

На правах рукописи

Степанюк Олег Валерьевич

**Теоретическое исследование процессов формирования  
и физических свойств наноструктур на поверхности металлов.**

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва 2010 г.

Работа выполнена на кафедре общей физики Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор

**Салецкий Александр Михайлович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
**Овчинникова Елена Николаевна,**  
доктор физико-математических наук,  
профессор

**Исаев Эйваз Исаевич**

Ведущая организация: Центр фотохимии РАН

Защита состоится «\_\_» марта 2010 г. в \_\_ч. \_\_мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, ауд. \_\_\_\_

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.01

Кандидат физико-математических наук

Т.В Лаптинская

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность работы.

Лавинообразное развитие микроэлектроники, магнетоэлектроники и спинтроники в последние 10 лет привело к формированию миниатюрных устройств и приборов с характерным размером порядка 10 нм. Дальнейшее уменьшение размеров вызывает появление систем, полностью подчиняющихся законам квантовой механики. Несмотря на определенные успехи, многие теоретические и практические аспекты, связанные с формированием и физическими свойствами наноструктур, остаются до сих пор невыясненными даже для простейших атомных систем, таких как тонкие пленки, нанокластеры, нанопровода и индивидуальные атомы на поверхностях.

Целью создания и изучения поверхностных наноструктур является возможность контроля и манипулирования их электронными и магнитными свойствами путем подбора соответствующей атомной структуры и типа подложки. До сих пор, однако, не выработано общего подхода к решению данной проблемы по причине сильной зависимости свойств нанообъектов от их внутренней структуры. Образование низкоразмерных систем на поверхности и их свойства определяются сложным характером межатомного взаимодействия. Продуктивными для детального описания таких систем являются теоретические методы, сопряженные с компьютерным экспериментом.

Самоорганизация атомов, эпитаксиально напыленных на подложку, является основным способом формирования поверхностных наноструктур. Хотя физика этого явления исследуется на протяжении последних 15 лет, только сейчас стала понятной роль многих атомных процессов в формировании границы раздела (например, транспорта атомов с одного слоя растущей структуры в другой или процессов, связанных с атомным

«перемешиванием» на поверхности). С другой стороны, в последнее время был совершен колоссальный прорыв в компьютерном эксперименте в физике твердого тела в связи с появлением мощных вычислительных комплексов. Эти комплексы позволяют перейти к сложным моделям в описании реального межатомного взаимодействия низкоразмерных систем, что допускает более детальное исследование природы явлений, возникающих на границе раздела. По этим двум причинам ряд моделей, описывающих рост наноструктур на поверхностях, должен быть на данном этапе пересмотрен.

Одной из фундаментальных задач современной физики поверхностных явлений является изучение термодинамических свойств чистых поверхностей и сформированных на них наноструктур. Знание об их поведении с повышением температуры, необходимо для конструирования наноустройств и наноприборов в будущем, так как определит границы применимости созданных структур. Вопрос о плавлении малых нанокластеров до сих пор остается открытым.

Перечисленные обстоятельства показывают актуальность теоретического исследования и развития методов компьютерного моделирования явлений, связанных с самоорганизацией наноструктур на поверхности, а также изучения их структурных, магнитных и термодинамических свойств.

### **Цель работы**

Цель работы заключалась в теоретическом изучении атомных механизмов, ответственных за формирование одно- и двумерных наноструктур на кристаллографической поверхности (110) для последующего моделирования явления самоорганизации наноструктур в процессе эпитаксиального роста и изучения их свойств. В соответствие с поставленной целью были определены следующие задачи:

- Разработать методику теоретического исследования и моделирования процесса эпитаксиального роста атомов на кристаллографической поверхности ГЦК(110).
- Установить атомные процессы отвечающие за гетероэпитаксиальный рост наноструктур на поверхности ГЦК(110).
- Провести моделирование гетероэпитаксиального роста нанокластеров и нанопроводов на поверхности металлов ГЦК(110). Исследовать влияние внешних параметров – скорости напыления (F), температуры (T) на процесс роста наноструктур и конечную морфологию поверхности.
- Исследовать роль атомных релаксаций в процессе роста наноструктур.
- Развить методику расчета термодинамических свойств объемных кристаллов и поверхностных наноструктур, основанную на методе молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия.

### **Научная новизна результатов**

Автором впервые получены следующие основные теоретические результаты:

- С помощью теории функционала электронной плотности, методов молекулярной динамики и кинетического Монте Карло развита методика теоретического исследования и моделирования процесса эпитаксиального роста атомов на кристаллографической поверхности ГЦК(110) при заданных внешних условиях: температуре, концентрации и скорости напыления.
- Определены основные атомные механизмы, играющие роль в формировании границы раздела во время самоорганизации атомов на металлических поверхностях ГЦК(110).

- Установлено влияние внешних параметров, таких как температура, скорость и уровень напыления, на процессы самоорганизации на металлической поверхности ГЦК(110).
- На уровне атомных механизмов изучен процесс формирования наноструктур в процессе напыления 3d атомов на поверхности Pd(110), Cu(110) при комнатной температуре и выявлено, что доминирующим механизмом, определяющим режим роста, является атомное перемешивание напыляемых атомов и атомов подложки.
- Объяснено отсутствие магнитного сигнала от атомов поверхностных наноструктур в ряде проводившихся ранее экспериментов по напылению Fe и Co на поверхности Pd(110) и Cu(110).
- Выявлено, что атомные релаксации в наноструктурах и в подложке оказывают определяющее влияние на атомные процессы и самоорганизацию низкоразмерных систем на поверхности ГЦК(110).
- Развита методика расчета термодинамических свойств объемных кристаллов и поверхностных наноструктур, основанная на методе молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия.
- На количественном уровне исследован вопрос о плавлении малых поверхностных наноструктур. Установлена зависимость температуры плавления малых кластеров от количества атомов и их геометрического расположения в структуре.

### **Положения выносимые на защиту**

- Основным процессом, отвечающим за морфологию поверхности и низкоразмерных поверхностных структур при гетероэпитаксии 3d элементов на поверхности Cu(110) и Pd(110), является “перемешивание” напыляемых атомов и атомов подложки.

- Отсутствие магнитного сигнала от поверхностных структур в ряде экспериментов по напылению атомов 3d элементов на поверхности Pd(110) и Cu(110) объясняется ростом поверхностных наноструктур из атомов сорта подложки.
- Атомные релаксации вносят определяющее влияние на процессы самоорганизации низкоразмерных систем на поверхности ГЦК (110).
- Зависимость температуры плавления малых кластеров от количества атомов и их геометрического расположения в структуре носит немонотонный характер.

### **Научная и практическая значимость**

Полученные теоретические результаты могут иметь важное значение в дальнейших исследованиях физики низкоразмерных систем, а также при решении прикладных задач по созданию новых методик производства элементов памяти и передачи информации в компьютерной индустрии.

### **Личный вклад автора.**

Результаты, изложенные в диссертации, получены лично диссертантом. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем при личном участии диссертанта.

### **Публикации по теме диссертации**

По результатам работы опубликованы 4 статей в реферируемых научных журналах, 5 тезисов к докладам на всероссийских и международных конференциях.

## **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на следующих международных конференциях: Ежегодная научная конференция «Ломоносовские Чтения – 2008» (Москва), «Moscow International Symposium on Magnetism – 2008» (Москва), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2009», «73rd Spring Meeting of German Physical Society» (Dresden, Germany, 2009).

## **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы из 146 наименований. Объем диссертации составляет 138 страниц. Работа содержит 53 рисунка и 5 таблиц.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Введение дает обоснование актуальности диссертационной работы, ее практической ценности и научной новизны. В данном разделе формулируются постановка научной задачи и цели работы, а также излагаются положения, выносимые автором на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, в котором проводится анализ существующих подходов и современного состояния дел в области, связанной с формированием атомных структур на поверхности, возможности создания и перспективы применения наноструктур в индустрии. Рассматриваются физические принципы работы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и формирование наноструктур с помощью СТМ. Проводится обсуждение экспериментальных и теоретических исследований роста наноструктур (нанопроводов, нанокластеров) в процессе атомной самоорганизации.

В главе 2 описываются теоретические методы, с помощью которых можно исследовать процессы роста и самоорганизации атомных структур на поверхности. В первом параграфе обсуждается способ расчета квантово-механических свойств наноструктур на основе теории функционала электронной плотности (ФЭП). Метод позволяет определять основное состояние атомной системы и, соответственно, находить электронные и магнитные свойства системы в этом состоянии[1]. Помимо этого, с помощью данного метода можно производить структурную релаксацию системы и рассчитывать активационные барьеры атомных переходов. Недостатком описываемой методики является то, что вследствие ограниченной мощности даже лучшие образцы современных вычислительных устройств не позволяют выполнять первопринципные квантово-механические расчеты для систем, состоящих из более чем 200 – 300 атомов.



Рис. 1. Структурная схема методики расчетов.

Часто, однако, требуется информация о строении систем, состоящих из большего числа атомов. Тогда для проведения структурной релаксации и

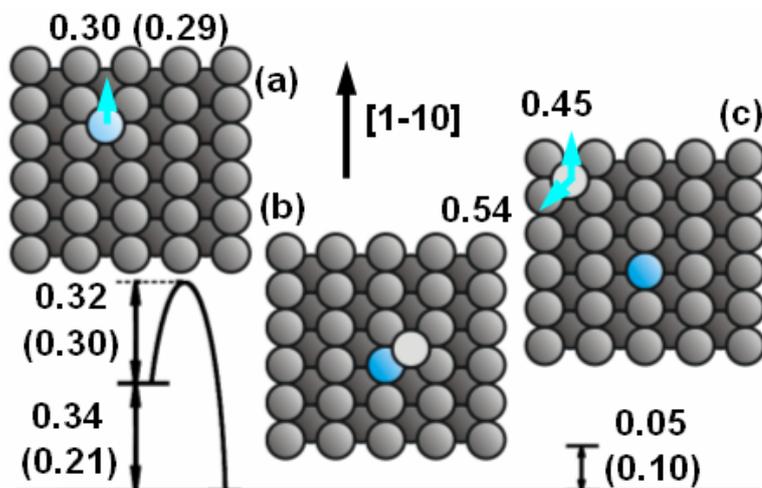
расчета энергетических барьеров атомных процессов применяется метод молекулярной динамики (МД) с многочастичными межатомными потенциалами, основанными на квантово-механических первопринципных расчетах.

Метод МД не всегда подходит для решения эволюционной задачи многих тел в связи с тем, временной шаг разностной схемы по порядку величины обычно меньше  $10^{-14}$  сек. При этом целый ряд практических задач ставит вопрос об эволюции системы на временах порядка нескольких часов и дней. Альтернативой служит метод кинетического Монте Карло (КМК), впервые примененный в работе [2] и обоснованный теоретически в [3]. Степень релаксации поверхности, величины диффузионных барьеров атомных событий определяются методом МД и из первых принципов. В последствии, полученные величины барьеров используются в качестве событий при моделировании эволюции системы методом кинетического Монте Карло (см. рис 1).

Глава 3 посвящена результатам моделирования роста нанопроводов на поверхности (110) в процессе гетероэпитаксии.

Гранецентрированная (гцк) поверхность (110) – идеальный шаблон для формирования одномерных нанопроводов. Она состоит из плотноупакованных атомных рядов, ориентированных вдоль кристаллографического направления [1-10] и разделенных широкими каналами. Ряд экспериментов действительно демонстрирует рост нанопроводов в процессе напыления атомов на поверхность данного типа [4, 5]. Однако детальное понимание процессов роста атомных структур в случае гетероэпитаксии в научной литературе до сих пор отсутствует. В качестве примера автором рассматривается напыление магнитных атомов 3d ряда (Co и Fe) на поверхность Pd(110). На начальном этапе КМК моделирования рассматриваются элементарные атомные события, определяющие сценарий

эволюции системы. Под элементарным событием понимается переход от некоторой первичной локальной атомной конфигурации к конечной.



*Рис. 2. Диффузия атомов Fe(Co) и Pd на поверхности. Основные атомные события с указанием величин диффузионных барьеров и разностей энергий локальных конфигураций (эВ). Оттенками синего показаны напыляемые атомы, белым цветом – атомы Pd.*

На рис. 2 показаны основные атомные события, определяющие рост наноструктур на ранних стадиях напыления атомов Fe и Co на поверхность Pd(110). Прыжок вдоль кристаллографического направления [1-10] требует преодоления барьера  $E_1=0.30$  эВ для Fe и  $E_2=0.29$  эВ для Co. Оценка по формуле  $t_D \sim v_0^{-1} \exp(E_D / k_B T)$  показывает, что среднее время такого прыжка при комнатной температуре составляет 0.1 мкс; таким образом, атомы Fe и Co диффундируют вдоль направления [1-10]. Барьеры для прыжка Fe и Co в перпендикулярном направлении значительно превышают 1 эВ, среднее время прыжка в этом случае  $\sim 10^6$  лет. Таким образом, в рамках модели, диффузия вдоль направления [001] не происходит. Расчет показывает, что возможно также погружение атома Fe(Co) в верхний слой подложки: барьер для этого события равен  $E_2=0.32(0.33)$  эВ, то есть сравним с барьером для диффузии вдоль кристаллографического направления [1-10]. Вследствие близости барьеров величин диффузионных барьеров  $E_2$  и  $E_2$

погружение напыленных атомов Fe(Co) происходит недалеко от места падения на поверхность. Погружение при этом оказывается не только кинетически доступным, но и энергетически выгодным: после совершения этого события энергия системы уменьшается. Таким образом, на ранних стадиях напыления Fe(Co) оказывается в поверхностном слое, а вытесненные атомы Pd – на поверхности Pd(110).

Энергия связи пары «погруженный Fe(Co) – адатом Pd» составляет лишь 0.05(0.10) эВ (рис. 2). Эта энергия мала, чтобы образовать устойчивую при комнатной температуре пару атомов; в результате чего атомы Pd мигрируют по поверхности. Барьер для диффузии Pd вдоль направления [1-10] составляет 0.45 эВ (рис. 2). Диффузия вдоль направления [001] происходит через погружение ( $E=0.54$  эВ) адатом Pd внедряется в подложку и вытесняет из нее один из атомов Pd. Когда концентрация мигрирующих атомов достаточно велика, вероятность их встречи становится отличной от нуля. Атомы оказываются в положении первых соседей, образуя центры роста наноструктур; на начальных стадиях роста, чаще всего, это димер или линейный тример, ориентированные вдоль направления [1-10]. В модель так же включен целый ряд событий, происходящих с атомами Pd вблизи сформированных центров роста - прикрепление атома Pd к цепочке, отрыв от цепочки, образование димера вдоль боковой стороны линейной структуры из атомов Pd, и.т.д.

Перейдем к обсуждению результатов моделирования методом КМК начальной стадии роста наноструктур на поверхности Pd(110) в процессе термонапыления атомов Co и Fe. Везде далее рассматривается случай гетероэпитаксиального роста Fe на Pd(110). Однако похожие результаты получаются и для Co на Pd(110), что объясняется близостью значений диффузионных барьеров основных атомных событий в этих двух системах.

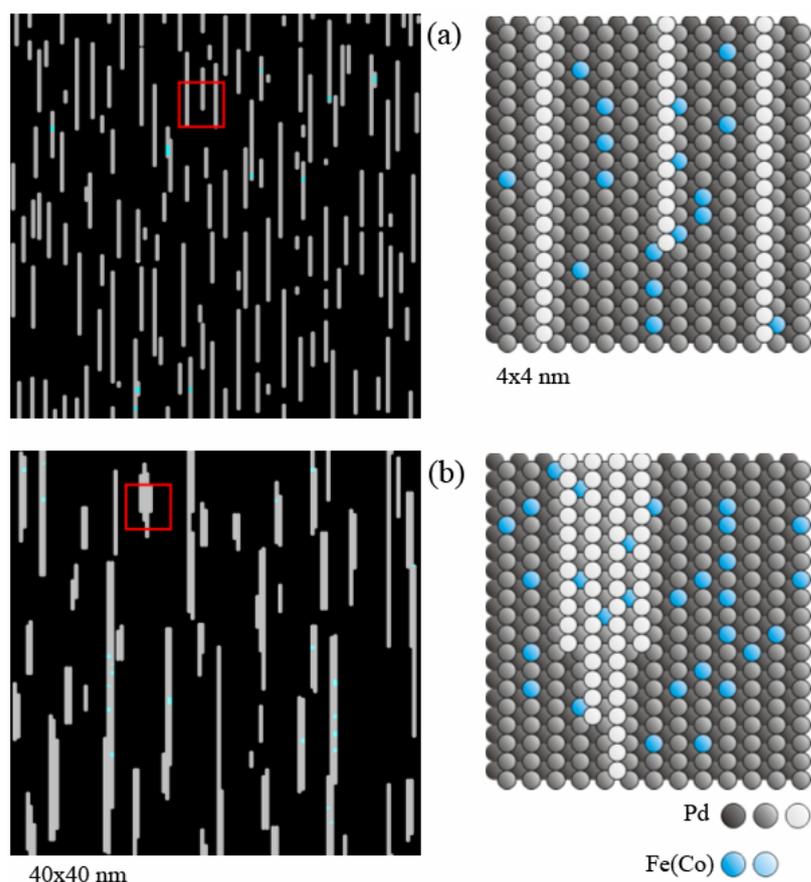


Рис 3. Результаты КМК моделирования гетероэпитаксиального роста в системе Fe-Pd. ( $Q=0.12$  Мл,  $T=290$ К (а),  $T=350$ К (б),  $F = 0.005$  монослоя/сек).

На рис. 3 представлен один из результатов данной главы – морфология поверхности Pd(110) после напыления  $Q = 0.12$  монослоя Fe при  $T = 290$  К,  $T=350$  К и  $F = 0.005$  монослоя/сек. Обращают на себя внимание следующие особенности структуры поверхности: 1) рост случайно расположенных одноатомных проводов и 2) погружение атомов Fe в поверхность и, как следствие, формирование проводов из Pd. Средняя длина провода составляет  $\sim 30$  атомов. Последний результат находится в согласии с данными эксперимента [4]. Отметим, что при проведении экспериментальных исследований [4] было предположено, что образуются нанопровода, состоящие из напыленных атомов, что, в частности, ставило необъяснимым факт отсутствия магнитного сигнала от атомов нанопровода предполагаемого Fe(Co). Моделирование, однако, демонстрирует, что это предположение не верно. Убедиться в правильности теоретических предсказаний можно путем

проведения серии СТС-экспериментов по измерению спектров электронной плотности над нанопроводами. [6]

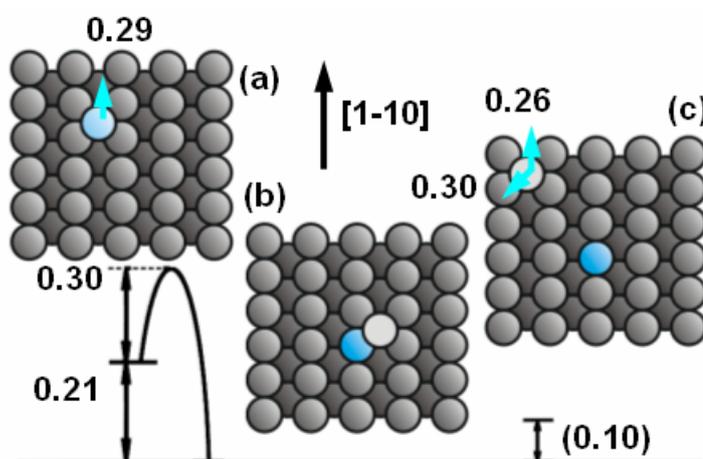
Систематические исследования показывают, что самоорганизация одноатомных проводов происходит только в определенном температурном интервале. Так, понижение температуры поверхности до  $\sim 200$  К ведет к недостаточной мобильности атомов Pd, вытесненных из подложки напыленным Fe. Как следствие, вместо одноатомных цепей имеет место рост малых агломератов, преимущественно ориентированных вдоль направления [1-10]. Повышение температуры T до 350 К приводит к росту двумерных, ориентированных вдоль [1-10], компактных кластеров (рис 3-b). Теоретическое объяснение перехода от роста одноатомных проводов к самоорганизации двумерных кластеров с повышением T следующее. Когда T достаточна для разрыва связи Pd-Pd вдоль направления [1-10] (0.73 эВ), рост кинетически стабилизированных одноатомных проводов более невозможен, и происходит формирование энергетически более выгодных двумерных кластеров шириной в несколько атомов [7, 8].

Следует отметить, что результаты моделирования позволяют объяснить отсутствие магнитного момента в экспериментах по напылению Co на поверхность Pd(110) [4]. Известно, что 1) сформировавшиеся при уровне напыления  $D \sim 0.1$  монослоя провода обладают парамагнитным поведением и 2) пока D не превышает  $\sim 0.4$  монослоя, система Co/Pd(110) по-прежнему находится в парамагнитном режиме [4]. Авторами [4] не было найдено объяснения этому явлению. Однако, новое понимание структуры интерфейса Co/Pd(110), сделанное на основании наших расчетов, показывает, что причиной отсутствия магнитного момента у проводов является то, что структура на поверхности состоит из немагнитных атомов Pd. Магнитный сигнал при уровнях покрытия  $< 0.4$  монослоя подавлен, так как: во-первых, атомы Co погружены в немагнитную подложку и, во-вторых, погруженный Co не формирует компактных образований (цепочек, кластеров), а

самоорганизуется в разреженный массив одиночных примесей, имеющих парамагнитное поведение из-за их малого размера магнитных единиц.

Глава 4 посвящена результатам моделирования роста нанокластеров и тонких пленок на поверхности (110) в процессе гетероэпитаксии.

Методика, используемая в этой главе для теоретического описания роста Co на поверхности Cu(110) в процессе термонапыления, аналогична использованной в главе 3 и представляет собой комбинацию двух методов – молекулярной динамики (МД) и кинетического Монте-Карло (КМК).

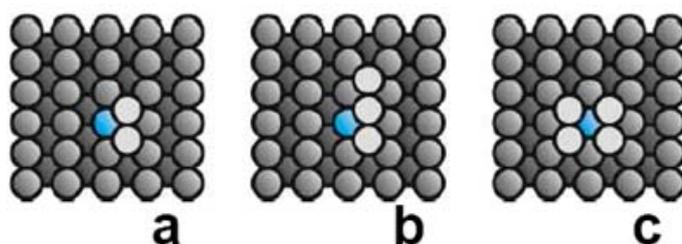


*Рис. 4. Диффузия атомов Co и Cu на поверхности Cu(110). Основные атомные события с указанием величин диффузионных барьеров и разностей энергий локальных конфигураций (эВ). Оттенками синего показаны напыляемые атомы Co, белым цветом – атомы Cu.*

Диффузионный барьер для атома Co на поверхности Cu(110) вдоль кристаллографического направления [1-10] по результатам МД-расчетов равняется  $E_1 = 0.29$  эВ. При комнатной температуре атомы Co легко преодолевают этот энергетический барьер, так как среднее время одного прыжка, составляет 0.1 мкс. МД-расчеты показывают, что атому Co энергетически выгодно погружаться в верхний слой поверхности Cu(110). В процессе погружения должен быть преодолен барьер  $E_2 = 0.30$  эВ; при этом энергия системы уменьшается на 0.21 эВ (см. Рис. 4). Вследствие близости

величин барьеров  $E_1$  и  $E_2$ , заключаем, что напыленный атом Со испытывает погружение рядом с местом падения на поверхность.

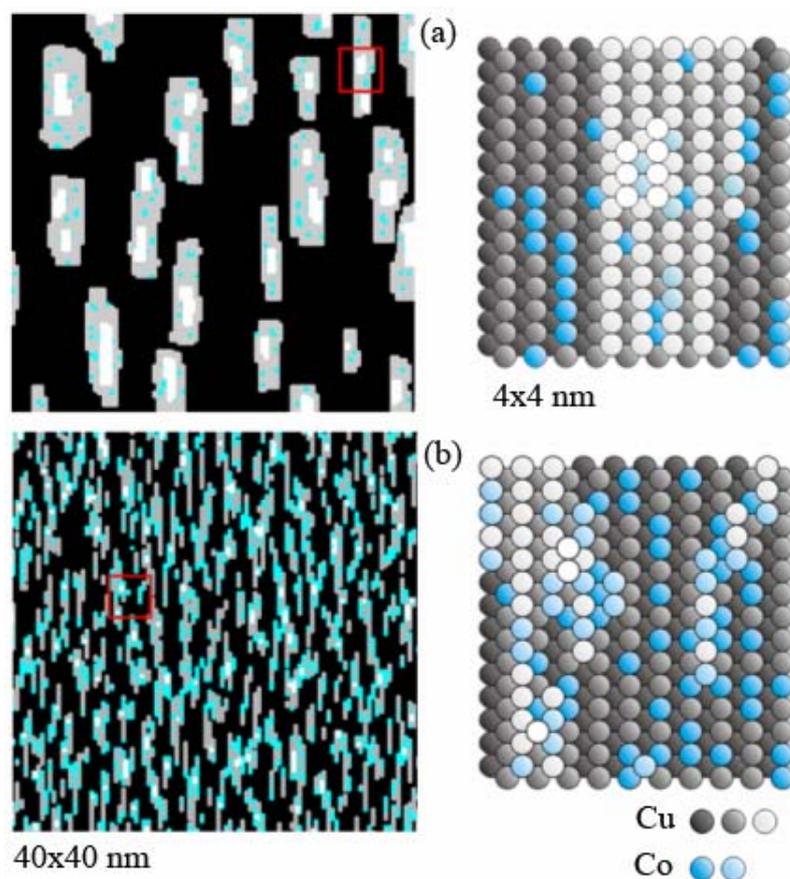
Когда в ходе гетероэпитаксии концентрация диффундирующих атомов Си становится достаточно велика, вероятность их встречи отлична от нуля. Атомы Си оказываются в положении первых соседей, образуя центры роста наноструктур; на начальных стадиях, чаще всего, это димеры. На рис. 5 показана эволюция малого кластера Си в ходе напыления Со на Си(110). Наиболее стабильной конфигурацией двух атомов Си является димер, ориентированный вдоль направления  $[1-10]$  вблизи погруженного атома Со (рис. 5(a)). Расчеты показывают, что появление третьего атома Си приводит к формированию трехатомной цепочки, ориентированной вдоль направления  $[1-10]$  (рис. 5(b)). При



*Рис 5. Начальные стадии роста малых кластеров Си(отмечены белым) на Си(110) в ходе напыления атомов Со(синий цвет).*

присоединении четвертого атома наиболее стабильной конфигурацией оказывается прямоугольный кластер «два-на-два» атома Си, расположенный над погруженным атомом Со (рис 5(c)). Выявленный характер роста малых кластеров Си может быть объяснен на основании следующего факта: взаимодействие между атомом Си и атомом Со является более сильным чем между двумя атомами Си; в результате чего атомы Со играют роль центров, притягивая к себе вытесненные из подложки атомы Си. Атомы меди окружают погруженный Со со всех сторон. Конфигурация, показанная на рис. 5(c) является базовой для роста кластеров с большим числом атомов. Другие атомные процессы, такие как диффузия атома вдоль края кластера, прыжки между слоями, и.т.д были так же учтены.

На рис. 6 показана морфология поверхности Cu(110) после напыления 0.4 монослоя Co в присутствии атомных релаксаций (а), в случае идеальной, нерелаксированной геометрии (b). Второй слой кластеров(а) полностью состоит из атомов Cu; фракция Co в первом слое меньше 5 %.



*Рис 6. Результаты КМК моделирования в системе Co-Cu.  $Q=0.4$  монослоя,  $T=290$  К в присутствии AP (а), в нерелаксированной геометрии (b).*

Почти весь напыленный Co расположен в поверхностном слое и образует там малые кластеры нерегулярной формы, окруженные атомами Cu. Результаты моделирования по напылению 0.4 монослоя Co на Cu(110) находятся в согласии с данными эксперимента. Так в работе [9] при схожих внешних условиях наблюдалось формирование случайно расположенных одно- и двуслойных кластеров, ориентированных вдоль направления [1-10]. Средний размер кластера составлял 6 x 2 нм, что очень близко к значениям, полученным нами. В работе [10] (при уровне напыления в два раза большем,

0.8 монослоя) СТМ-измерения показали образование двуслойных кластеров, ориентированных вдоль направления [1-10]. При этом на основе анализа магнитных измерений авторами [10] было предположено, что образовавшиеся на поверхности структуры состоят, в основном, из атомов Cu. Эта гипотеза подтверждается результатами наших вычислений.

Описание атомного события	Барьер с AP (эВ)	Барьер без AP (эВ)
Диффузия атома Co вдоль направления [1-10].	0.29	0.56
Диффузия атома Co вдоль направления [001].	1.25	1.13
Погружение атома Co в поверхность	0.30	0.50
Погружение атома Co в поверхность рядом с уже погруженным атомом Co.	0.54	0.71
Диффузия атома Cu вдоль направления [1-10].	0.26	0.50
Диффузия Cu вдоль направления [001] через обмен.	0.30	0.48
Присоединение атома Cu к кластеру Cu на углу путем диффузии вдоль направления [1-10].	0.26	0.48
Отсоединение атома Cu от кластера Cu путем диффузии вдоль направления [1-10].	0.46	0.73

*Таблица 1. Диффузионные барьеры в присутствии атомных релаксаций (AP) и в нерелаксированной геометрии.*

Открытие того, что структуры на поверхности содержат, в основном, атомы Cu, а напыляемые атомы преимущественно погружены в подложку, проливает свет на загадочное парамагнитное поведение тонких пленок, наблюдаемое на ранних стадиях термонапыления Co на Cu(110) [9, 10].

Предыдущие исследования показали, что концепция атомных релаксаций (AP), представленная в работе [11], чрезвычайно важна для детального понимания процессов атомной кинетики и образования наноструктур на ранних стадиях эпитаксиального роста. Чтобы выявить

влияние атомных релаксаций на рост Co на Cu(110), диффузионные барьеры основных атомных событий были рассчитаны с помощью МД в идеальной (нерелаксированной) геометрии.

Влияние AP на величины диффузионных барьеров оказывается значительным (см. Таб.1): отсутствие AP, как правило, приводит к увеличению барьера. Например, барьер для диффузии атома Co по направлению [1-10] на поверхности Cu(110) без AP составляет 0.56 эВ, вместо 0.29 эВ при наличии AP. Величина барьера для погружения Co в подложку в отсутствие атомных релаксаций вырастает с 0.30 эВ до 0.50 эВ.

В отсутствие AP величины барьеров повышаются, при этом, система переходит во второй режим роста, где ожидается формирование линейных структур (см. рис 6-b).

В Главе 5 представлено развитие методики расчета термодинамических свойств объемных кристаллов и поверхностных наноструктур, основанной на методе молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия. На количественном уровне исследован вопрос о плавлении малых поверхностных наноструктур. Установлена немонотонная зависимость температуры плавления малых кластеров (2-15 атомов) от количества атомов и их геометрического расположения в структуре. Исследования производятся на примере рассмотрения двух частных задач: 1) расчета ТД свойств объемного кристалла меди и 2) изучения процесса плавления медных кластеров на поверхности Cu(100). Для описания взаимодействия атомов Cu используются потенциалы межатомного взаимодействия, установленные в приближении метода сильной связи[15].

В данной главе, на примере рассмотрения объемного кристалла Cu, сформулирован эффективный метод расчета ТД характеристик произвольной атомной системы на основе МД.

Базовой функцией, служащей для описания ТД свойств произвольной системы, является статистическая сумма  $Z$ . Для классических систем справедливо следующее определение:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{H(p, q, T)}{k_B T}\right) d\Gamma \quad (1)$$

ТД характеристики системы могут быть вычислены, если известна  $Z$ . В данной работе предлагается использовать метод МД для вычисления интеграла (1). Основная идея расчета состоит в том, чтобы последовательно провести термодинамически уравновешенную систему  $N$  атомов, находящуюся при температуре  $T$ , через точки  $6N$ -мерного фазового пространства. Значение полной энергии  $H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ , полученное в каждой точке фазового пространства  $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  используется при расчете интеграла (1). Отметим, что вследствие огромного числа элементарных объемов  $d\Gamma$  в фазовом пространстве, систему из  $N$  атомов не представляется возможным провести через все точки фазового пространства. Однако, если расчет интеграла производится по некоторому достаточно большому фиксированному числу МД-шагов  $M$ , то  $Z_f = M(\Delta V)Z/V$ , где  $Z$  – рассчитанное значение интеграла (1),  $V$  – полный фазовый объем системы,  $\Delta V = d\Gamma$  – величина элементарного объема фазового пространства. Иными словами, при достаточно большом  $M$  рассчитываемое значение статистической суммы  $Z_f$  линейно возрастает с  $M$ . Таким образом, метод МД позволяет рассчитывать значение статистической суммы  $Z_f$  с точностью до мультипликативной постоянной. Данный факт не дает возможности определять ТД характеристики, зависящие от  $Z$  и  $\ln(Z)$ , но позволяет находить те из них, которые определяются производными от  $Z$  и  $\ln(Z)$ .

На примере расчета удельной теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ , было продемонстрировано как можно рассчитывать ТД характеристики системы. Интересно отметить, что полученная величина  $C_V$  очень слабо зависит от температуры в широком диапазоне (от 300 до 1000 К), что согласуется с экспериментальными данными и другими расчетами [12].

Вычисленное  $C_V$  близко к определенному экспериментально [12] и предсказанному эмпирическим законом Дюлонга-Пти  $C_V = 3R = 392$  Дж/(кг\*К) [13].

До настоящего времени, исследования плавления кластеров на поверхности металлов в основном проводились для кластеров размером  $\gg 10$  атомов [14]. В данной главе впервые представлены результаты компьютерного моделирования методом МД плавления очень малых (состоящих из 2 – 40 атомов) поверхностных кластеров. В качестве иллюстративного примера, исследуется плавление кластеров Cu на Cu(100).

Температура плавления поверхности металла и кластеров определялась путем анализа среднеквадратичных смещений атомов:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathfrak{R}_i(t) - \mathfrak{R}_i(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

где  $N$  – количество атомов в системе,  $\mathfrak{R}_i(0)$  – начальная позиция  $i$  – го атома,  $\mathfrak{R}_i(t)$  – позиция атома  $i$  в момент времени  $t$ , символ обозначает усреднение по времени.

Результаты расчета среднеквадратичного смещения атомов поверхностных слоев чистой поверхности Cu(100) показывают, что существенная разница между поведением слоев наблюдается при температурах от 1000 К и выше. При 1000, 1100 и 1200 К для верхнего, второго и третьего слоев, соответственно, характерно резкое изменение градиента зависимости среднеквадратичного смещения атомов, что говорит о разупорядочении поверхности и переходе ее из кристаллической фазы в жидкую. Важно отметить, что атомы поверхностных слоев имеют различные амплитуды колебаний при увеличении  $T$ . Атомы самого верхнего слоя являются более подвижными вследствие того, что координационное число для этих атомов ниже, чем в более глубоких слоях. Атомы второго слоя также переходят в разупорядоченное состояние при более низких температурах, нежели в массивном образце Cu ( $T_m = 1436$  К). Расчеты показывают, что для этих атомов отсутствие атомных соседей на расстояниях

больших, чем ближайшее расстояние, приводит к увеличению температурных колебаний. Амплитуда колебаний в третьем слое уже достаточно близка по величине к колебаниям в объеме кристалла меди. Полученные данные иллюстрируют наличие стадии «предплавления», которая характеризуется размытием области перехода от кристаллического к жидкому состоянию.

На рис. 7 представлена зависимость температуры плавления кластеров атомов Cu на поверхности Cu(100) от числа атомов в кластере. С увеличением  $T$  димер разрывает связи с поверхностью и начинает перемещаться по ней, сохраняя при этом атомную связь вплоть до  $T$  порядка 600 К. Были выявлены немонотонные изменения температуры плавления кластеров при изменении числа атомов  $N$  от 2 до 5, что может быть объяснено следующим образом: в кластерах с двумя, тремя и пятью атомами только одна атомная связь определяет температурные колебания системы атомов. В квадратном кластере из четырех атомов существуют две атомные

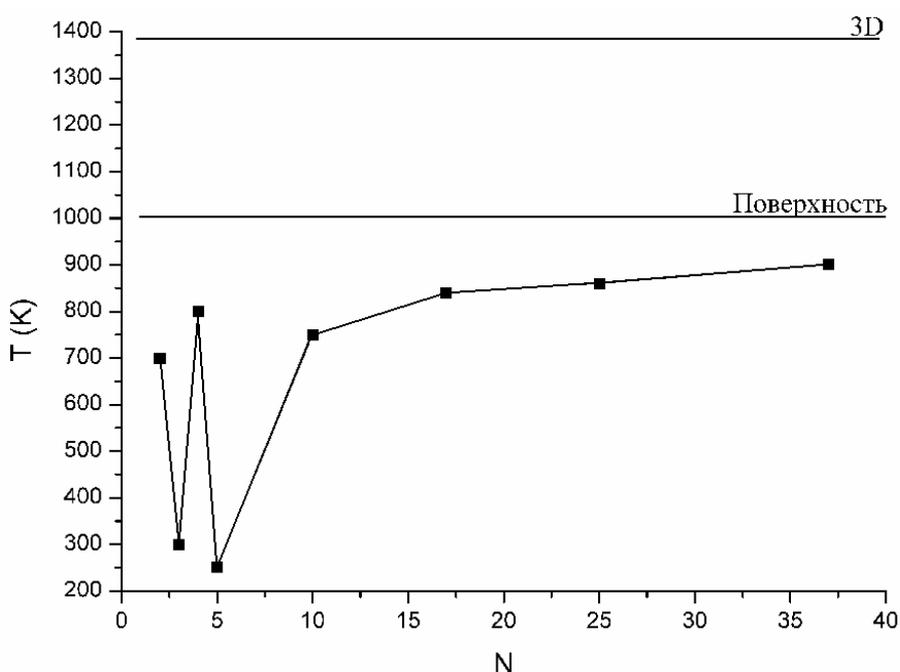


Рис. 7. Зависимость  $T$  плавления кластеров Cu на Cu(100) от числа атомов.

связи, которые атом должен «разрушить», чтобы перейти в некоторое другое энергетическое состояние, поэтому  $T$  плавления четырехатомного кластера

выше. Интересно отметить, что энергия диссоциации малых кластеров Cu на поверхности Cu проявляет такую же немонотонную зависимость. Для кластеров больших размеров  $T$  плавления монотонно увеличивается с их размером, но остается ниже  $T$  плавления поверхности (рис. 7). Плавление кластеров на поверхности носит локальный характер, т.е. переход в жидкое состояние происходит только в самом кластере и в прилегающей области поверхности, причем плавление начинается на внешней границе кластера.

### **Основные выводы диссертации**

- С использованием теории функционала электронной плотности, методов молекулярной динамики и кинетического Монте Карло развита методика исследования и моделирования процесса эпитаксиального роста атомов на кристаллографической поверхности (110) при заданных внешних условиях: температуре, концентрации и скорости напыления.
- Определены основные атомные механизмы, играющие роль в формировании границы раздела во время самоорганизации атомов на металлических поверхностях (110).
- Показано, что атомные проводы, формирующиеся на поверхности Pd(110) при напылении 3d атомов, состоят из атомов Pd, замененных из подложки, а не из атомов 3d элементов, как предполагалось при интерпретации результатов прошлых экспериментальных исследований. Установлено влияние внешних параметров, таких как температура, скорость и уровень напыления, на процессы самоорганизации на металлической поверхности (110).
- На уровне атомных механизмов изучен процесс формирования наноструктур в процессе напыления 3d атомов на поверхность Cu(110) при комнатной температуре и выявлено, что доминирующим механизмом, определяющим режим роста, является атомное «перемешивание» напыляемых атомов и атомов подложки.

- Выявлено, что атомные релаксации в наноструктурах и в подложке оказывают существенное влияние на атомные процессы и самоорганизацию низкоразмерных систем на поверхности (110).
- Развита методика расчета термодинамических свойств объемных кристаллов и поверхностных наноструктур, основанная на методе молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия.
- На количественном уровне исследован вопрос о плавлении малых поверхностных наноструктур. Найдено, что их температура плавления сильно зависит от количества атомов и их геометрического расположения в структуре и может быть в несколько раз меньше, чем у объемного кристалла, состоящего из атомов того же сорта.

### Цитируемая литература

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn // Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* Vol. **136**, B864-B871 (1964).
- [2] A. F. Voter // Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100). *Phys. Rev. B* Vol. **34**, 6819-6829 (1986).
- [3] K.A. Fichthorn and W.H. Weinberg // Theoretical Foundations of Dynamical Monte Carlo Simulations. *J. Chem. Phys.* Vol. **95**, 1090-1096 (1991).
- [4] L. Yan, M. Przybylski, Yafeng Lu, W. Wang, J. Barthel, J. Kirchner // Fabrication and uniaxial magnetic anisotropy of Co nanowires on a Pd(110) surface. *Appl. Phys. Lett.* Vol. **86**, 102503-102506 (2005).
- [5] E. Hahn, E. Kampshoff, A. Fricke, J.-P. Bucher, and K. Kern // Pseudomorphic growth of thin Cu films on Pd(110). *Surf. Sci.* Vol. **319**, 277-286 (1994).
- [6] D. H. Wei, C. L. Gao, Kh. Zakeri, and M. Przybylski // Pd atomic chain formation as a result of submonolayer deposition of 3d metals on Pd(110). *Phys. Rev. Lett.* Vol **103**. 225504(1)-225504(4) (2009).

- [7] R. Ferrando, F. Hontinfinde, A. C. Levi. // Morphologies in anisotropic cluster growth: A Monte-Carlo study on Ag(110). *Phys. Rev. B*, Vol. **56**. N. 8, R4406-R4409 (1997).
- [8] R. Ferrando, F. Hontinfinde, A. C. Levi. // Cluster morphology transitions in the submonolayer epitaxial growth of Ag on Ag(110). *Surf. Sci.* Vol. 402, 286-289 (1998).
- [9] S. Hope, M. Tselepi, E. Gu, T.M. Parker, and J.A.C. Bland // Two-dimensional percolation phase transition in ultrathin Co/Cu(110). *J. Appl. Phys.* Vol. **85**, 6094-6096 (1999).
- [10] S.M. York and F.M. Leibsle // Co nanowire arrays on N-terminated Cu(110) surfaces. *Phys. Rev. B* Vol. **64**, 033411-033414 (2001).
- [11] R. Kern and P. Müller // Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits. *Surf. Sci* Vol. **392**, 103-133 (1997).
- [12] H.E. Alper. P. Politzer // Molecular Dynamics Simulation of the Temperature-Dependent Behavior of Solid Copper. *J. Mol. Struct (Theochem)* Vol. **487**, 117-125 (1999)
- [13] H.E. Alper, P. Politzer // Molecular Dynamics Simulation of the Temperature-Dependent Behavior of Aluminum, Copper, and Platinum. *Int. J. Quant. Chem*, Vol. **760**, 670-676 (2000).
- [14] Ding F., Rosen A., Curtarolo S., Bolton K. // Modeling the melting of supported clusters. *Appl. Phys. Lett.* Vol. **88**. P. 133110-113113 (2006)
- [15] V. Rosato, B. Guillope, and B. Legrand // Thermodynamical and structural-properties of FCC transition-metals using a simple tight-binding model. *Philos. Mag. A* Vol. **59**, 321-336 (1989).

### **Публикации по теме диссертации**

По результатам работы опубликованы 4 статьи в реферируемых научных журналах, 5 тезисов к докладам на всероссийских и международных конференциях.

1. Stepanyuk O.V., Negulyaev N.N., Saletsky A.M., Hergert W. «Growth of Co nanostructures on Cu(110): Atomic-scale simulations». Phys. Rev. B 78, 113406-113410 (2008)
2. Stepanyuk O.V., Negulyaev N.N., Ignatiev P.A., Przybylski M., Hergert W., Saletsky A.M., Kirschner J. «Intermixing-driven scenario for the growth of nanowires on (110) metal surfaces». Phys. Rev. B 79, 155410-155415 (2009)
3. Алексеев Д.Б., Салецкий А.М., Степанюк О.В. «Процессы плавления нанокластеров Cu на поверхности меди (100)». ВМУ Физика. Астрономия. № 2 – 2008. Стр. 54-58.
4. Степанюк О.В., Алексеев Д.Б., Салецкий А.М. «Расчет термодинамических свойств меди методом молекулярной динамики». ВМУ Физика. Астрономия №2 2009. Стр. 111-113.
5. Степанюк О.В. «Компьютерное моделирование самоорганизации наноструктур Co на поверхностях Cu(110) и Pd(110)». Ежегодная научная конференция Ломоносовские Чтения – 2008. Стр. 246.
6. Stepanyuk O.V., Negulyaev N.N., Hergert W., Saletsky A.M. «Growth of Co Nanostructures on Cu(110): Atomic Scale Simulations». Moscow International Symposium on Magnetism - 2008. Стр. 339.
7. Степанюк О.В. «Расчет термодинамических свойств меди методом молекулярной динамики». Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2009», секция «Физика». Стр. 288.
8. Stepanyuk O.V., Negulyaev N.N., Saletsky A.M., Hergert W. «Kinetic Monte Carlo study of growth of Co on Cu(110) at room temperature». DPG Spring Meeting 2009 thesis journal, 0 42.79.
9. Stepanyuk O.V., Negulyaev N.N., Ignatiev P.A., Hergert W., Saletsky A.M., Kirschner J. «Novel mechanism of growth of atomic wires on(110) surfaces driven by intermixing». DPG Spring Meeting 2009 thesis journal, 0 56.9.

