А), либо выражения (5.50) и (5.51) (случай Б). Заметим, что в пределе $|J'| \rightarrow 0$ величина $\tau^{\text{слаб}}$ стремится к удвоенному времени спонтанного перемагничивания одинарной атомной цепочки, вычисленному по формуле (5.21).

Спонтанное перемагничивание двойной атомной цепочки в приближении сильной связи

В приближении сильной связи между атомными цепочками ($|J'| \gtrsim |J|$) длина доменной стенки должна быть минимальной, поэтому доменная стенка перпендикулярна двойной атомной цепочке. Рассмотрим вначале более простой случай двойной цепочки типа А. Положения доменной стенки, соответствующие локальным минимумам энергии, показаны на рис. 5.10 штриховыми линиями. Для вычисления среднего времени спонтанного перемагничивания цепочки необходимо вначале найти частоты образования $\tilde{\nu}_1$, исчезновения $\tilde{\nu}_2$ и перемещения $\tilde{\nu}_3$, $\tilde{\nu}_3'$ доменной стенки.

Вычислим частоту $\tilde{\nu}_3$ перемещения доменной стенки вдоль цепочки. На рис. 5.11а показаны возможные пути перехода доменной стенки из начального состояния 0 в эквивалентные конечные состояния I или II через промежуточные состояния 1,2,3,4. При этом ненулевые частоты переходов между этими состояниями равны

$$\nu_{0 \rightarrow i} = \nu_3, \quad \nu_{i \rightarrow 0} = \nu_{1 \rightarrow I} = \nu_{2 \rightarrow II} = \nu_{3 \rightarrow I} = \nu_{4 \rightarrow II} = \nu_3', \quad (5.54)$$

где $i = 1, 2, 3, 4$. А ненулевые элементы матрицы переходов, вычисленные по формуле (5.16), равны $T_{0i} = 1/2$, $T_{i0} = 1/4$. Решая систему линейных уравнений (5.19) с $P^{\text{нач}} = \{1, 0, 0, 0, 0\}$, находим

$$\tilde{\nu}_3 = \frac{\nu_3 \nu_3'}{\nu_3' + 2\nu_3}. \quad (5.55)$$

Вычислим частоту $\tilde{\nu}_1$ образования доменной стенки на краю двойной атомной цепочки. На рис. 5.11б показаны возможные пути перехода доменной стенки из на-

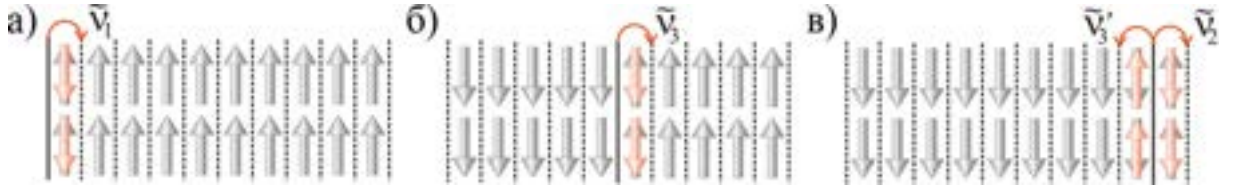


Рис. 5.10: Схематическое изображение двойной атомной цепочки типа А, состоящей из $2N = 20$ атомов. Штриховой линией показаны возможные положения доменной стенки в приближении сильной связи, а сплошной линией – её текущее положение. В цепочке возможны следующие процессы: (а) образование доменной стенки с частотой $\tilde{\nu}_1$, (б) перемещение доменной стенки вдоль цепочки с частотой $\tilde{\nu}_3$, (в) исчезновение доменной стенки с частотой $\tilde{\nu}_2$ и перемещение доменной стенки вблизи края цепочки с частотой $\tilde{\nu}'_3$. Красными стрелками показаны переворачивающиеся магнитные моменты.

чального состояния 0 в конечное состояние 3 через промежуточные состояния 1,2. Ненулевые частоты переходов между этими состояниями равны

$$\nu_{0 \rightarrow i} = \nu_1, \quad \nu_{i \rightarrow 3} = \nu'_1, \quad \nu_{i \rightarrow 0} = \nu'_2, \quad (5.56)$$

где $i = 1, 2$. Ненулевые элементы матрицы переходов, вычисленные по формуле (5.16), равны $T_{0i} = \nu'_2 / (\nu'_1 + \nu'_2)$, $T_{i0} = 1/2$. Решая систему линейных уравнений (5.19) с $P^{\text{нач}} = \{1, 0, 0\}$, находим

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{2\nu_1\nu'_1}{\nu_1 + \nu'_1 + \nu'_2}. \quad (5.57)$$

Наконец, вычислим частоту $\tilde{\nu}_2$ исчезновения доменной стенки и частоту $\tilde{\nu}'_3$ её перемещения вблизи края двойной атомной цепочки. На рис. 5.11в показаны возможные пути перехода доменной стенки из начального состояния 0 в неэквивалентные конечные состояния I или II через промежуточные состояния 1,2,3,4. Ненулевые частоты переходов между этими состояниями равны

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_{0 \rightarrow 3} = \nu_3, \quad \nu_{0 \rightarrow 2} = \nu_{0 \rightarrow 4} = \nu_2, \quad \nu_{2 \rightarrow 0} = \nu_{4 \rightarrow 0} = \nu'_1, \quad (5.58)$$

$$\nu_{2 \rightarrow II} = \nu_{4 \rightarrow II} = \nu'_2, \quad \nu_{1 \rightarrow 0} = \nu_{3 \rightarrow 0} = \nu_{1 \rightarrow I} = \nu_{3 \rightarrow I} = \nu'_3. \quad (5.59)$$

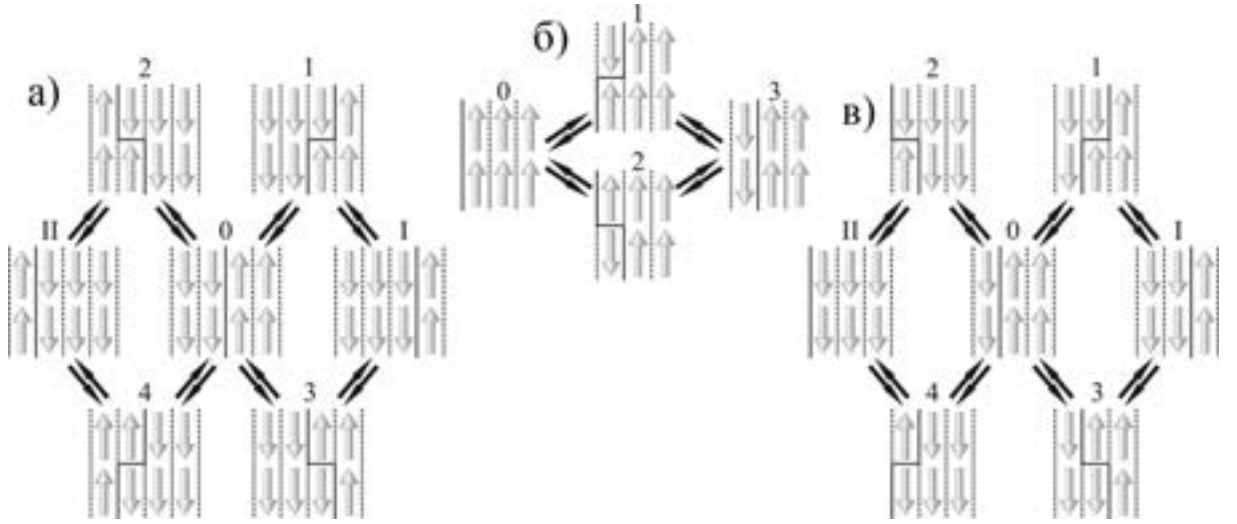


Рис. 5.11: Схематическое изображение процессов, происходящих в двойной атомной цепочке типа А в приближении сильной связи: (а) перемещение доменной стенки вдоль цепочки, (б) образование доменной стенки, (в) исчезновение доменной стенки и её перемещение вблизи края цепочки. На рис. а,в: 0 – начальное состояние, 1, 2, 3, 4 – промежуточные состояния, I и II – конечные состояния; на рис. б: 0 – начальное состояние, 1, 2 – промежуточные состояния, 3 – конечное состояние. Красными стрелками показаны переворачивающиеся магнитные моменты.

Ненулевые элементы матрицы переходов, вычисленные по формуле (5.16), равны $T_{01} = T_{03} = 1/2$, $T_{02} = T_{04} = \nu'_1/(\nu'_1 + \nu'_2)$, $T_{10} = T_{30} = a/2$, $T_{20} = T_{40} = (1 - a)/2$, где $a = \nu_3/(\nu_2 + \nu_3)$. Решая систему линейных уравнений (5.19) с $P^{\text{нач}} = \{1, 0, 0, 0, 0\}$, находим

$$\tilde{\nu}_2 = \frac{2\nu_2\nu'_2\nu'_3}{\nu_3(\nu'_1 + \nu'_2) + \nu'_3(2\nu_2 + \nu'_1 + \nu'_2)}, \quad (5.60)$$

$$\tilde{\nu}'_3 = \frac{\nu_3\nu'_3(\nu'_1 + \nu'_2)}{\nu_3(\nu'_1 + \nu'_2) + \nu'_3(2\nu_2 + \nu'_1 + \nu'_2)}. \quad (5.61)$$

Таким образом, задача о вычислении времени спонтанного перемагничивания двойной атомной цепочки свелась к задаче о вычислении времени спонтанного перемагничивания одинарной атомной цепочки. Здесь стоит отметить, что частоты $\tilde{\nu}_3$ и $\tilde{\nu}'_3$ не равны друг другу, поэтому для вычисления времени спонтанного перемагничивания двойной цепочки мы не можем воспользоваться формулой (5.21). Однако,

как будет показано в параграфе 5.2.2, формулу (5.21) не трудно обобщить на случай, когда ЭМА K' и обменный интеграл J' крайних атомов цепочки отличаются от K и J внутренних атомов цепочки (см. формулы (5.87)–(5.95)). Приведем здесь формулу (5.95) в принятых в этом параграфе обозначениях

$$\tau' = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{N-5}{2\nu_3''} + \frac{b}{1-b} \left(\frac{1}{\nu_1'} + \frac{1}{\nu_2} \right) \right] \left[N - \frac{2c}{1-a'} \right] + \frac{1}{a'\nu_3} \frac{b}{1-b} [N(1-a') - 2c] \right\}, \quad (5.62)$$

где $a' = \nu_1'/(\nu_3' + \nu_1')$, $b = \nu_2/(\nu_2 + \nu_3'')$, $c = 3 - \frac{1}{b} - 2a'$. Заменяя в формуле (5.62) $\nu_1'' \rightarrow \tilde{\nu}_1$, $\nu_2'' \rightarrow \tilde{\nu}_2$, $\nu_2, \nu_3'' \rightarrow \tilde{\nu}_3$, $\nu_1' \rightarrow \tilde{\nu}_3'$, получим время $\tau^{\text{сильн}}$ спонтанного перемещения доменной стенки двойной атомной цепочки типа А в приближении сильной связи между атомными цепочками

$$\tau^{\text{сильн}} = \frac{1}{2\tilde{a}} \left\{ \frac{\tilde{a}}{2\tilde{\nu}_3} \left(N - 3 + 2\frac{\tilde{\nu}_3}{\tilde{\nu}_3'} \right) \left[N - \frac{2(1-2\tilde{a})}{1-\tilde{a}} \right] + \frac{1}{\tilde{\nu}_1} [N(1-\tilde{a}) - 2(1-2\tilde{a})] \right\}, \quad (5.63)$$

где $\tilde{a} = \tilde{\nu}_3'/(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3')$. Обратим внимание, что формула (5.63) имеет такую же структуру, как и формула (5.21).

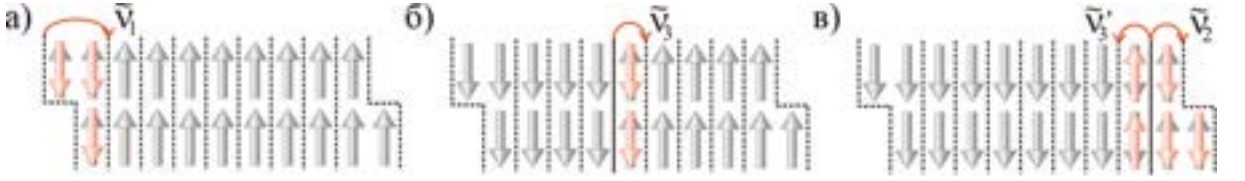


Рис. 5.12: Схематическое изображение двойной атомной цепочки типа Б, состоящей из $2N = 20$ атомов. Штриховой линией показаны возможные положения доменной стенки в приближении сильной связи, а сплошной линией – её текущее положение. В цепочке возможны следующие процессы: (а) образование доменной стенки с частотой $\tilde{\nu}_1$, (б) перемещение доменной стенки вдоль цепочки с частотой $\tilde{\nu}_3$, (в) исчезновение доменной стенки с частотой $\tilde{\nu}_2$ и перемещение доменной стенки вблизи края цепочки с частотой $\tilde{\nu}_3'$. Красными стрелками показаны переворачивающиеся магнитные моменты.

Рассмотрим теперь спонтанное перемещение двойной атомной цепочки типа Б. На рис. 5.12 показаны положения доменной стенки, соответствующие локальным

минимумам энергии. Заметим, что частота $\tilde{\nu}_3$ перемещения доменной стенки внутри цепочки не зависит от типа цепочки и по-прежнему вычисляется по формуле (5.55). Вычисление частот $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ и $\tilde{\nu}'_3$ выполняется также, как и в случае А. Приведем здесь только окончательные выражения

$$\tilde{\nu}_1 = \nu''_1 \left[\frac{\nu'_1 \nu_3}{\nu'_1 + \nu'_3} + \frac{\nu_1 \nu'_3}{\nu'_2 + \nu'_3} \right] \left\{ \nu_1 + \nu''_1 + \nu'_2 + \nu_3 + \frac{\nu_3(\nu''_1 - \nu'_3)}{\nu'_1 + \nu'_3} + \frac{\nu_1(\nu''_1 - \nu'_2)}{\nu'_2 + \nu'_3} \right\}^{-1}, \quad (5.64)$$

$$\tilde{\nu}_2 = \nu''_2 \nu'_3 \frac{\nu'_2 \nu_3 (\nu'_1 + \nu'_3) + \nu_2 \nu'_3 (\nu'_2 + \nu'_3)}{(\nu_3 + \nu'_3) F_1 + \nu'_3 F_2}, \quad (5.65)$$

$$\tilde{\nu}'_3 = \frac{\nu_3 \nu'_3 F_1}{(\nu_3 + \nu'_3) F_1 + \nu'_3 F_2}, \quad (5.66)$$

где

$$F_1 = (\nu_1 + \nu''_2 + \nu_3)(\nu'_1 + \nu'_3)(\nu'_2 + \nu'_3) - \nu_3 \nu'_3 (\nu'_2 + \nu'_3) - \nu_1 \nu'_2 (\nu'_1 + \nu'_3), \quad (5.67)$$

$$F_2 = (\nu_1 + \nu''_2 + \nu_3)[\nu_3(\nu'_1 + \nu'_3) + \nu_2(\nu'_2 + \nu'_3)] + (\nu'_2 - \nu'_3)(\nu_3^2 - \nu_1 \nu_2) + \nu'_2 \nu_3 (\nu'_1 + \nu'_3) + \nu_2 \nu'_3 (\nu'_2 + \nu'_3). \quad (5.68)$$

Для вычисления времени $\tau^{\text{сильн}}$ спонтанного перемагничивания двойной атомной цепочки типа Б в приближении сильной связи между атомными цепочками надо подставить частоты (5.55), (5.64), (5.65) и (5.66) в формулу (5.63), в которой надо заменить N на $N - 1$.

Перемагничивание двойной атомной цепочки во внешнем магнитном поле

Как и в предыдущем параграфе, будем обсуждать случай, когда внешнее магнитное поле $\mathbf{B}$ направлено вдоль оси легкого намагничивания $\mathbf{e}$. Рассмотрим наиболее распространенный случай, когда оба обменных интеграла положительны ($J, J' > 0$). Поскольку для экспериментально наблюдаемых двойных ферромагнитных цепочек [18, 19] более характерен случай сильной связи между цепочками ($J \approx J'$), то далее мы ограничимся вычислениями только в приближении сильной связи³.

³Заметим, что вычисление времени перемагничивания в приближении слабой связи между цепочками существенно проще и, фактически, сводится лишь к небольшой модернизации формулы (5.44)

Также как и в параграфе 5.1.2, мы предполагаем, что в начальный момент времени магнитные моменты всех атомов направлены «вверх», а $\mathbf{B} = B\mathbf{e}$, причем B может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Тогда вместо восьми частот $\nu_1, \nu'_1, \nu''_1, \nu_2, \nu'_2, \nu''_2, \nu_3, \nu'_3$ нам понадобятся следующие шестнадцать частот: $\nu_{1\pm}, \nu'_{1\pm}, \nu''_{1\pm}, \nu_{2\pm}, \nu'_{2\pm}, \nu''_{2\pm}, \nu_{3\pm}, \nu'_{3\pm}$. Договоримся, что если в начальный момент времени доменная стенка находилась в положении $i = 0$, то индексом «+» будем обозначать частоты, соответствующие сдвигу доменной стенки вправо ($i \rightarrow i + 1$), а индексом «-» – влево ($i \rightarrow i - 1$).

В приближении сильной связи между атомными цепочками необходимо вначале вычислить частоты $\tilde{\nu}_{1\pm}, \tilde{\nu}_{2\pm}, \tilde{\nu}_{3\pm}$ и $\tilde{\nu}'_{3\pm}$. Начнем с вычисления частот $\tilde{\nu}_{3\pm}$, не зависящих от типа двойной атомной цепочки. Доменная стенка может перейти из начального состояния 0 в одно из конечных состояний I или II через промежуточные состояния 1, 2, 3, 4, как показано на рис. 5.11а. Однако теперь частоты перемещения доменной стенки вправо и влево различны. Поэтому вместо формул (5.54) имеем

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_{0 \rightarrow 3} = \nu_{3+}, \quad \nu_{2 \rightarrow 0} = \nu_{4 \rightarrow 0} = \nu_{1 \rightarrow I} = \nu_{3 \rightarrow I} = \nu'_{3+}, \quad (5.69)$$

$$\nu_{0 \rightarrow 2} = \nu_{0 \rightarrow 4} = \nu_{3-}, \quad \nu_{1 \rightarrow 0} = \nu_{3 \rightarrow 0} = \nu_{2 \rightarrow II} = \nu_{4 \rightarrow II} = \nu'_{3-}. \quad (5.70)$$

Ненулевые элементы матрицы переходов, вычисленные по формуле (5.16), равны $T_{01} = T_{03} = 1 - b'$, $T_{02} = T_{04} = b'$, $T_{10} = T_{30} = b/2$, $T_{20} = T_{40} = (1 - b)/2$, где $b = \nu_{3+}/(\nu_{3+} + \nu_{3-})$ и $b' = \nu'_{3+}/(\nu'_{3+} + \nu'_{3-})$. Решая систему линейных уравнений (5.19) с $P^{\text{нач}} = \{1, 0, 0, 0, 0\}$, находим

$$\tilde{\nu}_{3+} = \frac{2\nu_{3+}\nu'_{3+}}{(\nu'_{3+} + \nu'_{3-}) + 2(\nu_{3+} + \nu_{3-})}, \quad (5.71)$$

$$\tilde{\nu}_{3-} = \frac{2\nu_{3-}\nu'_{3-}}{(\nu'_{3+} + \nu'_{3-}) + 2(\nu_{3+} + \nu_{3-})}. \quad (5.72)$$

Заметим, что, во-первых, при замене $B \rightarrow -B$ формула (5.71) переходит в (5.72), во-вторых, при $B \rightarrow 0$ формулы (5.71) и (5.72) переходят в (5.55).

Аналогичным образом могут быть вычислены частоты $\tilde{\nu}_{1\pm}, \tilde{\nu}_{2\pm}, \tilde{\nu}'_{3\pm}$. Для двойной атомной цепочки типа А получаем

$$\tilde{\nu}_{1\pm} = \frac{2\nu_{1\pm}\nu'_{1\pm}}{\nu_{1\pm} + \nu'_{1\pm} + \nu'_{2\mp}}, \quad (5.73)$$

$$\tilde{\nu}_{2\pm} = \frac{2\nu_{2\pm}\nu'_{2\pm}(\nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp})}{2\nu_{3\mp}(\nu'_{1\mp} + \nu'_{2\pm}) + (\nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp})(2\nu_{2\pm} + \nu'_{1\mp} + \nu'_{2\pm})}, \quad (5.74)$$

$$\tilde{\nu}'_{3\pm} = \frac{2\nu_{3\pm}\nu'_{3\pm}(\nu'_{1\pm} + \nu'_{2\mp})}{2\nu_{3\pm}(\nu'_{1\pm} + \nu'_{2\mp}) + (\nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp})(2\nu_{2\mp} + \nu'_{1\pm} + \nu'_{2\mp})}. \quad (5.75)$$

А для двойной атомной цепочки типа Б:

$$\tilde{\nu}_{1\pm} = \nu''_{1\pm} \left[\frac{\nu'_{1\pm}\nu_{3\pm}}{\nu'_{1\pm} + \nu'_{3\mp}} + \frac{\nu_{1\pm}\nu'_{3\pm}}{\nu'_{2\mp} + \nu'_{3\pm}} \right] \cdot \left\{ \nu_{1\pm} + \nu''_{1\pm} + \nu''_{2\mp} + \nu_{3\pm} + \frac{\nu_{3\pm}(\nu''_{1\pm} - \nu'_{3\mp})}{\nu'_{1\pm} + \nu'_{3\mp}} + \frac{\nu_{1\pm}(\nu''_{1\pm} - \nu'_{2\mp})}{\nu'_{2\mp} + \nu'_{3\pm}} \right\}^{-1}, \quad (5.76)$$

$$\tilde{\nu}_{2\pm} = \nu''_{2\pm}(\nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp}) \frac{\nu'_{2\pm}\nu_{3\pm}(\nu'_{1\mp} + \nu'_{3\pm}) + \nu_{2\pm}\nu'_{3\pm}(\nu'_{2\pm} + \nu'_{3\mp})}{(2\nu_{3\mp} + \nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp})F_{1\mp} + (\nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp})F_{2\mp}}, \quad (5.77)$$

$$\tilde{\nu}'_{3\pm} = \frac{2\nu_{3\pm}\nu'_{3\pm}F_{1\pm}}{(2\nu_{3\pm} + \nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp})F_{1\pm} + (\nu'_{3\pm} + \nu'_{3\mp})F_{2\pm}}, \quad (5.78)$$

где

$$F_{1\pm} = (\nu_{1\pm} + \nu''_{2\mp} + \nu_{3\pm})(\nu'_{1\pm} + \nu'_{3\mp})(\nu'_{2\mp} + \nu'_{3\pm}) - \nu_{3\pm}\nu'_{3\mp}(\nu'_{2\mp} + \nu'_{3\pm}) - \nu_{1\pm}\nu'_{2\mp}(\nu'_{1\pm} + \nu'_{3\mp}), \quad (5.79)$$

$$F_{2\pm} = (\nu'_{2\mp} - \nu'_{3\mp})(\nu_{3\pm}\nu_{3\mp} - \nu_{1\pm}\nu_{2\mp}) + \nu'_{2\mp}\nu_{3\mp}(\nu'_{1\pm} + \nu'_{3\mp}) + \nu_{2\mp}\nu'_{3\mp}(\nu'_{2\mp} + \nu'_{3\pm}) + (\nu_{1\pm} + \nu''_{2\mp} + \nu_{3\pm})[\nu_{3\mp}(\nu'_{1\pm} + \nu'_{3\mp}) + \nu_{2\mp}(\nu'_{2\mp} + \nu'_{3\pm})]. \quad (5.80)$$

Используя найденный частоты, можно вычислить среднее время перемагничивания двойной атомной цепочки во внешнем магнитном поле. Таким образом, задача снова свелась к задаче о вычислении среднего времени перемагничивания одинарной атомной цепочки. Выведем формулу, обобщающую выражение (5.45). Частоты переходов между соседними состояниями равны

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_{1+}, \quad \nu_{1 \rightarrow 2} = \tilde{\nu}'_{3+}, \quad \nu_{N-1 \rightarrow N} = \tilde{\nu}_{2+}, \quad \nu_{2 \rightarrow 3} = \dots = \nu_{N-2 \rightarrow N-1} = \tilde{\nu}_{3+}, \quad (5.81)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 0} = \tilde{\nu}_{2-}, \quad \nu_{N-1 \rightarrow N-2} = \tilde{\nu}'_{3-}, \quad \nu_{N \rightarrow N-1} = \tilde{\nu}_{1-}, \quad \nu_{2 \rightarrow 1} = \dots = \nu_{N-2 \rightarrow N-3} = \tilde{\nu}_{3-}. \quad (5.82)$$

Матрица переходов T размером $N \times N$, вычисленная по формуле (5.16), будет иметь вид

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 - a'_+ & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 - b & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a'_+ & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 - b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b & 0 & a'_- \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & b & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.83)$$

где $a'_+ = \tilde{\nu}'_{3+}/(\tilde{\nu}_{2-} + \tilde{\nu}'_{3+})$, $a'_- = \tilde{\nu}'_{3-}/(\tilde{\nu}_{2+} + \tilde{\nu}'_{3-})$ и $b = \tilde{\nu}_{3+}/(\tilde{\nu}_{3-} + \tilde{\nu}_{3+})$. После решения системы линейных уравнений (5.19) с $P^{\text{нач}} = \delta_{0i}$ находим среднее время перемангничивания двойной атомной цепочки по формуле (5.20). Получим

$$\begin{aligned} \tau_{\text{В}}^{\text{сильн}}(B) = \frac{1}{2(1 - a'_-)} & \left\{ \frac{a'_-}{\tilde{\nu}'_{3-}} + \frac{(N - 2)(1 - a'_-) + (a'_- - \alpha)S_{N-2}}{\tilde{\nu}_{3+}(1 - \alpha)} + \right. \\ & + \frac{S_{N-2} - (a'_- + \alpha a'_+)S_{N-3} + \alpha a'_+ a'_- S_{N-4}}{\tilde{\nu}_{1+} a'_+} + \\ & \left. + \left(\frac{1}{\tilde{\nu}'_{3+}} - \frac{1}{\tilde{\nu}_{3+}} \right) (1 - \alpha) [1 - (a'_- - \alpha)S_{N-3}] \right\}, \quad (5.84) \end{aligned}$$

где $\alpha = (1 - b)/b$, $S_N = (1 - \alpha^N)/(1 - \alpha)$. Формула (5.84) справедлива для двойной атомной цепочки типа А. В случае двойной атомной цепочки типа Б в формуле (5.84) нужно заменить N на $N - 1$. Как и должно быть, в пределе $B \rightarrow 0$ формула (5.84) переходит в (5.63).

При температуре $T < T_{\text{макс}}$ формулу (5.84) можно использовать для исследования магнитодинамических свойств двойных атомных цепочек (см. параграф 5.1.2). Определяя частоты перемангничивания двойной атомной цепочки, как $\nu_{\uparrow \rightarrow \downarrow}(t) = 1/\tau_{\text{В}}^{\text{strong}}(B(t))$ и $\nu_{\downarrow \rightarrow \uparrow}(t) = 1/\tau_{\text{В}}^{\text{strong}}(-B(t))$, мы сводим задачу о построении кривых намагничивания к решению уравнения (5.40) с начальным условием $M(0) = M_0$.

Численные оценки

Рассмотрим магнитные свойства двойных атомных цепочек Со на поверхности Pt(997). Согласно работам [12, 18] обменные интегралы для таких цепочек равны $J \approx J' \approx 7.5$ мэВ, а ЭМА равна $K = 0.33 \pm 0.04$ мэВ. Магнитный момент μ атома Со складывается из его спинового $\mu_S \approx 2.08\mu_B$ и орбитального $\mu_L \approx 0.37\mu_B$ магнитного момента. Далее для численных оценок будем использовать следующие параметры гамильтониана Гейзенберга: $J = J' = 7.5$ мэВ, $K = 0.34$ мэВ, $\mu = 2.4\mu_B$. Образование доменной стенки будет энергетически более выгодным процессом, чем одновременный переворот магнитных моментов всех атомов при выполнении следующих неравенств: $KN - 2J \gtrsim kT$ для одинарной атомной цепочки, $K(2N) - 2(J + J') \gtrsim kT$ для двойной атомной цепочки типа А и $K(2N) - 2\max(J, J') \gtrsim kT$ для двойной атомной цепочки типа Б. Для одинарной атомной цепочки Со при температуре $T = 30 - 70$ К это условие выполняется при длине цепочки свыше 70 атомов. Поэтому далее мы будем рассматривать двойную атомную цепочку из $2N = 200$ атомов Со, которая при данных условиях определенно является ферромагнитной.

Для того, чтобы оценить точность вычисления времени перемагничивания $\tau_B^{\text{сильн}}$ двойных атомных цепочек во внешнем магнитном поле по формуле (5.84) сравним кривые намагничивания $M(B)$, полученные двумя разными способами: численно из уравнения (5.40) и из КММК моделирования. Следуя работе [241], будем считать, что в начальный момент времени проекция вектора индукции магнитного поля на ось легкого намагничивания равна $B_0 = -5$ Тл. Один цикл перемагничивания состоит в том, что проекция магнитного поля равномерно увеличивается с шагом 0.001 Тл до значения 5 Тл, а затем равномерно уменьшается до значения B_0 . Будем считать, что скорость $|dB/dt|$ изменения внешнего магнитного поля равна 130 Тл/с. Результаты КММК моделирования получаются в результате усреднения по 1000 циклам перемагничивания.

На рис. 5.13 показаны кривые намагничивания двойной атомной цепочки Со типа А при трех различных температурах: 40 К, 60 К и 80 К. При увеличении температуры от 40 К до 60 К коэрцитивная сила $B_{\text{кс}}$ цепочки убывает почти до нуля, но

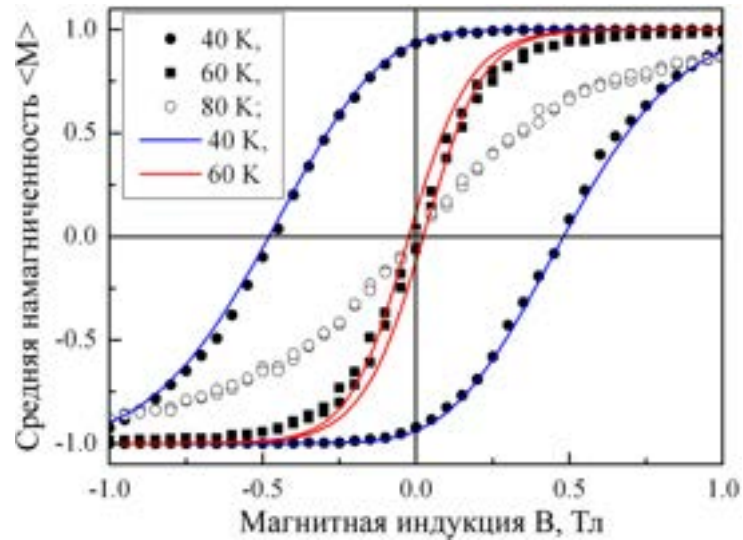


Рис. 5.13: Кривые намагничивания двойной атомной цепочки типа А, содержащей $2N = 200$ атомов, при различных температурах: 40 К, 60 К, и 80 К. Параметры гамильтониана Гейзенберга соответствуют системе Co/Pt(997): $J = J' = 7.5$ мэВ, $K = 0.34$ мэВ, $\mu = 2.4\mu_B$. Точками обозначены значения намагниченности M , полученные в результате КММК моделирования и усредненные по 1000 циклам перемagnetизации. Сплошными линиями показаны решения уравнения (5.40).

цепочка остается ферромагнитной. Действительно, наклон петель гистерезиса, полученных с помощью КММК, при этих температурах практически одинаков. При увеличении температуры до 80 К наклон петли гистерезиса значительно уменьшается, что говорит о переходе двойной атомной цепочки в парамагнитную фазу. Не ставя перед собой задачи более точного определения критической температуры, мы можем сказать, что она равна $T_{кр} = 70 \pm 10$ К. Сплошными кривыми на рис. 5.13 показаны численные решения уравнения (5.40). Видно, что кривая намагничивания, полученная в приближении диффузии одной доменной стенки, хорошо согласуется с результатом КММК моделирования при температуре 40 К. При температуре 60 К кривые намагничивания уже несколько отличаются друг от друга, хотя качественное согласие между ними сохраняется. При дальнейшем увеличении температуры кривые намагничивания, полученные в приближении диффузии одной доменной стен-

ки, становятся более узкими, не изменяя при этом своего наклона. Это означает, что приближение диффузии одной доменной стенки становится неприменимым при приближении к критической температуре.

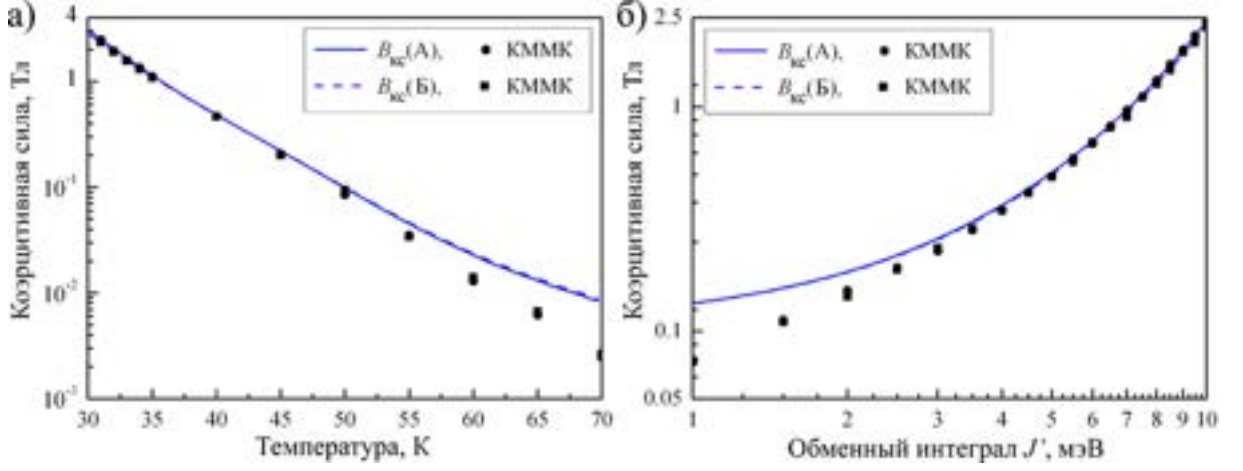


Рис. 5.14: Зависимость коэрцитивной силы $B_{\text{кс}}$ двойной атомной цепочки, состоящей из $2N = 200$ атомов от (а) температуры T при $J' = 7.5$ мэВ, (б) обменного интеграла J' при $T = 35$ К. Остальные параметры гамильтониана Гейзенберга соответствуют системе Co/Pt(997): $J = 7.5$ мэВ, $K = 0.34$ мэВ, $\mu = 2.4\mu_{\text{Б}}$. Точками обозначены значения $B_{\text{кс}}$, полученные в результате КММК моделирования и усредненные по 1000 циклам перемагничивания. Сплошными и штриховыми линиями показаны значения $B_{\text{кс}}$, полученные из решения уравнения (5.40), для двойных цепочек типа А и типа В, соответственно.

На рис. 5.14а показаны зависимости коэрцитивной силы $B_{\text{кс}}$ двойных атомных цепочек от температуры при $T \leq T_{\text{кр}}$. Коэрцитивные силы двойных атомных цепочек типа А и В отличаются друг от друга не более чем на 10% вследствие достаточно большой их длины ($2N = 200$). Видно, что использование приближения одной доменной стенки приводит к завышенной оценке величины $B_{\text{кс}}$: менее чем на 5% при $T \leq 40$ К, на 16% при $T = 50$ К, на 76% при $T = 60$ К и более чем в два раза при $T \geq 65$ К. Если считать, что согласие в пределах 20% является удовлетворительным, то можно заключить, что приближение диффузии одной доменной стенки согласо-

ется с результатами КММК моделирования при $T < T_{\text{макс}} \approx 0.7T_{\text{кр}}$. Заметим, что такая оценка величины $T_{\text{макс}}$ близка к оценке по формуле (5.31).

Обсудим теперь пределы применимости приближения сильной связи. На рис. 5.146 показана зависимость коэрцитивной силы $B_{\text{кс}}$ двойной атомной цепочки от обменного интеграла J' . Видно, что величина $B_{\text{кс}}$, полученная в приближении сильной связи, отличается от результатов КММК моделирования менее чем на 5% при $J' \geq 4.5 \text{ мэВ} \approx 2.5J'/\ln N$. При $J' = 2 \text{ мэВ} \approx J'/\ln N$ результаты отличаются примерно на 20%. Таким образом, можно заключить, что приближение сильной связи может быть использовано для построения кривых намагничивания при выполнении условия $J' \gtrsim J/\ln N$. Из рис. 5.146 также видно, что при любых значениях J' величина $B_{\text{кс}}$, вычисленная в приближении сильной связи, может быть использована для получения ограничения сверху на величину коэрцитивной силы двойной атомной цепочки. Наконец, заметим, что для двойной цепочки из атомов Со на поверхности Pt(997) $\mu_{\text{В}}|B_0| = 0.29 \text{ мэВ}$ и выполняется неравенство $\mu_{\text{В}}|B_0| \ll J, J'$, поэтому полученное нами условие применимости приближения сильной связи ($J' \gtrsim J/\ln N$) остается справедливым и в отсутствие внешнего магнитного поля ($\mathbf{B} = 0$).

ЭМА атомов Со на поверхности Pt(997) изменяется от величины $K = 0.13 \text{ мэВ}$ на атом для монослоя Со до $K = 2.0 \text{ мэВ}$ для адатома Со [12]. Мы обнаружили, что коэрцитивная сила $B_{\text{кс}}$ двойной атомной цепочки слабо зависит от величины K при её варьировании в этом интервале значений. Этот результат находится в прекрасном согласии с результатами КММК моделирования.

Наконец, мы исследовали размерный эффект и обнаружили, что коэрцитивная сила двойной атомной цепочки возрастает примерно на 2% при увеличении длины цепочки от $N = 60$ до $N = 200$ атомов Со. Этот результат также находится в хорошем количественном согласии с результатами КММК моделирования.

Таким образом, мы установили, что предложенные нами приближения диффузии одной доменной стенки и сильной связи между ферромагнитными цепочками в широкой области температур и широкой области параметров модели Гейзенберга приво-

дят к хорошему количественному согласию с результатами КММК моделирования. В частности, предложенный метод может быть успешно использован для построения кривых намагничивания экспериментально наблюдаемых двойных атомных цепочек Co на поверхности Pt(997).

5.2 Магнитные свойства антиферромагнитных атомных цепочек

При изложении результатов этого параграфа мы поступим таким же образом, как в параграфе 5.1. Сначала, в качестве примера, обсудим индивидуальные и коллективные магнитные свойства антиферромагнитных Mn-Au цепочек, расположенных на поверхности меди. Затем, мы обобщим предложенную в предыдущем параграфе аналитическую модель на случай антиферромагнитных цепочек. При этом особого внимания заслуживает перемагничивание антиферромагнитных цепочек во внешнем поле. Следуя экспериментальной работе [69], мы будем считать, что перемагничивание антиферромагнитной цепочки происходит в результате взаимодействия СТМ иглы с одним из крайних атомов цепочки. Наконец, мы обобщим наши результаты на случай двойных атомных антиферромагнитных цепочек. При изложении этих вопросов мы будем, в основном, следовать работам [327, 393, 401, 402].

5.2.1 Магнитные свойства атомных цепочек Mn-Au на поверхности меди

Для вычисления индивидуальных магнитных свойств атомов в бесконечной цепочке Mn-Au на поверхности меди мы использовали квантовомеханические вычисления в рамках теории функционала плотности [200], полностью аналогичные описанным выше в параграфе 5.1.1. Для того, чтобы исследовать влияние ориентации поверхности меди на магнитные свойства атомов, будем рассматривать цепочки Mn-Au на поверхности Cu(110) и на ступенчатой поверхности Cu(111). В случае поверхности

Cu(110) вычислительная ячейка содержит пять атомных слоев меди (рис. 5.15а). Ступенчатая поверхность Cu(111) состоит из трех атомных слоев меди и дополнительной полосы атомов Cu, как показано на рис. 5.15б. При этом атомная цепочка Au-Mn расположена вдоль ступени типа А.

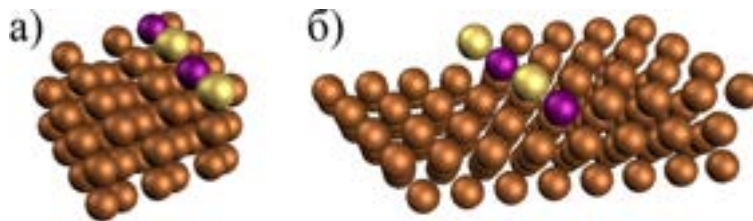


Рис. 5.15: Вычислительная ячейка, использованная для квантовомеханического исследования магнитных свойств атомов в бесконечной Mn-Au цепочке: (а) на поверхности Cu(110), (б) на ступенчатой поверхности Cu(111). Коричневые, желтые и фиолетовые шарики обозначают атомы меди, золота и марганца, соответственно.

Сначала были найдены равновесные положения атомов с помощью реализованного в VASP метода молекулярной статики. При этом действующие на атомы силы вычислялись в скалярно-релятивистском приближении. Релаксация системы проводилась до тех пор, пока действующие на атомы силы не становились меньше $0.01 \text{ эВ}/\text{\AA}$. Было обнаружено смещение атомов цепочки Mn-Au в вертикальном направлении. При этом атомы Mn смещаются в направлении к поверхности меди, а атомы Au – в противоположном направлении. В результате, атомная цепочка Mn-Au принимает зигзагообразную форму. Равновесное расстояние между атомами Mn и Au оказывается равным $2.55 \text{ \AA}$.

Основным состоянием бесконечной цепочки Mn-Au на поверхностях Cu(110) и Cu(111) является антиферромагнитное состояние. Данный результат согласуется с выполненными ранее вычислениями для свободных цепочек Mn-Au в вакууме [403]. При этом взаимодействие атомов Mn с атомами меди приводит существенному уменьшению магнитного момента атомов Mn от величины $4.4\mu_B$ для свободной цепочки Mn-Au [403] до величины $0.05\mu_B$. Отметим, что этот результат не зависит от кристаллической ориентации поверхности меди. Для вычисления обменных интегралов

мы нашли разность энергий ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) состояний бесконечной цепочки Mn-Au. Для цепочки Mn-Au на поверхности Cu(110) (рис. 5.15а) величина $\Delta E = \Delta E_{\text{ФМ}} - \Delta E_{\text{АФМ}}$ оказалась равной $\Delta E_{\text{Cu(110)}} = 34$ мэВ, а для цепочки Mn-Au на поверхности Cu(111) (рис. 5.15б) – $\Delta E_{\text{Cu(111)}} = 16$ мэВ.

Как и в параграфе 5.1.1, для моделирования коллективных магнитных свойств цепочек Mn-Au конечной длины был использован КММК, предложенный в работе [239]. Считая, что только атомы Mn имеют ненулевые магнитные моменты и что магнитная анизотропия является одноосной, записываем для цепочки Mn-Au гамильтониан Гейзенберга в виде (5.1). Пренебрегая краевыми эффектами, находим величину обменного интеграла $J = (E_{\text{АФМ}} - E_{\text{ФМ}})/4 = -\Delta E/4$. Для цепочки Mn-Au на поверхности Cu(110) получаем $J_{\text{Cu(110)}} = -8.5$ мэВ, а для той же цепочки на поверхности Cu(111) – $J_{\text{Cu(111)}} = -4.0$ мэВ. Величину ЭМА будем варьировать в типичных для одномерных магнитных цепочек пределах $K \in [1, 10]$ мэВ. Далее мы ограничимся вычислением только критической температуры $T_{\text{кр}}$ цепочек Mn-Au.

Разобьем антиферромагнитную цепочку на две подрешетки, состоящие из четных и нечетных атомов Mn. Обозначим намагниченности этих подрешеток $M_{\text{чет}}$ и $M_{\text{нечет}}$. Нормируем величины $M_{\text{чет}}$ и $M_{\text{нечет}}$ так, чтобы они принимали значения от -1 до $+1$. Тогда в качестве параметра порядка можно использовать величину $\eta = (|M_{\text{чет}}| + |M_{\text{нечет}}|)/2$, усредненную по большому количеству КММК шагов. При увеличении температуры величина $\langle \eta \rangle$ плавно меняется от 1 до 0 . Как уже отмечалось ранее в параграфе 5.1.1, в случае цепочек конечной длины параметр порядка не обращается в нуль ни при каких температурах, поэтому температурой фазового перехода будем считать температуру, при которой максимальна величина $-d\langle \eta \rangle/dT$.

На рис. 5.16а показаны величины параметра порядка $\langle \eta \rangle$ для цепочки Mn-Au на поверхности Cu(110), содержащей $N = 100$ атомов Mn, в интервале температур от 10 К до 70 К. Вычисляя производную $-d\langle \eta \rangle/dT$, мы обнаружили, что критическая температура цепочки Mn-Au на поверхности Cu(110) равна 40 ± 1 К. Аналогичные вычисления показали, что критическая температура цепочки Mn-Au на поверхности Cu(111) равна 19 ± 1 К. Как и следовало ожидать, критическая температура цепочки

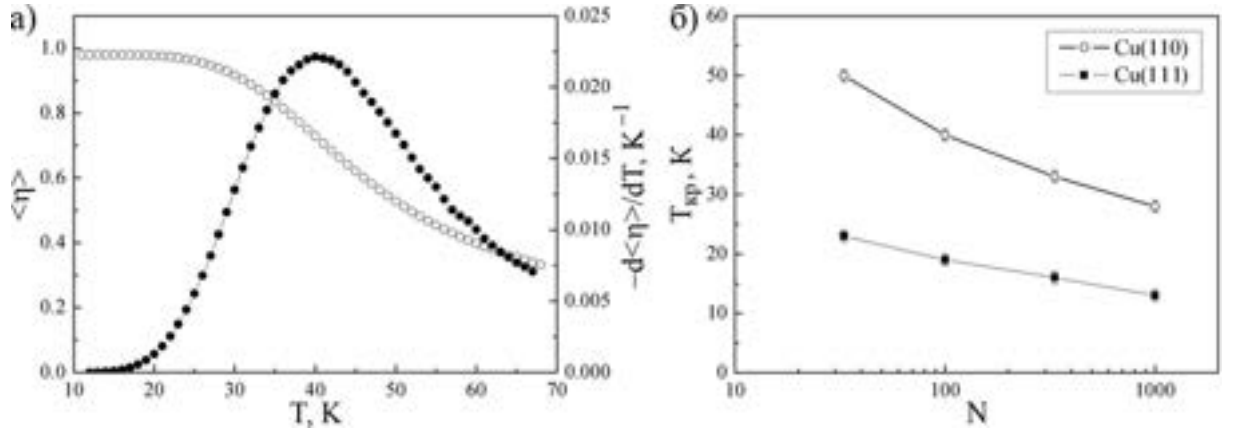


Рис. 5.16: (а) Зависимость параметра порядка $\langle \eta \rangle$ (белые точки) и его первой производной $-d\langle \eta \rangle/dT$ (черные точки) для цепочки Мн-Ау на поверхности Cu(110), содержащей $N = 100$ атомов Мн, от температуры T . (б) Зависимость критической температуры цепочки Мн-Ау на поверхностях Cu(110) и Cu(111) от числа N атомов Мн. Параметры гамильтониана (5.1): $J_{\text{Cu}(110)} = -8.5$ мэВ, $J_{\text{Cu}(111)} = -4.0$ мэВ, $K = 10$ мэВ.

уменьшается с уменьшением величины $|J|$.

Для того, чтобы определить, как критическая температура цепочек Мн-Ау зависит от их длины, мы вычислили величины $T_{кр}$ для цепочек, содержащих 33, 100, 333 и 1000 атомов Мн. Из рис. 5.16б видно, что критическая температура монотонно убывает с увеличением длины цепочки. Этот результат находится в соответствии с теоремой Мермина и Вагнера об отсутствии ферромагнетизма и антиферромагнетизма в одномерной и двухмерной модели Гейзенберга [228]. Наконец, отметим, что полученные результаты практически не зависят от величины ЭМА, если она лежит в интервале от 1 мэВ до 10 мэВ. Этот факт, очевидно, связан с тем, что мы рассматриваем только короткие атомные цепочки.

5.2.2 Магнитные свойства антиферромагнитных атомных цепочек в приближении диффузии одной доменной стенки

В этом и следующем параграфах мы обобщим предложенное для оценки времени перемагничивания ферромагнитных цепочек приближение диффузии одной доменной стенки на случай антиферромагнитных цепочек. При этом идея метода остается точно такой же, как и в случае ферромагнитной цепочки (см. рис. 5.6 и пояснения в нему). В случае спонтанного перемагничивания разница между ферромагнитной и антиферромагнитной цепочками состоит лишь в том, что при вычислении частот образования доменной стенки ν_1 и исчезновения доменной стенки ν_2 на конце цепочки (формулы (5.7) и (5.8)) мы должны заменить обменный интеграл J на его модуль $|J|$. После такой замены выражение (5.21), полученное для времени спонтанного перемагничивания τ в параграфе 5.1.2 для случая ферромагнитной цепочки, оказывается справедливым и для случая антиферромагнитной цепочки.

Обсудим перемагничивание атомной антиферромагнитной цепочки под влиянием внешнего силового поля. Следуя работе [69], будем считать, что перемагничивание цепочки происходит за счет взаимодействия крайнего атома цепочки с СТМ иглой. Механизм взаимодействия СТМ иглы с атомными цепочками короче десяти атомов был рассмотрен ранее в работах [238, 404]. Мы же рассмотрим перемагничивание более длинных атомных цепочек. При этом будем считать, что взаимодействие с СТМ иглой приводит к мгновенному перемещению доменной стенки из положения $i = 0$ в положение $i = 1$ (для определенности будем считать, что СТМ игла находится над первым атомом цепочки), и обратное её перемещение $1 \rightarrow 0$ невозможно. Тогда мы получим следующую оценку среднего времени перемагничивания атомной цепочки

$$\tau_{\text{СТМ}} = \frac{1}{\nu_3} \left(\frac{N-1}{2} \right) \left[N - \frac{2(1-2a)}{1-a} \right]. \quad (5.85)$$

Подробный вывод выражения (5.85) мы рассмотрим ниже уже с учетом краевых эффектов. Здесь же отметим, что времена спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания связаны простым соотношением

$$\tau = \frac{1}{2} \left\{ \tau_{\text{СТМ}} + \frac{1}{a\nu_1} [N(1-a) - 2(1-2a)] \right\}, \quad (5.86)$$

т.е. $\tau_{\text{СТМ}} = 2\tau$ в пределе $\nu_1 \rightarrow \infty$. Этот результат легко понять, если обратить внимание на то, что предел $\nu_1 \rightarrow \infty$ как раз соответствует предполагаемому нами характеру взаимодействия крайнего атома с СТМ иглой. При этом возникновение множителя 2 связано с тем, что спонтанное перемагничивание может с равной вероятностью начаться с любого из двух концов цепочки, а вынужденное перемагничивание начинается с атома, взаимодействующего с СТМ иглой.

При выяснении пределов применимости приближения диффузии одной доменной стенки в случае антиферромагнитной цепочки справедливы те же аргументы, что и в случае ферромагнитных цепочек. Поэтому можно утверждать, что предложенный метод применим при температурах $T_{\text{тун}} < T < T_{\text{макс}}$, где температура квантового туннелирования $T_{\text{тун}}$ обычно не превышает 1 К, а температура $T_{\text{макс}}$ определяется из уравнения (5.31) и оказывается всегда меньше критической температуры $T_{\text{кр}}$. Поскольку для широкой области параметров гамильтониана Гейзенберга (5.1) выполняется соотношение $T_{\text{макс}} \gg T_{\text{тун}}$, то и предложенный нами метод вычисления среднего времени перемагничивания антиферромагнитных цепочек также имеет широкую область применения.

Формулы (5.85) и (5.86) могут быть использованы для ответа на вопрос, какими характеристиками должна обладать антиферромагнитная цепочка атомов для того, чтобы её можно было использовать для хранения информации. Рассмотрим абстрактную антиферромагнитную цепочку с параметрами $J = -30$ мэВ и $K = 5$ мэВ, характерными для одномерных атомных цепочек [222, 396, 405]. На рис. 5.17а представлены зависимости времен τ и $\tau_{\text{СТМ}}$ от температуры T для цепочки из $N = 100$ атомов. Будем считать антиферромагнитную цепочку стабильным битом информации, если время её спонтанного перемагничивания превосходит 1 год $\approx 3 \cdot 10^7$ с. Видно, что это условие выполняется лишь при достаточно низких температурах $T < 22$ К. При понижении температуры возрастает и время $\tau_{\text{СТМ}}$, которое, наоборот, необходимо сделать как можно меньше. При температуре $T = 22$ К время $\tau_{\text{СТМ}} = 6.8 \cdot 10^{-5}$ с оказывается неприемлемо большим для технических применений. На рис. 5.17б показаны зависимости τ и $\tau_{\text{СТМ}}$ от длины цепочки при $T = 20$ К,

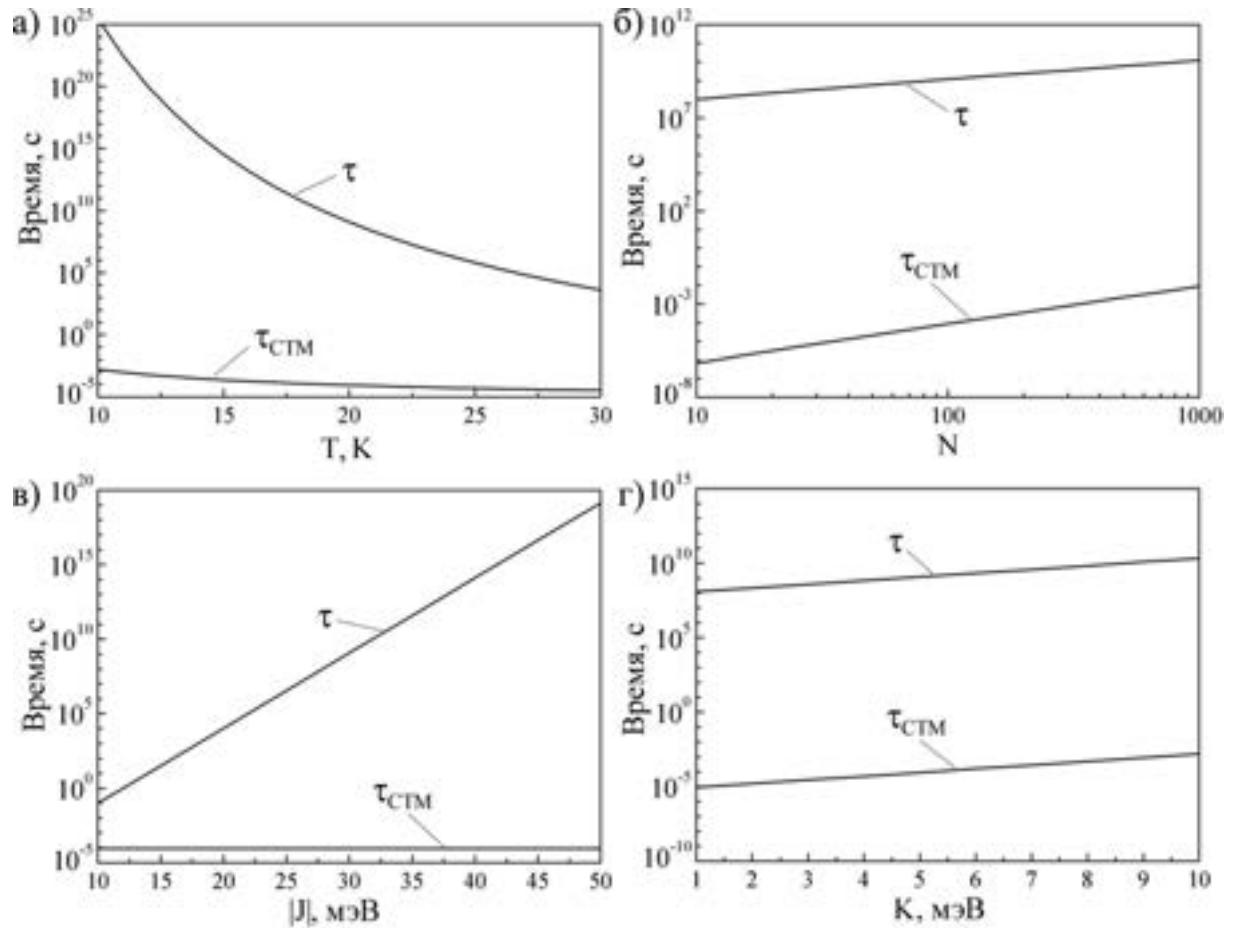


Рис. 5.17: Зависимость времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания антиферромагнитной цепочки от (а) температуры T при $J = -30$ мэВ, $K = 5$ мэВ, $N = 100$; (б) длины N цепочки при $T = 20$ К, $J = -30$ мэВ, $K = 5$ мэВ; (в) модуля обменного интеграла $|J|$ при $T = 20$ К, $K = 5$ мэВ, $N = 100$; (г) энергии магнитной анизотропии K при $T = 20$ К, $J = -30$ мэВ, $N = 100$.

$J = -30$ мэВ и $K = 5$ мэВ. Видно, что при изменении длины цепочки от 10 до 1000 атомов время τ меняется в интервале $10^8 \div 10^{10}$ с > 1 год. При этом время $\tau_{\text{СТМ}}$ может быть уменьшено до величины $6.6 \cdot 10^{-7}$ с при уменьшении длины цепочки до 10 атомов.

Рассмотрим, как изменяются времена перемагничивания τ и $\tau_{\text{СТМ}}$ цепочки из $N = 100$ атомов при температуре $T = 20$ К при варьировании параметров J и K .

Изменение обменного интеграла J влияет, в основном, на частоту ν_1 , не входящую в выражение (5.85), поэтому время перемангничивания $\tau_{\text{СТМ}}$ практически не зависит от J . При этом, как видно из рис. 5.17в, время τ может быть существенно увеличено при увеличении $|J|$. Как видно из рис. 5.17г, изменение ЭМА атомов в интервале от 1 мэВ до 10 мэВ приводит к изменению времен τ и $\tau_{\text{СТМ}}$ на два порядка. При этом отношение $\tau/\tau_{\text{СТМ}}$ остается практически неизменным. Анализируя рис. 5.17, мы приходим к следующему выводу. Для того, чтобы антиферромагнитная цепочка могла быть использована в качестве бита информации, она должна быть достаточно короткой, характеризоваться большим обменным интегралом $|J|$ и низкой энергией магнитной анизотропии K . При этом нельзя забывать, что формулы (5.85) и (5.86), полученные в приближении диффузии одной доменной стенки, остаются справедливыми только при условии $KN - 2|J| \gtrsim kT$.

Учет краевых эффектов

Обобщим формулы (5.85) и (5.86) на случай, когда обменный интеграл J' и энергия магнитной анизотропии K' крайних атомов цепочки отличны от параметров J и K остальных атомов [396, 405]. В этом случае, частоты образования и исчезновения доменной стенки ν'_1 и ν'_2 вычисляются по формулам (5.7), (5.8), в которых нужно сделать замену $J \rightarrow |J'|$, $K \rightarrow K'$. Частота перемещения доменной стенки между положениями $i = 2$ и $i = N - 2$ по-прежнему вычисляется по формуле (5.9). Кроме того, нужно учесть еще две частоты: частоту перемещения доменной стенки из положения $i = 1$ в положение $i = 2$ (или из $i = N - 1$ в $i = N - 2$)

$$\nu'_3 = \begin{cases} \nu_0 \exp\left(-\frac{(2K + \Delta J)^2}{4KkT}\right), & \text{если } 2K > |\Delta J|; \\ \nu_0 \frac{\exp(-2\Delta J/kT)}{1 + \exp(-2\Delta J/kT)}, & \text{если } 2K \leq |\Delta J|; \end{cases} \quad (5.87)$$

и частоту перемещения в обратную сторону

$$\nu''_3 = \begin{cases} \nu_0 \exp\left(-\frac{(2K - \Delta J)^2}{4KkT}\right), & \text{если } 2K > |\Delta J|; \\ \nu_0 \frac{\exp(2\Delta J/kT)}{1 + \exp(2\Delta J/kT)}, & \text{если } 2K \leq |\Delta J|; \end{cases}, \quad (5.88)$$

где $\Delta J = |J| - |J'|$.

Как и раньше, частоту перемещения доменной стенки из положения i в положение $j = i \pm 1$ будем обозначать $\nu_{i \rightarrow j}$, тогда

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_{N \rightarrow N-1} = \nu'_1, \quad \nu_{1 \rightarrow 0} = \nu_{N-1 \rightarrow N} = \nu'_2, \quad (5.89)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = \nu_{N-1 \rightarrow N-2} = \nu'_3, \quad \nu_{2 \rightarrow 1} = \nu_{N-2 \rightarrow N-1} = \nu''_3, \quad (5.90)$$

$$\nu_{2 \rightarrow 3} = \nu_{3 \rightarrow 2} = \dots = \nu_{N-3 \rightarrow N-2} = \nu_{N-2 \rightarrow N-3} = \nu_3. \quad (5.91)$$

Тогда среднее время τ_i^1 нахождения доменной стенки в i -м положении будет равно

$$\tau_0^1 = \tau_N^1 = \frac{1}{\nu'_1}, \quad \tau_1^1 = \tau_{N-1}^1 = \frac{1}{\nu'_2 + \nu'_3}, \quad \tau_2^1 = \tau_{N-2}^1 = \frac{1}{\nu''_3 + \nu_3}, \quad (5.92)$$

$$\tau_3^1 = \dots = \tau_{N-3}^1 = \frac{1}{2\nu_3}. \quad (5.93)$$

Будем считать, что в начальный момент времени доменная стенка находилась в положении $i = 0$. Матрица переходов T размером $N \times N$, вычисленная по формуле (5.16), в нашем случае имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & 1-a' & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & b & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a' & 0 & 1/2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1-b & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1-b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1/2 & 0 & a' \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & b & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.94)$$

где $a' = \nu'_3/(\nu'_2 + \nu'_3)$, $b = \nu''_3/(\nu''_3 + \nu_3)$. Поскольку в начальный момент времени доменная стенка находится в положении $i = 0$, то вероятность её обнаружения в положениях $i = 0, \dots, N-1$ равна $P_i^{\text{нач}} = \delta_{0i}$. Тогда из формул (5.19) и (5.20) получим

$$\tau' = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{N-5}{2\nu_3} + \frac{b}{1-b} \left(\frac{1}{\nu'_3} + \frac{1}{\nu''_3} \right) \right] \left[N - \frac{2c}{1-a'} \right] + \frac{1}{a'\nu'_1} \frac{b}{1-b} [N(1-a') - 2c] \right\}, \quad (5.95)$$

где $c = 3 - \frac{1}{b} - 2a'$. Множитель $1/2$ связан с тем, что спонтанное перемангничивание может начаться с одинаковой вероятностью с любого из двух концов цепочки. Легко убедиться в том, что если свойства граничных атомов не отличаются от свойств атомов в середине цепочки, то мы вернемся к формуле (5.21). Действительно, при $J' = J$ и $K' = K$ получаем $\nu'_1 = \nu_1$, $\nu'_2 = \nu_2$, $\nu'_3 = \nu''_3 = \nu_3$, $a' = a$, $b = 1/2$, $c = 1 - 2a$, и формула (5.95) переходит в (5.21).

Вычислим теперь время $\tau'_{\text{СТМ}}$ перемангничивания цепочки при взаимодействии одного из крайних ее атомов с СТМ иглой. Для определенности будем считать, что СТМ игла находится над первым атомом цепочки. Мы предполагаем, что в результате взаимодействия с СТМ иглой, во-первых, доменная стенка переходит в положение $i = 1$, т.е. изменяется вероятность ее обнаружения в начальный момент времени $P_i^{\text{нач}} = \delta_{1i}$, во-вторых, доменная стенка не может вернуться в положение $i = 0$, т.е. $\nu_{1 \rightarrow 0} = 0$. Тогда матрица переходов T размером $(N - 1) \times (N - 1)$, вычисленная по формуле (5.16), будет иметь вид

$$\begin{pmatrix} 0 & b & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1/2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1-b & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1-b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1/2 & 0 & a' \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & b & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.96)$$

Повторяя с этой матрицей процедуру вычисления среднего времени перемангничивания, получим

$$\tau'_{\text{СТМ}} = \left[\frac{N-5}{2\nu_3} + \frac{b}{1-b} \left(\frac{1}{\nu'_3} + \frac{1}{\nu''_3} \right) \right] \left[N - \frac{2c}{1-a'} \right]. \quad (5.97)$$

Здесь множитель $1/2$ не возникает, поскольку перемангничивание цепочки начинается с того конца цепочки, над которым находится СТМ игла. Сравнивая формулы (5.95)

и (5.97), находим следующее соотношение между временами τ' и $\tau'_{\text{СТМ}}$

$$\tau' = \frac{1}{2} \left\{ \tau'_{\text{СТМ}} + \frac{1}{a'\nu'_1} \frac{b}{1-b} [N(1-a') - 2c] \right\}. \quad (5.98)$$

Легко убедиться в том, что при $J' = J$ и $K' = K$ формулы (5.97) и (5.98) переходят в (5.85) и (5.86), соответственно.

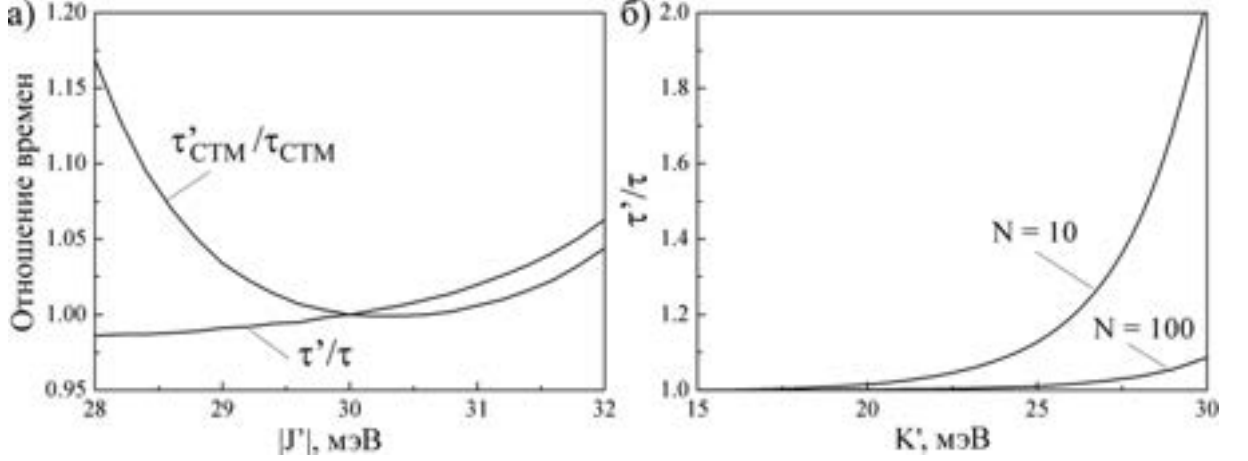


Рис. 5.18: Зависимость отношений времен перемагничивания (а) τ'/τ и $\tau'_{\text{СТМ}}/\tau_{\text{СТМ}}$ от параметра J' для цепочки из $N = 100$ атомов и $K' = K$, (б) τ'/τ от параметра K' для цепочек из $N = 10$ и $N = 100$ атомов и $J' = J$. Для обоих графиков $T = 20$ К, $J = -30$ мэВ и $K = 5$ мэВ.

Для того, чтобы понять, насколько сильно граничные атомы могут повлиять на времена перемагничивания τ и $\tau_{\text{СТМ}}$, сделаем численные оценки для рассмотренного выше случая: $N = 100$, $T = 20$ К, $J = -30$ мэВ, $K = 5$ мэВ. Начнем со случая $K' = K$. На рис. 5.18а представлены зависимости отношений τ'/τ и $\tau'_{\text{СТМ}}/\tau_{\text{СТМ}}$ от параметра $|J'|$, слабо отличающегося от $|J|$. Видно, что отношение τ'/τ монотонно возрастает при увеличении $|J'|$, в то время как отношение $\tau'_{\text{СТМ}}/\tau_{\text{СТМ}}$ имеет минимум при $J' \approx J$. При этом небольшие отклонения $|J' - J| < 2$ мэВ не приводят к большому изменению времен τ и $\tau_{\text{СТМ}}$, однако при больших значениях $|J' - J|$ отклонения τ' и $\tau'_{\text{СТМ}}$ от τ и $\tau_{\text{СТМ}}$ становятся существенными и должны быть учтены при оценке времени перемагничивания. Далее рассмотрим случай $J' = J$. Изменение K' не оказывает никакого влияния на времена τ и $\tau_{\text{СТМ}}$, при условии $K' < |J'|/2$, как

это следует из формулы (5.7). В большинстве практически важных случаев условие $K' < |J'|/2$ выполняется, и можно сказать, что ЭМА крайних атомов цепочки практически никогда не вносит вклада в оценку времен перемагничивания τ и $\tau_{\text{СТМ}}$. Если же $K' > |J'|/2$, то и в этом случае влияние K' на времена перемагничивания невелико. В качестве примера на рис. 5.18б изображены зависимости τ'/τ от K' для цепочек из $N = 10$ и $N = 100$ атомов. Итак, можно сделать заключение, что при нашем выборе параметров $|J| = 6K$ времена перемагничивания зависят от J' в существенно большей степени, чем от K' . Наконец, отметим, что как формула (5.95), так и все приведенные после неё численные оценки для отношения времен спонтанного перемагничивания τ'/τ справедливы в равной степени как для антиферромагнитных, так и для ферромагнитных атомных цепочек.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные предположения о характере взаимодействия цепочки атомов с СТМ иглой являются довольно грубыми. Поэтому формулы (5.85) и (5.97) дают менее точную оценку времени перемагничивания в результате взаимодействия с СТМ иглой, чем формулы (5.86) и (5.98) для времени спонтанного перемагничивания. В рамках сделанных предположений, формулы (5.85) и (5.97) могут быть использованы также и для оценки времени перемагничивания ферромагнитных цепочек. Однако в последнем случае более эффективным оказывается перемагничивание цепочки в однородном магнитном поле, рассмотренное в параграфе 5.1.2.

5.2.3 Обобщение приближения диффузии одной доменной стенки на случай двойных атомных антиферромагнитных цепочек

В этом параграфе мы рассмотрим обобщение приближения диффузии одной доменной стенки на случай перемагничивания двойных атомных антиферромагнитных цепочек. Как и в параграфе 5.1.3, будем рассматривать двойные атомные цепочки двух типов: А и Б (см. рис. 5.8). При этом обменный интеграл J характеризует взаимодействие между магнитными моментами ближайших атомов внутри атомной цепочки,

а обменный интеграл J' – между магнитными моментами ближайших атомов из разных цепочек. Поскольку во все формулы для времени спонтанного перемagnetизации двойных атомных цепочек входят модули обменных интегралов $|J|$ и $|J'|$, от они в равной степени справедливы как для ферромагнитных, так и для антиферромагнитных цепочек. Таким образом, в этом параграфе нам осталось получить выражения для среднего времени перемagnetизации двойной атомной цепочки при её взаимодействии с СТМ иглой.

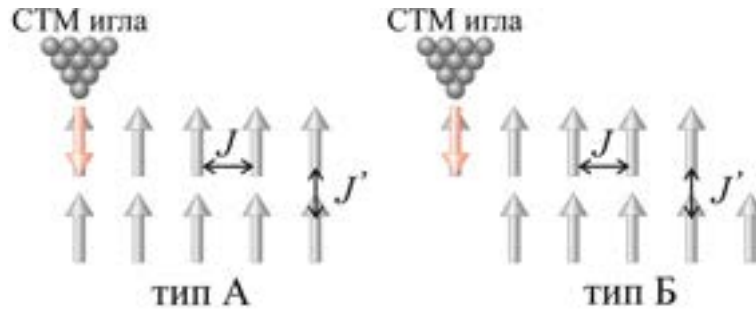


Рис. 5.19: Схематическое изображение взаимодействия между СТМ иглой и двойной атомной цепочкой типа А или типа Б. Красными стрелками показаны переворачивающиеся в результате этого взаимодействия магнитные моменты.

Как и в предыдущем параграфе, рассмотрим случай, когда перемagnetизация атомной цепочки происходит посредством образования и диффузии одной доменной стенки. Как и раньше, мы предполагаем, что магнитный момент расположенного непосредственно под СТМ иглой атома мгновенно переворачивается и не может вернуться в первоначальное состояние. В таком случае, время перемagnetизации цепочки $\tau_{\text{СТМ}}$ – это среднее время перемagnetизации всех остальных атомов цепочки. Следуя работе [69], мы предполагаем, что СТМ игла расположена над одним из крайних атомов двойной атомной цепочки, как показано на рис. 5.19. Вычисление времени $\tau_{\text{СТМ}}$ существенно зависит от того, работаем мы в приближении слабой или сильной связи между цепочками.

Перемагничивание двойной атомной цепочки в приближении слабой связи

В случае слабой связи между атомными цепочками, мы предполагаем, что перемагничивание начинается всегда с той атомной цепочки, которая взаимодействует с СТМ иглой. А перемагничивание второй атомной цепочки происходит только после того, как заканчивается перемагничивание первой цепочки. В таком случае, время перемагничивания двойной цепочки равно сумме времен перемагничивания двух атомных цепочек, из которых она состоит:

$$\tau_{\text{СТМ}}^{\text{слаб}} = \tau_+^{\text{СТМ}} + \tau_-, \quad (5.99)$$

где время τ_- вычисляется по формуле (5.47) в случае цепочки типа А или по формуле (5.51) в случае цепочки типа Б. Как видно из рис. 5.19, время перемагничивания $\tau_+^{\text{СТМ}}$ не зависит от типа атомной цепочки. Сравнивая формулы (5.21), (5.85), (5.86) и формулу (5.45), в которой нужно сделать замену $\mu B \rightarrow |J'|$, получим

$$\tau_+^{\text{СТМ}} = \frac{a_-}{\nu'_3(1 - a_-)} + \frac{(N - 2)(1 - a_-) + (a_- - \alpha)S_{N-2}}{\nu_3(1 - \alpha)(1 - a_-)}, \quad (5.100)$$

где $\alpha = (1 - b)/b$, $S_N = (1 - \alpha^N)/(1 - \alpha)$, $a_- = \nu'_3/(\nu_2 + \nu'_3)$ и $b = \nu_3/(\nu_3 + \nu'_3)$.

Перемагничивание двойной атомной цепочки в приближении сильной связи

В случае сильного взаимодействия между атомными цепочками, необходимо проделать вычисления аналогичные тем, что были выполнены в случае отсутствия внешних полей (см. формулы (5.54) – (5.68)). При этом для частоты $\tilde{\nu}_3$ перемещения доменной стенки вдоль двойной атомной цепочки по-прежнему справедлива формула (5.55). Частоты $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ и $\tilde{\nu}'_3$ для невзаимодействующего с СТМ иглой конца цепочки также остаются неизменными. Нам остается вычислить частоты $\tilde{\nu}_1^{\text{СТМ}}$, $\tilde{\nu}_2^{\text{СТМ}}$ и $\tilde{\nu}'_3^{\text{СТМ}}$ для конца двойной атомной цепочки, который взаимодействует с СТМ иглой. После этого формула (5.63) должна быть обобщена на случай цепочки с неэквивалентными концами.

Частоты $\tilde{\nu}_1^{\text{СТМ}}$, $\tilde{\nu}_2^{\text{СТМ}}$ и $\tilde{\nu}'_3^{\text{СТМ}}$ вычисляются полностью аналогично тому, как были вычислены частоты $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ и $\tilde{\nu}'_3$. В результате, для двойной атомной цепочки типа А

получаем

$$\tilde{\nu}_1^{\text{CTM}} = \nu'_1, \quad \tilde{\nu}_2^{\text{CTM}} = \frac{\nu_2 \nu'_3}{\nu_3 + \nu'_3}, \quad \tilde{\nu}_3^{\text{CTM}} = \frac{\nu_3 \nu'_3}{\nu_3 + \nu'_3}. \quad (5.101)$$

А для двойной цепочки типа Б:

$$\tilde{\nu}_1^{\text{STM}} = \frac{\nu'_1 \nu_3 (\nu'_2 + \nu'_3) + \nu_1 \nu'_3 (\nu'_1 + \nu'_3)}{(\nu'_1 + \nu'_3)(\nu'_2 + \nu'_3) + \nu_3 (\nu'_2 + \nu'_3) + \nu_1 (\nu'_1 + \nu'_3)}, \quad (5.102)$$

$$\tilde{\nu}_2^{\text{STM}} = \frac{\nu'_3}{F_3} [\nu'_2 \nu_3 (\nu'_1 + \nu'_3) + \nu_2 \nu'_3 (\nu'_2 + \nu'_3)], \quad (5.103)$$

$$\tilde{\nu}_3^{\text{STM}} = \frac{\nu_3 \nu'_3}{F_3} (\nu'_1 + \nu'_3) (\nu'_2 + \nu'_3), \quad (5.104)$$

где

$$F_3 = (\nu'_1 + \nu'_3)(\nu'_2 + \nu'_3)(\nu_3 + \nu'_3) + \nu_3 \nu'_3 (\nu'_1 + \nu'_3) + \nu_2 \nu'_3 (\nu'_2 + \nu'_3). \quad (5.105)$$

Теперь задача о перемагничивании двойной атомной цепочки свелась к задаче о перемагничивании одинарной атомной цепочки с неэквивалентными концами. Если такая цепочка состоит из N атомов, то доменная стенка может занимать $N + 1$ положение, как показано на рис. 5.6. Частоты переходов между этими положениями равны

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \tilde{\nu}_1^{\text{CTM}}, \quad \nu_{1 \rightarrow 2} = \tilde{\nu}_3^{\text{CTM}}, \quad \nu_{N-1 \rightarrow N} = \tilde{\nu}_2, \quad (5.106)$$

$$\nu_{2 \rightarrow 3} = \dots = \nu_{N-2 \rightarrow N-1} = \nu_{2 \rightarrow 1} = \dots = \nu_{N-2 \rightarrow N-3} = \tilde{\nu}_3, \quad (5.107)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 0} = \tilde{\nu}_2^{\text{STM}}, \quad \nu_{N-1 \rightarrow N-2} = \tilde{\nu}_3', \quad \nu_{N \rightarrow N-1} = \tilde{\nu}_1. \quad (5.108)$$

Согласно формуле (5.16) находим матрицу переходов

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 - a^{\text{CTM}} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1/2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a^{\text{CTM}} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1/2 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.109)$$

где $a = \tilde{\nu}'_3/(\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}'_3)$, $a^{\text{СТМ}} = \tilde{\nu}'_3^{\text{СТМ}}/(\tilde{\nu}_2^{\text{СТМ}} + \tilde{\nu}'_3^{\text{СТМ}})$. Решая систему линейных уравнений (5.19) с $P_i^{\text{нач}} = \delta_{0i}$, находим по формуле (5.20) среднее время перемагничивания атомной цепочки

$$\tau_{\text{СТМ}}^{\text{сильн}} = \left[\frac{N-3}{2\tilde{\nu}_3} + \frac{1}{\tilde{\nu}'_3^{\text{СТМ}}} \right] \left[N - \frac{2(1-2a)}{1-a} \right] + \frac{a}{1-a} \left(\frac{1}{\tilde{\nu}'_3^{\text{СТМ}}} - \frac{1}{\tilde{\nu}'_3} \right) + \frac{1}{a^{\text{СТМ}}\tilde{\nu}_1^{\text{СТМ}}} \left[N(1-a^{\text{СТМ}}) - 2(1-2a^{\text{СТМ}}) + \frac{a-a^{\text{СТМ}}}{1-a} \right]. \quad (5.110)$$

Отметим, что в формуле (5.110) нет множителя $1/2$, поскольку мы считаем, что перемагничивание цепочки всегда начинается с конца, взаимодействующего с СТМ иглой. Это предположение справедливо, если $\tau_{\text{СТМ}}^{\text{сильн}} \ll \tau^{\text{сильн}}$. Формула (5.110) справедлива для цепочки типа А. В случае цепочки типа Б в формуле (5.110) необходимо сделать замену $N \rightarrow N-1$.

Численные оценки

Сделаем численные оценки для двойных антиферромагнитных цепочек Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$. Согласно экспериментальной работе [69] обменные интегралы для атомов Fe равны $J = 1.3 \pm 0.1$ мэВ и $J' = 0.03 \pm 0.02$ мэВ. Для цепочки из трех атомов Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ ЭМА крайних атомов равна 2.1 ± 0.1 мэВ, а ЭМА центрального атома равна 3.6 ± 0.1 мэВ [216]. Поэтому для численных оценок мы выберем следующие параметры гамильтониана Гейзенберга: $J = 1.3$ мэВ, $J' = 0.03$ мэВ, $K = 3$ мэВ. Будем рассматривать короткие цепочки, состоящие из $2N = 20$ атомов. Заметим, что при выбранных значениях параметров гамильтониана выполняются соотношения $J/J' \approx 43$ и $J/(NJ') \approx 4.3$. Это означает, что для таких двойных цепочек должно хорошо работать приближение слабой связи между атомными цепочками. Критическая температура $T_{\text{кр}}$ одинарной атомной цепочки может быть вычислена с помощью КММК (см. параграф 5.2.1). Мы обнаружили, что критическая температура одинарной цепочки из атомов Fe на поверхности $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$ монотонно убывает от значения 10 ± 1 К до 6 ± 1 К при увеличении длины цепочки от $N = 10$ до $N = 100$. Критическая температура двойных атомных цепочек, как правило, выше, чем $T_{\text{кр}}$ одинарных атомных цепочек той же длины. Далее большая часть

численных оценок будет получена для двойных атомных цепочек Fe, находящихся при температуре $T = 4$ К, при которой они точно находятся в антиферромагнитном состоянии. Варьируя параметры гамильтониана (5.1), найдем пределы применимости нашей теоретической модели.

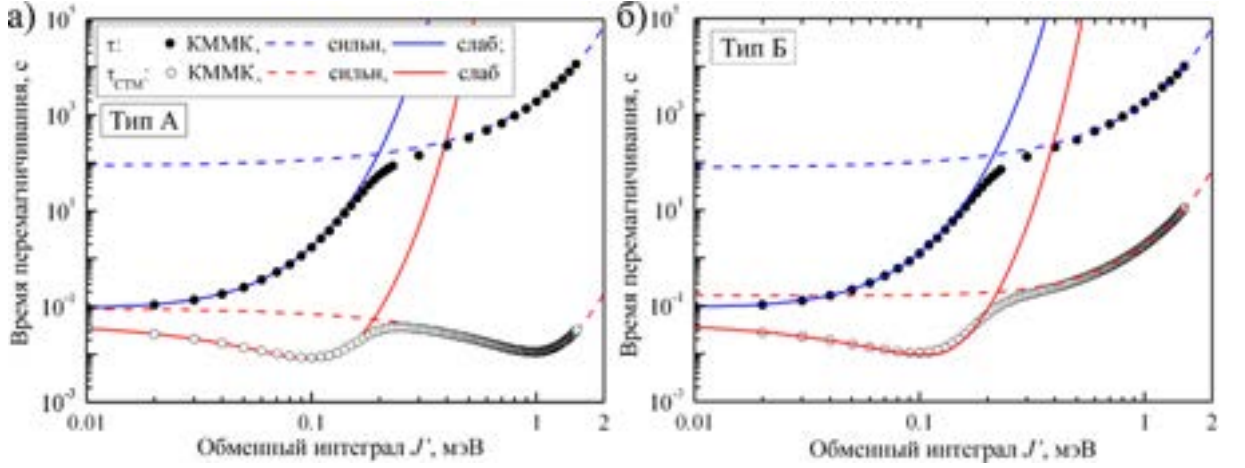


Рис. 5.20: Зависимость времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания от обменного интеграла J' , изменяющегося в пределах от 0.01 мэВ до 1.5 мэВ, для двойных цепочек типа А (рис. а) и типа Б (рис. б). Остальные параметры модели: $J = 1.3$ мэВ, $K = 3$ мэВ, $T = 4$ К, $2N = 20$. Результаты КММК моделирования, полученные в результате усреднения по 10000 расчетов, показаны точками; сплошные линии получены в приближении слабой связи между атомными цепочками, а штриховые линии – в приближении сильной связи.

На рис. 5.20 показаны зависимости времен спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания двойных атомных цепочек от величины обменного интеграла J' . Сплошными и штриховыми линиями показаны зависимости, полученные аналитически в приближении слабой и сильной связи, соответственно. Точками показаны результаты КММК моделирования. Величины $\tau^{\text{слаб}}$ и $\tau_{\text{СТМ}}^{\text{слаб}}$, полученные аналитически, находятся в превосходном согласии с результатами КММК моделирования при условии $J' \ll J$. Видно, что приближение слабой связи хорошо работает вплоть до значений $J' \approx J/N = 0.13$ мэВ. С другой стороны, приближение сильной связи хоро-

шо работает при условии $J' \approx J$. Из рис. 5.20 видно, что приближение сильной связи остается адекватным при уменьшении величины обменного интеграла J' вплоть до значения $J/\ln N = 0.56$ мЭВ. Оба приближения оказываются не очень точными при промежуточных значениях обменного интеграла $J/N \lesssim J' \lesssim J/\ln N$. Однако, даже в этой области параметров функция $\min(\tau_{\text{СТМ}}^{\text{слаб}}, \tau_{\text{СТМ}}^{\text{сильн}})$ может быть использована для оценки верхней границы величины $\tau_{\text{СТМ}}$. Отметим, что время спонтанного перемагничивания τ монотонно возрастает с увеличением параметра J' как в случае двойных цепочек типа А, так и в случае цепочек типа Б. В то же время, зависимость времени $\tau_{\text{СТМ}}$ от величины обменного интеграла J' оказывается немонотонной. При этом функции $\tau_{\text{СТМ}}(J')$ существенно различаются для цепочек типа А и Б. В случае цепочки типа Б зависимость $\tau_{\text{СТМ}}(J')$ имеет один локальный минимум, а в случае цепочки типа А – два локальных минимума и локальный максимум. Здесь важно подчеркнуть, что функция $\min(\tau_{\text{СТМ}}^{\text{слаб}}, \tau_{\text{СТМ}}^{\text{сильн}})$ качественно описывает все эти особенности зависимостей $\tau_{\text{СТМ}}(J')$ при всех значениях обменного интеграла J' .

Зависимости величин τ и $\tau_{\text{СТМ}}$ от ЭМА представлены на рис. 5.21. На рис. 5.21а показан случай слабой связи между атомными цепочками ($J = 1.3$ мЭВ, $J' = 0.03$ мЭВ), а на рис. 5.21б – случай сильной связи между атомными цепочками $J = J' = 1.3$ мЭВ. Полученные зависимости имеют очень простой вид: $\ln \tau_{\text{СТМ}} \sim K$. При этом времена перемагничивания двойных цепочек практически не зависят от типа цепочек в приближении слабой связи. Однако, в приближении сильной связи величины $\tau_{\text{СТМ}}$ отличаются на три порядка для двойных атомных цепочек разного типа. Как видно из рис. 5.21, времена перемагничивания, вычисленные аналитически, превосходно согласуются с результатами КММК моделирования. Заметим также, что условия применимости приближения диффузии одной доменной стенки $K(2N) - 2(J + J') \gtrsim k_{\text{В}}T$ (для цепочки типа А) и $K(2N) - 2\max(J, J') \gtrsim k_{\text{В}}T$ (для цепочки типа Б) выполняются при $K \geq 1$ мЭВ.

Зависимости времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания двойных атомных цепочек от их длины N показаны на рис. 5.22. Полное число атомов в двойной цепочке равно $2N$. Видно, что результаты, полученные аналитически

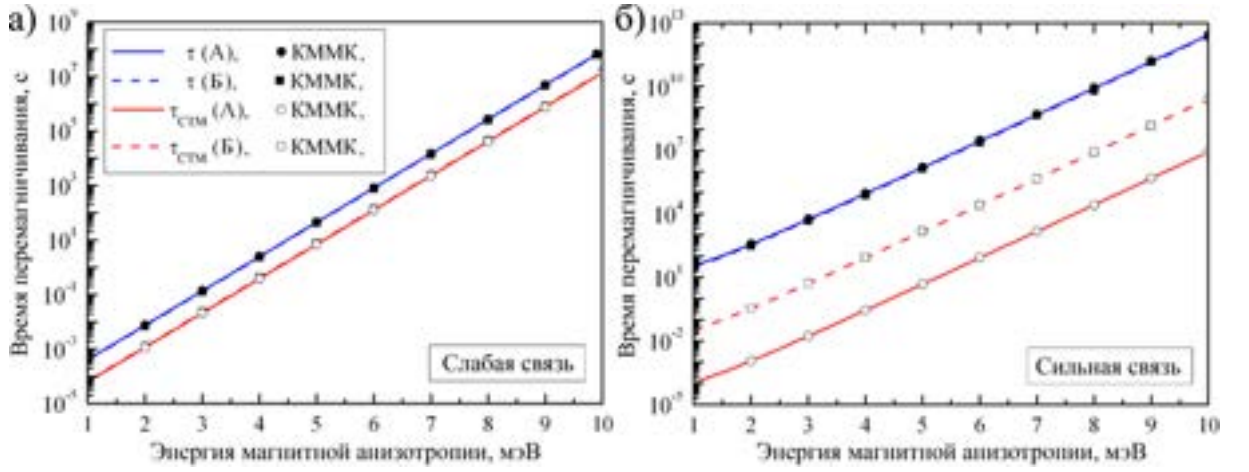


Рис. 5.21: Зависимости времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания от ЭМА, изменяющейся в пределах от 1 мЭВ до 10 мЭВ. Остальные параметры модели: $J = 1.3$ мЭВ, $J' = 0.03$ мЭВ (рис. а), $J' = 1.3$ мЭВ (рис. б), $T = 4$ К, $2N = 20$. Результаты КММК моделирования, полученные в результате усреднения по 10000 расчетов, показаны точками; сплошные линии получены для цепочек типа А, штриховые – для цепочек типа Б.

в приближении слабой связи, хорошо согласуются с результатами КММК моделирования при $N < J/J' \approx 43$. При дальнейшем увеличении длины N цепочки использование приближения слабой связи приводит к сильно завышенной оценке времени перемагничивания. Действительно, $\tau_{\text{СТМ}}^{\text{слаб}} \sim e^N$ при $N > J/J'$, в то время как согласно результатам КММК моделирования $\tau_{\text{СТМ}} \sim N$. Отметим, что в этой области параметров приближение сильной связи также не работает, поскольку неравенство $J' \ln N \gtrsim J$ не выполняется. Однако, величина $\tau_{\text{СТМ}}^{\text{сильн}} \sim N \sim \tau_{\text{СТМ}}$ имеет правильную асимптотику при $N \rightarrow \infty$, поэтому она может быть использована для получения ограничения на время $\tau_{\text{СТМ}}$ сверху. Например, величина $\tau_{\text{СТМ}}^{\text{сильн}}$ для двойной атомной цепочки типа А хорошо согласуется с результатами КММК моделирования уже при $N \approx 100$.

Рассмотрим теперь гипотетическую двойную атомную цепочку с сильной связью между атомными цепочками ($J = J' = 1.3$ мЭВ). Зависимость времен перемагничивания

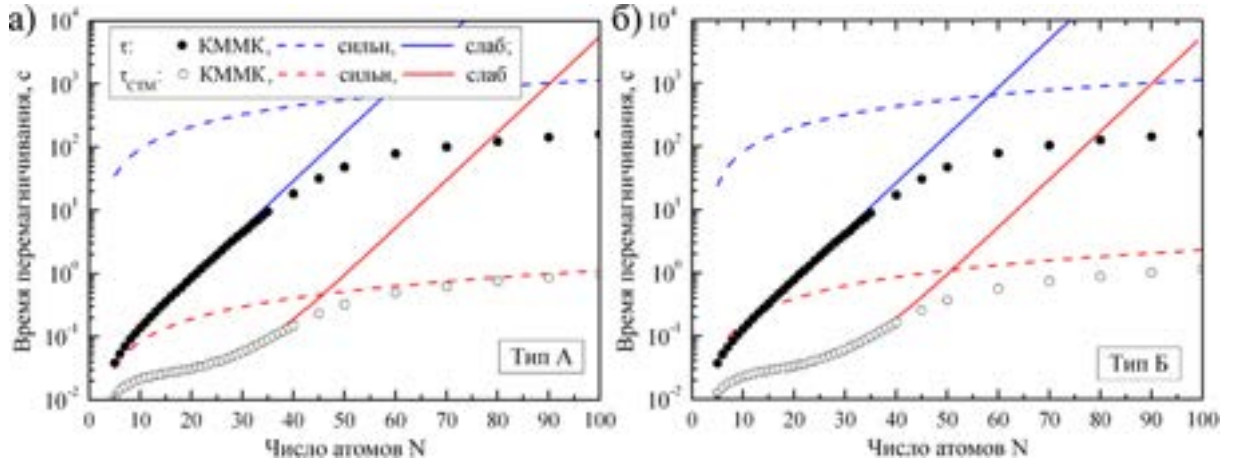


Рис. 5.22: Зависимости времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания от длины двойной атомной цепочки N , изменяющейся в пределах от 5 до 100 атомов, для двойных цепочек типа А (рис. а) и типа Б (рис. б). Полное число атомов в двойной цепочке равно $2N$. Остальные параметры модели: $J = 1.3$ мэВ, $J' = 0.03$ мэВ, $K = 3$ мэВ, $T = 4$ К. Результаты КММК моделирования, полученные в результате усреднения по 10000 расчетов, показаны точками; сплошные линии получены в приближении слабой связи между атомными цепочками, а штриховые линии – в приближении сильной связи.

зависимости τ и $\tau_{\text{СТМ}}$ такой цепочки от её длины N показана на рис. 5.23. При $N \sim 100$ зависимость $\tau_{\text{СТМ}}(N)$ близка к линейной: $\tau_{\text{СТМ}} \sim N$. При этом величины τ слабо зависят от типа двойной атомной цепочки. В то же время, величины $\tau_{\text{СТМ}}$ для цепочки типа А оказываются на несколько порядков меньше, чем для цепочки типа Б. Причина этого заключается в том, что крайний атом, взаимодействующий с СТМ иглой, оказывается связан с цепочкой типа А намного сильнее, чем с цепочкой типа Б. Из рис. 5.23 видно, что результаты, полученные аналитически в приближении сильной связи, превосходно согласуются с результатами КММК моделирования.

Наконец, рассмотрим зависимости времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания двойных атомных цепочек от температуры (рис. 5.24). На рис. 5.24а показаны зависимости для случая слабой связи между атомными

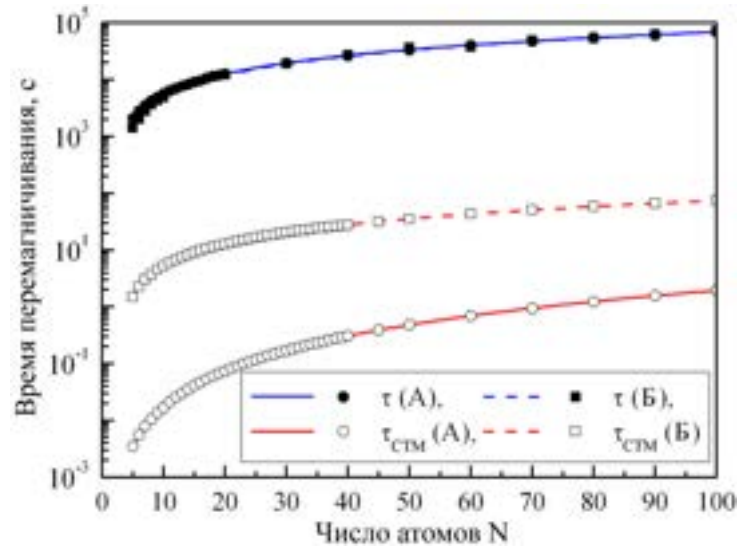


Рис. 5.23: Зависимости времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания от длины двойной атомной цепочки N , изменяющейся в пределах от 5 до 100 атомов. Полное число атомов в двойной цепочке равно $2N$. Остальные параметры модели: $J = J' = 1.3$ мэВ, $K = 3$ мэВ, $T = 4$ К. Результаты КММК моделирования, полученные в результате усреднения по 10000 расчетов, показаны точками; сплошные линии получены для цепочек типа А, штриховые – для цепочек типа Б.

цепочками ($J/J' \approx 43$), а на рис. 5.24б – для случая сильной связи ($J' = J$). Видно, что в обоих случаях аналитически вычисленные величины $\tau_{\text{СТМ}}$ находятся в очень хорошем согласии с результатами КММК моделирования. Здесь необходимо сделать два важных замечания. Во-первых, приближение диффузии одной доменной стенки справедливо при температуре ниже $T_{\text{макс}}$, которая может быть найдена из условия, аналогичного (5.31). Однако для коротких атомных цепочек температура $T_{\text{макс}}$ оказывается близка к критической температуре $T_{\text{кр}}$ фазового перехода в парамагнитное состояние. Таким образом, предложенный нами метод вычисления времени перемагничивания двойных атомных цепочек применим практически вплоть до температуры $T_{\text{кр}}$, а вычисленная по формуле (5.31) температура $T_{\text{макс}}$ может быть использована для получения ограничения на критическую температуру снизу. Во-вторых, время набора статистики при КММК моделировании экспоненциально

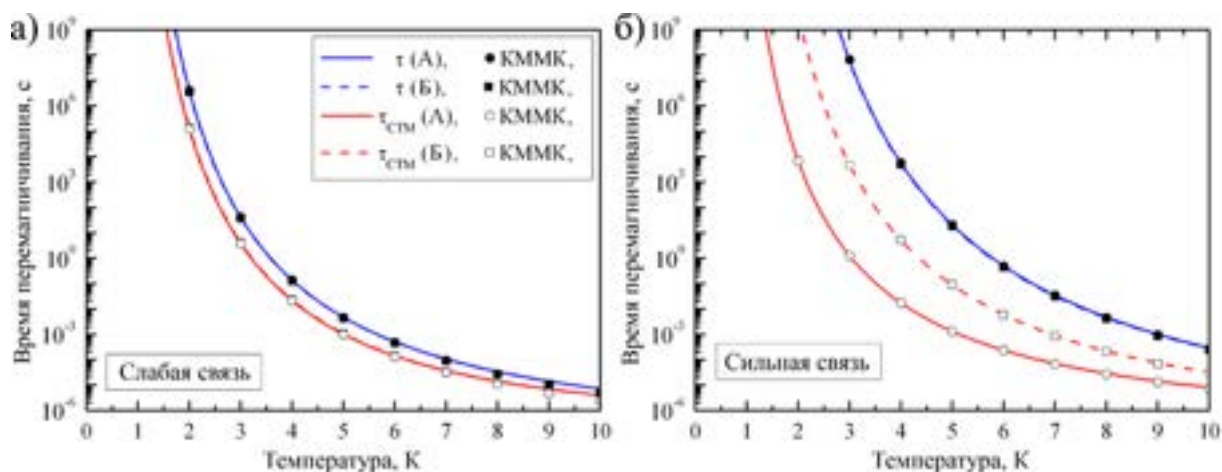


Рис. 5.24: Зависимости времени спонтанного τ и вынужденного $\tau_{\text{СТМ}}$ перемагничивания от температуры T , изменяющейся в пределах от 1 К до 10 К. Остальные параметры модели: $J = 1.3$ мэВ, $J' = 0.03$ мэВ (рис. а), $J' = 1.3$ мэВ (рис. б), $K = 3$ мэВ, $2N = 20$. Результаты КММК моделирования, полученные в результате усреднения по 10000 расчетов, показаны точками; сплошные линии получены для цепочек типа А, штриховые – для цепочек типа Б.

растет при понижении температуры. Вследствие этого, вычисление с помощью КММК времен перемагничивания $\tau_{\text{СТМ}}$ и τ при низких температурах оказывается практически невозможным. В этом случае, предложенный нами аналитический метод является, фактически, единственным способом вычисления величин $\tau_{\text{СТМ}}$ и τ .

5.3 Основные результаты пятой главы

В результате теоретического исследования магнитных свойств ферромагнитных и антиферромагнитных одинарных и двойных атомных цепочек конечной длины на поверхности металла были получены следующие основные результаты.

1. При исследовании магнитных свойств одномерных цепочек Со-Аи конечной длины на поверхности Си(110) был обнаружен фазовый переход в ферромаг-

нитное состояние при низких температурах $T_{\text{кр}} < 25$ К. Показано, что критическая температура убывает с увеличением длины цепочки, однако, вследствие наличия магнитной анизотропии, остается конечной даже в пределе бесконечно длинной цепочки. Исследования зависимости коэрцитивной силы цепочек Со-Аи различной длины от температуры и скорости перемещения показали, что одномерные цепочки Со-Аи обладают интересными магнитодинамическими свойствами, что делает их перспективными объектами для использования в низкотемпературных магнитных датчиках и наноэлектронике.

2. При исследовании магнитных свойств одномерных цепочек Мп-Аи конечной длины на поверхности меди был обнаружен фазовый переход в антиферромагнитное состояние при низких температурах. Показано, что критическая температура убывает с увеличением длины цепочки, и практически не зависит от величины ЭМА, если она лежит в интервале от 1 мэВ до 10 мэВ. При этом кристаллическая ориентация поверхности меди существенно влияет на величину обменного интеграла между соседними атомами Мп и, как следствие, на величину критической температуры цепочек Мп-Аи. Критическая температура цепочки Мп-Аи, содержащей 100 атомов Мп, на поверхности Cu(110) составляет 40 ± 1 К, а на поверхности Cu(111) – вдвое меньшую величину 19 ± 1 К.
3. В рамках приближения диффузии одной доменной стенки предложен аналитический метод, позволяющий в рамках модели Гейзенберга при наличии одноосной магнитной анизотропии вычислять время спонтанного перемагничивания и строить кривые намагничивания атомных ферромагнитных цепочек конечной длины при низкой температуре. Установлены пределы применимости метода. Показано, что предложенный метод дает результаты хорошо согласующиеся с результатами моделирования с помощью кинетического метода Монте-Карло (КМК). Кроме того, полученные в рамках предложенной модели формулы могут быть также использованы для определения ограничения снизу на температуру фазового перехода в парамагнитное состояние.

4. Предложенный аналитический метод вычисления времени спонтанного перемангничивания атомных цепочек обобщен на случай антиферромагнитных цепочек. Предложена простая модель взаимодействия антиферромагнитной цепочки с иглой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). В рамках данной модели найдены формулы, позволяющие аналитически вычислять среднее время перемангничивания антиферромагнитных цепочек при их взаимодействии с СТМ иглой. Показано, что метод вычисления времен перемангничивания антиферромагнитных цепочек дает результаты находящиеся в превосходном количественном согласии с результатами КММК моделирования.
5. Аналитический метод вычисления времени спонтанного перемангничивания атомных ферромагнитных и антиферромагнитных цепочек обобщен на случай, когда обменный интеграл J' и энергия магнитной анизотропии K' для крайних атомов отличаются от параметров J и K для атомов, находящихся в середине цепочки. Показано, что в случае, когда J в несколько раз превышает K краевыми эффектами для энергии магнитной анизотропии можно пренебречь, даже в том случае, когда $|K' - K| \sim K$, в то же время, краевые эффекты для обменного интеграла оказываются существенными и должны быть учтены уже при $|J' - J| \sim 0.1J$.
6. Метод вычисления времени перемангничивания одинарных атомных ферромагнитных и антиферромагнитных цепочек обобщен на случай двойных атомных цепочек. Рассмотрены два приближения: слабой и сильной связи между атомными цепочками. Найдены пределы применимости этих приближений. Найдены аналитические формулы для вычисления среднего времени перемангничивания двойных атомных ферромагнитных и антиферромагнитных цепочек как при их спонтанном перемангничивании, так и при перемангничивании в результате взаимодействия с СТМ иглой. В рамках приближения сильной связи между атомными цепочками предложен быстрый способ численного вычисления кривых намагничивания двойных ферромагнитных атомных цепочек. Показано, что в рамках пределов своей применимости предложенные методы дают ре-

зультаты превосходно согласующиеся с результатами КММК моделирования, позволяя многократно сократить вычислительное время.

Заключение

В диссертационной работе получены следующие основные результаты.

1. На основе кинетического метода Монте-Карло разработаны решеточные самообучающиеся алгоритмы, позволяющие моделировать диффузию атомов на поверхностях (001) и (111) гцк кристаллов. На языке Fortran 90 написан комплекс программ, реализующий методы молекулярной статистики, молекулярной динамики, метод упругой ленты, различные варианты решеточного кинетического метода Монте-Карло, а также методы поиска параметров межатомных потенциалов.
2. Предложен аналитический метод, позволяющий в рамках модели Гейзенберга при наличии одноосной магнитной анизотропии вычислять время спонтанного и вынужденного перемагничивания одинарных и двойных атомных ферромагнитных и антиферромагнитных цепочек конечной длины при низкой температуре. Предложен быстрый способ численного вычисления кривых намагничивания ферромагнитных атомных цепочек. Предложена модель взаимодействия антиферромагнитной цепочки с иглой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Показано, что предложенный метод дает результаты, хорошо согласующиеся с результатами моделирования с помощью кинетического метода Монте-Карло (КММК), позволяя многократно сократить вычислительное время.
3. При осаждении небольшого количества атомов Со на поверхность Cu(001) при температуре 200–300 К формируются двухслойные кластеры кобальта. Рост кластеров происходит в две стадии: сначала происходит формирование компактных кластеров в первом слое, а число атомов во втором слое убывает, затем происходит формирование второго слоя кластера до тех пор, пока второй слой полностью не покрое первый. Погружение атомов Со или Fe в первый слой подложки Cu(001) при осаждении может существенно увеличить плотность размещения кластеров. При температурах 300–400 К происходит формирование связанных наноструктур из атомов Со и Fe, погруженных в первый слой

поверхности Cu(001). Основным механизмом диффузии погруженных атомов Co и Fe является вакансионный механизм. В процессе самоорганизации связанных наноструктур система погруженных атомов Co или Fe проходит через три стадии эволюции: стадия диффузии адатомов, стадия формирования атомных цепочек и стадия формирования компактных кластеров. Обнаружено, что среднее значение ЭМА монослоя Co/Cu(001) монотонно убывает по абсолютной величине, а зависимость среднего значения ЭМА монослоя Fe/Cu(001) от времени оказывается немонотонной и имеет максимум, соответствующий переходу от стадии диффузии адатомов к стадии формирования компактных кластеров.

4. В процессе формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при осаждении платины на поверхность Cu(111) при температуре выше 285 К на ступенях поверхности Cu(111) формируются пальцеобразные выступы, насыщенные атомами Pt, причем средняя длина пальцеобразных выступов увеличивается при увеличении концентрации Pt. Атомы Pt расположены вблизи краев ступени преимущественно случайным образом, иногда образуя небольшие участки поверхностного сплава Pt/Cu(111) со структурой $p(2 \times 2)$ или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$. Обнаружен фазовый переход порядок-беспорядок в поверхностном сплаве Pt/Cu(001) при температуре 300-400 К. При этом время релаксации поверхностного сплава экспоненциально зависит от концентрации атомов Pt. На микроскопическом уровне объяснен механизм растворения малых кластеров Pt в первом слое поверхности Cu(001). Установлено, что время растворения кластера Pt экспоненциально зависит от его начального размера.
5. На поверхности Cu(111) при комнатной температуре могут формироваться два типа кластеров из атомов Pt и Cu. Компактные кластеры Pt–Cu, расположенные вблизи атомных ступеней, формируются в результате отрыва пальцеобразных выступов от ступени и имеют такую же структуру. Вдали от атомных ступеней формируются плоские дендриты из атомов Pt и Cu, фрактальная размерность которых логарифмически убывает с увеличением скорости осаждения атомов и монотонно возрастает с увеличением температуры под-

ложки. При изменении относительной концентрации платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$ происходит изменение симметрии кластеров. Обнаружена немонотонная зависимость фрактальной размерности кластеров от относительной концентрации платины $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Cu}}$. Эта зависимость может быть объяснена в рамках обобщенной модели диффузионно-лимитированного роста.

6. Предложено использовать для поиска параметров потенциала графен-медь свойства муаровой структуры графена на поверхности меди. Найдена область параметров ϵ и σ потенциала Леннарда-Джонса, соответствующая современным данным. Обнаружено, что при температуре ниже 800 К расстояние между графеном и поверхностью меди линейно увеличивается с температурой. Для корректного моделирования муаровой структуры графена на поверхности Cu(111) предложен новый потенциал взаимодействия графен-медь. Полученная с использованием нового потенциала муаровая структура графена качественно согласуется с СТМ изображениями, а толщина муаровой структуры и энергия связи графена с поверхностью меди в пределах погрешности совпадают с экспериментальными данными. Новый потенциал дает адекватные значения энергии связи и диффузионного барьера для атома меди на поверхности графена.
7. Обнаружена и объяснена на микроскопическом уровне осцилляционная зависимость скорости электромиграции малых вакансионных кластеров на поверхности Cu(001) от их размера. Природа этих осцилляций связана с различием в механизмах диффузии «быстрых» и «медленных» вакансионных кластеров. Выяснено влияние точечных дефектов в первом слое поверхности Cu(001) на относительную скорость дрейфа вакансионных кластеров при электромиграции. Если из атомов примеси формируются компактные кластеры, то относительная скорость дрейфа вакансионных кластеров существенно зависит от их размера. Если же атомы примеси не образуют связанные кластеры, то относительная скорость дрейфа вакансионных кластеров не зависит от их размера. Показано, что электромиграция вакансий не влияет на процесс самоорганиза-

ции связанных наноструктур из атомов Co и Fe в первом слое поверхности Cu(001).

8. На микроскопическом уровне объяснен механизм диффузии атомов Co в приповерхностной области Cu(001) при температуре ниже 800 К. Показано, что основным механизмом диффузии атомов Co в приповерхностной области является вакансионный механизм. Построена реалистичная диффузионная модель, результаты которой находятся в превосходном количественном согласии с экспериментальными данными, полученными при температуре 650 К.
9. Установлено, что вакансии на поверхности Cu(001) образуются преимущественно вблизи атомных ступеней: как вблизи ровных участков ступени, так и вблизи выступов. Обнаружено, что взаимодействие между поверхностью Cu(001) и СТМ иглой приводит к локальному увеличению интенсивности образования поверхностных вакансий. Максимальное увеличение интенсивности образования вакансий достигается при расстоянии $3.0 \text{ \AA}$ между поверхностью и СТМ иглой. Установлено, что интенсивность образования поверхностных вакансий зависит как от направления, так и от скорости сканирования.
10. Обнаружен фазовый переход в ферромагнитное состояние одномерных цепочек Co-Au конечной длины на поверхности Cu(110) при низких температурах $T_{\text{кр}} < 25 \text{ К}$. Обнаружен фазовый переход в антиферромагнитное состояние одномерных цепочек Mn-Au конечной длины на поверхности меди при низких температурах. Установлено, что взаимодействие ферромагнитной атомной цепочки с внешним магнитным полем и взаимодействие антиферромагнитной цепочки с СТМ иглой приводят к уменьшению времени перемагничивания на несколько порядков. Показано, что краевые эффекты для обменного интеграла оказываются существенными и должны учитываться при исследовании магнитных свойств.

Литература

- [1] С.В. Колесников, *Исследование самоорганизации наноструктур на поверхности меди. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*. Москва (2010).
- [2] Р. Фейнман, Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир. *Химия и жизнь* **12**, 20 (2002).
- [3] К.С. Новосёлов, Графен: материалы Флатландии. *Успехи физических наук* **181**, 1299 (2011).
- [4] А.К. Гейм, Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену. *Успехи физических наук* **181**, 1284 (2011).
- [5] П.У. Хиггс, Как удалось обойти теорему Голдстоуна. *Успехи физическиих наук* **185**, 1059 (2015).
- [6] Ф. Энглер, Механизм БЭХ и его скалярный бозон. *Успехи физических наук* **185**, 1050 (2015).
- [7] К. Thorne, LIGO and Gravitational Waves, III: Nobel Lecture, December 8, 2017. *Annalen der Physik* **531**, 1800350 (2019).
- [8] J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111). *Physical Review B* **47**, 13043 (1993).
- [9] U. Ramsperger, A. Vaterlaus, P. Pfäffli, U. Maier, D. Pescia, Growth of Co on a stepped and on a flat Cu(001) surface. *Physical Review B* **53**, 8001 (1996).

- [10] F. Nouvertné, U. May, M. Bammig, A. Rampe, U. Korte, G. Güntherodt, R. Pentcheva, M. Scheffler, Atomic exchange processes and bimodal initial growth of Co/Cu(001). *Physical Review B* **60**, 14382 (1999).
- [11] J. Barth, G. Costantini, K. Kern, Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature* **437**, 671 (2005).
- [12] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, C. Carbone, Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature* **416**, 301 (1998).
- [13] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune, Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. *Science* **300**, 1130 (2003).
- [14] H. Brune, P. Gambardella, Magnetism of individual atoms adsorbed on surfaces. *Surface Science* **603**, 1812 (2009).
- [15] T. Balashov, T. Schuh, A. F. Takács, A. Ernst, S. Ostanin, J. Henk, I. Mertig, P. Bruno, T. Miyamachi, S. Suga, W. Wulfhekel, Magnetic Anisotropy and Magnetization Dynamics of Individual Atoms and Clusters of Fe and Co on Pt(111). *Physical Review Letters* **102**, 257203 (2009).
- [16] J. Bansmann, S. Baker, C. Binns, J. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K. Trohidou, J. Tuillon, Y. Xie, Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters. *Surface Science Reports* **56**, 189 (2005).
- [17] J. Shen, R. Skomski, M. Klaua, H. Jenniches, S. Manoharan, J. Kirschner, Magnetism in one dimension: Fe on Cu(111). *Physical Review B* **56**, 2340 (1997).

- [18] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, S. Rusponi, P. Ohresser, W. Eberhardt, C. Carbone, K. Kern, Oscillatory Magnetic Anisotropy in One-Dimensional Atomic Wires. *Physical Review Letters* **93**, 077203 (2004).
- [19] B. Dupé, J. Bickel, Y. Mokrousov, F. Otte, K. von Bergmann, A. Kubetzka, S. Heinze, R. Wiesendanger, Giant magnetization canting due to symmetry breaking in zigzag Co chains on Ir(001). *New Journal of Physics* **17**, 023014 (2015).
- [20] N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, L. Diekhöner, P. Wahl, K. Kern, Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111). *Physical Review B* **77**, 125437 (2008).
- [21] S. Ogura, K. Fukutani, M. Matsumoto, T. Okano, M. Okada, T. Kawamura, Dendritic to non-dendritic transitions in Au islands investigated by scanning tunneling microscopy and Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **73**, 125442 (2006).
- [22] A. Brodde, G. Wilhelmi, D. Badt, H. Wengelnik, H. Neddermeyer, The growth of Ag films on Ni(100). *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **9**, 920 (1991).
- [23] E. Sibert, F. Ozanam, F. Maroun, R. Behm, O. Magnussen, Diffusion-limited electrodeposition of ultrathin Au films on Pt(111). *Surface Science* **572**, 115 (2004).
- [24] F. Lucci, T. Lawton, A. Pronschinske, E. Sykes, Atomic Scale Surface Structure of Pt/Cu(111) Surface Alloys. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 3015 (2014).
- [25] O. Kurnosikov, J. Kohlhepp, W. de Jonge, Can surface embedded atoms be moved with an STM tip? *Europhysics Letters* **64**, 77 (2003).
- [26] R. van Gastel, R. Van Moere, H. Zandvliet, B. Poelsema, Vacancy-mediated diffusion of Co atoms embedded in Cu(001). *Surface Science* **605**, 1956 (2011).

- [27] С.А. Докукин, *Исследование самоорганизации и физических свойств поверхностного сплава платина–медь. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*. Москва (2020).
- [28] R. Belkhou, N. Barrett, C. Guillot, A. Barbier, J. Eugène, B. Carrière, D. Naumovic, O. J., Growth of Pt/Cu(111) characterised by Auger electron spectroscopy, core level photoemission and X-ray photoelectron diffraction. *Applied Surface Science* **65-66**, 63 (1993).
- [29] G. Graham, P. Schmitz, P. Thiel, Growth of Rh, Pd, and Pt films on Cu(100). *Physical Review B* **41**, 3353 (1990).
- [30] G. Demarco, J. Garcés, G. Bozzolo, Growth of Pt/Cu(100): an atomistic modeling comparison with the Pd/Cu(100) surface alloy. *Surface Science* **526**, 309 (2003).
- [31] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, J. Wunderlich, Antiferromagnetic spintronics. *Nature Nanotechnology* **11**, 231 (2016).
- [32] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono, Y. Tserkovnyak, Antiferromagnetic spintronics. *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015005 (2018).
- [33] M. Menzel, Y. Mokrousov, R. Wieser, J. Bickel, E. Vedmedenko, S. Blügel, S. Heinze, K. von Bergmann, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, Information Transfer by Vector Spin Chirality in Finite Magnetic Chains. *Physical Review Letters* **108**, 197204 (2012).
- [34] H. Wang, Y. Yu, Y. Sun, Q. Chen, Magnetic nanochains: a review. *Nano* **06**, 1 (2011).
- [35] A. Enders, R. Skomski, J. Honolka, Magnetic surface nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 433001 (2010).
- [36] S. Bose, Quantum Communication through an Unmodulated Spin Chain. *Physical Review Letters* **91**, 207901 (2003).

- [37] F. Lucci, M. Marcinkowski, T. Lawton, E. Sykes, H₂ Activation and Spillover on Catalytically Relevant Pt–Cu Single Atom Alloys. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 24351 (2015).
- [38] И.В. Антонова, Современные тенденции развития технологий выращивания графена методом химического осаждения паров на медных подложках. *Успехи физических наук* **183**, 1115 (2013).
- [39] N. Bartelt, K. McCarty, Graphene growth on metal surfaces. *MRS Bulletin* **37**, 1158–1165 (2012).
- [40] А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков, Графен: методы получения и теплофизические свойства. *Успехи физических наук* **181**, 233 (2011).
- [41] X. Liu, Y. Han, J. Evans, A. Engstfeld, R. Behm, M. Tringides, M. Hupalo, H.-Q. Lin, L. Huang, K.-M. Ho, D. Appy, P. Thiel, C.-Z. Wang, Growth morphology and properties of metals on graphene. *Progress in Surface Science* **90**, 397 (2015).
- [42] D. Parikh, B. Craver, H. Nounu, F. Fong, J. Wolfe, Nanoscale Pattern Definition on Nonplanar Surfaces Using Ion Beam Proximity Lithography and Conformal Plasma-Deposited Resist. *Journal of Microelectromechanical Systems* **17**, 735 (2008).
- [43] J. Wolfe, B. Craver, Neutral particle lithography: a simple solution to charge-related artefacts in ion beam proximity printing. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 024007 (2008).
- [44] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [45] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [46] H. Wickramasinghe, Scanned-Probe Microscopes. *Scientific American* **261**, 98 (1989).

- [47] R. Weisendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Methods and applications*. Cambridge University Press (1994).
- [48] D. Eigler, E. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature* **344**, 524 (1990).
- [49] U. Kürpick, T. Rahman, Tip Induced Motion of Adatoms on Metal Surfaces. *Physical Review Letters* **83**, 2765 (1999).
- [50] J. Stroscio, R. Celotta, Controlling the Dynamics of a Single Atom in Lateral Atom Manipulation. *Science* **306**, 242 (2004).
- [51] H. Yildirim, A. Kara, T. Rahman, Tip-induced adatom extraction and cluster manipulation. *Physical Review B* **75**, 205409 (2007).
- [52] H. Manoharan, C. Lutz, D. Eigler, Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure. *Nature* **403**, 512 (2000).
- [53] M. Giesen, Step and island dynamics at solid/vacuum and solid/liquid interfaces. *Progress in Surface Science* **68**, 1 (2001).
- [54] R. Koch, J. Schulz, K. Rieder, Scanning tunneling microscopy artifact and real structure: Steps of Ag(110). *Europhysics Letters (EPL)* **48**, 554 (1999).
- [55] F. Frank, J. van der Merwe, N. Mott, One-dimensional dislocations. I. Static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **198**, 205 (1949).
- [56] F. Frank, J. Van Der Merwe, N. Mott, One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **198**, 216 (1949).
- [57] J. van der Merwe, Misfitting monolayers and oriented overgrowth. *Discuss. Faraday Soc.* **5**, 201 (1949).

- [58] P. Gambardella, M. Blanc, L. Burgi, K. Kuhnke, K. Kern, Co growth on Pt(997): from monatomic chains to monolayer completion. *Surface Science* **449**, 93 (2000).
- [59] K. Kuhnke, K. Kern, Vicinal metal surfaces as nanotemplates for the growth of low-dimensional structures. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S3311 (2003).
- [60] N. Negulyaev, V. Stepanyuk, W. Hergert, P. Bruno, J. Kirschner, Atomic-scale self-organization of Fe nanostripes on stepped Cu(111) surfaces: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **77**, 085430 (2008).
- [61] J. Guo, Y. Mo, E. Kaxiras, Z. Zhang, H. Weiering, Formation of monatomic Fe chains on vicinal Cu(111) surfaces: An atomistic view. *Physical Review B* **73**, 193405 (2006).
- [62] Y. Mo, K. Varga, E. Kaxiras, Z. Zhang, Kinetic Pathway for the Formation of Fe Nanowires on Stepped Cu(111) Surfaces. *Physical Review Letters* **94**, 155503 (2005).
- [63] T. Watanabe, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Sakai, Y. Yamauchi, Pt- and Au-induced monodirectional nanowires on Ge(110). *Surface Science* **653**, 71 (2016).
- [64] L. Zhang, N. Kabanov, P. Bampoulis, A. Saletsky, H. Zandvliet, A. Klavskyuk, The Au modified Ge(110) surface. *Applied Surface Science* **439**, 101 (2018).
- [65] N. Zaki, C. Marianetti, D. Acharya, P. Zahl, P. Sutter, J. Okamoto, P. Johnson, A. Millis, R. Osgood, Experimental observation of spin-exchange-induced dimerization of an atomic one-dimensional system. *Physical Review B* **87**, 161406 (2013).
- [66] А.Г. Сыромятников, Н.С. Кабанов, А.М. Салецкий, А.Л. Клавсюк, Формирование и структурный фазовый переход в атомных цепочках Со на поверхности Cu(775). *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **151**, 160 (2017).

- [67] A. Syromyatnikov, S. Kolesnikov, A. Saletsky, A. Klavsyuk, The structure phase transition in atom-wide Co wires on a vicinal Cu{111} surface. *Materials Letters* **179**, 69 (2016).
- [68] N. Zaki, H. Park, R. Osgood, A. Millis, C. Marianetti, Failure of DFT-based computations for a stepped-substrate-supported correlated Co wire. *Physical Review B* **89**, 205427 (2014).
- [69] S. Loth, S. Baumann, C. Lutz, D. Eigler, A. Heinrich, Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets. *Science* **335**, 196 (2012).
- [70] R. Pentcheva, M. Scheffler, Stable and metastable structures of Co on Cu(001): An ab initio study. *Physical Review B* **61**, 2211 (2000).
- [71] R. Miron, K. Fichthorn, Heteroepitaxial growth of Co/Cu(001): An accelerated molecular dynamics simulation study. *Physical Review B* **72**, 035415 (2005).
- [72] A. Voter, Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100). *Physical Review B* **34**, 6819 (1986).
- [73] S. Ovesson, A. Bogicevic, B. Lundqvist, Origin of Compact Triangular Islands in Metal-on-Metal Growth. *Physical Review Letters* **83**, 2608 (1999).
- [74] M. Müller, K. Albe, C. Busse, A. Thoma, T. Michely, Island shapes, island densities, and stacking-fault formation on Ir(111): Kinetic Monte Carlo simulations and experiments. *Physical Review B* **71**, 075407 (2005).
- [75] O. Trushin, A. Karim, A. Kara, T. Rahman, Self-learning kinetic Monte Carlo method: Application to Cu(111). *Physical Review B* **72**, 115401 (2005).
- [76] G. Henkelman, H. Jónsson, Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table. *The Journal of Chemical Physics* **115**, 9657 (2001).

- [77] G. Henkelman, H. Jónsson, Multiple Time Scale Simulations of Metal Crystal Growth Reveal the Importance of Multiatom Surface Processes. *Physical Review Letters* **90**, 116101 (2003).
- [78] A. Karim, A. Al-Rawi, A. Kara, T. Rahman, O. Trushin, T. Ala-Nissila, Diffusion of small two-dimensional Cu islands on Cu(111) studied with a kinetic Monte Carlo method. *Physical Review B* **73**, 165411 (2006).
- [79] A. Karim, A. Kara, O. Trushin, T. Rahman, The crossover from collective motion to periphery diffusion for two-dimensional adatom-islands on Cu(111). *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 462201 (2011).
- [80] G. Nandipati, Y. Shim, J. Amar, A. Karim, A. Kara, T. Rahman, O. Trushin, Parallel kinetic Monte Carlo simulations of Ag(111) island coarsening using a large database. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 084214 (2009).
- [81] G. Nandipati, A. Kara, S. Shah, T. Rahman, Kinetically driven shape changes in early stages of two-dimensional island coarsening: Ag/Ag(111). *Physical Review B* **88**, 115402 (2013).
- [82] S. Shah, G. Nandipati, A. Kara, T. Rahman, Self-diffusion of small Ni clusters on the Ni(111) surface: A self-learning kinetic Monte Carlo study. *Physical Review B* **88**, 035414 (2013).
- [83] M. Jongmanns, A. Latz, D. Wolf, Impurity-induced island pinning during electromigration. *EPL (Europhysics Letters)* **110**, 16001 (2015).
- [84] A. Latz, S. Sindermann, L. Brendel, G. Dumpich, F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. Wolf, Anisotropy of electromigration-induced void and island drift. *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 055005 (2013).
- [85] M. Giesen, G. Schulze Icking-Konert, H. Ibach, Fast Decay of Adatom Islands and Mounds on Cu(111): A New Effective Channel for Interlayer Mass Transport. *Physical Review Letters* **80**, 552 (1998).

- [86] J. Fassbender, U. May, B. Schirmer, R. Jungblut, B. Hillebrands, G. Güntherodt, Oscillatory Surface In-Plane Lattice Spacing during Growth of Co and of Cu on a Cu(001) Single Crystal. *Physical Review Letters* **75**, 4476 (1995).
- [87] A. Götzhäuser, G. Ehrlich, Atom Movement and Binding on Surface Clusters: Pt on Pt(111) Clusters. *Physical Review Letters* **77**, 1334 (1996).
- [88] S. Wang, G. Ehrlich, Adatom motion to lattice steps: A direct view. *Physical Review Letters* **70**, 41 (1993).
- [89] C. Zimmermann, M. Yeadon, K. Nordlund, J. Gibson, R. Averback, U. Herr, K. Samwer, Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces. *Physical Review Letters* **83**, 1163 (1999).
- [90] S. Pick, V. Stepanyuk, A. Klavsyuk, L. Niebergall, W. Hergert, J. Kirschner, P. Bruno, Magnetism and structure on the atomic scale: Small cobalt clusters in Cu(001). *Physical Review B* **70**, 224419 (2004).
- [91] D. Sekiba, Y. Yoshimoto, K. Nakatsuji, Y. Takagi, T. Iimori, S. Doi, F. Komori, Strain-induced change in electronic structure of Cu(100). *Physical Review B* **75**, 115404 (2007).
- [92] D. Sander, C. Schmidthal, A. Enders, J. Kirschner, Stress and structure of Ni monolayers on W(110): The importance of lattice mismatch. *Physical Review B* **57**, 1406 (1998).
- [93] A. Grossmann, W. Erley, J. B. Hannon, H. Ibach, Giant Surface Stress in Heteroepitaxial Films: Invalidation of a Classical Rule in Epitaxy. *Physical Review Letters* **77**, 127 (1996).
- [94] J. Hafner, D. Spišák, Morphology and magnetism of Fe_n clusters ($n = 1 - 9$) supported on a Pd(001) substrate. *Physical Review B* **76**, 094420 (2007).

- [95] T. Menteş, N. Stojić, N. Binggeli, M. Niño, A. Locatelli, L. Aballe, M. Kiskinova, E. Bauer, Strain relaxation in small adsorbate islands: O on W(110). *Physical Review B* **77**, 155414 (2008).
- [96] N. Negulyaev, V. Stepanyuk, L. Niebergall, P. Bruno, W. Auwärter, Y. Pennec, G. Jahnz, J. Barth, Effect of strain relaxations on heteroepitaxial metal-on-metal island nucleation and superlattice formation: Fe on Cu(111). *Physical Review B* **79**, 195411 (2009).
- [97] V. S. Stepanyuk, D. I. Bazhanov, A. N. Baranov, W. Hergert, P. H. Dederichs, J. Kirschner, Strain relief and island shape evolution in heteroepitaxial metal growth. *Physical Review B* **62**, 15398 (2000).
- [98] O. Lysenko, V. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirschner, Mesoscopic Relaxation in Homoepitaxial Metal Growth. *Physical Review Letters* **89**, 126102 (2002).
- [99] S. Kolesnikov, A. Klavsyuk, A. Saletsky, Strain relief and Pd island shape evolution on the palladium and palladium hydride (100) surface. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **114**, 994–1000 (2012).
- [100] C. Massobrio, P. Blandin, Structure and dynamics of Ag clusters on Pt(111). *Physical Review B* **47**, 13687 (1993).
- [101] O. Mironets, H. L. Meyerheim, C. Tusche, V. S. Stepanyuk, E. Soyka, P. Zschack, H. Hong, N. Jeutter, R. Felici, J. Kirschner, Direct Evidence for Mesoscopic Relaxations in Cobalt Nanoislands on Cu(001). *Physical Review Letters* **100**, 096103 (2008).
- [102] O. Mironets, H. Meyerheim, C. Tusche, V. Stepanyuk, E. Soyka, H. Hong, P. Zschack, N. Jeutter, R. Felici, J. Kirschner, Bond length contraction in cobalt nanoislands on Cu(001) analyzed by surface x-ray diffraction. *Physical Review B* **79**, 035406 (2009).

- [103] J. de la Figuera, J. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, Creation and motion of vacancy islands on solid surfaces: A direct view. *Solid State Communications* **89**, 815 (1994).
- [104] K. Morgenstern, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Motion of vacancy islands on an anisotropic surface: Theory and kinetic Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **66**, 115408 (2002).
- [105] A. Akbarzadeh, Z. Chen, N. Kioussis, Crucial role of surface in stability and mobility of vacancy clusters in metals. *Physical Review B* **79**, 195404 (2009).
- [106] M. Shen, J.-M. Wen, C. Jenks, P. Thiel, D.-J. Liu, J. Evans, Ripening of monolayer vacancy pits on metal surfaces: Pathways, energetics, and size-scaling for Ag(111) versus Ag(100). *Physical Review B* **75**, 245409 (2007).
- [107] H. Jensen, J. Kröger, R. Berndt, S. Crampin, Electron dynamics in vacancy islands: Scanning tunneling spectroscopy on Ag(111). *Physical Review B* **71**, 155417 (2005).
- [108] J. Black, Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices. *Proceedings of the IEEE* **57**, 1587 (1969).
- [109] H. Huntington, *Diffusion in Solid*. Academic, New York (1975).
- [110] P. Ho, T. Kwok, Electromigration in metals. *Reports on Progress in Physics* **52**, 301 (1989).
- [111] A. Latz, S. Sindermann, L. Brendel, G. Dumpich, F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. Wolf, Simulation of electromigration effects on voids in monocrystalline Ag films. *Physical Review B* **85**, 035449 (2012).
- [112] C. Tao, W. Cullen, E. Williams, Visualizing the Electron Scattering Force in Nanostructures. *Science* **328**, 736 (2010).
- [113] A. Kumar, D. Dasgupta, D. Maroudas, Complex Pattern Formation from Current-Driven Dynamics of Single-Layer Homoepitaxial Islands on Crystalline Conducting Substrates. *Physical Review Applied* **8**, 014035 (2017).

- [114] D. Dasgupta, A. Kumar, D. Maroudas, Analysis of current-driven oscillatory dynamics of single-layer homoepitaxial islands on crystalline conducting substrates. *Surface Science* **669**, 25 (2018).
- [115] H. Mehl, O. Biham, O. Millo, M. Karimi, Electromigration-induced flow of islands and voids on the Cu(001) surface. *Physical Review B* **61**, 4975 (2000).
- [116] M. Rusanen, P. Kuhn, J. Krug, Kinetic Monte Carlo simulations of oscillatory shape evolution for electromigration-driven islands. *Physical Review B* **74**, 245423 (2006).
- [117] С.В. Колесников, А.М. Салецкий, С.А. Докукин, А.Л. Клавсюк, Кинетический метод Монте-Карло: математические основы и приложения к физике низкоразмерных наноструктур. *Математическое моделирование* **30**, 48 (2018).
- [118] H. Brune, H. Roder, K. Bromann, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, J. Norskov, Anisotropic corner diffusion as origin for dendritic growth on hexagonal substrates. *Surface Science* **349**, L115 (1996).
- [119] E. Soy, Z. Liang, M. Trenary, Formation of Pt and Rh Nanoclusters on a Graphene Moiré Pattern on Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 24796 (2015).
- [120] L. Niemeyer, L. Pietronero, H. Wiesmann, Fractal Dimension of Dielectric Breakdown. *Physical Review Letters* **52**, 1033 (1984).
- [121] H. Zhang, H. Wang, J. Cao, Y. Ni, Hierarchical Cu-Ni-Pt dendrites: Two-step electrodeposition and highly catalytic performances. *Journal of Alloys and Compounds* **698**, 654 (2017).
- [122] M. Rashid, T. Mandal, Synthesis and Catalytic Application of Nanostructured Silver Dendrites. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 16750 (2007).
- [123] R. Ramkumar, M. Sundaram, Electrochemical synthesis of polyaniline cross-linked NiMoO₄ nanofibre dendrites for energy storage devices. *New J. Chem.* **40**, 7456 (2016).

- [124] M. Wasniowska, W. Wulfhekel, M. Przybylski, J. Kirschner, Submonolayer regime of Co epitaxy on Pd(111): Morphology and electronic structure. *Physical Review B* **78**, 035405 (2008).
- [125] M. Parschau, K. Christmann, The Growth of Cobalt on a Rhenium (0001)-Surface at 300 K. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **99**, 1376 (1995).
- [126] U. Kasberger, P. Jakob, Growth and thermal evolution of submonolayer Pt films on Ru(0001) studied by STM. *Surface Science* **540**, 76 (2003).
- [127] A. Bach Aaen, E. Lægsgaard, A. Ruban, I. Stensgaard, Submonolayer growth of Pd on Cu(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Surface Science* **408**, 43 (1998).
- [128] R. Hwang, J. Schröder, C. Günther, R. Behm, Fractal growth of two-dimensional islands: Au on Ru(0001). *Physical Review Letters* **67**, 3279 (1991).
- [129] H. Röder, K. Bromann, H. Brune, K. Kern, Diffusion-Limited Aggregation with Active Edge Diffusion. *Physical Review Letters* **74**, 3217 (1995).
- [130] F. Buchner, *STM Investigation of Molecular Architectures of Porphyrinoids on a Ag(111) Surface: Supramolecular Ordering, Electronic Properties and Reactivity*. Springer, Berlin (2010).
- [131] A. Meyer, J. Flege, R. Rettew, S. Senanayake, T. Schmidt, F. Alamgir, J. Falta, Ultrathin silver films on Ni(111). *Physical Review B* **82**, 085424 (2010).
- [132] M. Parschau, D. Schlatterbeck, K. Christmann, Nucleation and growth of silver films on a rhenium (0001) surface: a combined STM and LEED study. *Surface Science* **376**, 133 (1997).
- [133] J. Lipton, M. Glicksman, W. Kurz, Dendritic growth into undercooled alloy metals. *Materials Science and Engineering* **65**, 57 (1984).

- [134] M. Liu, K. Wang, D. Xia, T. Jiang, Phase field simulation of Al-Si binary dendritic growth and micro-segregation patterns under convection. *Journal of Alloys and Compounds* **589**, 431 (2014).
- [135] T. Witten, L. Sander, Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Physical Review Letters* **47**, 1400 (1981).
- [136] T. Witten, L. Sander, Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B* **27**, 5686 (1983).
- [137] А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов, *Основы теории сложных систем*. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, М.-Ижевск (2007).
- [138] K. Honda, H. Toyoki, M. Matsushita, A theory of fractal dimensionality for Generalized Diffusion-Limited Aggregation. *Journal of the Physical Society of Japan* **55**, 707 (1986).
- [139] P. Meakin, Diffusion-controlled cluster formation in two, three, and four dimensions. *Physical Review A* **27**, 604 (1983).
- [140] M. Matsushita, K. Honda, H. Toyoki, Y. Hayakawa, H. Kondo, Generalization and the Fractal Dimensionality of Diffusion-Limited Aggregation. *Journal of the Physical Society of Japan* **55**, 2618 (1986).
- [141] S. Dokukin, S. Kolesnikov, A. Saletsky, Dendritic growth of the Pt-Cu islands on Cu(111) surface: Self-learning kinetic Monte Carlo simulations. *Surface Science* **689**, 121464 (2019).
- [142] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666 (2004).

- [143] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [144] A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, A. Geim, The electronic properties of graphene. *Review Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [145] С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм, Электронный транспорт в графене. *Успехи физических наук* **178**, 776 (2008).
- [146] R. Ruoff, Calling all chemists. *Nature Nanotechnology* **3**, 10 (2008).
- [147] K. Loh, Q. Bao, P. Ang, J. Yang, The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 2277 (2010).
- [148] A. Geim, K. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- [149] A. Geim, Graphene: Status and Prospects. *Science* **324**, 1530 (2009).
- [150] M. Ruan, Y. Hu, Z. Guo, R. Dong, J. Palmer, J. Hankinson, C. Berger, W. de Heer, Epitaxial graphene on silicon carbide: Introduction to structured graphene. *MRS Bulletin* **37**, 1138 (2012).
- [151] D. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics* **2012**, 501686 (2012).
- [152] L. Fan, J. Zou, Z. Li, X. Li, K. Wang, J. Wei, M. Zhong, D. Wu, Z. Xu, H. Zhu, Topology evolution of graphene in chemical vapor deposition, a combined theoretical/experimental approach toward shape control of graphene domains. *Nanotechnology* **23**, 115605 (2012).
- [153] L. Gao, J. Guest, N. Guisinger, Epitaxial Graphene on Cu(111). *Nano Letters* **10**, 3512 (2010).

- [154] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet, Graphene on metal surfaces. *Surface Science* **603**, 1841 (2009).
- [155] P. Süle, M. Szendrő, C. Hwang, L. Tapasztó, Rotation misorientated graphene moiré superlattices on Cu (111): Classical molecular dynamics simulations and scanning tunneling microscopy studies. *Carbon* **77**, 1082 (2014).
- [156] L. Zhao, K. Rim, H. Zhou, R. He, T. Heinz, A. Pinczuk, G. Flynn, A. Pasupathy, Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. *Solid State Communications* **151**, 509 (2011).
- [157] Ю.И. Устиновщиков, Парное межатомное взаимодействие в сплавах. *Успехи физических наук* **190**, 715 (2020).
- [158] M. L. Grant, B. S. Swartzentruber, N. C. Bartelt, J. B. Hannon, Diffusion Kinetics in the Pd/Cu(001) Surface Alloy. *Physical Review Letters* **86**, 4588 (2001).
- [159] R. van Gastel, E. Somfai, S. van Albada, W. van Saarloos, J. Frenken, Vacancy diffusion in the Cu(001) surface I: an STM study. *Surface Science* **521**, 10 (2002).
- [160] A. Schmid, J. Hamilton, N. Bartelt, R. Hwang, Surface Alloy Formation by Interdiffusion across a Linear Interface. *Physical Review Letters* **77**, 2977 (1996).
- [161] T. Flores, S. Junghans, M. Wuttig, Atomic mechanisms for the diffusion of Mn atoms incorporated in the Cu(100) surface: an STM study. *Surface Science* **371**, 1 (1997).
- [162] S. Horch, H. Lorensen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, K. Jacobsen, J. Nørskov, F. Besenbacher, Enhancement of surface self-diffusion of platinum atoms by adsorbed hydrogen. *Nature* **398**, 134 (1999).
- [163] P. Korzhavyi, I. Abrikosov, B. Johansson, A. Ruban, H. Skriver, First-principles calculations of the vacancy formation energy in transition and noble metals. *Physical Review B* **59**, 11693 (1999).

- [164] P. Varotsos, K. Alexopoulos, *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties*. North-Holland, Amsterdam (1986).
- [165] H. Polatoglou, M. Methfessel, M. Scheffler, Vacancy-formation energies at the (111) surface and in bulk Al, Cu, Ag, and Rh. *Physical Review B* **48**, 1877 (1993).
- [166] Y. Devyatko, S. Rogozhkin, A. Fadeev, Point defects at low-index surfaces of fcc metals: Formation energies of vacancies and adatom-vacancy pairs. *Physical Review B* **63**, 193401 (2001).
- [167] K. McCarty, J. Nobel, N. Bartelt, Vacancies in solids and the stability of surface morphology. *Nature* **412**, 622 (2001).
- [168] T. Hoshino, W. Schweika, R. Zeller, P. Dederichs, Impurity-impurity interactions in Cu, Ni, Ag, and Pd. *Physical Review B* **47**, 5106 (1993).
- [169] А.Н. Баранов, *Физические свойства адатомов и малых кластеров на поверхности металлов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*. Москва (2002).
- [170] S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky, Atomic-scale self-organization of Co nanostructures embedded into Cu(100). *Physical Review B* **79**, 115433 (2009).
- [171] J. Frantz, K. Nordlund, Mechanism of Co nanocluster burrowing on Cu(100). *Physical Review B* **67**, 075415 (2003).
- [172] K. Masuo, O. Plaksin, Y. Fudamoto, N. Okubo, Y. Takeda, N. Kishimoto, Effects of laser irradiation on nanoparticle evolution in SiO₂ implanted with Cu ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **247**, 268 (2006).
- [173] S. Wagner, Diffusion of Boron from Shallow Ion Implants in Silicon. *Journal of The Electrochemical Society* **119**, 1570 (1972).

- [174] M. Caturla, M. Johnson, T. Diaz de la Rubia, The fraction of substitutional boron in silicon during ion implantation and thermal annealing. *Applied Physics Letters* **72**, 2736 (1998).
- [175] J. Fusy, J. Menaucourt, M. Alnot, C. Huguet, J. Ehrhardt, Growth and reactivity of evaporated platinum films on Cu(111): a study by AES, RHEED and adsorption of carbon monoxide and xenon. *Applied Surface Science* **93**, 211 (1996).
- [176] Y. Shen, D. O'Connor, K. Wandelt, R. MacDonald, Thin film growth of Pt on Cu(111): a LEIS study. *Surface Science* **357-358**, 921 (1996).
- [177] Y. Shen, D. O'Connor, B. King, R. MacDonald, Growth and structure of thin Pt films on Cu(111) studied by low energy Li⁺ ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **115**, 191 (1996). Atomic Collisions in Solids.
- [178] N. Barrett, R. Belkhou, J. Thiele, C. Guillot, A core-level photoemission spectroscopy study of the formation of surface alloy Cu/Pt(111): comparison with Pt/Cu(111). *Surface Science* **331-333**, 776 (1995).
- [179] R. Belkhou, N. Barrett, C. Guillot, M. Fang, A. Barbier, J. Eugène, B. Carrière, D. Naumovic, J. Osterwalder, Formation of a surface alloy by annealing of Pt/Cu(111). *Surface Science* **297**, 40 (1993).
- [180] U. Schröder, R. Linke, J.-H. Boo, K. Wandelt, Growth and characterization of ultrathin Pt films on Cu(111). *Surface Science* **357-358**, 873 (1996).
- [181] U. Schröder, R. Linke, J.-H. Boo, K. Wandelt, Adsorption properties and formation of PtCu surface alloys. *Surface Science* **352-354**, 211 (1996). Proceedings of the 15th European Conference on Surface Science.
- [182] P. Dastoor, D. O'Connor, D. MacLaren, W. Allison, T. Noakes, P. Bailey, Step mediated surface alloy formation of Pt/Cu(111). *Surface Science* **588**, 101 (2005).

- [183] A. Canzian, H. Mosca, G. Bozzolo, Atomistic modeling of Pt deposition on Cu(111) and Cu deposition on Pt(111). *Surface Review and Letters* **11**, 235 (2004).
- [184] M. Walker, C. Parkinson, M. Draxler, C. McConville, Growth of thin platinum films on Cu(100): CAICISS, XPS and LEED studies. *Surface Science* **584**, 153 (2005).
- [185] R. Belkhou, J. Thiele, C. Guillot, Growth of PtCu(100): formation of a surface alloy. *Surface Science* **377-379**, 948 (1997). European Conference on Surface Science.
- [186] Y. Shen, D. O'Connor, K. Wandelt, Composition and structure of Cu₃Pt(001): a (1×1) Cu termination with $c(2 \times 2)$ underlayer ordering. *Surface Science* **406**, 23 (1998).
- [187] E. AlShamaileh, H. Younis, C. Barnes, K. Pussi, M. Lindroos, A tensor LEED determination of the structure and compositional profile of a Cu100- $c(2 \times 2)$ -Pt surface alloy. *Surface Science* **515**, 94 (2002).
- [188] G. Pal, G. Lefkidis, W. Hübner, Ab initio Investigation of Pt Dimers on Cu(001) Surface. *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 12071 (2009).
- [189] G. Pal, G. Lefkidis, W. Hübner, Electronic excitations and optical spectra of Pt₂ and Pt₄ on Cu(001) modeled by a cluster. *Physica Status Solidi (b)* **247**, 1109 (2010).
- [190] H. Prüser, M. Wenderoth, A. Weismann, R. Ulbrich, Mapping Itinerant Electrons around Kondo Impurities. *Physical Review Letters* **108**, 166604 (2012).
- [191] A. Weismann, M. Wenderoth, S. Lounis, P. Zahn, N. Quaas, R. Ulbrich, P. Dederichs, S. Blügel, Seeing the Fermi Surface in Real Space by Nanoscale Electron Focusing. *Science* **323**, 1190 (2009).
- [192] O. Kurnosikov, O. Adam, H. Swagten, W. de Jonge, B. Koopmans, Probing quantum wells induced above a subsurface nanocavity in copper. *Physical Review B* **77**, 125429 (2008).

- [193] O. Kurnosikov, J. Nietsch, M. Sicot, H. Swagten, B. Koopmans, Long-Range Electron Interferences at a Metal Surface Induced by Buried Nanocavities. *Physical Review Letters* **102**, 066101 (2009).
- [194] O. Kurnosikov, H. Swagten, B. Koopmans, Internal Electron Diffraction from Atomically Ordered Subsurface Nanostructures in Metals. *Physical Review Letters* **106**, 196803 (2011).
- [195] O. Kurnosikov, D. Kulikov, V. Kharlamov, H. Swagten, Y. Trushin, Temperature-induced evolution of subsurface nanocavities in argon-implanted copper. *Physical Review B* **84**, 054109 (2011).
- [196] D. Kulikov, O. Kurnosikov, V. Kharlamov, Y. Trushin, Evolution of subsurface nanocavities in copper under argon bombardment and annealing. *Applied Surface Science* **267**, 128 (2013). 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures.
- [197] Д.В. Куликов, О. Курносииков, М. Сико, Ю.В. Трушин, Компьютерное моделирование вертикального роста подповерхностных нанокластеров кобальта в золоте. *Письма в ЖТФ* **35**, 8 (2009).
- [198] М.Н. Лубов, Ю.В. Трушин, Термодинамические оценки критических радиусов поверхностных и подповерхностных кластеров кобальта в системе кобальт-медь. *Письма в ЖТФ* **41**, 104 (2015).
- [199] T. Siahhaan, O. Kurnosikov, H. Swagten, B. Koopmans, S. Kolesnikov, A. Saletsky, A. Klavsyuk, Co diffusion in the near-surface region of Cu. *Physical Review B* **94**, 195435 (2016).
- [200] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Review of Modern Physics* **71**, 1253 (1999).

- [201] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications. *Reports on Progress in Physics* **74**, 096501 (2011).
- [202] P. Lang, V. Stepanyuk, K. Wildberger, R. Zeller, P. Dederichs, Local moments of 3d, 4d, and 5d atoms at Cu and Ag (001) surfaces. *Solid State Communications* **92**, 755 (1994).
- [203] V. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, P. Dederichs, Metamagnetic states of 3d nanostructures on the Cu(001) surface. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **165**, 272 (1997).
- [204] V. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, P. Dederichs, Magnetic dimers of transition-metal atoms on the Ag(001) surface. *Physical Review B* **54**, 14121 (1996).
- [205] V. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, P. Dederichs, Imperfect magnetic nanostructures on a Ag(001) surface. *Physical Review B* **59**, 1681 (1999).
- [206] K. Wildberger, V. Stepanyuk, P. Lang, R. Zeller, P. Dederichs, Magnetic Nanostructures: 4 *d* Clusters on Ag(001). *Physical Review Letters* **75**, 509 (1995).
- [207] V. Stepanyuk, W. Hergert, K. Wildberger, R. Zeller, P. Dederichs, Magnetism of 3d, 4d, and 5d transition-metal impurities on Pd(001) and Pt(001) surfaces. *Physical Review B* **53**, 2121 (1996).
- [208] S. Pick, V. Stepanyuk, A. Baranov, W. Hergert, P. Bruno, Effect of atomic relaxations on magnetic properties of adatoms and small clusters. *Physical Review B* **68**, 104410 (2003).
- [209] B. Lazarovits, L. Szunyogh, P. Weinberger, Fully relativistic calculation of magnetic properties of Fe, Co, and Ni adclusters on Ag(100). *Physical Review B* **65**, 104441 (2002).

- [210] I. Cabria, B. Nonas, R. Zeller, P. Dederichs, Orbital magnetism of transition-metal adatoms and clusters on the Ag and Au(001) surfaces. *Physical Review B* **65**, 054414 (2002).
- [211] D. Sander, The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, R603 (2004).
- [212] F. Otte, P. Ferriani, S. Heinze, Complex trend of magnetic order in Fe clusters on 4d transition-metal surfaces. II. First-principles calculations. *Physical Review B* **89**, 205426 (2014).
- [213] R. Félix-Medina, J. Dorantes-Dávila, G. Pastor, Spin moments, orbital moments and magnetic anisotropy of finite-length Co wires deposited on Pd(110). *New Journal of Physics* **4**, 100 (2002).
- [214] O. Gomonay, V. Baltz, A. Brataas, Y. Tserkovnyak, Antiferromagnetic spin textures and dynamics. *Nature Physics* **14**, 213 (2018).
- [215] E. Gomonay, V. Loktev, Spintronics of antiferromagnetic systems (Review Article). *Low Temperature Physics* **40**, 17 (2014).
- [216] S. Yan, D.-J. Choi, J. Burgess, S. Rolf-Pissarczyk, S. Loth, Control of quantum magnets by atomic exchange bias. *Nature Nanotechnology* **10**, 40 (2015).
- [217] M. Etzkorn, C. Hirjibehedin, A. Lehnert, S. Ouazi, S. Rusponi, S. Stepanow, P. Gambardella, C. Tieg, P. Thakur, A. Lichtenstein, A. Shick, S. Loth, A. J. Heinrich, H. Brune, Comparing XMCD and DFT with STM spin excitation spectroscopy for Fe and Co adatoms on Cu₂N/Cu(100). *Physical Review B* **92**, 184406 (2015).
- [218] A. Ferrón, J. Lado, J. Fernández-Rossier, Electronic properties of transition metal atoms on Cu₂N/Cu(100). *Physical Review B* **92**, 174407 (2015).

- [219] D.-J. Choi, R. Robles, J.-P. Gauyacq, M. Ternes, S. Loth, N. Lorente, Structural and magnetic properties of FeMn_x chains ($x = 1 - 6$) supported on $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}$ (100). *Physical Review B* **94**, 085406 (2016).
- [220] M. Urdaniz, M. Barral, A. Llois, Magnetic exchange coupling in 3d-transition-metal atomic chains adsorbed on $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(001)$. *Physical Review B* **86**, 245416 (2012).
- [221] K. Tao, Q. Guo, P. Jena, D. Xue, V. Stepanyuk, Tuning magnetic properties of antiferromagnetic chains by exchange interactions: ab initio studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 26302 (2015).
- [222] M. Urdaniz, M. Barral, A. Llois, A. Saúl, Magnetic interactions in 3d metal chains on $\text{Cu}_2\text{X}/\text{Cu}(001)$ ($X = \text{N}, \text{O}$): Comparison with corresponding unsupported chains. *Physical Review B* **90**, 195423 (2014).
- [223] L. Udvardi, L. Szunyogh, K. Palotás, P. Weinberger, First-principles relativistic study of spin waves in thin magnetic films. *Physical Review B* **68**, 104436 (2003).
- [224] J. Hermenau, S. Brinker, M. Marciani, M. Steinbrecher, M. dos Santos Dias, R. Wiesendanger, S. Lounis, J. Wiebe, Stabilizing spin systems via symmetrically tailored RKKY interactions. *Nature Communications* **10**, 2565 (2019).
- [225] I. Dzyaloshinsky, A thermodynamic theory of «weak» ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **4**, 241 (1958).
- [226] T. Moriya, Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [227] B. Schwefflinghaus, B. Zimmermann, M. Heide, G. Bihlmayer, S. Blügel, Role of Dzyaloshinskii-Moriya interaction for magnetism in transition-metal chains at Pt step edges. *Physical Review B* **94**, 024403 (2016).
- [228] N. Mermin, H. Wagner, Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Physical Review Letters* **17**, 1133 (1966).

- [229] H. Verma, L. Chotorlishvili, J. Berakdar, S. Mishra, Qubit(s) transfer in helical spin chains. *EPL (Europhysics Letters)* **119**, 30001 (2017).
- [230] Ю.Н. Барабаненков, С.А. Никитов, М.Ю. Барабаненков, Квантовые флуктуации в магнитных наноструктурах. *Успехи физических наук* **189**, 85 (2019).
- [231] J.-P. Gauyacq, N. Lorente, Decoherence-governed magnetic-moment dynamics of supported atomic objects. *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 455301 (2015).
- [232] B. Bryant, A. Spinelli, J. Wagenaar, M. Gerrits, A. Otte, Local Control of Single Atom Magnetocrystalline Anisotropy. *Physical Review Letters* **111**, 127203 (2013).
- [233] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions: Basic Processes and applications*. Wiley and Sons, New York (1998).
- [234] В.Ю. Шишков, Е.С. Андрианов, А.А. Пухов, А.П. Виноградов, А.А. Лисянский, Релаксация взаимодействующих открытых квантовых систем. *Успехи физических наук* **189**, 544 (2019).
- [235] J. Gauyacq, N. Lorente, Classical limit of a quantal nano-magnet in an anisotropic environment. *Surface Science* **630**, 325 (2014).
- [236] L. Landau, E. Lifshitz, On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies. *Phys. Z. Sowjetunion* **8**, 153 (1935).
- [237] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния* («Теоретическая физика», том IX). М.: Физматлит (2004).
- [238] K. Tao, O. Polyakov, V. Stepanyuk, Switching of antiferromagnetic chains with magnetic pulses. *Physical Review B* **93**, 161412 (2016).
- [239] Y. Li, B.-G. Liu, Long-range ferromagnetism in one-dimensional monatomic spin chains. *Physical Review B* **73**, 174418 (2006).

- [240] J. Li, B.-G. Liu, Monte Carlo simulated dynamical magnetization of single-chain magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **378**, 186 (2015).
- [241] A. Smirnov, N. Negulyaev, W. Hergert, A. Saletsky, V. Stepanyuk, Magnetic behavior of one- and two-dimensional nanostructures stabilized by surface-state electrons: a kinetic Monte Carlo study. *New Journal of Physics* **11**, 063004 (2009).
- [242] Y. Li, B.-G. Liu, Current Controlled Spin Reversal of Nanomagnets with Giant Uniaxial Anisotropy. *Physical Review Letters* **96**, 217201 (2006).
- [243] L. He, D. Kong, C. Chen, Magnetism and the effect of anisotropy with a one-dimensional monatomic chain of cobalt using a Monte Carlo simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 446207 (2007).
- [244] E. Engel, R. Dreizler, *Density Functional Theory. An Advanced Course*. Springer, Berlin (2011).
- [245] R. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press (1989).
- [246] Д. Френкель, Д. Смит, *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям*. Научный мир, Москва (2013).
- [247] Д.В. Хеерман, *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике*. Наука, М. (1990).
- [248] M. Newman, G. Barkema, *Monte Carlo methods in statistical physics*. Oxford Univ. Press, Oxford (2001).
- [249] W. Kohn, A. Becke, R. Parr, Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 12974 (1996).
- [250] *The VASP guide*. [Http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/](http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/).
- [251] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **50**, 17953 (1994).

- [252] H. Monkhorst, J. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [253] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics* **58**, 1200 (1980).
- [254] Y. Wang, J. Perdew, Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Physical Review B* **44**, 13298 (1991).
- [255] J. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **45**, 13244 (1992).
- [256] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (1937).
- [257] R. Feynman, Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [258] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 511 (1984).
- [259] W. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A* **31**, 1695 (1985).
- [260] G. Martyna, M. Tuckerman, D. Tobias, M. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics* **87**, 1117 (1996).
- [261] F. Cleri, V. Rosato, Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B* **48**, 22 (1993).
- [262] A. Sutton, *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Press, Oxford Science Publ (1993).
- [263] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand, Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A* **59**, 321 (1989).

- [264] C. Goyhenex, Revised tight-binding second moment potential for transition metal surfaces. *Surface Science* **606**, 325 (2012).
- [265] N. A. Levanov, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, D. I. Bazhanov, P. H. Dederichs, A. Katsnelson, C. Massobrio, Energetics of Co adatoms on the Cu(001) surface. *Physical Review B* **61**, 2230 (2000).
- [266] B. Brooks, R. Bruccoleri, B. Olafson, D. States, S. Swaminathan, M. Karplus, CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry* **4**, 187 (1983).
- [267] N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Bruno, J. Kirschner, Atomic-scale self-organization of Fe nanostripes on stepped Cu(111) surfaces: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **77**, 085430 (2008).
- [268] J. Tersoff, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B* **37**, 6991 (1988).
- [269] D. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B* **42**, 9458 (1990).
- [270] S. Dokukin, S. Kolesnikov, A. Saletsky, A. Klavsyuk, Growth of the Pt/Cu(111) surface alloy: Self-learning kinetic Monte Carlo simulations. *Journal of Alloys and Compounds* **763**, 719 (2018).
- [271] S. Dokukin, S. Kolesnikov, A. Saletsky, A. Klavsyuk, Diffusion-mediated processes in Pt/Cu(001) surface alloy. *Surface Science* **692**, 121515 (2020).
- [272] A. Neumaier, *Complete Search in Continuous Global Optimization and Constraint Satisfaction*, 271–369. Cambridge University Press (2004).
- [273] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика: учебное пособие в 10 т.*, volume VII. Теория упругости. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., М. (1987).
- [274] Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978).

- [275] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9978 (2000).
- [276] H. Jónsson, G. Mills, K. Jacobsen, *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions*, chapter 16, 385–404. World Scientific (1998).
- [277] O. Stepanyuk, N. Negulyaev, A. Saletsky, W. Hergert, Growth of Co nanostructures on Cu(110): Atomic-scale simulations. *Physical Review B* **78**, 113406 (2008).
- [278] A. Klavsyuk, S. Kolesnikov, E. Smelova, A. Saletsky, Molecular dynamics study of the mechanical properties of palladium nanocontacts. *JETP Letters* **91**, 158 (2010).
- [279] A. Klavsyuk, S. Kolesnikov, E. Smelova, A. Saletsky, Molecular dynamics simulation of the formation of metal nanocontacts. *Physics of the Solid State* **53**, 2356 (2011).
- [280] S. Kolesnikov, I. Kolesnikova, A. Klavsyuk, A. Saletsky, Formation of gold nanocontacts in an ultrahigh vacuum transmission electron microscope: A kinetic Monte Carlo simulation. *EPL (Europhysics Letters)* **103**, 48002 (2013).
- [281] K. Laidler, M. King, Development of transition-state theory. *Journal of Physical Chemistry* **87**, 2657 (1983).
- [282] O. Trushin, M. Kotrla, F. Máca, Energy barriers on stepped Ir/Ir(111) surfaces: a molecular statics calculation. *Surface Science* **389**, 55 (1997).
- [283] S. Trygubenko, D. Wales, A doubly nudged elastic band method for finding transition states. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 2082 (2004).
- [284] G. Henkelman, B. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9901 (2000).
- [285] G. Henkelman, H. Jónsson, A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *The Journal of Chemical Physics* **111**, 7010 (1999).

- [286] G. Barkema, N. Mousseau, Event-Based Relaxation of Continuous Disordered Systems. *Physical Review Letters* **77**, 4358 (1996).
- [287] A. Kushima, X. Lin, J. Li, J. Eapen, J. Mauro, X. Qian, P. Diep, S. Yip, Computing the viscosity of supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics* **130**, 224504 (2009).
- [288] L. Béland, P. Brommer, F. El-Mellouhi, J.-F. Joly, N. Mousseau, Kinetic activation-relaxation technique. *Physical Review E* **84**, 046704 (2011).
- [289] O. Trushin, P. Salo, T. Ala-Nissila, S. Ying, Searching for transition paths in multidimensional space with a fixed repulsive bias potential. *Physical Review B* **69**, 033405 (2004).
- [290] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1087 (1953).
- [291] И.З. Фишер, Применение метода Монте-Карло в статистической физике. *Успехи физических наук* **69**, 349 (1959).
- [292] Ю.М. Макеенко, Метод Монте-Карло в калибровочных теориях на решетке. *Успехи физических наук* **143**, 161 (1984).
- [293] В.П. Кандидов, Метод Монте-Карло в нелинейной статистической оптике. *Успехи физических наук* **166**, 1309 (1996).
- [294] И.К. Камиллов, А.К. Муртазаев, Х.К. Алиев, Исследование фазовых переходов и критических явлений методами Монте-Карло. *Успехи физических наук* **169**, 773 (1999).
- [295] А.С. Мищенко, Диаграммный метод Монте-Карло в применении к проблемам поляронов. *Успехи физических наук* **175**, 925 (2005).
- [296] И.М. Соболев, *Метод Монте-Карло*. Наука, М. (1968).

- [297] K. Binder, D. Heerman, *Monte Carlo simulations in statistical physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo (1988).
- [298] M. Allen, D. Tildesley, *Computer simulations of liquids*. Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
- [299] C. Jacoboni, L. Reggiani, The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials. *Review of Modern Physics* **55**, 645 (1983).
- [300] M. Creutz, L. Jacobs, C. Rebbi, Monte Carlo computations in lattice gauge theories. *Physics Reports* **95**, 201 (1983).
- [301] H. De Raedt, A. Lagendijk, Monte Carlo simulation of quantum statistical lattice models. *Physics Reports* **127**, 233 (1985).
- [302] Quantum Monte Carlo studies of vibrational states in molecules and clusters. *Physics Reports* **204**, 293 (1991).
- [303] W. von der Linden, A quantum Monte Carlo approach to many-body physics. *Physics Reports* **220**, 53 (1992).
- [304] W. Foulkes, L. Mitas, R. Needs, G. Rajagopal, Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Review of Modern Physics* **73**, 33 (2001).
- [305] E. Gull, A. Millis, A. Lichtenstein, A. Rubtsov, M. Troyer, P. Werner, Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models. *Review of Modern Physics* **83**, 349 (2011).
- [306] H. Müller-Krumbhaar, K. Binder, Dynamic properties of the Monte Carlo method in statistical mechanics. *Journal of Statistical Physics* **8**, 1 (1973).
- [307] K. Fichtorn, W. Weinberg, Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics* **95**, 1090 (1991).

- [308] G. Vineyard, Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3**, 121 (1957).
- [309] D. Sanders, A. DePristo, Diffusion of a single metal atom on fcc (001) metal surface. *Surface Science* **260**, 116 (1992).
- [310] U. Kürpick, T. Rahman, Diffusion processes relevant to homoepitaxial growth on Ag(100). *Physical Review B* **57**, 2482 (1998).
- [311] U. Kürpick, T. Rahman, Monovacancy diffusion on Ag(100), Cu(100), and Ni(100): Prefactors and activation barriers. *Physical Review B* **59**, 11014 (1999).
- [312] U. Kürpick, Self-diffusion on (100), (110), and (111) surfaces of Ni and Cu: A detailed study of prefactors and activation energies. *Physical Review B* **64**, 075418 (2001).
- [313] U. Kürpick, Effect of adsorbate interactions on adatom self-diffusion on Cu(111) and Ni(111) surfaces. *Physical Review B* **66**, 165431 (2002).
- [314] G. Boisvert, L. Lewis, Self-diffusion of adatoms, dimers, and vacancies on Cu(100). *Physical Review B* **56**, 7643 (1997).
- [315] S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky, Vacancy formation on stepped Cu(100) accelerated with STM: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **80**, 245412 (2009).
- [316] U. Kürpick, T. Rahman, Vibrational free energy contribution to self-diffusion on Ni(100), Cu(100) and Ag(100). *Surface Science* **383**, 137 (1997).
- [317] С.А. Докукин, С.В. Колесников, А.М. Салецкий, Диффузия димеров атомов при формировании поверхностного сплава Pt/Cu(111). *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика и Астрономия* 46 (2019).
- [318] B. Puchala, M. Falk, K. Garikipati, An energy basin finding algorithm for kinetic Monte Carlo acceleration. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 134104 (2010).

- [319] M. Novotny, Monte Carlo Algorithms with Absorbing Markov Chains: Fast Local Algorithms for Slow Dynamics. *Physical Review Letters* **74**, 1 (1995).
- [320] D. Mason, R. Rudd, A. Sutton, Stochastic kinetic Monte Carlo algorithms for long-range Hamiltonians. *Computer Physics Communications* **160**, 140 (2004).
- [321] S. Trygubenko, D. Wales, Graph transformation method for calculating waiting times in Markov chains. *The Journal of Chemical Physics* **124**, 234110 (2006).
- [322] K. Fichthorn, Y. Lin, A local superbasin kinetic Monte Carlo method. *The Journal of Chemical Physics* **138**, 164104 (2013).
- [323] A. La Magna, S. Coffa, Accelerated Monte Carlo algorithms for defect diffusion and clustering. *Computational Materials Science* **17**, 21 (2000).
- [324] C. DeW Van Siclen, Stochastic method for accommodation of equilibrating basins in kinetic Monte Carlo simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 072201 (2007).
- [325] S. Dokukin, S. Kolesnikov, A. Saletsky, Efficient energy basin finding method for atomistic kinetic Monte Carlo models. *Computational Materials Science* **155**, 209 (2018).
- [326] R. Glauber, Time-Dependent Statistics of the Ising Model. *Journal of Mathematical Physics* **4**, 294 (1963).
- [327] S. Kolesnikov, I. Kolesnikova, Magnetic properties of the finite-length biatomic chains in the framework of the single domain-wall approximation. *Physical Review B* **100**, 224424 (2019).
- [328] С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Формирование двухслойных островов Со на поверхности Cu(100). *Физика твердого тела* **51**, 1183 (2009).
- [329] R. Pentcheva, K. A. Fichthorn, M. Scheffler, T. Bernhard, R. Pfandzelter, H. Winter, Non-Arrhenius Behavior of the Island Density in Metal Heteroepitaxy: Co on Cu(001). *Physical Review Letters* **90**, 076101 (2003).

- [330] J. Fassbender, R. Allenspach, U. Dürig, Intermixing and growth kinetics of the first Co monolayers on Cu(001). *Surface Science* **383**, L742 (1997).
- [331] V. S. Stepanyuk, D. I. Bazhanov, W. Hergert, J. Kirschner, Strain and adatom motion on mesoscopic islands. *Physical Review B* **63**, 153406 (2001).
- [332] A. Bogicevic, J. Strömquist, B. Lundqvist, Low-Symmetry Diffusion Barriers in Homoepitaxial Growth of Al(111). *Physical Review Letters* **81**, 637 (1998).
- [333] K. Fichthorn, M. Scheffler, Island Nucleation in Thin-Film Epitaxy: A First-Principles Investigation. *Physical Review Letters* **84**, 5371 (2000).
- [334] V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, L. Niebergall, A. M. Saletsky, W. Hergert, P. Bruno, Ab Initio approach for atomic relaxation in supported magnetic clusters. *Phase Transitions* **78**, 61 (2005).
- [335] S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky, Strain relief and Pd island shape evolution on the palladium and palladium hydride (100) surface. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **114**, 994 – (2012).
- [336] С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Анизотропия энергетических барьеров для диффузии адатома Со вблизи островов Со на поверхности Cu(100). *Физика твердого тела* **53**, 2379 (2011).
- [337] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, J. Kirschner, Growth and morphology of ultrathin Fe films on Cu(001). *Physical Review B* **52**, 8528 (1995).
- [338] С.А. Докукин, О.В. Дроздов, С.В. Колесников, А.М. Салецкий, Влияние процессов погружения атомов на плотность размещения нанокластеров Fe и Со на поверхности Cu(100). *Физика твердого тела* **55**, 1403 (2013).
- [339] G. Boisvert, L. Lewis, A. Yelon, Many-Body Nature of the Meyer-Neldel Compensation Law for Diffusion. *Physical Review Letters* **75**, 469 (1995).
- [340] M. Vozmediano, M. Katsnelson, F. Guinea, Gauge fields in graphene. *Physics Reports* **496**, 109 (2010).

- [341] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. Ford, D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Physics Reports* **542**, 195 (2014).
- [342] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, P. J. Kelly, Doping Graphene with Metal Contacts. *Physical Review Letters* **101**, 026803 (2008).
- [343] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, Graphene on metals: A van der Waals density functional study. *Physical Review B* **81**, 081408 (2010).
- [344] T. Chanier, L. Henrard, From carbon atom to graphene on Cu(111): an ab-initio study. *The European Physical Journal B* **88**, 5 (2015).
- [345] Z. Xu, M. Buehler, Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 485301 (2010).
- [346] K. Takahashi, The growth of Fe clusters over graphene/Cu(111). *2D Materials* **2**, 014001 (2014).
- [347] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, P. J. Kelly, Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters. *Physical Review Letters* **99**, 176602 (2007).
- [348] Q. Wang, L. Wei, M. Sullivan, S.-W. Yang, Y. Chen, Graphene layers on Cu and Ni (111) surfaces in layer controlled graphene growth. *RSC Advances* **3**, 3046 (2013).
- [349] С.В. Колесников, А.В. Сидоренков, А.М. Салецкий, Моделирование взаимодействия графена с поверхностью меди с помощью модифицированного потенциала Морзе. *Письма в ЖЭТФ* **111**, 101 (2020).

- [350] A. Sidorenkov, S. Kolesnikov, A. Saletsky, Molecular dynamics simulation of graphene on Cu (111) with different Lennard-Jones parameters. *European Physics Journal B* **89**, 220 (2016).
- [351] X. Shi, Q. Yin, Y. Wei, A theoretical analysis of the surface dependent binding, peeling and folding of graphene on single crystal copper. *Carbon* **50**, 3055 (2012).
- [352] A. V. Sidorenkov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, Graphene on Cu(111) at the nonzero temperatures: Molecular dynamic simulation. *Modern Physics Letters B* **31**, 1750289 (2017).
- [353] K. Zakharchenko, M. Katsnelson, A. Fasolino, Finite Temperature Lattice Properties of Graphene beyond the Quasiharmonic Approximation. *Physical Review Letters* **102**, 046808 (2009).
- [354] T. Yoon, W. Shin, T. Kim, J. Mun, T.-S. Kim, B. Cho, Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process. *Nano Letters* **12**, 1448 (2012).
- [355] A.В. Сидоренков, *Моделирование графена на поверхности меди при различных потенциалах взаимодействия углерод-медь. Магистерская диссертация.* Москва (2018).
- [356] N. Todoroki, N. Yokota, S. Nakahata, H. Nakamura, T. Wadayama, Electrochemical Reduction of CO₂ on Ni- and Pt-Epitaxially Grown Cu(111) Surfaces. *Electrocatalysis* **7**, 97 (2016).
- [357] M. Giesen, H. Ibach, Homoepitaxial growth on nominally flat and stepped Cu(111) surfaces: island nucleation in fcc sites vs. hcp stacking fault sites. *Surface Science* **529**, 135 (2003).
- [358] J. Evans, P. Thiel, M. Bartelt, Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Surface Science Reports* **61**, 1 (2006).

- [359] T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, 2nd edition (1992).
- [360] J. Farmer, E. Ott, J. Yorke, The dimension of chaotic attractors. *Physica D: Nonlinear Phenomena* **7**, 153 (1983).
- [361] A. Kolmogorov, A new metric invariant of transient dynamical systems and automorphisms in Lebesgue spaces. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **119**, 861 (1958).
- [362] S. Kolesnikov, A. Klavsyuk, A. Saletsky, Self-Organisation and Magnetic Properties of Co Nanostructures Embedded in a Cu(100) Surface. *Surface Science* **612**, 48 (2013).
- [363] S. Kolesnikov, A. Klavsyuk, A. Saletsky, The role of the diffusion of dimers in the formation of Co nanostructures embedded into Cu(100) surface. *The European Physical Journal B* **86**, 399 (2013).
- [364] V. Zhdanov, Dynamics of surface diffusion. *Surface Science* **214**, 289 (1989).
- [365] С.В. Колесников, Самоорганизация наноструктур из атомов железа в первом слое поверхности меди (100). *Письма в ЖЭТФ* **99**, 329 (2014).
- [366] S. Kolesnikov, A. Klavsyuk, A. Saletsky, Fe and Co nanostructures embedded into the Cu(100) surface: self-organization and magnetic properties. *ЖЭТФ* **148**, 706 (2015).
- [367] А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, А.М. Салецкий, Магнитные свойства нанокластеров Fe и Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100). *Письма в ЖЭТФ* **99**, 750 (2014).
- [368] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **59**, 1758 (1999).
- [369] R. Döhl, M.-P. Macht, V. Naundorf, Measurement of the diffusion coefficient of cobalt in copper. *Physica Status Solidi (a)* **86**, 603 (1984).

- [370] T. Siahaan, O. Kurnosikov, H. Swagten, B. Koopmans, Direct epitaxial growth of subsurface Co nanoclusters. *Physical Review B* **90**, 165419 (2014).
- [371] C. Wang, C. Tang, J. Su, Y. Zhang, Q. Sun, Y. Jia, A single point defect diffusion near a Cu (100) surface. *Solid State Sciences* **13**, 1989 (2011).
- [372] J. Ziman, *Models of Disorder : The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems*. Cambridge University Press (1979).
- [373] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика. Часть 1. («Теоретическая физика», том V)*. М.: Физматлит (2005).
- [374] I. Goldby, B. von Issendorff, L. Kuipers, R. Palmer, Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters. *Review of Scientific Instruments* **68**, 3327 (1997).
- [375] K. Wegner, W. Stark, S. Pratsinis, Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity. *Materials Letters* **55**, 318 (2002).
- [376] C. Zimmermann, M. Yeadon, K. Nordlund, J. Gibson, R. Averback, U. Herr, K. Samwer, Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces. *Physical Review Letters* **83**, 1163 (1999).
- [377] G. Tréglia, B. Legrand, A. Saúl, T. Flores, M. Wuttig, Theoretical study of surface alloy formation through generation and annihilation of vacancies. *Surface Science* **352-354**, 552 (1996). Proceedings of the 15th European Conference on Surface Science.
- [378] H. Ibach, M. Giesen, T. Flores, M. Wuttig, G. Treglia, Vacancy generation at steps and the kinetics of surface alloy formation. *Surface Science* **364**, 453 (1996).
- [379] S. Kolesnikov, A. Klavsyuk, A. Saletsky, Simulation of the formation of vacancies upon scanning of Cu(100) surface. *JETP Letters* **89**, 471 (2009).

- [380] В.Л. Миронов, *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. М.: Техносфера (2005).
- [381] H. Mehl, O. Biham, I. Furman, M. Karimi, Models for adatom diffusion on fcc (001) metal surfaces. *Physical Review B* **60**, 2106 (1999).
- [382] С.В. Колесников, А.М. Салецкий, Электромиграция малых вакансионных кластеров на поверхности меди (100). *Письма в ЖЭТФ* **108**, 19 (2018).
- [383] S. Kolesnikov, A. Saletsky, Kinetic Monte Carlo simulation of small vacancy clusters electromigration on clean and defective Cu(100) surface. *European Physics Journal B* **92**, 14 (2019).
- [384] S. Kolesnikov, A. Klavsyuk, A. Saletsky, Formation of embedded Co nanostructures in Cu(001) surface under electromigration. *Modern Physics Letters B* **35**, 2150090 (2021).
- [385] R. Sorbello, Theory of Electromigration. In H. Ehrenreich, F. Spaepen, editors, *Solid State Physics*, volume 51 of *Solid State Physics*, 159 – 231, Academic Press (1998).
- [386] J. Hoekstra, A. Sutton, T. Todorov, A. Horsfield, Electromigration of vacancies in copper. *Physical Review B* **62**, 8568 (2000).
- [387] T. Kizuka, H. Aoki, The Dynamics of Electromigration in Copper Nanocontacts. *Applied Physics Express* **2**, 075003 (2009).
- [388] J. Hannon, C. Klünker, M. Giesen, H. Ibach, N. Bartelt, J. Hamilton, Surface Self-Diffusion by Vacancy Motion: Island Ripening on Cu(001). *Physical Review Letters* **79**, 2506 (1997).
- [389] D.-J. Choi, N. Lorente, J. Wiebe, K. von Bergmann, A. Otte, A. Heinrich, Colloquium: Atomic spin chains on surfaces. *Review of Modern Physics* **91**, 041001 (2019).

- [390] K. Tsysar, S. Kolesnikov, A. Saletsky, Magnetization dynamics of mixed Co–Au chains on Cu(110) substrate: Combined ab initio and kinetic Monte Carlo study. *Chinese Physics B* **24**, 097302 (2015).
- [391] S. Kolesnikov, K. Tsysar, A. Saletsky, Magnetic properties of one-dimensional Au–Co chains on the copper(110) surface. *Physics of the Solid State* **57**, 1513 (2015).
- [392] S. Kolesnikov, Low-temperature study of the magnetic properties of finite atomic chains. *JETP Letters* **103**, 588 (2016).
- [393] S. Kolesnikov, I. Kolesnikova, Magnetization Reversal Time for Ferromagnetic and Antiferromagnetic Chains in the Heisenberg Model. *IEEE Magnetics Letters* **10**, 2509105 (2019).
- [394] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **46**, 6671 (1992).
- [395] K. Tsysar, D. Bazhanov, E. Smelova, A. Saletsky, Emergence of giant magnetic anisotropy in freestanding Au/Co nanowires. *Applied Physics Letters* **101**, 043108 (2012).
- [396] S. Pick, P. Ignatiev, A. Klavsyuk, W. Hergert, V. Stepanyuk, P. Bruno, Structure and magnetic properties of Co chains on a stepped Cu surface. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 446001 (2007).
- [397] H. Hashemi, G. Fischer, W. Hergert, V. Stepanyuk, Magnetic properties of 3d transition metal wires on vicinal Cu(111) surfaces at finite temperature. *Journal of Applied Physics* **107**, 09E311 (2010).
- [398] E. Chudnovsky, L. Gunther, Quantum Tunneling of Magnetization in Small Ferromagnetic Particles. *Physical Review Letters* **60**, 661 (1988).
- [399] W. Wernsdorfer, R. Clérac, C. Coulon, L. Lecren, H. Miyasaka, Quantum Nucleation in a Single-Chain Magnet. *Physical Review Letters* **95**, 237203 (2005).

- [400] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика: учебное пособие в 10 т.*, volume VIII. Электродинамика сплошных сред. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., М., 3-е, испр. edition (1992).
- [401] K. Tsysar, S. Kolesnikov, I. Sitnikov, A. Saletsky, Ab initio investigation of supported Au-Mn nanowires. *Modern Physics Letters B* **31**, 1750142 (2017).
- [402] S. Kolesnikov, I. Kolesnikova, An estimate for the magnetization reversal time of antiferromagnetic chains within the Heisenberg model. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **125**, 644 (2017).
- [403] I. Sitnikov, K. Tsysar, E. Smelova, A. Saletsky, Magnetic characteristics of Au-Mn nanowires. *JETP Letters* **103**, 593 (2016).
- [404] J.-P. Gauyacq, S. M. Yaro, X. Cartoixa, N. Lorente, Correlation-Mediated Processes for Electron-Induced Switching between Néel States of Fe Antiferromagnetic Chains. *Physical Review Letters* **110**, 087201 (2013).
- [405] B. Lazarovits, L. Szunyogh, P. Weinberger, B. Újfalussy, Magnetic properties of finite Fe chains at fcc Cu(001) and Cu(111) surfaces. *Physical Review B* **68**, 024433 (2003).

Список публикаций по теме диссертационной работы

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky. Atomic-scale self-organization of Co nanostructures embedded into Cu(100). *Physical Review B* **79**, 115433 (2009). IF=3.575 (Вклад автора 0.7).
2. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky. Vacancy formation on stepped Cu(100) accelerated with STM: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **80**, 245412 (2009). IF=3.575 (Вклад автора 0.7).
3. С. В. Колесников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий. Моделирование процесса образования вакансий при сканировании поверхности Cu(100). *Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики"* **89**, 560–563 (2009). IF=1.399 (Вклад автора 0.7).
4. С. В. Колесников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий. Формирование двухслойных островов Co на поверхности Cu(100). *Физика твердого тела* **51**, 1183–1187 (2009). IF=0.931 (Вклад автора 0.7).
5. С. В. Колесников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий. Анизотропия энергетических барьеров для диффузии адатома Co вблизи островов Co на поверхности Cu(100). *Физика твердого тела* **53**, 2379–2382 (2011). IF=0.931 (Вклад автора 0.7).
6. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky. Strain relief and Pd island shape evolution on the palladium and palladium hydride (100) surface. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **141**, 1137–1143 (2012). IF=1.152 (Вклад автора 0.7).

7. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky. Self-organisation and magnetic properties of Co nanostructures embedded in a Cu(100) surface. *Surface Science* **612**, 48–56 (2013). IF=1.717 (Вклад автора 0.5).
8. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky. The role of the diffusion of dimers in the formation of Co nanostructures embedded into Cu(100) surface. *The European Physical Journal B* **86**, 399 (2013). IF=1.347 (Вклад автора 0.8).
9. С. А. Докукин, О. В. Дроздов, С. В. Колесников, А. М. Салецкий. Влияние процессов погружения атомов на плотность размещения нанокластеров Fe и Co на поверхности Cu(100). *Физика твердого тела* **55**, 1403–1407 (2013). IF=0.931 (Вклад автора 0.7).
10. С. В. Колесников. Самоорганизация наноструктур из атомов железа в первом слое поверхности меди (100). *Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики"* **99**, 329–332 (2014). IF=1.399 (Вклад автора 1.0).
11. K. M. Tsysar, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky. Magnetization dynamics of mixed Co–Au chains on Cu(110) substrate: Combined ab initio and kinetic Monte Carlo study. *Chinese Physics B* **24**, 097302 (2015). IF=1.223 (Вклад автора 0.5).
12. С. В. Колесников, К. М. Цысарь, А. М. Салецкий. Магнитные свойства одномерных цепочек Au-Co на поверхности меди (110). *Физика твердого тела* **57**, 1492–1497 (2015). IF=0.931 (Вклад автора 0.7).
13. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky. Fe and Co nanostructures embedded into Cu(100) surface: self-organization and magnetic properties. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **148**, 706–713 (2015). IF=1.152 (Вклад автора 0.7).
14. T. Siahayan, O. Kurnosikov, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk. Co diffusion in the near-surface region of Cu. *Physical Review B* **94**, 195435 (2016). IF=3.575 (Вклад автора 0.5).

15. A.V. Sidorenkov, S.V. Kolesnikov, A.M. Saletsky. Molecular dynamics simulation of graphene on Cu(111) with different Lennard-Jones parameters. *The European Physical Journal B* **89**, 220 (2016). IF=1.347 (Вклад автора 0.7).
16. С. В. Колесников. Исследование магнитных свойств атомных цепочек конечной длины при низких температурах. *Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики"* **103**, 668–672 (2016). IF=1.399 (Вклад автора 1.0).
17. К. М. Tsysar, S. V. Kolesnikov, I. I. Sitnikov, A. M. Saletsky. Ab initio investigation of supported Au-Mn nanowires. *Modern Physics Letters B* **31**, 1750142 (2017). IF=1.224 (Вклад автора 0.5).
18. A. V. Sidorenkov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky. Graphene on Cu(111) at the nonzero temperatures: Molecular dynamic simulation. *Modern Physics Letters B* **31**, 1750289 (2017). IF=1.224 (Вклад автора 0.7).
19. С. В. Колесников, И. Н. Колесникова. Оценка времени перемангничивания антиферромагнитных цепочек в рамках модели Гейзенберга. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **152**, 759–766 (2017). IF=1.152 (Вклад автора 0.9).
20. S.A. Dokukin, S.V. Kolesnikov, A.M. Saletsky, A.L. Klavsyuk. Growth of the Pt/Cu(111) surface alloy: Self-learning kinetic Monte Carlo simulations. *Journal of Alloys and Compounds* **763**, 719–727 (2018). IF=4.65 (Вклад автора 0.5).
21. S.A. Dokukin, S.V. Kolesnikov, A.M. Saletsky. Efficient energy basin finding method for atomistic kinetic Monte Carlo models. *Computational Materials Science* **155**, 209–215 (2018). IF=2.863 (Вклад автора 0.5).
22. С. В. Колесников, А. М. Салецкий, С. А. Докукин, А. Л. Клавсюк. Кинетический метод Монте-Карло: математические основы и приложения к физике низкоразмерных наноструктур. *Математическое моделирование* **30**, 48–80 (2018). IF=0.988 (Вклад автора 0.8).

23. С. В. Колесников, А. М. Салецкий. Электромиграция малых вакансионных кластеров на поверхности меди (100). *Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики"* **108**, 19–23 (2018). IF=1.399 (Вклад автора 0.9).
24. S. V. Kolesnikov, I. N. Kolesnikova. Magnetic properties of the finite-length biatomic chains in the framework of the single domain-wall approximation. *Physical Review B* **100**, 224424 (2019). IF=3.575 (Вклад автора 0.9).
25. S. V. Kolesnikov, I. N. Kolesnikova. Magnetization reversal time for ferromagnetic and antiferromagnetic chains in the Heisenberg model. *IEEE Magnetics Letters* **10**, 2509105 (2019). IF=1.539 (Вклад автора 0.9).
26. S.A. Dokukin, S.V. Kolesnikov, A.M. Saletsky. Dendritic growth of the Pt-Cu islands on Cu(111) surface: Self-learning kinetic Monte Carlo simulations. *Surface Science* **689**, 121464 (2019). IF=1.717 (Вклад автора 0.5).
27. S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky. Kinetic Monte Carlo simulation of small vacancy clusters electromigration on clean and defective Cu(100) surface. *The European Physical Journal B* **92**, 14 (2019). IF=1.347 (Вклад автора 0.9).
28. С. А. Докукин, С. В. Колесников, А. М. Салецкий. Диффузия димеров атомов при формировании поверхностного сплава Pt/Cu(111). *Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия* № 4, 46–51 (2019). IF=0.538 (Вклад автора 0.5).
29. S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk. Semiempirical potentials for Pt/Cu(100) surface alloy investigation. *AIP Conference Proceedings* **2064**, 030003 (2019). IF=0.6 (Вклад автора 0.5).
30. S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky. Molecular dynamics simulation of the formation of Cu–Pt nanocontacts in the mechanically controlled break junction experiments. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 16136–16142 (2020). IF=3.735 (Вклад автора 0.5).

31. S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk. Diffusion-mediated processes in Pt/Cu(001) surface alloy. *Surface Science* **692**, 121515 (2020). IF=1.717 (Вклад автора 0.7).
32. С. В. Колесников, А. В. Сидоренков, А. М. Салецкий. Моделирование взаимодействия графена с поверхностью меди с помощью модифицированного потенциала Морзе. *Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики"* **111**, 101–106 (2020). IF=1.399 (Вклад автора 0.8).
33. С. А. Докукин, С. В. Колесников, А. М. Салецкий. Моделирование растяжения медно-платиновых наноконтактов методом молекулярной динамики. *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **158**, 858–865 (2020). IF=1.152 (Вклад автора 0.5).
34. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky. Formation of embedded Co nanostructures in Cu(001) surface under electromigration. *Modern Physics Letters B* **35**, 2150090 (2021). IF=1.224 (Вклад автора 0.9).
35. А. Г. Сыромятников, С. В. Колесников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк. Формирование и свойства металлических атомных цепочек и проводов. *Успехи физических наук* **191**, 705 (2021). IF=3.361 (Вклад автора 0.5).
36. S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky. Formation of Cu-Pt nanocontacts in STM breaking junction simulations: MD simulations and one-dimensional diffusion model. *The European Physical Journal B* **94**, 85 (2021). IF=1.347 (Вклад автора 0.5).

Благодарности

В первую очередь я хотел бы поблагодарить моего научного консультанта профессора Салецкого Александра Михайловича за всестороннюю поддержку, которую он оказывал мне на протяжении последних пятнадцати лет.

Я искренне благодарен всем моим соавторам, среди которых мне особенно хотелось бы выделить

- Клавсюка Андрея Леонидовича – соруководителя моей кандидатской диссертации, соавтора львиной доли моих публикаций и моего друга,
- Колесникову Инну Николаевну – мою жену и соавтора части моих работ,
- Курносикова Олега Владимировича – научного сотрудника Технического Университета Эйндховена, замечательного экспериментатора, вдохновившего меня на ряд интересных исследований,
- молодых сотрудников нашей научной группы Сыромятникова А.Г. и Докукина С.А, оказавших мне техническую помощь при оформлении диссертационной работы.

Отдельно мне хотелось бы поблагодарить замечательных ученых и преподавателей физического факультета МГУ: академика РАН Рубакова В.А., профессора Алешкевича В.А, профессора [Кузьменкова Л.С.], доцента [Квасникова И.А.] и профессора Кокшарова Ю.А., общение с которыми повлияло на мой выбор профессии, придало мне желания и сил заниматься наукой.

Наконец, я хотел бы поблагодарить всех сотрудников кафедры общей физики за обсуждение моей диссертации на заседании кафедры и полезные советы.