

*На правах рукописи*

**Колесников Сергей Владимирович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ  
НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ**

Специальности: 01.04.07 – физика конденсированного состояния  
05.13.18 – математическое моделирование,  
численные методы и комплексы программ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико–математических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

**Научные руководители:** доктор физико–математических наук,  
профессор Салецкий Александр Михайлович  
кандидат физико–математических наук  
Клавсюк Андрей Леонидович

**Официальные оппоненты:** доктор физико–математических наук,  
доцент Овчинникова Елена Николаевна  
кандидат физико–математических наук,  
доцент Евдокимов Алексей Витальевич

**Ведущая организация:** Оренбургский государственный университет

Защита состоится «9» июня 2010г. в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.2, МГУ, физический факультет, ауд. \_\_\_\_\_

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан « \_\_ » апреля 2010 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.002.01

в МГУ имени М. В. Ломоносова

кандидат физико–математических наук

Т.В. Лаптинская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Проблемы миниатюризации приборов и сжатия информации, успешно решавшиеся с начала 60-х годов двадцатого столетия, сегодня столкнулись с принципиально новыми проблемами. При исследовании свойств вещества на наноуровне становятся существенными, а в некоторых случаях и определяющими, явления, не имеющие аналогов на микроуровне. Так одним из наиболее захватывающих и перспективных с практической точки зрения свойств вещества является его самоорганизация. Экспериментальное изучение условий самоорганизации зачастую оказывается слишком трудоемким и дорогостоящим, поэтому в данном случае актуальным становится компьютерное моделирование, которое позволяет подобрать необходимые для самоорганизации внешние условия, а также выяснить физические причины данного явления. Знание условий самоорганизации позволяет создавать наноструктуры с наперед заданными свойствами путем изменения внешних макроскопических параметров.

**Цель и задачи работы.** Цель данной работы – выявление атомных механизмов, приводящих к самоорганизации наноструктур на поверхности меди, а также исследование влияния внешних условий на процесс самоорганизации. В частности, были поставлены следующие задачи:

1. Разработать численный метод, позволяющий моделировать эволюцию системы атомов на поверхности металла и вычислять средние значения наблюдаемых величин;
2. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия

роста двухслойных островов Со на поверхности Cu(100);

3. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия образования связанных наноструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100);
4. Исследовать основные атомные механизмы, динамику и условия образования поверхностных вакансий на ступенчатой поверхности Cu(100);
5. Исследовать взаимодействие между сканирующим туннельным микроскопом и поверхностью меди; исследовать влияние процесса сканирования на интенсивность образования поверхностных вакансий.

**Научная новизна.** В работе получены следующие новые научные результаты:

1. На основе методов молекулярной динамики (МД) и кинетического метода Монте-Карло (КМК) разработана методика численного моделирования эволюции системы атомов на поверхности поверхности Cu(100) при различных внешних условиях, в том числе в процессе сканирования поверхности.
2. Выявлены основные диффузионные процессы, приводящие к формированию двухслойных островов Со на поверхности Cu(100). Определены основные этапы эволюции системы атомов Со на поверхности Cu(100). Исследовано влияние температуры подложки и скорости напыления атомов Со на характер эволюции системы.

3. Впервые установлены основные атомные механизмы, приводящие к формированию связанных наноструктур из атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100). Данные наноструктуры представляют собой в общем случае угловые цепочки толщиной в 1-2 атома. Исследованы влияние внешних условий на характер формирования связанных наноструктур, а также их температурная устойчивость.
4. Выяснены основные диффузионные переходы, отвечающие за образование свободных поверхностных вакансий. Установлено, что вакансии формируются преимущественно на верхней части ступени. Исследовано влияние гладкости ступени на интенсивность образования поверхностных вакансий.
5. Изучено взаимодействие иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) с поверхностью Cu(100). Впервые показано, что влияние процесса сканирования на ступенчатую поверхность Cu(100) сводится к уменьшению гладкости ступени и увеличению интенсивности образования поверхностных вакансий.

**Практическая ценность.** Представленные в диссертационной работе механизмы формирования наноструктур на поверхности меди могут быть использованы при анализе и интерпретации экспериментов по изучению самоорганизации. Полученные же зависимости динамики самоорганизации от внешних условий могут быть использованы, как в последующих экспериментах по изучению самоорганизации, так и непосредственно в процессе производства массивов нанобъектов с заданными

физическими свойствами.

**Положения, выносимые на защиту.**

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

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

1. Шестнадцатая международная конференция "Математика. Компьютер. Образование"(Пушино, 2009).
2. Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Кемерово, 2009).
3. XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов"(Москва, 2009).

4. Международная конференция "Современные проблемы вычислительной математики и математической физики" памяти академика А.А. Самарского к 90-летию со дня рождения (Москва, 2009).
5. Nanotechnology international forum "Rusnanotech 09" (Moscow, 6-8 October 2009).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 научных статьи и тезисы к 5 докладам на научных конференциях (всего 9 печатных работ).

**Личный вклад автора.** Все основные результаты работы получены лично диссертантом. Вклад диссертанта в диссертационную работу является определяющим.

**Структура и содержание работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах, включает 41 рисунок и 2 таблицы. Общее число ссылок составляет 114. Каждую главу предваряет вступительная часть, представляющая краткое содержание и основные задачи текущей главы. В конце диссертации сформулированы основные результаты, достигнутые в ней.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, указана ее научная новизна и практическая значимость, приведено краткое содержание работы по главам.

**Первая глава** посвящена обзору литературы по теме диссертации. В ней проанализированы экспериментальные и теоретические работы, в

которых впервые были представлены исследования физических свойств и методов получения различных нанобъектов на поверхности металлов. При этом особое внимание уделено наноструктурам, перспективным с точки зрения их использования в качестве носителей информации. Отдельно рассмотрены способы создания наноструктур из атомов примеси как на поверхности металлов, так и в первом приповерхностном слое. Также проведен анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных образованию вакансий на поверхности металлов и влиянию процесса сканирования на свойства поверхности.

Анализ экспериментальных и теоретических данных позволил сформулировать в завершающей части обзора постановку задачи: она состоит в исследовании самоорганизации наноструктур из атомов примеси на поверхности и в первом слое поверхности металлов, а также, в исследовании механизмов образования поверхностных вакансий и изучении взаимодействия между сканирующим туннельным микроскопом и поверхностью металла. Для решения этих задач необходимо разработать метод, позволяющий моделировать самоорганизацию системы атомов на поверхности металла.

Во **второй главе** представлено описание метода, представляющего собой совокупность метода молекулярной динамики (МД), разработанного на основе модифицированного потенциала Росато-Жиллопа-Легранда (РЖЛ), и кинетического метода Монте-Карло (КММК). В методе модифицированного потенциала РЖЛ учитываются энергетические характеристики гетерогенных наноструктур, полученные в рамках квантовой теории.

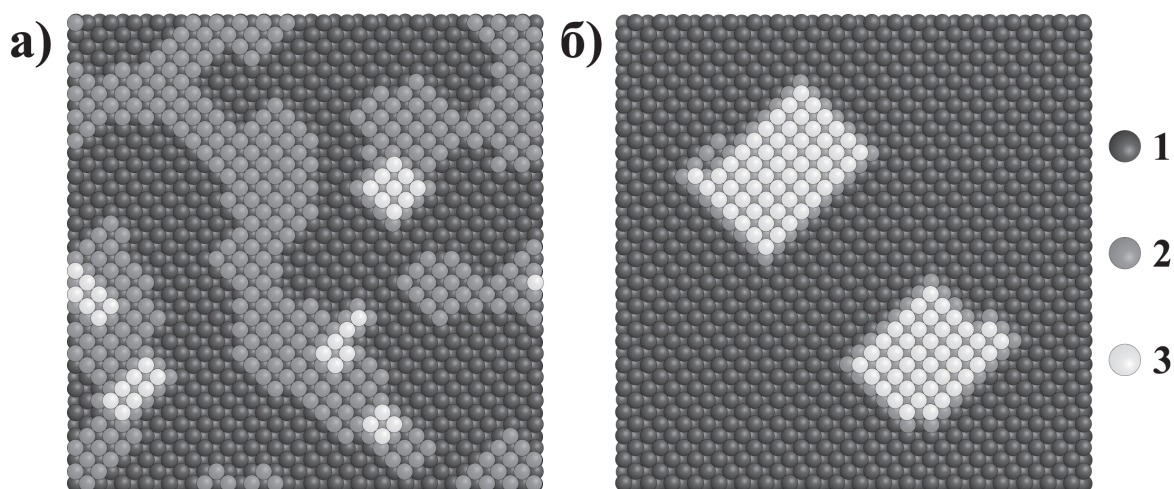


В **третьей главе** рассматриваются атомные механизмы и условия формирования двухслойных островов в процессе эпитаксиального роста  $\text{Co}$  на поверхности  $\text{Cu}(100)$ .

На начальных этапах эпитаксиального роста тонкой пленки  $\text{Co}$  на поверхности  $\text{Cu}(100)$  образуются малые кластеры. Теоретические работы показали, что эффект атомной релаксации, т.е. смещение атомов на границах таких кластеров, достаточно велик. Исследуя вопрос о том, как размеры малых кластеров влияют на энергетические барьеры различных диффузионных процессов, происходящих вблизи кластеров можно заключить, что (а) наибольшее отклонение от среднего для барьера значения наблюдается вблизи краев и особенно углов кластера и (б) это отклонение растет при увеличении размера кластера. В некоторых случаях это отклонение оказывается порядка 0.1 эВ. Однако с точки зрения изучения формирования двухслойных островов  $\text{Co}$  этими отклонениями можно пренебречь и использовать усредненные значения диффузионных барьеров. При температуре 200-300 К такое предположение является приемлемым.

Анализируя величины энергетических барьеров основных атомных процессов, отвечающих за формирование двухслойных островов  $\text{Co}$  на поверхности  $\text{Cu}(100)$ , можно прийти к следующим выводам. Во-первых, острова  $\text{Co}$ , как в первом, так и во втором слое эволюционируют так, чтобы принять наиболее компактную форму. Во-вторых, динамика роста второго слоя существенно зависит от того сформировались ли компактные острова в первом слое или нет. Поэтому эволюция системы атомов  $\text{Co}$  на поверхности  $\text{Cu}(100)$  состоит из двух этапов. На первом этапе

острова в первом слое имеют неровные границы и атомам Со выгоднее переходить из второго слоя в первый, следовательно, количество атомов во втором слое уменьшается. На втором этапе эволюции острова в первом слое имеют ровные границы, и атомам Со становится выгоднее переходить из первого слоя во второй, т.е. происходит рост второго слоя кластеров Со. Наконец, переходить из второго слоя в третий атомам Со в любом случае невыгодно, поэтому, роста третьего и последующих слоев не происходит.



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

Рассмотрим сначала эпитаксиальный рост кластеров при температуре 200 К. Как видно из рис. 1 (а), компактные острова Со в первом

слое не формируется даже спустя час после начала напыления, поэтому во втором слое образуются только небольшие островки из атомов Co, попавших туда при напылении. При температуре медной подложки 300 К компактные острова Co в первом слое формируются достаточно быстро, следовательно, реализуется сценарий роста кластера, приводящий к увеличению числа атомов Co во втором слое. Такой процесс будет продолжаться до тех пор, пока второй слой кластера не покроет первый (рис. 1 (б)). Так как при увеличении скорости напыления возрастает число компактных островов Co во втором слое, формирующихся в процессе напыления, число атомов во втором слое возрастает при увеличении скорости напыления. Таким образом, зависимость числа атомов во втором слое от скорости напыления ( $F = 0.1 \div 3$  МС/с) является монотонно возрастающей.

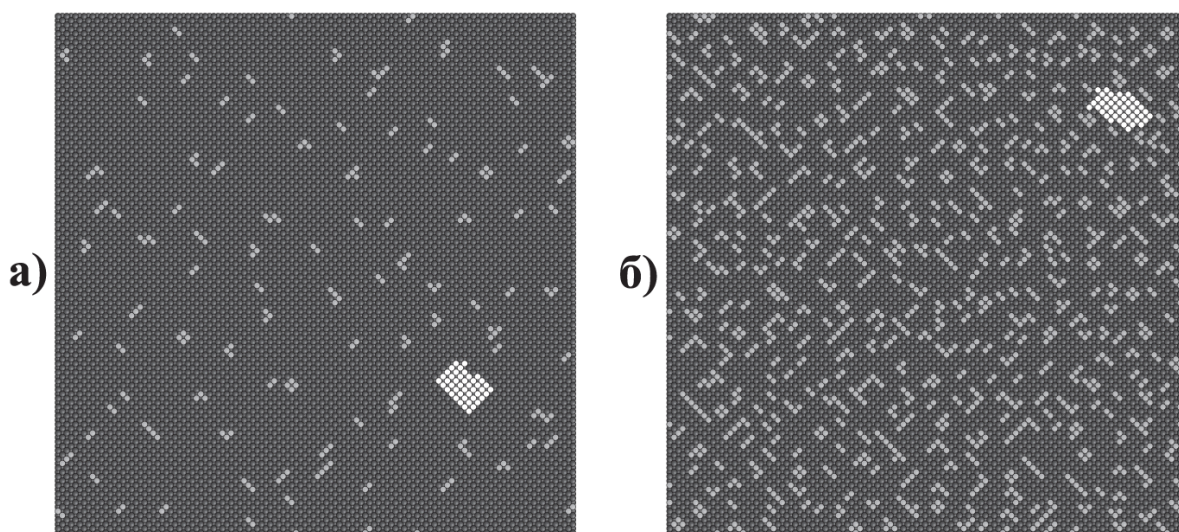
**Четвертая глава** посвящена результатам исследования самоорганизации связанных наноструктур из атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100).

Вначале был исследован вопрос о том, как погруженные атомы Co могут двигаться в первом слое поверхности Cu(100) при температуре 300-400 К. Процесс непосредственной перестановки местами атомов Co и Cu при этих температурах маловероятен. Однако, в первом слое поверхности Cu(100) всегда содержится некоторое количество поверхностных вакансий. Диффузионный барьер для движения вакансии на чистой поверхности Cu(100) составляет всего 0.37 эВ, таким образом, поверхностные вакансии очень подвижны. Таким образом, диффузия погруженных атомов Co осуществляется в основном за счет перестановки местами ато-

мов Со и поверхностных вакансий.

Были выявлены основные диффузионные процессы, характерные для системы атомов Со, погруженных в первый слой поверхности Cu(100). Анализируя величины этих барьеров, было установлено, что в результате эволюции системы погруженных атомов Со образуются линейные и угловые атомные цепочки толщиной в один или два атома. Причем относительное количество линейных цепочек длиной  $N$  атомов среди наноструктур всех возможных конфигураций из  $N$  атомов приблизительно равно  $3^{2-N}$ .

Исследование эволюции системы погруженных атомов Со при различных температурах показало, что при температуре 300 К погруженные атомы Со являются недостаточно подвижными для формирования каких-либо связанных наноструктур на временном интервале порядка часа. При более высокой температуре подложки (350 К) диффузия погруженных атомов становится достаточно интенсивной для формирования димеров в небольшом количестве, однако более сложные наноструктуры не формируются. Интенсивное формирование связанных наноструктур из погруженных атомов Со происходит при температуре медной подложки близкой к 400 К. Результаты моделирования самоорганизации погруженных атомов Со при температуре 400 К приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации атомов Со убывает относительное число линейных цепочек и возрастает число более сложных наноструктур. Связанные наноструктуры имеют небольшие размеры ( $<2.5$  нм) и являются стабильными как при комнатной, так и при более высокой (вплоть до 400 К) температуре медной подложки.



**Рис. 2:** Морфология поверхности по результатам моделирования методом КМК при различной концентрации погруженных атомов  $\text{Co}$ : (а) 0.0375 МС и (б) 0.1875 МС. Температура подложки 400 К, концентрация поверхностных вакансий 0.00625 МС. Темно-серыми, светло-серыми и белыми шариками обозначены атомы  $\text{Cu}$ , атомы  $\text{Co}$  и поверхностные вакансии, соответственно. Размер модельной ячейки  $21.7 \times 21.7 \text{ нм}^2$ .

В свою очередь изменение концентрации поверхностных вакансий не оказывает влияния на конечное распределение погруженных наноструктур по конфигурациям. Однако скорость эволюции системы погруженных атомов существенно зависит от концентрации поверхностных вакансий.

В **пятой главе** рассматривается вопрос об образовании вакансий на поверхности  $\text{Cu}(100)$ , в том числе и в процессе сканирования.

Сначала был рассмотрен вопрос о том, как ступень на поверхности

Cu(100) влияет на диффузию вакансий. Изменение энергетического барьера для прыжка вакансии вблизи ступени связано как с различным числом соседних атомов в начальном и конечном положениях, так и с релаксацией поверхности вблизи ступени. Влияние ступени на диффузию поверхностных вакансий на нижней части ступени менее существенно, чем на верхней её части. С точки зрения дальнейшего использования КММК можно считать, что на расстоянии более двух атомных рядов от края ступени все события имеют такие же энергетические барьеры, как и на чистой поверхности Cu(100).

Были рассмотрены основные атомные процессы, приводящие к формированию свободных поверхностных вакансий. Вакансии могут формироваться как на верхней, так и нижней части ступени, вблизи ровных участков ступени, выступов и П-образных выступов. Образование вакансий на верхней части ступени может происходить либо посредством последовательных прыжков одиночных атомов, либо посредством сдвигов димеров. Вероятность образования вакансии вторым способом значительно больше. Таким образом, сдвиги димеров играют важную роль в процессе образования поверхностных вакансий.

Как видно из рис. 3, при приближении к поверхности Cu(100) СТМ иглы энергетические барьеры могут как увеличиваться, так и уменьшаться, причем максимальное уменьшение барьеров происходит, когда игла располагается над атомом в конечном положении. Таким образом, энергетический барьер для сдвига димера может быть уменьшен на 0.3 эВ. Однако при дальнейшем приближении к поверхности СТМ игла заходит в зону отталкивания, и энергетический барьер

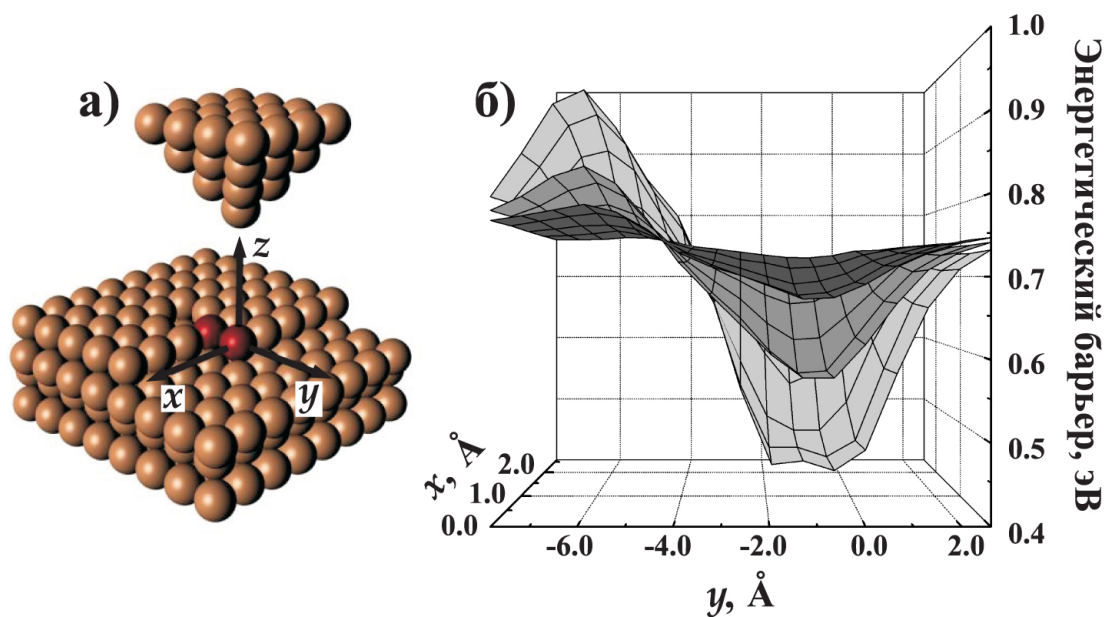


Рис. 3: Влияние СТМ иглы на диффузию димера: (а) конечная конфигурация системы после сдвига димера в присутствии СТМ иглы, (б) зависимость энергетического барьера для сдвига димера от положения СТМ иглы. Темно-серая, серая и светло-серая поверхности на графике (б) соответствуют различному расстоянию между СТМ иглой и поверхностью Cu(100): 3.8 Å, 3.4 Å и 3.0 Å.

начинает возрастать. Подобным образом были вычислены изменения энергетических барьеров для всех рассматриваемых событий, что позволило вычислить средние времена образования вакансий под СТМ иглой при различной температуре медной подложки и сделать следующие выводы. Во-первых, вакансии образуются преимущественно на верхней части ступени. Во-вторых, интенсивность образования вакансий вблизи выступов существенно больше, чем вблизи равных

участков. Однако вклад в общий процесс формирования вакансий тех или иных механизмов определяется гладкостью ступени. И, наконец, при приближении СТМ иглы к поверхности интенсивность образования вакансий возрастает приблизительно в  $10^3$  раз, что для случая верхней части ступени эквивалентно локальному увеличению температуры на 100 К.

Для того, чтобы исследовать влияние скорости и направления движения СТМ иглы при сканировании на интенсивность образования вакансий на поверхности Cu(100) было проведено моделирование кинетическим методом Монте-Карло (КММК). Было исследовано два режима сканирования: режим А, когда игла движется параллельно ступени и режим Б, когда игла движется перпендикулярно ступени.

На рис. 4 представлена зависимость интенсивности образования вакансий на ступени от скорости сканирования. Как видно из графика, при любой скорости сканирования интенсивность образования вакансий в режиме сканирования А больше, чем в Б. В режиме сканирования Б интенсивность образования вакансий убывает при скорости сканирования 200–1200 нм/с и остается постоянной при больших скоростях сканирования. При сканировании поверхности Cu(100) в режиме А интенсивность формирования поверхностных вакансий возрастает при скорости сканирования 200-1000 нм/с, а при скорости сканирования выше 1000 нм/с убывает, как и в режиме Б. Наиболее важным результатом с практической точки зрения является тот факт, что относительная интенсивность формирования поверхностных вакансий возрастает почти в 30 раз при движении СТМ иглы параллельно ступени со скоростью 1000 нм/с. Ко-



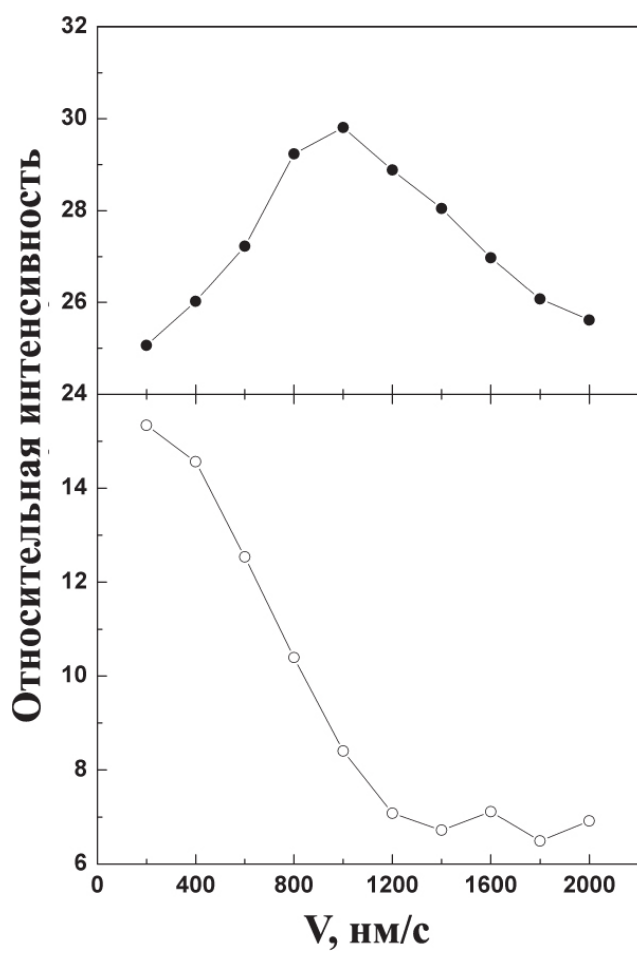


Рис. 4: Зависимость относительной интенсивности образования поверхностных вакансий от скорости сканирования. Темные и светлые точки соответствуют режимам сканирования А и Б. Температура пожложки 400 К, расстояние между кончиком СТМ иглы и поверхностью 3.0 Å.

нечно, в том случае, если площадь сканирования будет больше, то фактор увеличения интенсивности образования вакансий окажется меньше, чем 30, однако, условия сканирования, отвечающие наиболее интенсивному формированию вакансий, останутся теми же.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе метода молекулярной динамики и кинетического метода Монте-Карло разработана методика численного моделирования эволюции системы атомов на поверхности металла при различных внешних условиях, в том числе в процессе сканирования поверхности.
2. Показано, что в системе Co/Cu(100) атомная релаксация на границе раздела кластер-подложка приводит к изменению энергетических барьеров (вплоть до 0.1 эВ) для диффузионных процессов вблизи кластеров. Однако при температуре близкой к комнатной данный эффект не оказывает существенного влияния на эволюцию системы атомов.
3. Выявлены основные диффузионные процессы, приводящие к формированию двухслойных островов Co на поверхности Cu(100). Исследованы основные этапы формирования двухслойных кластеров, а также влияние температуры подложки и скорости напыления атомов Co на динамику их роста.
4. Установлены основные атомные механизмы, приводящие к диффузии атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), и образованию связанных наноструктур. Исследованы внешние условия, при которых возможно формирование связанных наноструктур без покрытия их атомами подложки. При этом, образующиеся таким образом наноструктуры, представляют собой стабильные

при температуре вплоть до 400 К угловые цепочки в 1-2 атома толщиной.

5. Исследована атомная релаксация поверхности Cu(100) вблизи ступени и ее влияние на процессы диффузии поверхностных вакансий. Установлено, что существенное изменение энергетических барьеров происходит только для диффузии вакансий на верхней части ступени в непосредственной близости от ее края.
6. Выяснены основные диффузионные процессы, отвечающие за формирование свободных поверхностных вакансий. Доминирование тех или иных механизмов образования вакансий связано с гладкостью ступени и, в конечном счете, определяется температурой подложки. Установлено, что вакансии формируются преимущественно на верхней части ступени.
7. Изучено взаимодействие поверхности Cu(100) с иглой сканирующего туннельного микроскопа. Обнаружено, что это взаимодействие может приводить как к увеличению, так и к уменьшению энергетических барьеров для диффузионных переходов, происходящих непосредственно под СТМ иглой. Показано, что влияние процесса сканирования на ступенчатую поверхность Cu(100) сводится к уменьшению гладкости ступени и увеличению интенсивности образования поверхностных вакансий.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky, Atomic-scale self-organization of Co nanostructures embedded into Cu(100), *Phys. Rev. B* **79**, 115433(1-5) (2009).
2. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Моделирование процесса образования вакансий при сканировании поверхности Cu(100), *Письма в ЖЭТФ*, том **89**, вып. 9, с. 560-563 (2009).
3. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Формирование двухслойных островов Co на поверхности Cu(100), *Физика твердого тела*, том **51**, вып. 6, с. 1183-1187 (2009).
4. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky, Vacancy formation on stepped Cu(100) accelerated with STM: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B* **80**, 245412(1-7) (2009).
5. S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky, Self-organization of Co atoms embedded into the first layer of a Cu(100) surface, Шестнадцатая международная конференция "Математика. Компьютер. Образование", Пущино, 2009, с. 49.
6. С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий, Эпитаксиальный рост кластеров Co на поверхности Cu(100), Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Кемерово, 2009, с. 122.

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