

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М. В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи

Сыромятников Алексей Геральдович

**Теоретическое исследование
процессов формирования и
структурных свойств
металлических атомных проводов**

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент

КЛАВСЮК Андрей Леонидович

Москва — 2020

Оглавление

Введение	1
1 Исследование формирования и структурных свойств наноструктур Co на вицинальной поверхности меди (111) (обзор литературы)	5
1.1 Вицинальные поверхности (111) и дефекты на них	6
1.2 Эпитаксиальный рост атомных структур кобальта на вицинальной поверхности меди	7
1.3 Теоретические исследования процессов роста металлических атомных структур кобальта на вицинальной поверхности металлов	14
1.4 Анализ распределений длин одномерных островов	18
1.4.1 Термодинамический подход определения функции распределения по длинам	20
1.4.2 Решение уравнений кинетического баланса и скейлинг-функции .	23
1.5 Структурные фазы атомных проводов кобальта на вицинальной поверхности меди	30
1.6 Основные результаты первой главы	31
2 Методы моделирования роста одномерных атомных структур и исследования их структурных свойств	33
2.1 Теория функционала плотности	35
2.2 Методы Монте-Карло	39
2.2.1 Алгоритм Метрополиса	41
2.2.2 Кинетический метод Монте-Карло	42
2.3 Основные результаты второй главы	53
3 Взаимодействие адатомов на вицинальных поверхностях металлов	54
3.1 Взаимодействие адатомов на вицинальных поверхностях меди с бесконечными террасами	55
3.2 Взаимодействие адатомов на вицинальных поверхностях меди с узкими террасами	61
3.3 Зависимость энергии связи от длины цепочки для Co/Cu(111)	63

3.4	Основные результаты третьей главы	64
4	Формирование наноструктур на вицинальных поверхностях металлов	65
4.1	кМС4 — инструмент для моделирования формирования наноструктур .	66
4.2	Однотемпературный режим	68
4.3	Двухтемпературный режим	70
4.4	Основные результаты четвертой главы	75
5	Распределение длин одномерных островков	76
5.1	Равновесное распределение длин одномерных островков	77
5.2	Время жизни одномерных островков	81
5.3	Распределение длин одномерных островков с учетом их распада	89
5.4	Определение энергии связи в одномерных островках	90
5.5	Основные результаты пятой главы	92
6	Структурный фазовый переход в атомных цепочках Со на поверхности Cu(775)	93
6.1	Модель для исследования структурного фазового перехода в атомных цепочках	93
6.2	Влияние различных параметров на температуру фазового перехода в атомных цепочках	96
6.3	Основные результаты шестой главы	99
	Основные результаты и выводы	100
	Литература	101
	Список опубликованных работ	114
	Статьи в научных журналах	114
	Публикации в сборниках тезисов конференций	115

Введение

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Научно-технологический прогресс в настоящее время неотделим от постоянной миниатюризации различных электронных устройств, в частности интегральных микросхем и элементов памяти. Новейшие устройства такого типа строятся на базе наноразмерных электронных компонентов, среди которых транзисторы, цепочки и провода. Характерные линейные размеры таких объектов сегодня приближаются к единицам нанометров. Оперировать атомными структурами такого размера очень трудно, поэтому прикладные и фундаментальные исследования в этой области сейчас актуальны как никогда.

Помимо этого одномерные наноструктуры обладают рядом уникальных свойств, среди которых волны спиновой и зарядовой плотности [1], квантованная проводимость [2], эффект Рашбы [3]. Свойства таких одномерных структур существенно отличаются как от свойств объемного образца, так и от свойств тонких пленок и квантовых точек. Создание наноразмерных структур на текущий момент возможно либо при помощи литографических методов, либо путем перетаскивания отдельных атомов иглой сканирующего туннельного микроскопа. Оба подхода имеют свои недостатки, не позволяющие получать такие одномерные наноструктуры в промышленных масштабах. Ситуация может измениться с использованием метода самоорганизации наноструктур путем эпитаксиального роста. Однако для того чтобы использование наноструктур в промышленности стало реальностью, необходимо уметь управлять их созданием, что невозможно без понимания механизмов, ответственных за их рост.

В связи с этим особенно актуальны исследования структурных, электронных и магнитных свойств наноструктур на поверхности металлов, а также установление закономерностей в их росте и эволюции.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Основной целью диссертационной работы являются исследование механизмов роста атомных структур на поверхности металлов и установление особенностей их атомной структуры с использованием современных теоретических методов. Исследование механизмов роста включает в себя не только моделирование процессов самоорганизации, но и исследование взаимодействия атомов $3d$ -металлов на поверхностях метал-

лов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработать методику теоретического исследования и моделирования формирования и дальнейшей эволюции одномерных атомных структур на поверхности металлов.
2. Исследовать взаимодействие адатомов $3d$ -металлов со ступенью вицинальной поверхности меди.
3. Определить превалирующие факторы, влияющие на рост одномерных наноструктур на вицинальных металлических поверхностях.
4. Показать зависимость формы распределения длин атомных цепочек от параметров эксперимента.
5. Создать модель, описывающую распределение одномерных атомных структур, учитывающую созревание Оствальда и распад коротких одномерных структур.
6. Исследовать структурный фазовый переход из димеризованного в недимеризованное состояние у атомных цепочек кобальта.

Поставленные задачи важны как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ

В диссертационной работе получены следующие научные результаты:

1. На основе метода Монте-Карло разработана методика численного моделирования формирования и эволюции морфологии одномерных металлических структур на вицинальных металлических поверхностях, а также исследован структурный фазовый переход в них.
2. Определены особенности взаимодействия адатомов $3d$ -металлов со ступенью вицинальной поверхности меди и объяснена их природа. Установлена зависимость взаимодействия между двумя адатомами $3d$ -металлов на вицинальной поверхности меди от расстояния до ступени.
3. Впервые исследован рост и последующая эволюция одномерных атомных структур при двухтемпературном режиме.
4. Выявлена зависимость формы распределения длин атомных цепочек от таких параметров эксперимента, как температура, поток напыляемых атомов, степень покрытия.
5. Впервые предложен метод более точного определения значения энергии связи в одномерных атомных структурах.

6. Установлена зависимость температуры структурного фазового перехода от длины цепочки и от энергии димеризации.

НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

Полученные результаты могут иметь важное значение в решении прикладных задач по созданию новых методик производства элементов памяти и передачи информации в промышленности. Кроме того, модели описания роста одномерных структур необходимы для более корректного анализа экспериментальных данных.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты 19-32-90045, 19-12-50010) и Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС”. При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Метод моделирования формирования и эволюции одномерных структур на вицинальных металлических поверхностях.
2. Микроскопический механизм формирования металлических атомных проводов на вицинальных металлических поверхностях, сценарии эволюции системы атомов при различных внешних условиях.
3. Модель для описания распределения одномерных атомных структур, в рамках которой возможно более точное определение значения энергии связи.
4. Структурный фазовый переход в атомных проводах Co на поверхности Cu(775).

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены с использованием современных методов теоретической физики. Обоснованность и достоверность определяются адекватностью применяемых моделей и сравнением с экспериментальными данными.

АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты диссертации были представлены автором лично на следующих мероприятиях:

- VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция “Химия, физика, биология: пути интеграции” (Москва, Россия, 2020);
- 8-ая Международная мастерская по магнитным проводам IWMW-2019 (Светлогорск, Россия, 2019);

- III Международная Балтийская конференция по магнетизму IBCM-2019 (Светлогорск, Россия, 2019);
- Международная конференция по нанонауке и технологии ICN+T (Брно, Чехия, 2018);
- VI Научная молодежная школа-конференция “Химия, физика, биология: пути интеграции” (Москва, Россия, 2018);
- V Научная молодежная школа-конференция “Химия, физика, биология: пути интеграции” (с. Ершово, Московская обл., Россия, 2017);
- 32-я Европейская конференция физики поверхности ECOS-32 (Гренобль, Франция, 2016);
- 23-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2016” (Москва, Россия, 2016);
- 22-я Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2015” (Москва, Россия, 2015);

ПУБЛИКАЦИИ

По теме диссертации опубликовано 10 научных статей и тезисы к 11 докладам на научных конференциях (всего 21 печатная работа).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Вклад автора в диссертационную работу является определяющим. Все основные результаты работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 117 страницах, включает 44 рисунка и 4 таблицы. Общее число ссылок составляет 173. Каждую главу предваряет вступительная часть, представляющая краткое содержание и основные задачи текущей главы. В конце диссертации сформулированы основные результаты, достигнутые в ней.

Глава 1

Исследование формирования и структурных свойств наноструктур Со на вицинальной поверхности меди (111) (обзор литературы)

Исследование физики и химии поверхности твердого тела в условиях сверхвысокого вакуума производится в течение уже очень долгого времени [4]. Для этого применяют самые разнообразные методы [5]. Например, спектроскопические методы, среди которых спектроскопия характеристических потерь энергии электронами [6, 7], фотоэлектронная и инфракрасная спектроскопия [8—10], которые позволяют получить информацию о химии поверхности и кинетике реакций на ней. Детальное изучение структуры поверхности стало возможным благодаря сканирующей и отражательной электронной микроскопии [11, 12], а также сканирующей туннельной микроскопии [13] (СТМ) и другим сканирующим зондовым методам, таким как атомная силовая микроскопия (АСМ) [14].

Важным элементом поверхности твердого тела являются ее дефекты. Они выступают в роли предпочитаемых мест реакции или прикрепления химически либо физически адсорбированных атомов и молекул. Чтобы иметь представление о кинетике поверхностных дефектов, необходимо иметь информацию о локальном строении поверхности.

Первой вехой в изучении локальной атомной структуры поверхностей и кинетики адатомов на ней в условиях сверхвысокого вакуума стал полевой ионный микроскоп [15] (ПИМ), ставший развитием идей, заложенных полевой электронной микроскопией [16]. ПИМ способен проводить прямые наблюдения свободных адатомов на острой металлической игле. Дифракционные методы, среди которых отражательная и низкоэнергетическая электронная микроскопия [11, 12], не ограничены небольшим

рядом материалов, в отличие от ПИМ.

Прорывом в изучении локальной атомной структуры поверхности и, в частности, локальных дефектов и их кинетики в ультравысоком вакууме стало применение СТМ [13, 17, 18]. Ранние версии СТМ могли работать только при комнатной температуре, а небольшие колебания температуры во время эксперимента существенно изменяли получаемые данные из-за теплового расширения иглы и остальных компонентов микроскопа. Появившиеся позже низкотемпературные СТМ [19], демонстрирующие очень низкий температурный дрейф, можно выделить в отдельный класс экспериментальной аппаратуры. Отдельным преимуществом низкотемпературных исследований является тот факт, что при низкой температуре граница между занятыми и незанятыми электронными состояниями проявляется очень резко, что используется в сверхчувствительной спектроскопии [20]. В зависимости от температуры и от изучаемого образца, скорость поверхностной диффузии может быть либо ниже, либо выше скорости получения СТМ изображения. В первом случае отдельные СТМ изображения представляют собой снимки структуры поверхности. Движение атомов и таких дефектов поверхности, как кинки или ступени, может быть изучено путем анализа изменений в последовательных СТМ изображениях. На сегодняшний день высокоскоростной СТМ позволяет наблюдать образец с частотой более 100 кадров в секунду в условиях постоянно меняющейся температуры [21]. Однако во втором случае поверхность изменяется во время записи одного изображения и даже между последовательными линиями сканирования — изображения несут в себе уже не только пространственную информацию, но и временную. Таким образом, информация о процессах диффузии атомов может быть извлечена только путем обращения к теоретическим моделям, которые способны связать макроскопические изменения в структуре поверхности с отдельными атомными процессами.

1.1. Вицинальные поверхности (111) и дефекты на них

Приготовить образец, поверхность которого является идеальной поверхностью с заданными индексами Миллера, в частности (111), очень сложно, если вообще возможно. Поэтому любую поверхность можно рассматривать как ступенчатую или вицинальную. Такие поверхности имеют небольшое смещение относительно поверхности с низкими индексами Миллера вдоль направления высокой или низкой симметрии. Вицинальная поверхность может иметь смещение, выражаемое полярным углом θ и азимутальным углом Φ (см. рис. 1.1в). Если $\Phi = 0$, то геометрически идеальная вицинальная поверхность будет состоять из параллельных эквидистантных ступеней, в то время как для поверхности с $\Phi \neq 0$ вдоль края ступени есть вынужденные кинки.

Средние расстояния между ступенями и кинками зависят от θ и Φ .

Реальная поверхность имеет различные дефекты. На рис. 1.1а изображены некоторые из них. Свободный адатом на поверхности обозначен **1**, кинки — **2**, вакансии и атомы в поверхностном слое — **3** и **4** соответственно. При этом у адатома координационное число $z = 3$, у кинка $z = 6$, у поверхностных атомов и вакансий $z = 9$.

Например, поверхность (111) обладает симметрией третьего порядка (если учитывать два верхних слоя) и содержит два набора неэквивалентных зон высокой симметрии, $\langle 11\bar{2} \rangle$ и $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$, каждая из которых содержит три эквивалентных кристаллографических направления (см. рис. 1.1б). Так, вицинальные поверхности с одинаковыми Φ и θ , но принадлежащие к разным наборам, будут иметь разную геометрию: поверхность, срезанная вдоль направления $\langle 11\bar{2} \rangle$ имеет шаги (001) (типа А), а вдоль $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ — шаги (111) (типа В). В случае $\Phi \neq 0$, ориентация кинков будет (111) и (100) соответственно.

Поверхности с индексами Миллера $(n, n, n \pm m)$ являются вицинальными для плоскости (111). В случае $(n, n, n + m)$ поверхность будет состоять из параллельных шагов типа А, в случае $(n, n, n - m)$ поверхность будет состоять из параллельных шагов типа В. При этом $\Phi = 0$, а θ выражается через

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{m\sqrt{2}}{3n \pm m}. \quad (1.1)$$

Средняя ширина террасы w будет равна

$$w = a_{\perp} \frac{2}{3m} (3n \pm m), \quad a_{\perp} = \frac{a_0}{2} \sqrt{\frac{3}{2}}, \quad (1.2)$$

где a_0 — постоянная решетки.

В настоящей диссертации рассматривается эпитаксиальный рост на вицинальных металлических поверхностях (775) и (997). Террасы таких поверхностей содержат 6 и 8 атомных рядов в ширину, которые могут быть заняты напыляемыми адатомами. Для наглядности, обе поверхности представлены на рисунках 1.1г и 1.1д соответственно.

1.2. Эпитаксиальный рост атомных структур кобальта на вицинальной поверхности меди

Эпитаксиальный рост тонких металлических пленок на поверхности металлов представляет интерес для исследовательских групп уже более полувека — рост кобальта на меди впервые описан в 1936 году [23]. С тех пор исследования системы Co/Cu(111) интенсивно проводились и проводятся различными научными группами [24—35]. Не менее интересным будет сравнить основные тенденции роста наноструктур кобальта

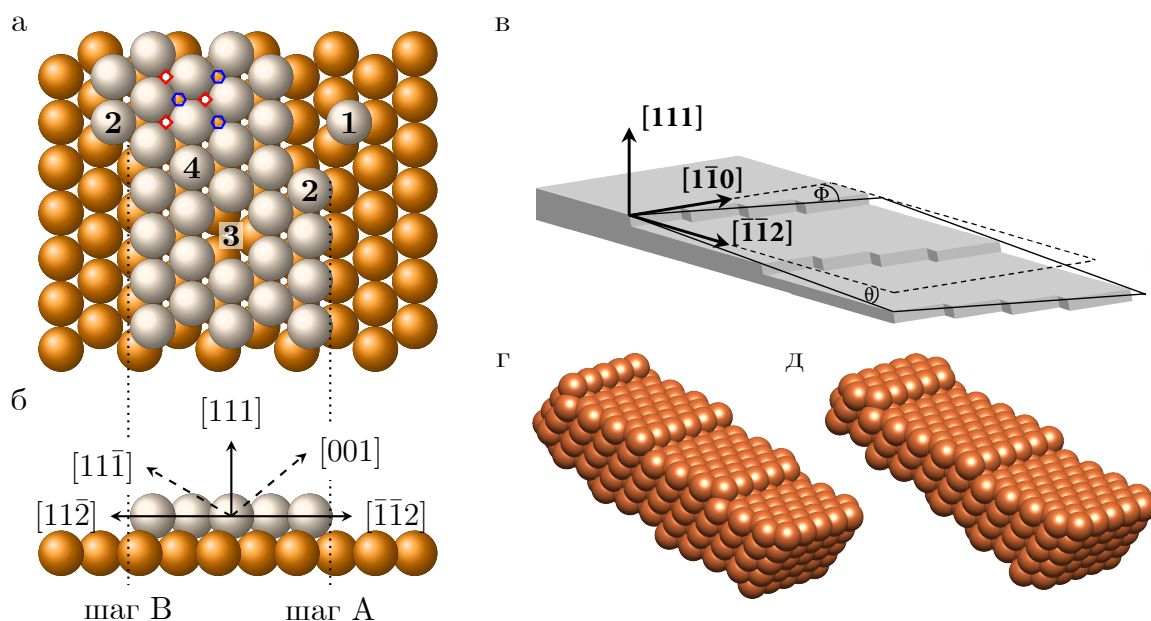


Рис. 1.1: (а, б) Схематичное изображение поверхности ГЦК(111). Атомы на нижнем слое имеют более темный цвет. Цифрами обозначены: 1 — свободный адатом на поверхности, 2 — кинк, 3 — одиночная вакансия в поверхностном слое и 4 — атом поверхности. Точечными линиями показаны шаги террас типов А и В. ГЦК узлы отмечены красными ромбами, ГПУ узлы отмечены синими шестиугольниками. (в) Модель поверхности, вицинальной к поверхности ГЦК(111). Обозначены основные направления, а также полярный угол θ и азимутальный угол Φ . (г, д) Фрагменты вицинальных поверхностей (775) и (997), вырезанные перпендикулярно ступеням соответственно.

на поверхности меди с таковыми у наноструктур железа и других металлов, в силу часто похожего развития их эволюции [36], особенно в случае цепочек моноатомной ширины.

Наиболее ранние работы посвящены исследованию осаждения кобальта на медную поверхность при комнатной температуре. Рассмотрим изменение морфологии поверхности с ростом значения покрытия (см. рис. 1.2). При низком значении покрытия $D \approx 0.1$ монослоя (МС), на поверхности Cu(111) наблюдаются два основных явления: во-первых, границы террас декорируются островками кобальта, как с верхней, так и с нижней стороны ступени, в результате чего край террасы становится “рваной” формы (см. рис. 1.2а, 1.2б). Стоит отметить малое количество атомов кобальта, погруженных в верхний слой поверхности меди, в отличие, например, от напыления на поверхность Cu(001) [37]. Во-вторых, практически непрерывно, однако нерегулярно, вдоль края ступени формируется структура, состоящая из перемешанных атомов меди и кобальта [24], и ее ширина составляет приблизительно 50 Å. Наноструктуры формируются внизу ступени и имеют высоту, вдвое большую высоты ступени подложки [25] (см. рис. 1.2в). При повышении покрытия адатомы на поверхности террасы начинают образовывать острова, которые имеют высоту в два атома. Однослойные острова при

этом обнаружены не были [26]. Когда самые маленькие острова имеют неправильную форму [27] (см. рис. 1.2а), бóльшие (размером около 40 Å) имеют ярко выраженную треугольную форму; причем на одной поверхности сосуществуют острова, повернутые друг относительно друга на 180 градусов, что видно на рис. 1.2г и 1.2д [28]. Отмечается, что островов, повернутых в одну сторону в два раза больше, чем повернутых в другую, что подтверждается моделированием [38, 39]. Подобные острова начинают формироваться при увеличении значения покрытия до $D = 0.6$ МС и более.

При покрытии $D = 1.3$ МС рост структур кобальта на медной подложке происходит главным образом у ступеней. Цепочки, образованные таким путем, не распределены равномерно, в силу неоднородного распределения самих ступеней на поверхности [25] (см. рис. 1.2е).

При значении $D = 1.54$ МС на террасах начинают формироваться отдельные острова больших размеров. Острова у краев террас растут и увеличиваются в сторону террасы [24] (см. рис. 1.2ж).

Далее, при значениях покрытия $D \leq 2$ МС двухслойные острова кобальта продолжают расти, и они не коалесцируют — подложка все еще видима. При покрытии D , равном 2 МС, сверху двухслойных кристаллитов нарастает третий слой. Преимущественно он вырастает на островах, декорирующих край террасы, что делает его положение все еще различимым. С другой стороны, третий слой, образующийся на двухслойных островах, более не демонстрирует треугольной формы; он показывает тенденцию к росту в форме шестиугольников, покрывающих некоторую часть двухслойных кристаллитов, которые, предположительно, срослись [26, 28] (см. рис. 1.2з).

Стоит отметить, что и при гомоэпитаксиальном росте Cu/Cu(111) [40] образующиеся острова имеют компактную форму. Анализ СТМ изображений показал, что рост островков Cu на широких террасах ступенчатой вицинальной поверхности Cu(111) начинается в ГПУ-узлах, в то время как на узких они возникают в ГЦК-узлах. Эти различия в процессе нуклеации во время гомоэпитаксиального роста приписываются влиянию деформаций, создаваемых наборами узких террас между широкими. Предполагается, что энергия связи в центрах роста изменяется таким образом, что ГПУ-узлы становятся предпочтительными. Наблюдения ясно демонстрируют, что экспериментальные результаты в исследованиях гомо- и гетероэпитаксиального роста могут существенно зависеть от кристаллографической природы субстрата, и что интерпретация экспериментальных результатов должна выполняться с известной долей осторожности. Таким образом демонстрируется важность высокоточной ориентации образцов в плоскости кристалла.

При значениях покрытия $D \sim 5$ МС морфология роста островов сохраняется: наблюдаются многослойные острова. Пленка состоит из плоских кристаллитов, чей размер практически не отличается от размера островов при значении $D \sim 0.6$ МС. Рост островов не происходит слой за слоем: фактически, первый слой не покрывает

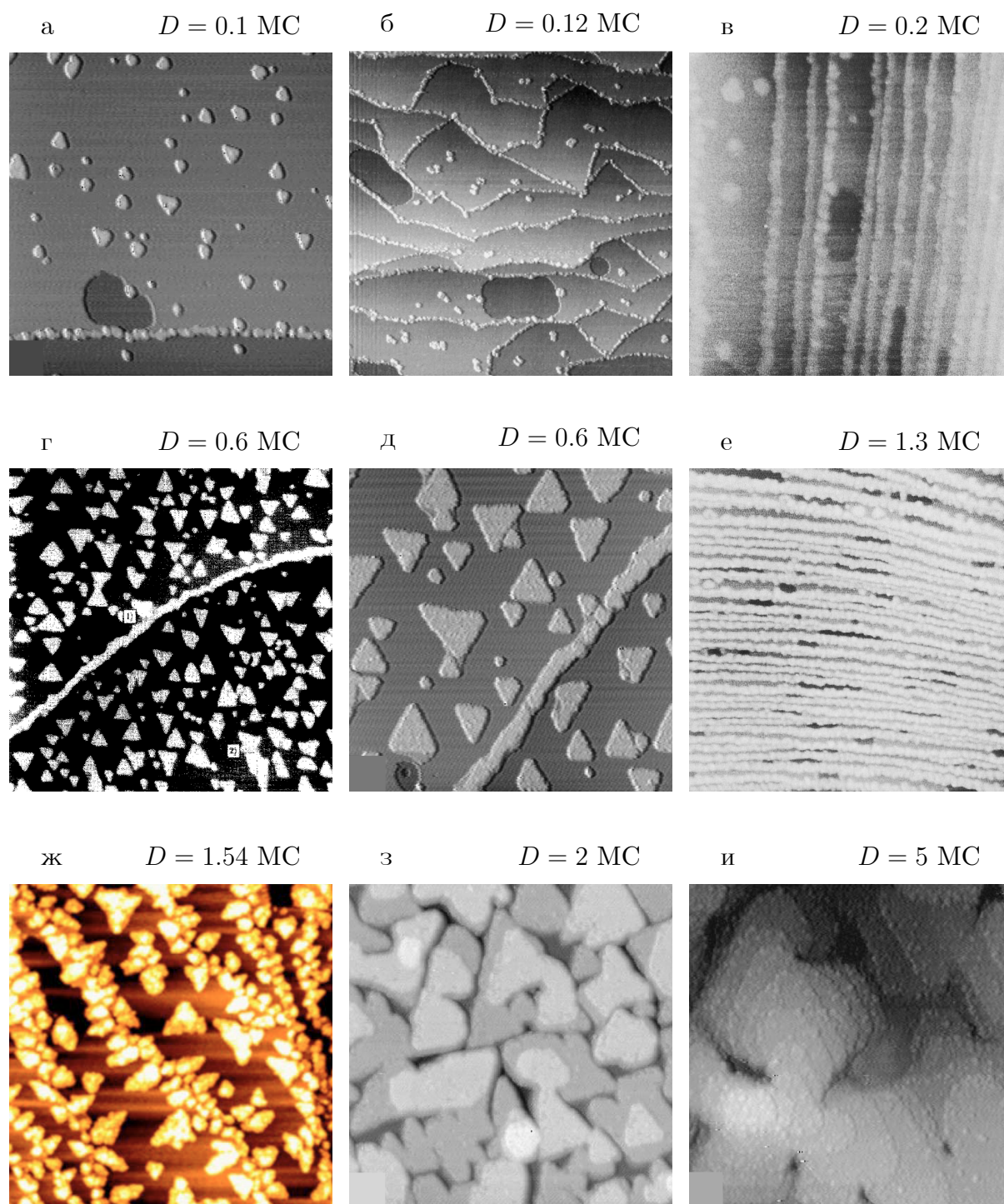


Рис. 1.2: СТМ изображения медной подложки при осаждении кобальтом при комнатной температуре при различных значениях покрытия поверхности. Изображения взяты из: а [26], б [27], в [25], г [28], д [26], е [25], ж [24], з [26], и [26].

всю поверхность. Острова растут в высоту и формируют сначала двухслойные, а потом и многослойные острова, т.е. хотя эпитаксиальная пленка и образуется, она не ровная и однородная, а гранулированная, зернистая [26, 29] (см. рис. 1.2и).

Отдельно стоит рассмотреть зависимость морфологии поверхности от температуры образца в момент напыления. В случае низкой температуры рост структур происходил при температуре 150 К, с величиной потока адатомов $F = 0.072$ МС/мин; в результате на поверхности образовывались ветвистые острова случайной формы со средней шириной ветви около 30 Å и высотой 3.8 ± 0.2 Å. Анализ экспериментов по осаждению адатомов кобальта при температурах 170, 225 и 300 К показал, что при увеличении температуры осаждения дендритная форма островов утрачивалась, уступая место треугольной [30].

Подробный анализ температурной зависимости морфологии поверхности был проведен в работе [34]. Рост наноструктур Со на вицинальной поверхности Cu(111) был исследован при нескольких температурах между 120 К и 300 К с помощью СТМ при переменной температуре и покрытии менее одного монослоя. При этом на краях ступеней происходит гетерогенная нуклеация, а на террасах — гомогенная. Разница в распределении высот и площадей между этими двумя типами островков с различным механизмом образования объясняется образованием сплава на краю ступени.

На рис. 1.3 проводится качественное сравнение роста структур при одном и том же значении покрытия. Подготовленная поверхность представляет из себя набор широких террас, разделенных несколькими узкими террасами (см. рис. 1.3а), ширина самой большой террасы составляет около 170 нм. Плотность ступеней используемого образца составляет приблизительно 1 ступень на 20 нм. Ориентация плотно упакованных рядов определяется по изображениям с атомным разрешением (см. рис. 1.3b). При всех температурах образуются явно разделенные острова на террасах (см. рис. 1.3с, е и g), а край ступеней поверхности декорируется (см. рис. 1.3d, f и h). Острова Со на террасах имеют разветвленную форму при 120 К и 150 К (рис. 1.3с и е). При 150 К островки растут с тремя толстыми ветвями, разделенными примерно на 120° , от которых отходят более тонкие, растущие из толстых (рис. 1.3е). Такие углы указывают на влияние на процесс роста направления атомных рядов поверхности подложки [41—44]. При 300 К островки растут компактными (см. рис. 1.3g).

В отличие от роста в середине террас, островки Со на краях ступеней компактны при всех температурах (см. рис. 1.3d, f и h). При 120 К и 150 К островки Со растут на верхнем и нижнем краях ступени, а при 300 К рост островков Со происходит только на верхнем крае. Оформление ступеней островами также обнаруживается при гетероэпитаксиальном росте на Cu(111), например, Fe/Cu(111) и Co/Cu(111) при комнатной температуре [26, 29, 45]. Отметим, что при комнатной температуре наблюдаются гексагональные островки вакансий вблизи края ступени (см. рис. 1.3h).

С теоретической точки зрения система, описанная в [34], подробно рассматрива-

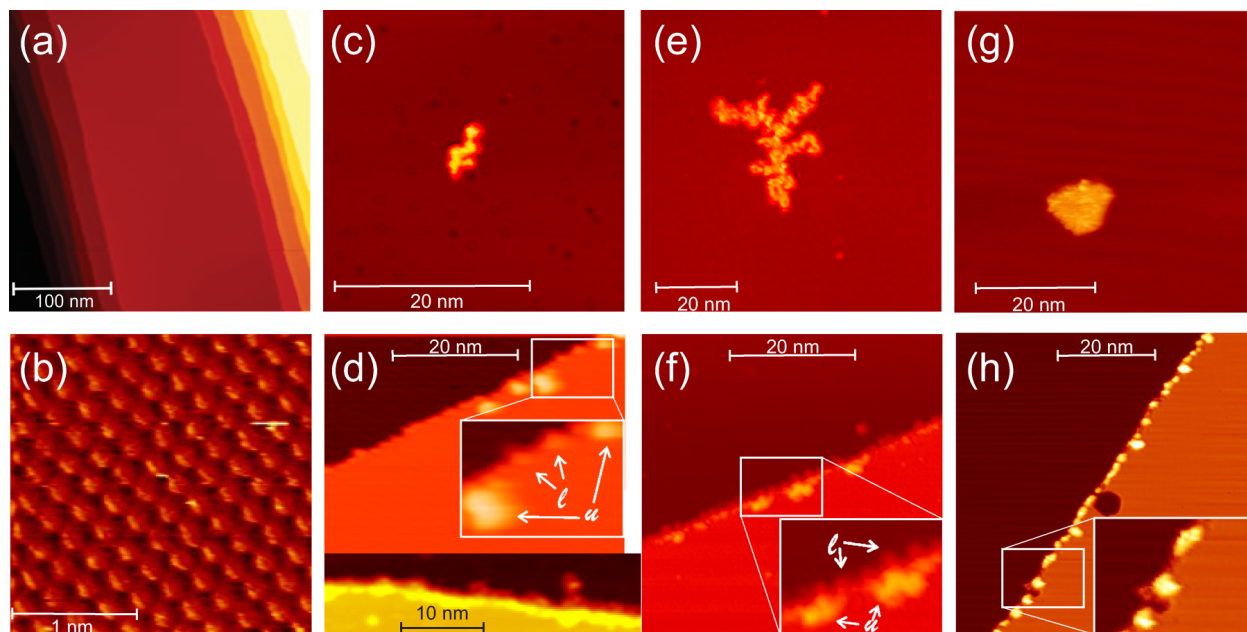


Рис. 1.3: Поверхность Cu(111) до и после напыления Co. (a, b) СТМ-изображения чистой поверхности перед осаждением: (a) в крупном масштабе, (b) с атомным разрешением. (c)–(h) 0.04 МС Co на террасах и на краях ступеней, нанесенных (c, d) при 120 К, (e, f) 150 К и (g, h) при комнатной температуре. Рисунки (c, e, g) показывают образовавшиеся острова в середине широкой террасы, а (d, f, h) — на краю ступени. Вставка внизу на (d): кромка ступени при более высоком покрытии, чтобы сделать зародышеобразование на нижней кромке ступени более видимым. Вставки на (d, f, h): то же, с двукратным увеличением. Нуклеация на верхней и нижней ступенях отмечены *u* и *l* соответственно [34].

лась в работе [39] в диапазоне температур от 130 до 300 К. Результаты двух исследований находятся в согласии друг с другом.

Результаты рассмотренных выше экспериментальных работ показывают, что атомные цепочки из кобальта на поверхности Cu(111) при комнатной температуре не формируются. Подобное поведение характерно и для системы Fe/Cu(111) [31].

Тем не менее, несмотря на обилие разнообразных структур, образующихся при эпитаксиальном росте на поверхности Cu(111), регулярные одномерные цепочки до недавних пор не были обнаружены. Тем интереснее экспериментальная работа [32], в которой описаны именно такие структуры. Цепочки формировались вследствие самоорганизации атомов кобальта после осаждения их на ступенчатую поверхность Cu(775). Изображение модели такой поверхности можно найти на рисунке 1.1г. При комнатной температуре на поверхности заметны нестабильные края террас, или “рябь” (см. рис. 1.4 слева, (а)), что хорошо различимо на изображениях с атомным разрешением. Это явление связано с движением кинков вдоль края террас или со взаимодействием с иглой сканирующего туннельного микроскопа. Террасы поверхности имеют среднюю высоту 2.1 Å.

Осаждение на поверхность атомов кобальта происходило в сверхвысоком вакууме при температуре 165 К с потоком $F = 0.01$ МС/мин — низкая температура являлась предосторожностью против перемешивания атомов кобальта и меди в верхних слоях образца. Степень покрытия определялась при помощи СТМ. Далее образец был нагрет до комнатной температуры и помещен в камеру сканирующего туннельного микроскопа.

Рассмотрим экспериментальное изображение на рисунке 1.4, слева. Степень покрытия на изображенном образце составила 0.12 МС. Хорошо видны все возможные в данном случае объекты: чистые края террас (а), впадины (d), а также одно- и двухатомные цепочки (b) и (c). Согласно нескольким наблюдениям, впадины (d) относятся к атомам Со, локально погруженным в террасу.

Одноатомные провода (b) характеризуются ровным краем террасы, который они фиксируют, что сильно отличается от обычной “ряби” чистого края террасы. Формирование таких проводов отмечено уже при 0.09 МС. При немного большем значении покрытия $D \sim 0.12$ МС наблюдаются атомные провода двухатомной ширины; они имеют ширину ~ 5.4 Å(c).

В этой же работе было представлено распределение длин одноатомных цепочек, которое изображено на рис. 1.4 справа. Можно заметить, что распределение похоже на распределение длин цепочек в системе $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}\text{O}_2/\text{Ir}(001)$, изображенное на рисунке 1.7а: так же имеется единственный максимум на коротких цепочках, а распределение монотонно спадает с увеличением длины цепочки. Видно, что с увеличением покрытия средняя длина цепочки увеличивается, а именно для 0.09 МС она

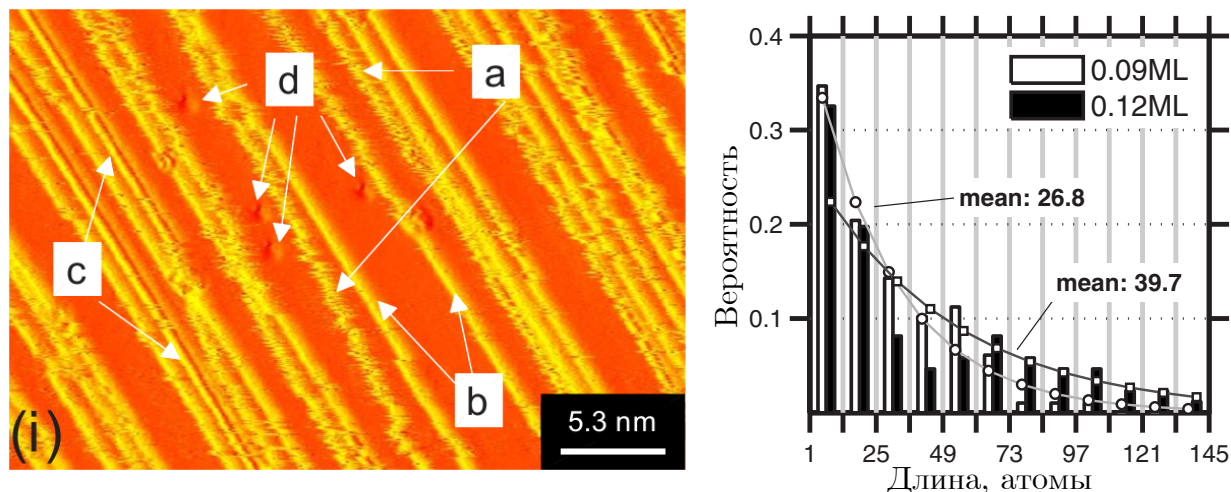


Рис. 1.4: (слева) Различные фазы роста кобальтовых структур. На изображении, снятом при $D \sim 0.12$ МС: (a) дрожание чистого края ступени, проволоки шириной в один (b) и в два (c) атома, а также погруженные в террасу атомы Co (d) [32]. (справа) Распределение длин одноатомных цепочек кобальта для двух разных значений покрытия D , 0.09 МС и 0.12 МС. Кривые показывают аппроксимацию экспериментальных данных в рамках одномерной модели решеточного газа [46].

составляет около 27 атомов с максимальным значением 105 атомов, а для 0.12 МС увеличивается до 40 атомов с максимальным значением 141 атом. Стоит отметить, что цепочки двухатомной ширины в гистограмму не попадают.

Это распределение было использовано для определения энергии связи в цепочках в рамках одномерной модели решеточного газа. Данный подход будет подробно рассматриваться ниже в параграфе 5.1. Отметим лишь, что значение энергии связи, полученное таким образом, 0.13 эВ, оказалось существенно ниже значения, полученного в рамках теории функционала плотности, 0.56 эВ.

1.3. Теоретические исследования процессов роста металлических атомных структур кобальта на вицинальной поверхности металлов

При адсорбции атомов или молекул на поверхность твердого тела изменение большинства свойств поверхности происходит при заполнении слоя толщиной в один атом или молекулу. Это обстоятельство предопределяет повышенный интерес к изучению свойств субмонослойных (более разреженных, чем монослой) покрытий [47].

Во всех явлениях на поверхности важную роль играет взаимодействие между адсорбированными частицами. Оно оказывает существенное влияние практически на все свойства адсорбированного слоя — его структуру, термическую устойчивость, спек-

тры колебаний адатомов, миграцию частиц по поверхности, реакции на поверхности и т. д. Это взаимодействие также влияет на закономерности изменения различных свойств поверхности (работы выхода, каталитической активности и т. д.) под воздействием адсорбированного слоя.

Исследование процессов образования металлических структур производилось с использованием большого количества различных методов.

Кратко рассмотрим работы, в которых производилось моделирование наноструктур кинетическим методом Монте-Карло. Моделирование формирования металлических цепочек на вицинальных поверхностях металлов проводилось в различных системах. Среди них Ni/Pt(111) [48], Pt/Au(111) [49], Ag/Pt(997), Co/Pt(997) [50], Fe/Cu(111) [51, 52], гомоэпитаксиальный рост Ag/Ag(111) [53], а также рост цепочек из упорядоченного сплава Ni/Pt на поверхности Pt(997) [54].

В работе [49] было показано, что наночастицы золота, декорированные атомами платины, а также биметаллические наночастицы PtAu действуют как катализаторы. Кроме того, исследовалась возможность применения в качестве катализатора также и декорированных атомами Pt краев островов Au на поверхности Au(111). Рассматривалось влияние изменения величины потока осаждаемых атомов Pt и температуры на морфологию получаемых наноструктур Pt. Было показано, что именно температура является важным фактором, влияющим на многие параметры образующихся островков. Комбинация высокой температуры и низкого потока оказалась наиболее эффективной для получения декорированного края островов гладкой формы. Было обнаружено и внедрение адатомов Pt в край поверхности золота.

Очевидно, что результаты моделирования КММК зависят от точных значений частот перехода между разными состояниями. В работе [53] было предложено обобщение самообучающегося КММК [55] с двумерных систем на трехмерные. Такой метод сочетает в себе преимущества точности частот, рассчитанных с использованием эмпирических потенциалов, с эффективностью использования каталога рассчитанных заранее частот, используя схему распознавания локальной конфигурации поверхности и связи ее со значением из каталога. Сопутствующего огромного увеличения числа вычислений скорости на лету можно избежать, создав исходную базу данных, содержащую точные значения энергии активации, рассчитанные для процессов, собранных из более простой модели. Построенная модель проверяется на явлениях роста и эволюции островков Ag на поверхности Ag(111).

В работе [51] изучались одноатомные цепочки Fe на ступенчатой поверхности Cu. Теоретические расчеты сравнивались с экспериментальными данными. Было показано, что расстояние между ближайшими атомами в таких цепочках определяется не структурой подложки, а длиной волны осцилляций поверхностной плотности состояний. Кроме того, было продемонстрировано, что формирование наноструктур вдоль края террас из адатомов, подходящих снизу более предпочтительно, чем из адатомов,

подходящих сверху края террасы.

Масштабное исследование формирования атомных цепочек железа на вицинальной медной поверхности были проведены в работе [52]. Наравне с рассчитанными барьерами использовались результаты работы [36], описанные в этом параграфе ниже. Для расчета барьеров применяли эмпирические потенциалы Росато-Жиллопа-Легранда [56], полученные в приближении сильной связи. Было показано образование из регулярных одноатомных цепочек более широких проводков. Согласно авторам, температура имеет большое влияние на рост. При росте ее наблюдается перемещение атомов у краев террас с образованием сплава FeCu. Рост цепочек возможен только в узком окне температур вблизи 270 К. Кроме того, при температурах больше 300 К наблюдались острова вакансий в поверхности террас.

Механизм роста одномерных атомных металлических структур на вицинальной поверхности меди при однотемпературном режиме, построенный из первых принципов, был предложен в работе [36]. Формирование одномерных атомных структур у края ступени состоит из следующих процессов: подход атома к чистой границе террасы (первая фаза) и подход атома к уже сформировавшейся в первой фазе атомной структуре (вторая фаза).

В первой фазе атомы железа и кобальта обладают схожим поведением, что показано на рисунке 1.5. Поэтому, в качестве примера рассмотрим поведение в этой фазе атома железа. В первой фазе адатом железа предпочитает занимать ГЦК узел на поверхности независимо от своего расположения на ней (в середине террасы либо на ее краю рядом со ступенью). Диффузионный барьер для прыжка адатома на террасе равен 0.025 эВ, поэтому, если терраса узкая, то адатом довольно быстро оказывается возле ступени. На краю ступени, при движении с верхней ее части, механизм движения адатома гораздо сложнее. Адатом железа, вместо того, чтобы перескочить на нижнюю террасу, преодолевая энергетический барьер 1 эВ (рис. 1.5, $A_1 \rightarrow B_1$), погружается в ступень путем обмена с атомом меди (рис. 1.5, $A_1 \rightarrow D_1$), где энергетический барьер всего лишь 0.07 эВ. Далее вытесненный атом меди предпочитает остаться внизу ступени, соседним по отношению к адатому железа.

Обратим внимание на адатом, который находится возле ступени на нижней террасе. В этом случае адатом железа сначала должен будет выдвинуть атом меди из ступени (рис. 1.5, $B_1 \rightarrow C_1$), преодолев барьер, равный 0.66 эВ. После этого атом меди спрыгнет на террасу вниз, преодолев энергетический барьер 0.34 эВ (рис. 1.5, $C_1 \rightarrow D_1$). Таким образом, конечная конфигурация для обоих случаев будет одна и та же независимо от того, откуда, сверху или снизу, к краю ступени придет адатом железа.

При приближении второго адатома железа к краю террасы, уже содержащему погруженный атом железа (см. рис. 1.6), он, наиболее вероятно, продолжит формирование погруженной структуры длиной в два атома. Последующие адатомы железа

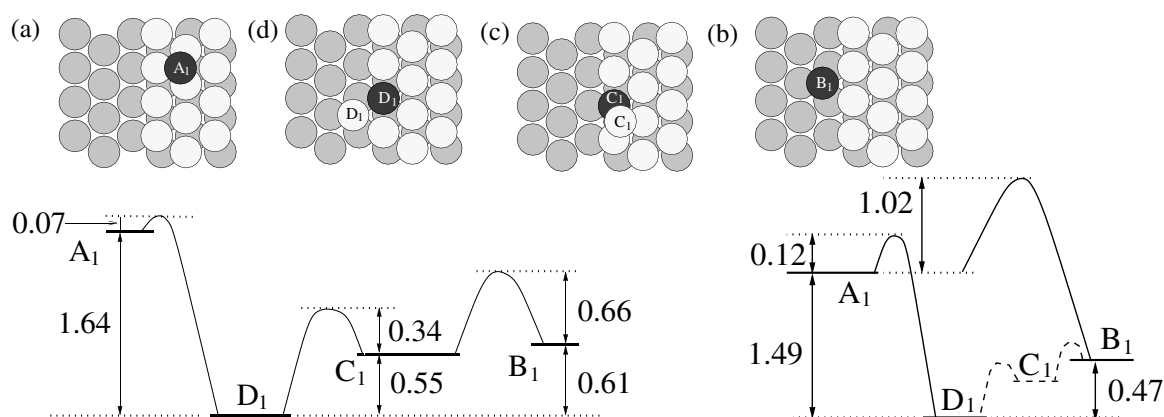


Рис. 1.5: Первая фаза формирования проволоки на краю медной ступени: вид сверху и энергетические диаграммы для железа и кобальта (слева и справа соответственно). Белые и серые круги отображают атомы меди на верхнем и следующем слое соответственно; черные — адатомы. Относительные энергии и энергии активации для переходов между состояниями даны в эВ и указаны рядом с вертикальными стрелками, их соединяющими [36].

также будут погружаться рядом, что приведет к появлению погруженного ряда атомов железа на краю ступени медной поверхности.

При приближении адатома железа к границе ступени, уже содержащей ряд атомов железа, ему энергетически выгодно остаться сверху над погруженным возле ступени атомным проводом. В результате, дополнительное расположение адатомов железа на вицинальной поверхности меди приведет к появлению на верхней границе ступени атомного провода из железа. В дальнейшем происходит рост ширины провода [36, 52].

Поскольку атомы железа и кобальта одинаково взаимодействуют с медной поверхностью, то процессы обмена для атомов кобальта будут происходить аналогично (см. рис. 1.5). Расстояние между ближайшими соседями в кристалле меди равно $d_{\text{Cu-Cu}} = 2.56 \text{ \AA}$, тогда как для объемноцентрированной решетки железа оно меньше и равно $d_{\text{Fe-Fe}} = 2.48 \text{ \AA}$. Для кобальта же расстояние между ближайшими соседями равно $d_{\text{Co-Co}} = 2.51 \text{ \AA}$, что позволяет погруженной проволоке кобальта встраиваться в поверхность гранецентрированной решетки медной подложки даже лучше, чем железной. При этом, если первая фаза (образование атомного провода) проходит одинаково как для атомов железа, так и для атомов кобальта, то во второй фазе проявляются существенные различия, поскольку кристалл кобальта имеет гексагональную структуру, и его поверхность (0001) имеет такой же вид, что и поверхность меди (111). Кроме того, расстояния между ближайшими соседями у них примерно равные. Поэтому атомы кобальта погружаются в поверхность, увеличивая ширину погруженной цепочки кобальта в два раза.

Как показано на рис. 1.6, при движении адатома снизу ступени, его конечное поло-

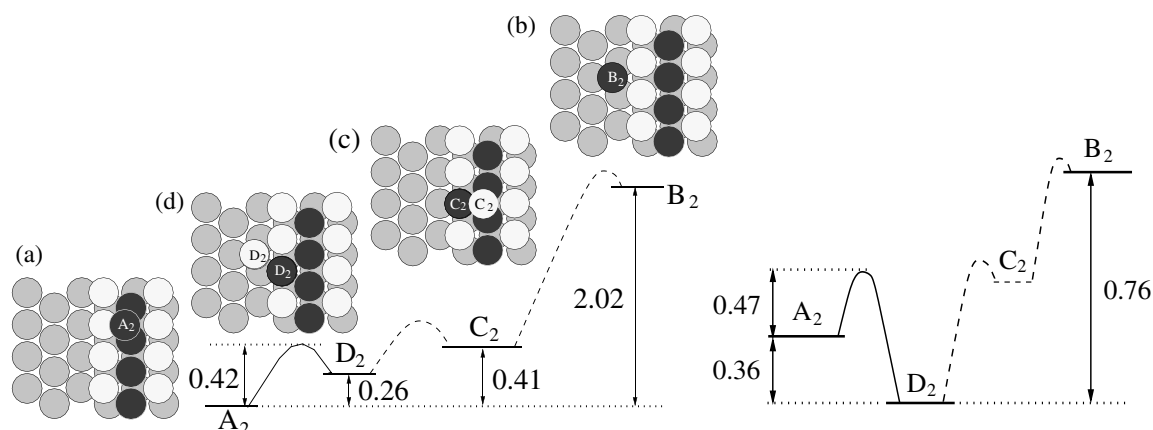


Рис. 1.6: Вторая фаза формирования проволоки на краю медной ступени: вид сверху и энергетические диаграммы для железа и кобальта (слева и справа соответственно). Белые и серые круги отображают атомы меди на верхнем и следующем слое соответственно; черные — адатомы. Относительные энергии и энергии активации для переходов между состояниями даны в эВ и указаны рядом с вертикальными стрелками, их соединяющими [36].

жение лежит энергетически ниже начального, что делает возможным его погружение в ступень путем обмена с ее атомами. Если атомы кобальта движутся к краю террасы сверху, то они будут погружаться в ступень путем вытеснения атомов меди, что приведет к росту ширины погруженных проводов кобальта [36, 52].

1.4. Анализ распределений длин одномерных островов

Одномерные атомные структуры привлекательны для создания новых и современных электронных устройств. Однако для их использования в электронных устройствах желательно, чтобы они были одинаковой длины и были хорошо упорядочены. Поэтому одномерные структуры и их распределения по размерам исследуются как экспериментально, так и теоретически. Чаще всего экспериментальные исследования распределения длин атомных цепочек изучают при низких температурах с помощью сканирующего туннельного микроскопа [32, 57, 58]. Теоретические исследования и анализ распределения длин одномерных атомных структур проводят у систем, формирующихся при эпитаксиальном росте. В настоящее время выделяют три основных типа распределения длин цепочек (см. рис. 1.7). Первое из них имеет одно максимальное значение для единственного структурного элемента, и с ростом длины одномерной структуры функция распределения убывает. На рис. 1.7а представлен такой тип распределения, наблюдаемый для цепочек $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}\text{O}_2/\text{Ir}(001)$. Кроме того, подобное распределение показано на рисунке 1.4, справа. Второй тип распределений

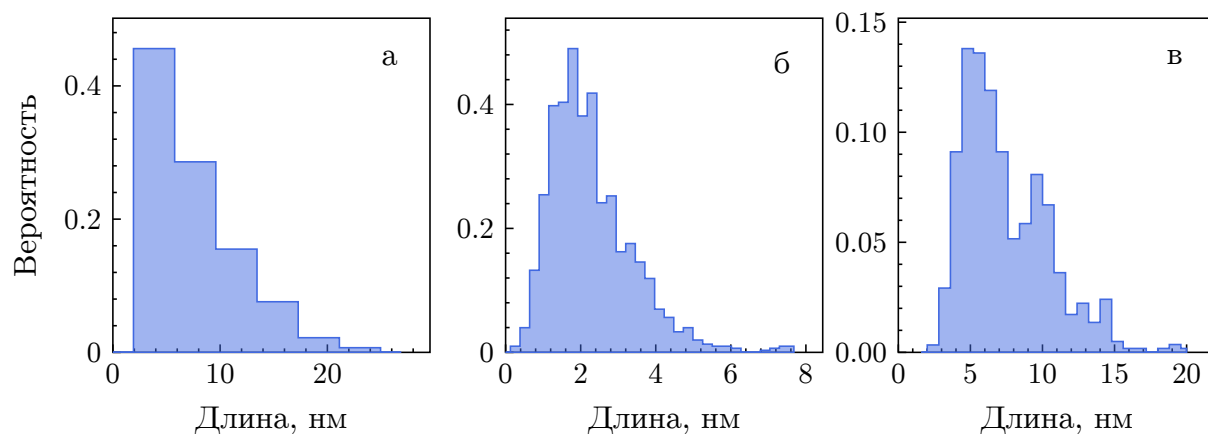


Рис. 1.7: Три характерных распределения длин атомных цепочек: (а) $\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}\text{O}_2/\text{Ir}(001)$ [68], (б) $\text{Ag}/\text{Pt}(997)$ [57], (в) $\text{Ir}/\text{Ge}(001)$ [58].

обладает одним, ярко выраженным, максимумом (см. рис. 1.7б). Третий тип распределений имеет два или более максимума, при этом высота последующих максимумов значительно уменьшается. На рис. 1.7в в качестве примера для этого случая показано распределение длин цепочек $\text{Ir}/\text{Ge}(001)$.

Моделирование процессов роста атомных цепочек и проводов и исследование влияния внешних факторов на их распределения по длинам имеют первостепенное значение как для понимания физических свойств необратимых систем, далеких от равновесия, так и для установления возможности управления морфологией образующихся структур. Существует два подхода теоретического анализа распределения длин атомных цепочек и проводов. В первом подходе в рамках термодинамики с использованием одномерной модели решеточного газа получают аналитическое выражение для функции распределения длин одномерных структур [46, 57]. Основой второго подхода является решение уравнений кинетического баланса, аналитическим решением которых являются скейлинг-функции [59]. Однако в последнее время наиболее часто для анализа распределений длин одномерных структур используют комбинацию сразу двух подходов. В частности, решают уравнения кинетического баланса и далее сравнивают решение с результатами моделирования кинетическим методом Монте-Карло [60—67]. В рамках перечисленных выше подходов было получено много важных и интересных результатов, которые, впрочем, иногда противоречат друг другу. Далее приведено подробное описание применения перечисленных подходов для теоретического исследования распределения для атомных цепочек и проводов.

Отдельно стоит отметить эффект “антисозревания”, описанный в работе [69], делающей попытку найти возможность различать обратимый и необратимый режимы роста нанопроводов на поверхности с помощью отжига после фазы напыления. Для этого авторы применяют метод Монте-Карло наравне с решением уравнений кинетического баланса. В работе было показано, что в случае, если средний размер островков

до отжига больше, чем таковой после него, то измерение распределения длин может быть очень быстрым. Этот процесс был назван “антисозреванием”, потому что он является противоположностью созревания — в отсутствие напыления острова могут изменять свой размер только за счет распада больших островов и роста маленьких из оторвавшихся атомов. Авторы показывают, что антисозревание может быть настолько быстрым, что может происходить даже в тех случаях, когда отжиг краток или вообще не предполагался. Примером может служить эксперимент, когда напыление происходит при низкой температуре, а снятие изображения — при более высокой ради удобства работы [32]. Такая техника применяется для исследования необратимо растущих структур, когда повышение температуры неспособно видоизменить распределение по длинам. Однако в ряде случаев распределение по длинам может претерпевать существенные изменения, вплоть до трансформации из мономодального в бимодальное. Кроме того, процесс антисозревания более быстрый, чем другие процессы на поверхности, как, например, созревание Оствальда. Это дает возможность по параметрам, извлеченным из экспериментальных данных с учетом эффекта антисозревания, извлекать информацию с большей надежностью, чем из более медленных эффектов.

В этой же работе было сделано замечание, касающееся распределения, полученного в работе [32], в которой проводилось исследование системы Co/Cu(775), заключающееся в том, что второй еле заметный пик на гистограмме может быть следствием именно эффекта антисозревания, а не малого набора данных, как утверждают авторы.

1.4.1. Термодинамический подход определения функции распределения по длинам

Рассмотрим одномерную решетку, состоящую из N узлов с M адсорбированными атомами, распределенными в K островов:

$$\dots \circ \circ \bullet \bullet \bullet \circ \circ \circ \circ \bullet \bullet \bullet \bullet \circ \circ \bullet \bullet \circ \dots, \quad (1.3)$$

где пустые и заполненные кружки обозначают пустые и заполненные узлы решетки соответственно. Обозначим через n_i число островков, содержащих i атомов (то есть длины i). Соответственно введем число островков K и число адатомов M

$$K = \sum_{i=1}^{\infty} n_i, \quad M = \sum_{i=1}^{\infty} i n_i. \quad (1.4)$$

Свободную энергию адатомов в (1.3) можно записать в предположении пренебре-

жимо малого взаимодействия между границами островков следующим образом

$$F = 2KE_b + (E_{ad} - \mu)M - TS, \quad (1.5)$$

где E_b — энергия границы островка, E_{ad} — энергия адсорбции около ступени, μ — химический потенциал адатомов, T — температура, S — энтропия. Первое слагаемое в правой части (1.5) записано в предположении, что свободная энергия атома, являющегося частью островка, меньше свободной энергии мономера.

Для того чтобы рассчитать энтропию S , удобно рассматривать одномерную решетку (1.3) как массив уменьшенной длины $L = N - M$, состоящий из островков, ограниченных с одной стороны свободным узлом. Пользуясь этой идеей, можно переписать (1.3) как

$$\dots \circ \langle \bullet \bullet \bullet \bullet \rangle \circ \circ \circ \circ \langle \bullet \bullet \bullet \bullet \bullet \rangle \circ \langle \bullet \bullet \bullet \rangle \circ \dots . \quad (1.6)$$

Написанное выше эквивалентно рассмотрению идеального газа состоящего из частиц размером $\{i\}$, взаимодействие между которыми сводится только к невозможности занимать один и тот же узел уменьшенной решетки. Таким образом, энтропию рассматриваемой решетки можно записать, рассматривая сначала только n_1 неразличимых частиц в $\frac{L!}{(L-n_1)!n_1!}$ конфигурациях. Добавляя n_2 частиц, получим $\frac{L!}{(L-n_1-n_2)!n_1!n_2!}$ конфигураций. Действуя далее по аналогии и применяя для полученного выражения формулу Стирлинга $\ln n! = n \ln n - n$, получим для энтропии

$$S = \ln \left(\frac{L!}{(L-K)! \prod_{i=0}^{\infty} n_i!} \right) \approx \quad (1.7)$$

$$\approx L \ln L - (L-K) \ln(L-K) - \sum_{i=1}^{\infty} n_i \ln n_i. \quad (1.8)$$

Минимизация свободной энергии F относительно функции распределения n_i с условием $i > 0$ дает

$$n_i = Ax^i, \quad (1.9)$$

где

$$A = (L-K) \exp \left(-\frac{2E_b}{k_B T} \right), \quad (1.10)$$

$$x = \exp \left(\frac{-(E_{ad} - \mu)}{k_B T} \right).$$

Отсюда следует, что выражения (1.4) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} K &= \sum_{i=1}^{\infty} n_i = A \sum_{i=1}^{\infty} x^i = A \frac{x}{1-x}, \\ M &= \sum_{i=1}^{\infty} i n_i = A \sum_{i=1}^{\infty} i x^i = A x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = A \frac{x}{(1-x)^2}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Далее, из формул (1.10) и (1.11) можно получить связь между параметрами E_b , $E_{ad} - \mu$ и числами K и M

$$E_b = \frac{T}{2} \ln \frac{(M-K)(N-M-K)}{k^2}, \quad (1.12)$$

$$E_{ad} - \mu = T \ln \frac{M}{M-K}, \quad (1.13)$$

откуда, в свою очередь, можно получить конечный результат для функции распределения островков длины i

$$n_i = K^2 (M-K)^{i-1} M^{-i}. \quad (1.14)$$

Аналогично получается выражение для распределения промежутков f_j между одномерными островками

$$f_j = K^2 (N-M-K)^{j-1} (N-M)^{-j}. \quad (1.15)$$

Теоретические значения n_i и f_j можно сравнить с экспериментальными, полученными из СТМ изображений поверхности со сформированными на ней цепочками. В частности, такое сравнение было проведено в работе [57]. Экспериментальные данные были получены после роста цепочек внизу террас на начальных стадиях осаждения Ag на ступенчатую поверхность Pt(997) до значения покрытия 0.04 МС при температуре 400 К со скоростью 0.003 МС/с. СТМ изображения были получены при 77 К. Температура напыления была выбрана существенно ниже, чем температура поверхностного перемешивания серебра и платины, которая равна приблизительно 550–600 К, и при этом выше, чем температура активации диффузии адатомов Ag по поверхности Pt(111), которая близка к 200 К, для того чтобы свести к минимуму влияние кинетических эффектов на рост цепочек. Из набора СТМ изображений были получены значения $N = 5816$, $M = 1811$ и $K = 211$, которые и послужили для построения экспериментального распределения, представленного на рисунке 1.8. Теоретическое распределение было построено с помощью выражения (1.14).

В силу ограниченности разрешения СТМ цепочки длиной $i \leq 2$ не могли быть определены с достаточной точностью. По тем же причинам экспериментальные данные для цепочек длиной i и $i \pm 1$ были усреднены. Можно отметить, что теоретическое распределение точно воспроизводит экспериментальное при $i > 5$, в то время, как для

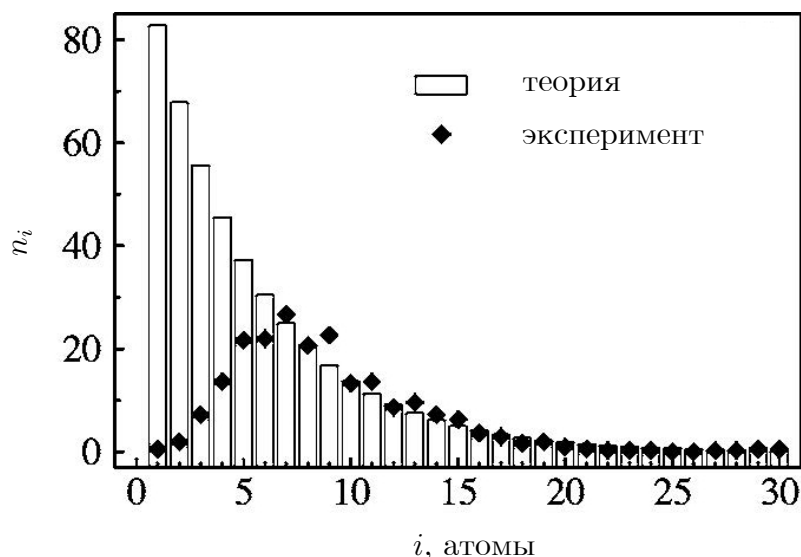


Рис. 1.8: Теоретическое и экспериментальное распределения длин цепочек в системе Ag/Pt [57]. Теоретическое распределение построено по формуле (1.14).

$i \leq 5$ согласия нет. Было высказано предположение, что несоответствие между теорией и экспериментом в пределе малых длин цепочек может быть связано с наличием деформации подложки, которая не была учтена в модели.

В работе [61] было показано, что если распределение длин цепочек в термодинамическом равновесии имеет максимум, то это может быть вызвано силами отталкивания, такими как дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие [70, 71], или короткодействующие силы, рассмотренные, например, в работе [72]. Дополнительный вклад может возникать благодаря коллективизации электронов за счет образования энергетической зоны внутри цепочки [73, 74]. Вообще любое взаимодействие внутри цепочки может внести свой вклад в наблюдаемое распределение, однако в рамках предложенной достаточно простой модели величину этого вклада оценить сложно, поэтому для количественного ответа необходим первопринципный расчет.

1.4.2. Решение уравнений кинетического баланса и скейлинг-функции

Другим подходом для анализа распределения длин атомных одномерных структур является решение уравнений кинетического баланса с использованием аппарата скейлинг-функций. Такой подход является одним из наилучших подходов исследования формирования атомных структур на стадии, предшествующей их коалесценции [43, 75—77]. Одним из наиболее интересных свойств, которыми обладают такие распределения, является так называемое свойство масштабирования, или скейлинга [43, 75—78].

Рост одномерных островков (атомных цепочек и проводов) на поверхности можно

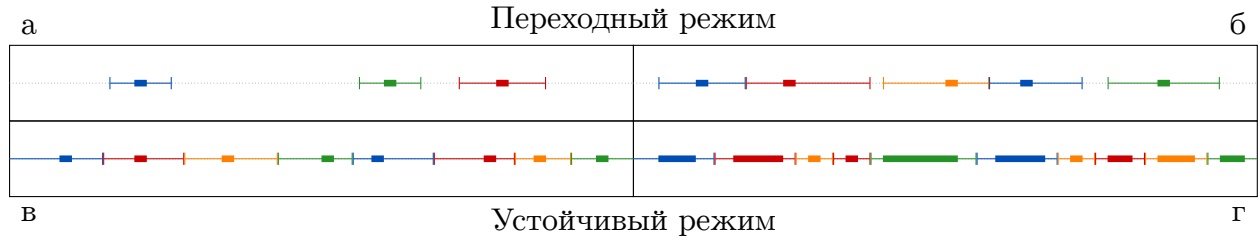


Рис. 1.9: Схематическое изображение зон истощения (тонкие цветные линии) вокруг только что образовавшихся одномерных островков (толстые линии того же цвета) в переходном режиме (а), их рост (б), перекрытие (в) и превращение в зоны захвата в устойчивом режиме (г). Разными цветами обозначаются разные центры роста.

разделить на два этапа: переходный и устойчивый. На первом этапе плотность одиночных адатомов N_1 увеличивается за счет напыления новых атомов, в то время как на втором этапе она компенсируется за счет присоединения адатомов к островкам. В переходном режиме плотность одиночных адатомов растет как $N_1 \approx Ft$, что ведет к появлению островков, расположенных на некотором расстоянии друг от друга (см. рис. 1.9а). Островки окружены так называемыми “зонами истощения”, в которых число одиночных адатомов N_1 уменьшается благодаря процессу присоединения их к островкам в этих зонах. Радиусы зон истощения растут со временем пропорционально $\sqrt{\tau}$, где τ — время с момента начала нуклеации (см. рис. 1.9б). Со временем зоны истощения перекрываются и покрывают собой всю площадь поверхности. В этот момент “зоны истощения” превращаются в “зоны захвата”, которые окружают каждый сформировавшийся островок (см. рис. 1.9в). В последующем устойчивом режиме большинство напыляемых атомов теперь присоединяются к островкам, причем в основном к находящимся в центре соответствующей зоны захвата (см. рис. 1.9г). Таким образом, параметры зон захвата позволяют оценить скорость роста островков [79—81]. В случае необратимого роста островков большинство из них образуется уже в устойчивом режиме [82—84].

Рассмотрим случай, в котором островки являются неподвижными. Для простоты введем критический размер островка i , по достижении которого он становится стабильным, т. е. от островка, состоящего из $i + 1$ атомов или более, атом оторваться не может. Плотность стабильных островков равна $N_{\text{isl}} = \sum_{s>i} N_s$, где N_s — плотность островков, состоящих из s атомов. Введем параметр покрытия поверхности $\Theta = \sum_{s \geq i} s N_s = Ft$, где t — время напыления, F — поток атомов. Рассмотрим уравнения кинетического баланса для формирования островков средней плотности. Скорость нуклеации дается выражением $K_{\text{нuc}} = \sigma_i h N_1 N_i$, где h — собственная частота прыжков адатома, а σ_i — коэффициент захвата, описывающий вероятность захвата блуждающих адатомов нестабильными островками размера i , N_1 — плотность одиночных атомов. Для упрощения рассмотрения не будем учитывать возможность напыления адатома сверху или вплотную к островку. Скорость агрегации (захвата

адатомов островками) равна $K_{\text{agg}} = \langle \sigma \rangle h N_1 N_{\text{isl}}$, где $\langle \sigma \rangle$ — средний коэффициент захвата для стабильных островков. Тогда уравнения кинетического баланса для средних плотностей адатомов и островков будут иметь вид [85—87]

$$\frac{dN_1}{dt} \approx F(1 - \Theta) - (i + 1)K_{\text{nuc}} - K_{\text{agg}}, \quad (1.16)$$

$$\frac{dN_{\text{isl}}}{dt} \approx K_{\text{nuc}}, \quad (1.17)$$

$$N_i \approx c_i \exp(-\beta E_i) (N_1)^i, \quad (1.18)$$

где выражение (1.18) описывает плотность критических кластеров [88], в котором c_i отражает число состояний критических кластеров с минимальной энергией $E_i < 0$, $\beta = 1/k_B T$. Интегрирование данной системы дает два различных режима, переходный и устойчивый. Как было качественно показано выше, в переходном режиме

$$\frac{d}{dt} N_1 \approx F, \text{ что дает } N_1 \approx Ft = \Theta, \quad (1.19)$$

а в устойчивом

$$\frac{d}{dt} N_1 \approx F(1 - \Theta) - K_{\text{agg}} \approx 0, \text{ и } N_1 \approx F(1 - \Theta)/(\langle \sigma \rangle h N_{\text{isl}}) \approx F/(\langle \sigma \rangle h N_{\text{isl}}). \quad (1.20)$$

Переход из одного режима в другой происходит при $\Theta^* \sim \exp[\beta E_i/(i+3)] (h/F)^{-2/(i+3)}$.

Предполагая, что коэффициенты захвата σ_i не зависят от Θ , можно показать [82—87], что

$$N_{\text{isl}} \sim \Theta^{i+2} \exp(-\beta E_i) \left(\frac{h}{F} \right), \quad (1.21)$$

в начальном режиме,

$$N_{\text{isl}}^* \sim \exp(-\beta E_i/(i+3)) \left(\frac{h}{F} \right)^{-\chi^*}, \quad (1.22)$$

при переходе при $\Theta \approx \Theta^*$, и

$$N_{\text{isl}} \sim \Theta^{1/(i+2)} \exp(-\beta E_i/(i+2)) \left(\frac{h}{F} \right)^{-\chi}, \quad (1.23)$$

при Θ , близком к 1.

Скейлинг-показатели χ и χ^* удовлетворяют условиям $\chi = i/(i+2)$ и $\chi^* = (i+1)/(i+3)$, откуда $\chi^* - \chi = \frac{2}{(i+2)(i+3)} > 0$, т. е. в устойчивом режиме $N_{\text{isl}} > N_{\text{isl}}^*$. Это указывает на то, что в пределе $h/F \rightarrow \infty$ нуклеация происходит при устойчивом режиме. Это же верно и для конечных h/F особенно при малых i .

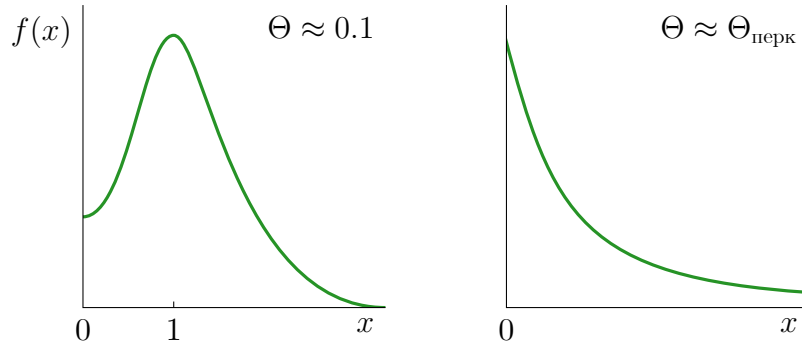


Рис. 1.10: Схематическое изображение скейлинг-функций для распределений размеров островков $f(x)$ от масштабированного размера островка $x = s/\langle s \rangle$ при низком значении покрытия Θ (слева) и вблизи порога перколяции (справа). Адаптировано из [75].

Рассмотрим скейлинг распределений размеров островков. При высоких значениях отношения константы диффузии адатомов D к потоку напыления F , $D/F \rightarrow \infty$, ожидаемая форма распределения плотности островков, состоящих из s атомов, в момент времени t имеет вид

$$n(x, \langle s \rangle, \Theta) = \frac{\Theta}{\langle s \rangle^2} f(x), \quad x = s/\langle s \rangle \quad (1.24)$$

для всех времен, кроме очень коротких. Здесь $\langle s \rangle$ и Θ — зависящие от времени средний размер островка и покрытие соответственно. $f(x)$ является универсальной масштабирующей функцией (скейлинг-функцией), которая не зависит ни от $\langle s \rangle$, ни от Θ . Так как поверхностная плотность островков N связана с величинами $\langle s \rangle$ и Θ соотношением $N\langle s \rangle \cong \Theta$, скейлинг-функция должна удовлетворять двум условиям нормировки:

$$\int_0^\infty f(x) dx = \int_0^\infty x f(x) dx = 1. \quad (1.25)$$

Характерный вид скейлинг-функции для разных значений Θ представлен на рис. 1.10. В процессе моделирования процесс роста островков полагается необратимым или с зависящим от времени критическим размером островка. Необратимый характер роста ведет к ярко выраженной асимметрии формы функции распределения в отличие от модели, позволяющей распад островков. Для обратимого роста, наоборот, характерны функции распределения, близкие по форме к нормальному распределению [75].

При исследованиях роста островков обычно рассматривается модель гетерогенного необратимого роста [89, 90]. Рассмотрим для примера простую модель, в которой островка A_s растут за счет мобильных адатомов A_1 по схеме $A_s + A_1 \rightarrow A_{s+1}$, $s \geq 1$, которая описывается набором уравнений кинетического баланса для концентраций

островков на поверхности N_s

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= F - 2D\sigma_1 N_1^2 - DN_1 \sum_{s \geq 2} \sigma_s N_s, \\ \frac{dN_s}{dt} &= DN_1(\sigma_{s-1} N_{s-1} - \sigma_s N_s), \quad s \geq 2,\end{aligned}\tag{1.26}$$

где σ_s — зависящий от размера кластера коэффициент захвата, вводимый как

$$\sigma_s(\Theta) = \alpha(\Theta)(a + s - 1), \quad s \geq 1,\tag{1.27}$$

где $\alpha(\Theta)$ — некоторая функция, позволяющая достичь согласия с результатами численного моделирования [81, 91, 92] при больших значениях s . Стоит отметить, что не для всех размеров островков σ является линейной функцией [81, 91—94]. Поэтому данная модель может не давать полного соответствия с реальным экспериментом. Однако такой выбор выражения для σ позволяет получить точное аналитическое решение в форме модифицированного бета-распределения, зависящего от двух параметров a и p и подчиняющегося условию (1.25).

Согласно работам [95, 96], уравнения кинетического баланса (1.26) можно упростить, введя зависящую от времени переменную z согласно

$$\frac{dz}{dt} = DN_1 \alpha, \quad z(t=0) = 0,\tag{1.28}$$

что приводит к их линеаризации. Предположим степенной характер

$$\alpha(\Theta) = c\Theta^p,\tag{1.29}$$

где $c > 0$, $p > -1$. Решая систему уравнений методом производящих функций, получаем дискретное распределение размеров островков в следующем виде

$$N_{s+1}(\langle s \rangle, \Theta) = \frac{\Theta}{\langle s \rangle^2} \frac{(p+1)b^{p+1}}{a\langle s \rangle^p} \frac{B(s, a-p)}{B(s, a)} I_{1-b/\langle s \rangle}(s, a-p),\tag{1.30}$$

где

$$b = \frac{(a+1)(p+1)}{p+2},\tag{1.31}$$

$$I_y(s, q) = \frac{1}{B(s, q)} \int_0^y t^{s-1} (1-t)^{q-1} dt\tag{1.32}$$

является регуляризованной неполной бета-функцией, а $B(s, q)$ — бета функция

$$B(s, q) = \frac{\Gamma(s)\Gamma(q)}{\Gamma(s+q)},\tag{1.33}$$

где $\Gamma(s)$ — гамма-функция. Полученное распределение (1.30) зависит от двух параметров, a и p , имеющих разный физический смысл в зависимости от описываемой системы. Параметр p определяет зависимость коэффициента захвата σ_s от степени покрытия Θ и равен нулю при их независимости. В частности, в случае гомогенного роста двумерных островков параметр a получил название частоты или скорости димеризации [90].

Пользуясь асимптотикой неполной бета-функции при $s \rightarrow \infty$, $\langle s \rangle \rightarrow \infty$ и конечных значениях b и $a - p$, можно записать

$$I_{1-b/\langle s \rangle}(s, a - p) \cong \gamma\left(\frac{bs}{\langle s \rangle}, a - p\right), \quad (1.34)$$

где

$$\gamma(y, a) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_y^\infty t^{a-1} e^{-t} dt \quad (1.35)$$

является регуляризованной неполной гамма-функцией. Пользуясь также свойством гамма- и бета-функции

$$\frac{B(s, a - p)}{B(s, a)} \cong s^p \frac{\Gamma(a - p)}{\Gamma(a)}, \quad s \gg a, \quad (1.36)$$

получаем континуальное приближение дискретного распределения (1.30), имеющее форму (1.24) со скейлинг-функцией $f(x)$, имеющей вид

$$f(x) = (p + 1)p^{b+1} \frac{\Gamma(a - p)}{\Gamma(a + 1)} x^p \gamma(bx, a - p). \quad (1.37)$$

Видно, что скейлинг-функция (1.37) является универсальной, то есть не зависит ни от $\langle s \rangle$, ни от Θ . Как можно убедиться с помощью подстановки ее в условие нормировки (1.25), она удовлетворяет ему для любых a и p . На рис. 1.11 изображено сравнение численных решений уравнений кинетического баланса (1.26) с зависимостью $f(x)$ от x , удовлетворяющей уравнениям (1.27) и (1.29) со значениями параметров $a = 2$, $p = 0, 5$, $c = 10$, $D/F = 10^5$.

Гипотеза скейлинга успешно применяется и для описания роста одномерных структур на поверхности, как при численном моделировании кинетическим методом Монте-Карло [63, 65, 66, 97, 98], так и в реальном эксперименте для различных систем [60, 64, 99, 100].

Например, методом решения уравнений кинетического баланса исследовался рост цепочек Ga [60] и In [64] на поверхности Si(100) как экспериментально с помощью сканирующего туннельного микроскопа, так и при моделировании кинетическим методом Монте-Карло. Отличительной особенностью поверхности Si(100) является наличие дефектов разных типов [101]. В связи с тем, что, как было показано, нали-

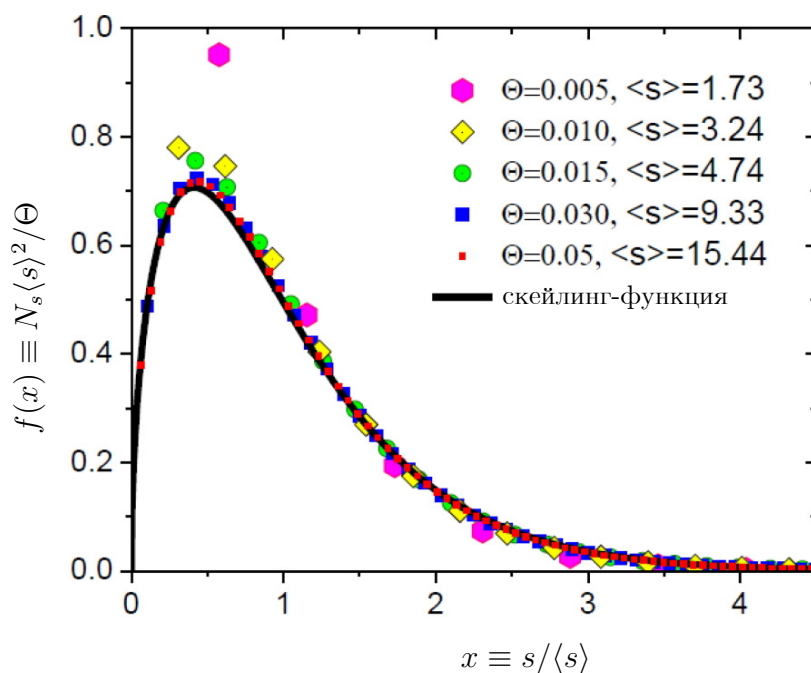


Рис. 1.11: (В цвете онлайн) Сравнение численных решений уравнений кинетического баланса с линейными по размеру островка коэффициентами захвата, $a = 2$, $p = 0,5$, $c = 10$, $D/F = 10^5$, при разных значениях параметра порядка Θ . Аналитическая функция $f(x)$ показана сплошной линией. Адаптировано из [90].

чие многих дефектов несильно влияет на результаты, некоторыми типами дефектов можно пренебречь, кроме тех, которые являются центрами нуклеации. При комнатной температуре при осаждении Ga с потоком $F = 10^{-3}$ МС/с провода галлия формировались в направлении, перпендикулярном димерам кремния, составляющим поверхность. Расчеты, проведенные для шести разных значений степени покрытия (от 0,066 МС до 0,131 МС) показывают, что распределения длин цепочек накладываются друг на друга, будучи построенными в нормированных координатах, подтверждая тем самым теорию скейлинга. Аналогичные результаты наблюдаются и для In/Si(100).

Особый интерес представляют результаты расчетов, в которых показано при каких условиях эксперимента функция распределения длин атомных цепочек будет из монотонно убывающей функции (рис. 1.7а) переходить в функцию с явно выраженным максимумом (рис. 1.7б). Так, в [102] показано, что при критической концентрации дефектов равной 0.0025 МС происходит изменение функции распределения размеров цепочек от мономодального к монотонно убывающему виду. В [62] показана возможность изменения формы распределения от мономодального к монотонно убывающему виду, путем изменения температуры или степени покрытия напыляемых атомов. В [61] утверждается, что при термодинамическом равновесии функция распределения по длинам одномерных атомных структур имеет максимум в случае, когда зависимость энергии связей цепочек от длины имеет положительную кривизну. Однако, при такой зависимости энергии связи атомы в коротких цепочках будут

отталкиваться, а в длинных наоборот притягиваться. В результате димеры не должны образовываться, потому что атомы будут отталкиваться. Тем не менее, димеры являются центрами роста одномерных структур.

Таким образом, основным достоинством скейлинг-функций является их простота. В то же время их главным недостатком является невозможность получения количественных характеристик.

1.5. Структурные фазы атомных проводов кобальта на вицинальной поверхности меди

В работе [32] была продемонстрирована возможность формирования атомных проводов Co на поверхности Cu(775) при двухтемпературном режиме. Сами кобальтовые провода получаются в результате самоорганизации. На начальном этапе при температуре 130 K происходило осаждение атомов кобальта на поверхность меди со скоростью 0.01 МС/мин. После этого следовал быстрый нагрев до комнатной температуры для того чтобы позволить атомам кобальта диффундировать вдоль ступени и избавиться от дефектов. Провода, сформировавшиеся при комнатной температуре на последнем этапе, расположены точно вдоль краев ступеней медной поверхности. Далее образец охлаждался до температуры 5 K и сканировался при разных температурах.

При комнатной температуре никаких структурных особенностей обнаружено не было. Однако при температуре значительно ниже комнатной было обнаружено наличие двух состояний в атомных проводах Co на поверхности Cu(775) [33]. Расчеты в рамках теории функционала плотности [103] тех же авторов показали, что за димеризацию цепочек ответственны частично заполненные *d*-орбитали атомов кобальта. Кроме того, ими было показано, что теория функционала плотности не в состоянии качественно предсказывать структурные параметры данной системы, а именно она не может описать димеризованную структуру кобальтовых цепочек. Это связывается с особенностями вычисления гибридизации в кобальтовой цепочке с нижележащей подложкой меди. Авторами были использованы различные приближения теории функционала плотности, в частности, теории плотности среднего поля и локальных взаимодействий [104], однако безрезультатно. Из этого был сделан вывод, что такая система может использоваться в качестве тестового случая при разработке более новых методов.

Димеризованные цепочки изображены на рисунке 1.12а. СТМ исследования показали высокую стабильность и устойчивость к дрейфу при температуре 5 K. Как можно видеть, цепочки состоят из неравноудаленных друг от друга атомов, напротив, явно видна димеризация цепочки. При этом длина одного “звена” 5.1 Å, состоящего из двух атомов, равна удвоенной постоянной решетки меди 2.56 Å в идеальном

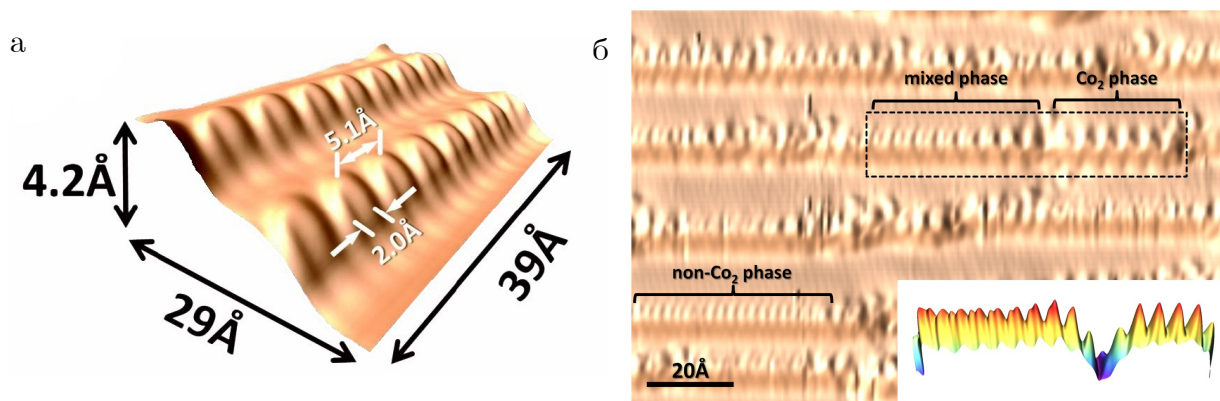


Рис. 1.12: (а) СТМ снимок двух образованных при эпитаксиальном росте цепочек кобальта у краев соседних террас [33]. Масштаб в вертикальном направлении был увеличен. (б) Сосуществование двух фаз кобальтовых цепочек на одной поверхности. Ao вставке показана топография поверхности в пределах прямоугольника.

кристалле. Расстояние между ближайшими атомами в димере при этом составляет 2 Å.

При этом при температуре, большей температуры димеризации, структура кобальтовой цепочки сильно зависит от взаимодействия с иглой сканирующего туннельного микроскопа. Например, при разности потенциалов между иглой и образцом 500 мВ, кобальтовая цепочка имеет вид зигзага.

Отдельно стоит отметить одновременное сосуществование двух фаз, димеризованной и недимеризованной. На рисунке 1.12б отмечены три цепочки кобальта на вицинальной поверхности: димеризованная, недимеризованная и в смешанном состоянии. Измеренная температура димеризации составляет 81 К. Из рисунка видно, что нижняя цепочка не димеризуется, как это происходит в случае верхней правой отмеченной цепочки. Напротив, атомы расположены на одинаковых расстояниях и расстояния между ними соответствуют расстояниям между атомами медной подложки.

1.6. Основные результаты первой главы

В настоящей главе был произведен обзор актуальной литературы по теме диссертации. Было кратко рассказано о структуре и специфике вицинальных поверхностей. Подробно рассмотрен рост наноструктур кобальта на таких поверхностях, а также описано влияние на него различных параметров эксперимента, как то: температура, поток осаждаемых атомов, степень покрытия, наличие фазы отжига. Обсужден эксперимент, показавший возможность формирования на краях террас вицинальной медной поверхности регулярных одномерных структур кобальта одно- и двухатомной ширины. Описано распределение длин одноатомных цепочек на вицинальной поверхности. Далее был описан теоретический подход к описанию эволюции одномерных

атомных структур как с помощью методов Монте-Карло, так и с позиций теории функционала плотности. Рассмотрен механизм их роста, состоящий из двух фаз, а также показано сходство механизмов у наноструктур Fe и Co. В следующем параграфе было дано описание различных типов экспериментальных распределений длин цепочек, а также рассмотрен подход к определению функции распределения по длинам с точки зрения термодинамики. Кроме этого был рассмотрен такой подход к описанию распределений длин одномерных структур, как решение уравнений кинетического баланса. Было введено понятие скейлинг-функции и ее основные свойства. В заключительном параграфе этой главы описывается эксперимент по наблюдению димеризованной фазы кобальтовой цепочки на вицинальной поверхности меди при низкой температуре. Было показано, что димеризованная и недимеризованная фазы могут сосуществовать вместе. Описывается работа, согласно которой теория функционала плотности неспособна описывать такие структуры.

Таким образом, выделяются следующие нерешенные на текущий момент проблемы.

1. В то время, как сценарий роста при однотемпературном режиме был объяснен, то же самое для двухтемпературного режима сделано не было.
2. Существует ряд противоречащих друг другу работ, объясняющих вид распределений по длинам атомных цепочек на металлических поверхностях.
3. Димеризация кобальтовой проволоки при низкой температуре остается необъясненной с теоретической точки зрения.

Глава 2

Методы моделирования роста одномерных атомных структур и исследования их структурных свойств

Для определения атомной структуры на поверхности металлов существует много различных методов. Сюда относятся, в порядке уменьшения точности: “первопринципные” методы, метод молекулярной динамики (МД), использующий полуэмпирические потенциалы, методы Монте-Карло. Огромным недостатком “первопринципных” методов является их сложность и следующий из неё большой объем вычислений. Метод молекулярной динамики не позволяет исследовать эволюцию систем на больших промежутках времени. Методы Монте-Карло построены на использовании случайных чисел, что позволяет получить статистически точный ответ только по прошествии большого количества шагов.

- Первопринципные (ab initio) методы

Первопринципные методы обеспечивают максимальную точность из всех перечисленных. Однако стоит принять во внимание вычислительную “стоимость” первопринципных методов. В сравнении с менее точными подходами, ab initio методы часто требуют гораздо большего объема вычислительного времени, памяти и дискового пространства для проведения вычислений.

- Молекулярная динамика

Исходной посылкой метода молекулярной динамики является хорошо определенное микроскопическое описание физической системы. Метод вычисляет характеристики системы, используя уравнения движения, причем позволяет получать как статические, так и динамические характеристики.

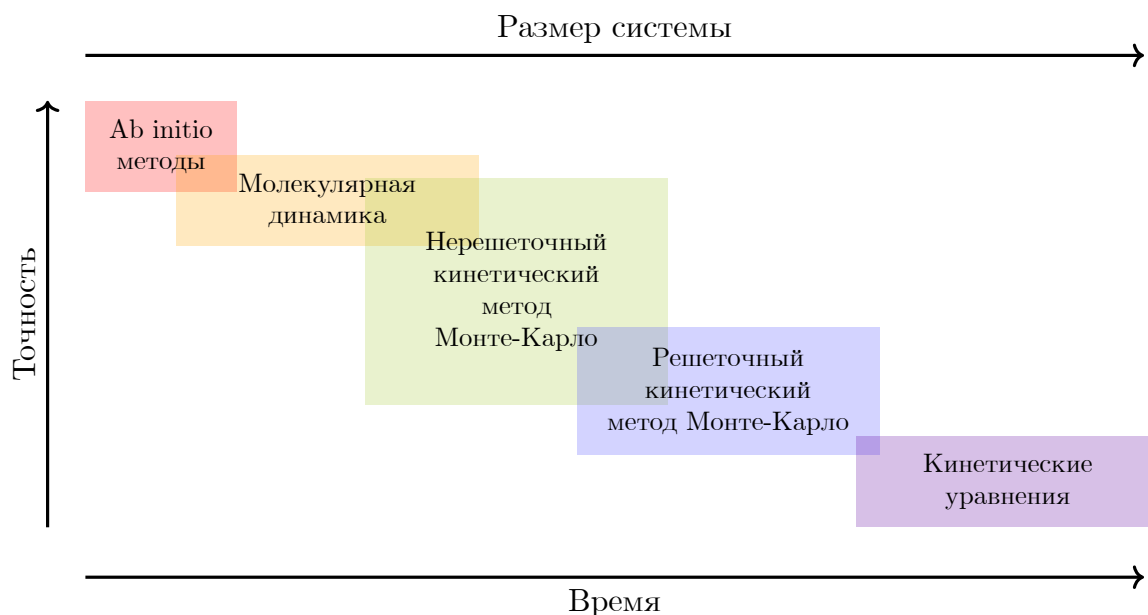


Рис. 2.1: Схематическое изображение областей применимости первопринципных методов, метода молекулярной динамики, решеточного и нерешеточного КММК, а также аналитических методов решения уравнений кинетики. На осях условно показаны размер модельной системы, время эволюции системы и точность описания процессов, происходящих в системе. Адаптировано из [105].

- Методы Монте-Карло

Методы Монте-Карло относятся к стохастическим методам, которые часто используются для моделирования систем с большим количеством степеней свободы, таких, как жидкости, неупорядоченные материалы, твердые тела, клеточные структуры. Методы Монте-Карло дают решение задачи в виде параметра гипотетической эволюции системы. Статистические оценки любых параметров могут быть получены из анализа выборки, сгенерированной с помощью последовательности случайных чисел.

На рисунке 2.1 показано место методов Монте-Карло среди других методов по таким критериям, как точность описания процессов, размер моделируемой системы, а также время эволюции системы. В то время, как первопринципные методы обладают самой высокой точностью, моделирование больших систем и/или длительных промежутков времени с их помощью затруднительно. В другой стороны находится метод решения кинетических уравнений, с помощью которого можно моделировать системы из большого количества частиц, однако описание происходящих в системе будет значительно более грубым. Среди них методы Монте-Карло являются “золотой серединой”.

В данной главе представлены методы, основанные на кинетическом методе Монте-Карло, при помощи которых моделируется формирование одномерных атомных структур на вицинальных поверхностях и производится исследование их структур-

ных свойств. На основе этих методов впервые разработаны программные комплексы, позволяющие исследовать самоорганизацию атомов на вицинальной поверхности и исследовать фазовые переходы в них.

2.1. Теория функционала плотности

Одной из основных проблем теоретической физики и химии является описание структуры и динамики многоэлектронных систем. Эти системы включают отдельные атомы, самые элементарные строительные блоки обычной материи, все виды молекул, от димеров до белков, и, кроме того, мезоскопические системы, например кластеры или квантовые точки, а также твердые тела, включая слоистые структуры, поверхности и квазикристаллы. Свойства любых систем можно грубо классифицировать как структурные или динамические.

Одним из важных свойств является структура электронной оболочки (или зонная структура в случае кристаллов). Структура оболочки напрямую определяет стабильность системы, но также проявляется в ряде других свойств — это, например, электропроводность. Важным параметром для оценки стабильности любых структур является энергия связи. Другими важными параметрами являются электрические и магнитные моменты. Геометрия многоатомных систем, то есть длины связей и углы между ними, а также симметрия расположения атомов, составляет еще одно важное структурное свойство. Зачастую в исследуемых системах наблюдается несколько геометрических конфигураций, которые почти вырождены (по крайней мере, по сравнению с типичными тепловыми энергиями). В этом случае относительная стабильность различных конфигураций представляет очевидный интерес. Общим для всех этих свойств является то, что они могут быть рассчитаны, если известны соответствующие основные электронные состояния. Даже если задействовано более одного основного состояния, как при сравнении энергий систем с разными электронными числами или с разными атомными конфигурациями, нет необходимости определять возбужденные электронные состояния.

Электронный спектр возбуждения является наиболее значимым динамическим свойством. Энергии возбуждения — это не только величины, необходимые для понимания оптических свойств, они также присутствуют во всех видах процессов рассеяния. В дополнение к спектру возбуждения, полное описание возбуждения или ионизации требует оценки связанных вероятностей перехода. В многоатомной системе также возможно возбуждение ядерного движения, простейшие примеры которого — вращательно-колебательное движение в молекулах или колебания решетки (фононы) в твердом теле. Обсуждение этих динамических свойств, очевидно, требует знания либо возбужденных стационарных состояний системы, либо даже зависящих от времени состояний.

Для изучения вышеперечисленных свойств можно выделить два основных подхода:

1. Первый подход основан на истинном, фундаментальном гамильтониане системы. Поэтому он называется *ab initio* или первопринципным подходом. Поскольку решение многочастичного уравнения Шредингера является чрезвычайно сложной задачей, использование приближений неизбежно. Однако все приближения, используемые в этом случае, носят технический характер, как, например, детерминантная форма многочастичной волновой функции в приближении Хартри-Фока или представление ее одночастичных компонент в терминах конечного базисного набора. Из-за этих технических упрощений могут быть упущены важные особенности системы (например, волновая функция с одним определителем не может воспроизвести полностью коррелированное движение электронов). Таким образом, *ab initio* подход характеризуется не отсутствием каких-либо приближений, а скорее тем, что эти приближения не вводят настраиваемые физические параметры. Ясно, что более эффективное техническое приближение приведет к вычислительной задаче, которая может быть выполнена легче.
2. Во втором подходе с самого начала используется подходящий модельный гамильтониан. Полагаясь на доступную информацию (часто экспериментальную) о системе, соответствующие аспекты могут быть выделены и использованы для построения модельного гамильтониана. Например, в случае магнитного упорядочения одноатомного кристаллического твердого тела, можно полагаться на гамильтониан Гейзенберга. В этой модели каждый атом α кристалла представлен оператором спина $\mathbf{s}_\alpha$ с некоторыми возможными собственными значениями. Взаимодействие между двумя спинами α и β можно представить как $-J\mathbf{s}_\alpha \cdot \mathbf{s}_\beta$, так что для положительного значения J минимум энергии достигается при одинаковой ориентации двух спинов. Очевидно, что спин-гамильтониан Гейзенберга не может дать информацию о постоянной решетки твердого тела, поскольку имеет дело только с одним конкретным свойством — его магнетизмом. Единственным остатком базовой электронной структуры является величина обменного интеграла J . Однако этот физический параметр не может быть определен в рамках модели, его необходимо определить из эксперимента или некоторых предыдущих первопринципных расчетов. Преимущество использования модельных гамильтонианов очевидно: результирующая проблема многих тел намного проще, чем соответствующая *ab initio* задача. С другой стороны, исследовать свойства систем с использованием простого гамильтониана и не упустить важные их особенности является искусством.

Теория функционала плотности относится к первому подходу, который одновременно эффективен, широко применим и достаточно точен.

Многоэлектронную систему можно описать гамильтонианом:

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

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

$$\hat{V}\Psi(\mathbf{r}) = \int \nu(\mathbf{r})\nabla\Psi^*(\mathbf{r})\nabla\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.3)$$

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

где $\hat{T}$ — оператор кинетической энергии, $\hat{V}$ — оператор энергии взаимодействия с потенциалом $\nu(\mathbf{r})$, $\hat{U}$ — оператор энергии электрон-электронного взаимодействия. Теория функционала плотности основана на утверждении, что все свойства многоэлектронной системы в невырожденном состоянии определяются функционалом, зависящим от распределения электронной плотности вокруг атомов, что обосновывается теоремами Хоэнберга-Кона [106, 107], демонстрирующими взаимно-однозначное соответствие между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния. Таким образом, задача сводится к одночастичной с эффективным потенциалом.

Первая теорема Хоэнберга-Кона [106] утверждает, что полная энергия основного состояния системы E описывается функционалом электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, причем с возможностью отделения энергии взаимодействия с внешним потенциалом $\nu(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (2.5)$$

где $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$ и зависит только от $\rho(\mathbf{r})$.

Вторая теорема говорит о том, что для любого внешнего потенциала $\nu(\mathbf{r})$ функционал $E[\rho]$ имеет минимум для некоторой $\rho(\mathbf{r})$, причем:

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

где N — число частиц в системе.

Таким образом, обозначим энергию за E_0 , а плотность основного состояния системы N электронов, находящихся во внешнем поле $\nu(\mathbf{r})$, за $\rho(\mathbf{r})$, и учтем, что основное состояние может быть вырожденным (в таком случае $\rho_0(\mathbf{r})$ — одна из возможных плотностей основного состояния). Если в качестве оператора $\hat{F}$ взять оператор $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$, то можно доказать две следующие теоремы [108]:

Теорема 1:

$$\int d\mathbf{r} \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho] \geq E_0, \quad (2.7)$$

Теорема 2:

$$\int d\mathbf{r} \nu(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + F[\rho_0] = E_0. \quad (2.8)$$

Отсюда следует, что электронная плотность основных состояний определяется минимизацией функционала полной энергии системы, что означает, что электронная плотность, соответствующая минимальному значению полной энергии, будет представлять электронную плотность основного состояния.

Введем множитель Лагранжа μ , и, используя принцип минимума функционала, получим уравнение Эйлера

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

Явная форма функционала неизвестна, поэтому, пользуясь (2.5), перепишем его из общего вида

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

где $T_s[\rho]$ — функционал кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа. Для $E_{\text{exc}}[\rho]$ запишем

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

Так выглядит выражение для функционала энергии обменно-корреляционного взаимодействия. Вводя понятие эффективного потенциала $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, запишем новый вид уравнения Эйлера

$$\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \nu(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{\text{exc}}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

$$\nu_{\text{exc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{exc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.13)$$

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.14)$$

Последнее уравнение описывает движение невзаимодействующих частиц в эффективном потенциале. Так, задав эффективный потенциал, становится возможным решить одночастичное уравнение Шредингера и найти $\rho(\mathbf{r})$ и $T_s[\rho]$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.15)$$

$$[-\nabla^2 + \nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

где Ψ_i — спин-орбитали Кона-Шема. Таким образом уравнения (2.12), (2.15) и (2.16)

образуют систему самосогласованных уравнений Кона-Шема [107]. Основная проблема данной теории заключается в отсутствии явного выражения для обменно-корреляционного функционала $E_{\text{exc}}[\rho]$ (2.11) и потенциала $\nu_{\text{exc}}(\mathbf{r})$ (2.13).

Для вычислений энергий разных атомных структур был использован программный комплекс VASP [109, 110], который предназначен для численного решения задач квантовомеханической молекулярной динамики и расчетов, связанных с электронной структурой в рамках теории функционала плотности.

2.2. Методы Монте-Карло

Понятие “метод Монте-Карло” (ММК) относится к широкому классу вычислительных методов, предназначенных для решения проблем, не поддающихся традиционным детерминированным методам, с использованием случайных чисел. Они появились впервые в 40-х / 50-х годах, когда для вычислений начали использовать первые электронно-вычислительные машины. Название метода означает именно то, как и звучит — является отсылкой к игровым заведениям в Монте-Карло, Монако.

При моделировании эволюции системы атомов основным инструментом была и остается молекулярная динамика. Однако метод МД обладает широко известным фундаментальным недостатком: ограничением по времени моделирования. Для обеспечения приемлемой точности временной шаг должен быть $\sim 10^{-15}$ секунды, чтобы разрешать малые атомные вибрации. Нетрудно подсчитать, что для моделирования одной секунды жизни системы необходимы времена порядка тысяч лет. Таким образом, даже с использованием методов параллельного программирования исследовать временные диапазоны более микросекунд возможно исключительно на суперкомпьютерах. Проблема невозможности расчета длительной релаксации ячейки получила название “проблема временного масштаба”.

Кроме этого молекулярная динамика, так же как и первопринципные методы, обладает не очень хорошей масштабируемостью $\mathcal{O}(N^2)$, причем не столь радикальной, как у ab initio методов ($\mathcal{O}(N^4)$ для метода Хартри-Фока, хотя для отдельных алгоритмов возможна сложность $\mathcal{O}(N^3)$ [111, 112]).

Методы Монте-Карло делают попытку преодолеть это ограничение использованием того факта, что в большом временном масштабе движения атомов сводятся к диффузионным скачкам из одного локального минимума в другой, а между ними они колеблются на своем месте с малым периодом [113, 114]. Вместо того, чтобы следить за траекторией атомов по каждому вибрационному периоду, ММК используют эти переходы напрямую, дискретизируя систему, т. е. оперируя уже не координатами атомов, а состояниями x системы в фазовом пространстве Ω (см. рис. 2.2). В результате ММК способны обрабатывать много большие промежутки времени, вплоть до секунд и даже больше, а сложность алгоритма падает до $\mathcal{O}(\alpha N)$, где α зависит от параметров

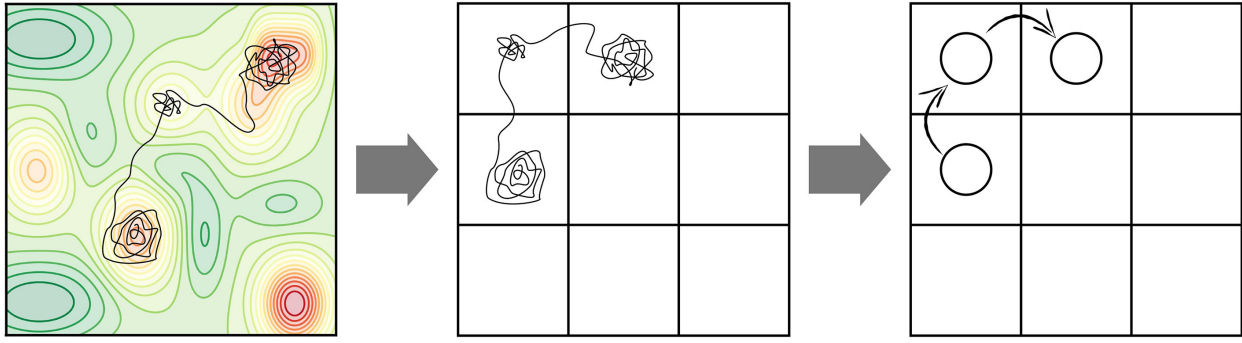


Рис. 2.2: Огрубление траектории молекулярной динамики в марковскую цепь событий, происходящих при моделировании КММК движения адатома по поверхности. (Слева) Возможная молекулярнодинамическая траектория адатома, наложенная на поверхность потенциальной энергии подложки. Большая доля времени проводится адатомом внутри локальных энергетических минимумов. (Посередине) Огрубление набора локальных энергетических минимумов поверхности до подходящим образом выбранной решетки состояний. Каждый узел решетки отражает определенный минимум потенциальной энергии. (Справа) Огрубление МД траектории до набора дискретных прыжков между локальными энергетическими минимумами/узлами решетки [115].

системы и взаимного расположения атомов и может меняться со временем.

Отдельно стоит отметить, что вероятности перехода системы из одного состояния x в другое x' , $W(x, x')$, веса, должны быть известны заранее. Более того, для того, чтобы состояния были термодинамически равновесными, необходимо наложить следующие ограничения на $W(x, x')$:

1. Для любой пары (S, S') наборов точек фазового пространства существуют такие $x \in S$ и $x' \in S'$, что $W(x, x') \neq 0$ (условие эргодичности).
2. Для любых $x, x' : W(x, x') \geq 0$ (условие положительности вероятности).
3. Для любого $x : \sum_{x'} W(x, x') = 1$ (условие нормировки).
4. Для любого $x : \sum_{x'} W(x, x') P(x') = P(x)$ (условие равновесности распределения),

где $P(x)$ — распределение вероятности состояний.

Эволюция вероятности $P(x_i) \equiv P(x, t)$, с которой распределены состояния, может быть записана в виде уравнения кинетического баланса

$$\frac{dP(x, t)}{dt} = \sum_{x' \neq x} (W(x', x)P(x', t) - \sum_{x' \neq x} W(x, x')P(x, t)). \quad (2.17)$$

2.2.1. Алгоритм Метрополиса

Один из самых известных методов Монте-Карло — алгоритм Метрополиса [116, 117]. Алгоритм Метрополиса предлагает элегантный и в то же время очень мощный способ смоделировать термодинамический ансамбль, следуя набору неожиданно очень простых правил, как в физической, так и в геометрической интерпретации, определяющих малые случайные смещения атома с течением времени. Его слабым местом является невозможность исследовать динамику системы.

В термодинамическом равновесии ряд состояний наблюдается более часто [118]. Для генерации такой траектории, чтобы состояния появлялись с корректной вероятностью, должен быть построен марковский процесс, дающий предельное распределение, соответствующее равновесному распределению канонического ансамбля.

В каноническом ансамбле фиксированы число частиц N , объем V и температура T , следовательно, некоторая наблюдаемая величина A вычисляется как

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= Z^{-1} \int_{\Omega} A(x) \exp [-H(x)/k_B T] dx, \\ Z &= \int_{\Omega} \exp [-H(x)/k_B T] dx,\end{aligned}\tag{2.18}$$

где H — гамильтониан системы.

Распределение состояний для системы, находящейся в тепловом резервуаре, в равновесии имеет вид

$$P(x) = Z^{-1} \exp [-H(x)/k_B T].\tag{2.19}$$

С учетом детального равновесия найдем

$$W(x, x')P(x) = W(x', x)P(x')\tag{2.20}$$

или

$$\frac{W(x, x')}{W(x', x)} = \frac{P(x')}{P(x)}\tag{2.21}$$

Благодаря экспоненциальной зависимости отношение вероятностей перехода зависит только от изменения энергии ΔE при переходе из одного состояния в другое:

$$\frac{W(x, x')}{W(x', x)} = \exp [-(H(x') - H(x))/k_B T] = \exp [-\Delta E/k_B T].\tag{2.22}$$

Таким образом, для задания вероятностей перехода в единицу времени можно

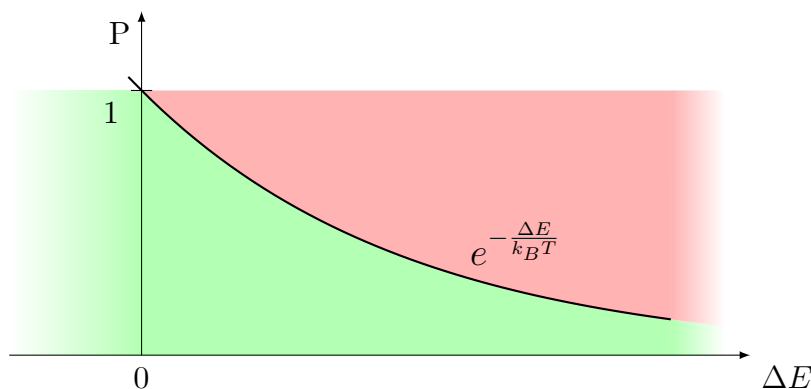


Рис. 2.3: Схематическое представление выбора событий в алгоритме Метрополиса. Кривая соответствует функции $\exp(-\Delta E/k_B T)$. В зависимости от величины потенциального барьера ΔE , событие либо принимается сразу ($\Delta E < 0$) (зеленая зона слева от нуля), либо может быть отброшено с вероятностью $1 - P = 1 - \exp(-\Delta E/k_B T)$ (красная зона над кривой и зеленая зона под кривой справа от нуля).

использовать следующее выражение:

$$W(x, x') = \begin{cases} \omega_{x,x'} \exp[-\Delta E/k_B T], & \text{если } \Delta E > 0, \\ \omega_{x,x'}, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (2.23)$$

При этом $\omega_{x,x'}$ — некоторые вещественные числа, определяющие временную шкалу и отвечающие следующим требованиям:

1. $\sum \omega_{x,x'} = 1$
2. $\omega_{x,x'} = \omega_{x',x}$.

Схематично процесс выбора, осуществить или отклонить текущее рассматриваемое событие, представлен на рисунке 2.3.

2.2.2. Кинетический метод Монте-Карло

В начале 60-х годов двадцатого века был создан метод Монте-Карло, позволяющий исследовать эволюцию системы в динамике: от шага к шагу. Спустя 30 лет в терминологии родилось понятие “кинетический метод Монте-Карло” (КММК). Ранние работы, как правило, не используют это название. За последние годы выросла популярность метода и область его применимости, и теперь кинетический метод Монте-Карло является обычным методом исследования материалов [119].

В отличие от алгоритма Метрополиса, в котором на каждом временном шаге явно выбираются начальное и конечное состояния, и рассматривается вопрос о переходе из одного в другое, КММК построен иначе. Кинетический метод Монте-Карло построен на базе классической теории переходного состояния [120], созданной Эйрингом

и Поляни. В рамках нее предполагается, что большинство элементарных событий происходит по путям, связанным с преодолением наименьшего энергетического барьера. В каждый момент времени алгоритм оперирует совокупностью переходов из всех возможных начальных — в каждое возможное конечное состояние. При этом вероятности перескока определяются частотами k_{ij} , определяемыми, в свою очередь, потенциальными барьерами ΔE_{ij} . Таким образом, в рамках теории переходного состояния частоты перехода рассчитываются [119, 121] с помощью основного уравнения теории переходного состояния

$$k_{ij}^{TST} = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) = \nu_0 \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right), \quad (2.24)$$

где T — температура, ΔE_{ij} — энергия активации, k_0 — префактор, а ν_0 определяется выражением

$$\nu_0 = \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots}, \quad (2.25)$$

где z_i — статистические суммы исходных частиц (атомов в локальных минимумах энергии), отсчитанные от нулевой энергии, $z^\ddagger$ — статистическая сумма активированного комплекса (атома в седловой точке потенциала), также отсчитанная от нулевой энергии. Расчет префактора в рамках даже гармонического приближения теории переходного состояния довольно затратен с вычислительной точки зрения. Поэтому обычно префактор k_0 не вычисляется, а оценивается, поскольку он слабо зависит от температуры. Как правило, k_0 берется в диапазоне 10^{12} – 10^{13} с^{−1}.

Подобный подход, оперирующий отдельными состояниями, позволяет сравнительно удобно добавить дополнительные события, не связанные с перескоками атомов, например осаждение новых атомов на поверхность. В качестве примера, основные события, происходящие на вицинальной поверхности во время осаждения атомов на поверхность представлены на рисунке 2.4.

Так как время, за которое система “забывает”, каким именно образом было достигнуто состояние i , мало по сравнению со временем, необходимым на то, чтобы его покинуть, то в течение каждого момента времени вероятность его покинуть одинакова. Таким образом, этот процесс аналогичен ядерному распаду, и может быть описан уравнением реакции первого порядка. Вероятность того, что система находится все еще в состоянии i записывается как

$$p_{\text{survival}}(t) = \exp(-k_{\text{tot}} t), \quad (2.26)$$

где k_{tot} — суммарная константа скорости для перескока из исходного состояния, определяемая согласно (2.30). Пользуясь уравнением (2.26), возможно получить функцию

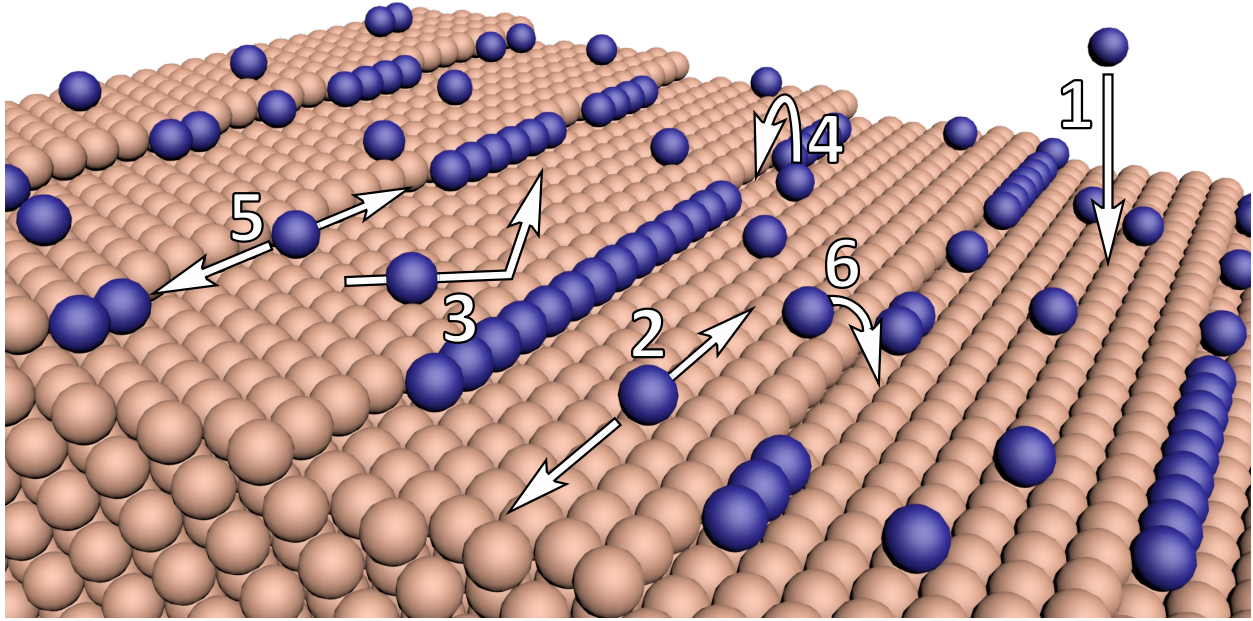


Рис. 2.4: Основные события, происходящие на вицинальной поверхности: (1) осаждение, (2) диффузия по террасе, (3) отражение от края террасы, (4) диффузия к краю террасы, (5) диффузия вдоль края террасы, (6) диффузия Эрлиха-Швобеля.

распределения вероятности для первого перескока

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot}t), \quad (2.27)$$

откуда легко получить среднее время перескока

$$\tau = \int_0^{\infty} tp(t) dt = \frac{1}{k_{tot}}. \quad (2.28)$$

Несмотря на свою статистическую природу, КММК в определенной степени можно рассматривать, как ускоренную молекулярную динамику [122]. Если один молекулярнодинамический временной шаг составляет порядка 10^{-15} с, то один временной шаг КММК при моделировании диффузии атомов равен $\tau_0 \exp(E_{min}/kT)$, где $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с — время нахождения системы в локальном энергетическом минимуме, а E_{min} — минимальный энергетический барьер, разделяющий два соседних локальных минимума потенциальной энергии. КММК особенно эффективен при моделировании либо систем при низких температурах, либо систем, для которых нехарактерны низкобарьерные события. Для таких систем КММК позволяет моделировать эволюцию на временных масштабах нескольких часов, суток и даже лет [105].

Таким образом, при моделировании эволюции с помощью КММК, система находится в конфигурации i , из которой в какие-то новые состояния $\{j\}$ ведет целый

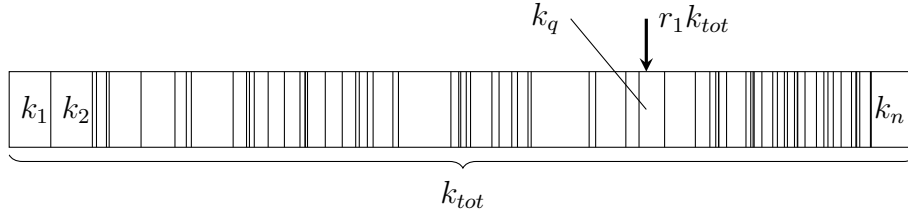


Рис. 2.5: Алгоритм случайного выбора состоявшегося события в кинетическом методе Монте-Карло на основании массива частот переходов

набор путей. Так как переход может произойти по любому из них, то для каждого из них можно провести аналогичные рассуждения, следовательно вероятности перескока $i \rightarrow j$ фиксированы, а каждому из них соответствует константа $\{k_{ij}\}$. Кроме того, исходных состояний может быть несколько (несколько атомов, имеющих возможность прыгнуть на поверхности), а значит

$$k_{tot} = \sum_i \sum_j k_{ij}, \quad (2.29)$$

или, вводя для удобства в дальнейшем единый индекс для всех возможных переходов,

$$k_{tot} = \sum_p k_p. \quad (2.30)$$

Таким образом, выбор осуществляемого процесса производится с использованием случайного числа r_1 , имеющего равномерное распределение на промежутке $(0, 1]$, согласно выражению (см. рис. 2.5)

$$\sum_{p=1}^q k_p \geq r_1 k_{tot} \geq \sum_{p=1}^{q-1} k_p. \quad (2.31)$$

Время t_{ij} , требуемое на переход $i \rightarrow j$, задается уравнением

$$t_{ij} = -(1/k_{ij}) \ln(r_2), \quad (2.32)$$

где r_2 — случайное число, также имеющее равномерное распределение на промежутке $(0, 1]$. При этом числа t_j будут иметь экспоненциальное распределение. Так как, очевидно, система может пройти только по одному пути, то случайно, с весами $\{k_{ij}\}$ согласно (2.31), выбирается переход $i \rightarrow j$, а время t_{ij} прибавляется к общему времени моделирования.

Общий вид алгоритма, использующего кинетический метод Монте-Карло, представлен на рисунке 2.6. Опишем алгоритм КММК полностью с упором на его практическое применение для исследования диффузии атомов в некоторой системе.

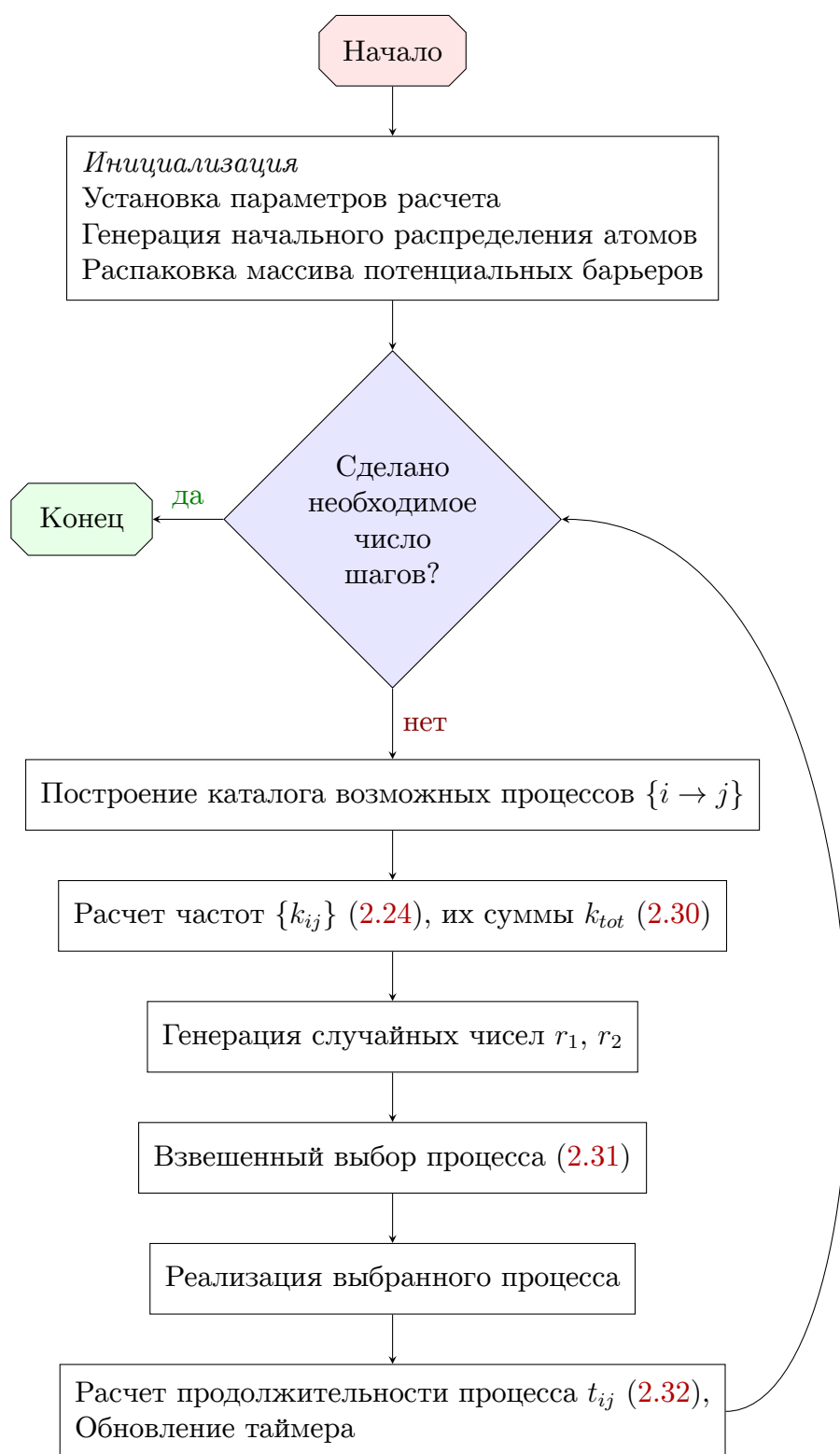


Рис. 2.6: Принципиальная схема алгоритма кинетического метода Монте-Карло с априори известными потенциальными барьерами.

В самом начале производится инициализация параметров расчета и рабочих объемов памяти. Под параметрами подразумеваются такие величины, как температура, поток осаждаемых атомов и тому подобное. Пример реального расчетного набора параметров приведен в таблице 4.1. В зависимости от исследуемой системы рабочими объемами памяти могут быть простые n -мерные массивы. В случае одномерных объектов (см. главу 6) $n = 1$, в случае расчета, например, диффузии адатомов на простых поверхностях, таких как (100) или (111) (см. главу 4), $n = 2$ и так далее по аналогии. В случае более сложных исследуемых объектов, как то, например, диффузии внутри кристаллической структуры типа алмаза в случае германия, разумно обратиться к более сложным структурам данных [123], например, к отдельным спискам координат и атомов. Связь между двумя массивами в таком случае может быть, например, по индексу. В таком случае более естественно будет абстрагироваться от прямой работы с памятью посредством функций, возвращающих требуемые величины, как то, наличие атома в узле или список его соседей k -го порядка, и имеющих более простой интерфейс, чем явный прямой пересчет индексов для искомого узла. Очевидным преимуществом такого подхода является его меньшая алгоритмическая сложность [124]. При этом в случае применения оптимизирующего компилятора производительность от этого не упадет.

В зависимости от поставленной задачи процедура генерации начального распределения атомов в решетке может заключаться либо в создании димера как центра роста для запуска процесса осаждения при исследовании эпитаксиального роста, либо в полном перемешивании ячейки при моделировании формирования объемных структур в толще материала, либо в использовании более сложных сценариев.

Отдельно стоит упомянуть работу с массивом потенциальных барьеров. Как будет показано ниже, исчерпывающий набор потенциальных барьеров может быть очень большим. Поэтому при моделировании на помощь могут придти представления о симметрии системы или приближения, сужающие круг атомов, влияющих на высоту потенциального барьера [48].

Когда вся подготовка завершена, приходит время основного вычислительного цикла. В начале каждого шага алгоритма происходит построение каталога всех возможных переходов из каждого состояния i в каждое теоретически возможное состояние j . Существуют методы уменьшения вычислений на данном этапе, например кэширование предыдущих шагов [125]. После сбора списка всех теоретически возможных переходов необходимо рассчитать частоты для каждого из них, пользуясь выражением (2.24). Для последующего взвешенного выбора события также потребуется их сумма k_{tot} (2.30) и случайное число r_1 в диапазоне от $(0, 1]$. При взвешенном выборе состоявшегося процесса (см. рис. 2.5) все частоты k_p неким образом упорядочиваются и их кумулятивная сумма последовательно сравнивается с произведением $r_1 k_{tot}$. Как только очередной член с номером q превысит значение $r_1 k_{tot}$ (2.31), то процесс

с частотой k_q будет считаться выбранным. Порядок частот в исходном массиве, из которого берутся слагаемые для кумулятивной суммы, значения не имеет. После выбора процесса, он осуществляется: атом двигается или обменивается узлом с другим атомом и т. д.

После этого обновляются счетчики числа шагов, которых в случае мультифазного моделирования (см. главу 4) может быть несколько, а также рассчитывается время шага по формуле (2.32) и обновляется полное время моделирования.

На этом один вычислительный шаг завершен. Проверяется условие останова, и, если оно выполняется, результаты моделирования выводятся в файл. В противном случае начинается очередной шаг алгоритма.

Для освещения вопроса оптимизации вычислительной программы можно привести пример программы, моделирующей образование скирмионов в двумерном массиве спинов. Этот пример показателен с точки зрения как выбора инструментов, в частности, языка программирования, так и с точки зрения оптимизации самого исходного кода программы. Хотя исследуемая система и явления отличаются от тех, которым посвящена данная работа, принципы и методы совпадают. Графически процесс разработки представлен на рисунке 2.7. По вертикальной оси отложено среднее время вычисления одного КММК шага, а по горизонтальной — каждая новая итерация в процессе оптимизации. Учитывая большое число вычислительных шагов, для качественного анализа данных необязательно отдельно изолировать накладные расходы на инициализацию памяти в начале каждого отдельного запуска оптимизируемой программы.

Первоначальный прототип был написан на языке Python. Предлагая высокую скорость разработки и следующую отсюда простоту проверки идей, этот язык является интерпретируемым. На практике это означает, что код на Python будет существенно [126] медленнее, чем эквивалентный код на C. В противоположность этому можно противопоставить наличие признанных сообществом библиотек для научных вычислений и визуализации, `numpy`, `scipy`, `matplotlib`. Стоит отметить, что `numpy` и `scipy` построены на библиотеках, написанных на компилируемых языках.

В качестве реперной точки возьмем “наивную” имплементацию алгоритма, то есть не использующую никаких оптимизаций. Как видно на рисунке 2.7, один КММК шаг занял 1720 мс. В дальнейшем эта реализация считается эталонной, то есть той, против которой тестируются новые версии. Используя кэширование часто рассчитываемых данных, таких как списки ближайших соседей разного порядка и значения скалярных и векторных произведений, время вычисления одного КММК шага было уменьшено до 700 мс. При этом, впрочем, было увеличено использование памяти, однако в современных условиях недостатка в оперативной памяти нет, по крайней мере для таких задач.

Прямое портирование на язык программирования C позволило сократить время

вычисления одного КММК шага практически в 70 раз — до 11 мс на шаг. Дальнейшие оптимизации, включающие в себя уменьшение количество элементов, включающей в себя влияющие на спин другие спины, позволило сократить это время до 2.3 мс.

Попытка дальнейшего переноса расчетов на видеокарту с целью использовать массивную параллелизацию на большом числе ядер CUDA не принесла ожидаемого ускорения по причине слишком маленького числа спинов, участвующих в одном временном шаге: накладные расходы по перемещению памяти практически перекрывают эффект от распараллеливания вычислений. Поэтому в дальнейшем использовалась версия на языке C.

Как можно видеть из рисунка 2.7, применение оптимизирующих компиляторов (gcc с ключом `-Ofast` и icc18 от Intel с ключом `-fast`) позволяет получить прирост производительности от 2.3 до 4.6 раз. Такая разница объясняется разным поколением процессоров, на которых исполнялся код, а также разной тактовой частотой.

Дальнейшее ускорение было получено с использованием пакета GNU Parallel [127], с помощью которого запуск производился одновременно на всех ядрах процессора. Это возможно благодаря хорошей распараллеливаемости кода по данным. Длительность одного КММК шага в данном случае делилась на число одновременно используемых ядер. Стоит отметить, что если бы применялась библиотека OpenMP, то это время теоретически могло бы быть еще меньше ввиду уменьшения накладных расходов на инициализацию и прочее.

Таким образом, как можно видеть на рисунке 2.7, использование низкоуровневых языков и применение параллелизма позволяет получить ускорение в тысячи, а в отдельных случаях, в десятки тысяч раз.

Моделирование кинетическим методом Монте-Карло имеет ряд трудностей. Вообще говоря, уравнение кинетического баланса (2.17) с математической точки зрения представляет из себя систему дифференциальных уравнений. Хотя она и имеет простой вид, решение ее “в лоб” крайне затруднительно ввиду неприлично большого размера матрицы W , включающей в себя все частоты переходов из всех теоретически возможных начальных состояний $\{i\}$ во все теоретически возможные конечные состояния $\{j\}$, для сколько-нибудь нетривиальной расчетной системы. Поэтому необходимы различные способы уменьшения матрицы W или вообще отказа от нее в пользу более сложных механизмов выбора потенциальных барьеров между двумя событиями. При моделировании методом Монте-Карло важным является способ определения величины потенциальных барьеров. Среди бесконечного множества путей из одного состояния в другое необходимо выбрать путь с наименьшим барьером активации. Для поверхностной диффузии необходимо найти оптимальный путь, соединяющий два ближайших минимума потенциальной энергии подложки. С математической точки зрения, определение наименьшего барьера приводит к поиску седловой точки на потенциальной поверхности подложки. Эта задача является достаточно сложной, в

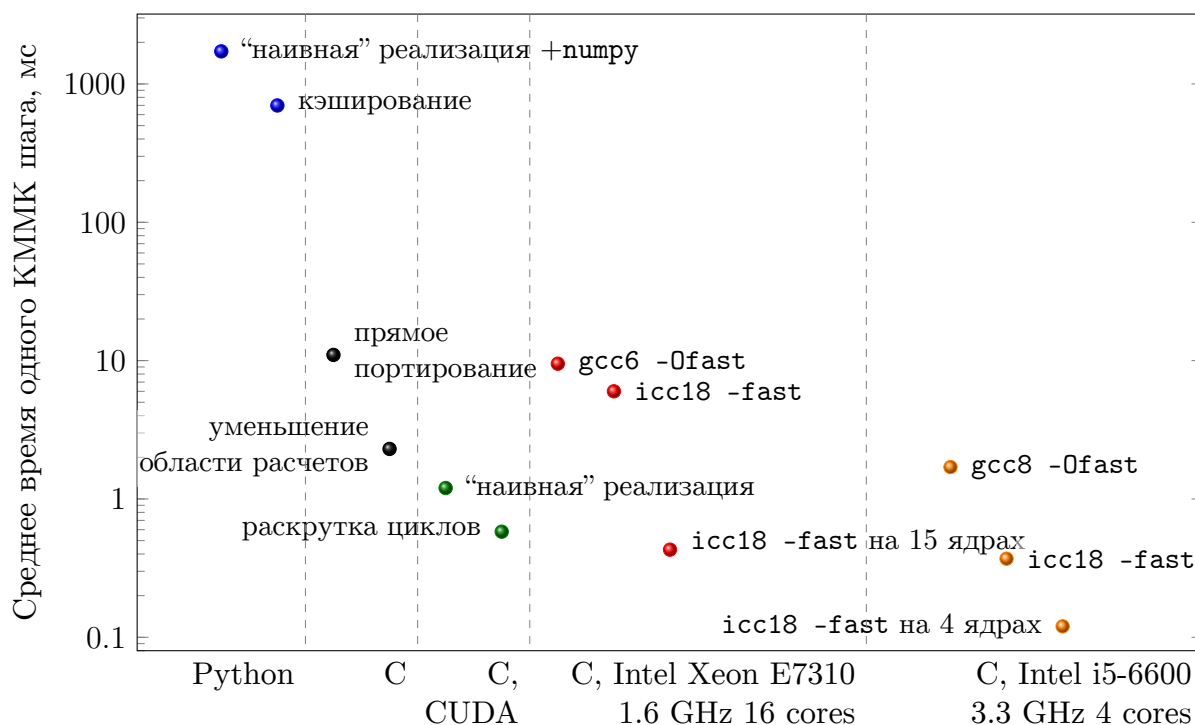


Рис. 2.7: Оптимизация кода, применяющего кинетический метод Монте-Карло для моделирования формирования магнитных скирмионов. По вертикальной оси отложено среднее время, затрачиваемое на расчет одного КММК шага. Цвета маркеров соответствуют подписям внизу графика.

отличие от определения минимумов потенциальной поверхности и пока нет общих подходов, которые бы гарантированно работали. Кратко обсудим надежность, точность и производительность различных доступных методов. Несмотря на то, что все случаи различаются, существуют общие принципы относительно того, какой из подходов будет предпочтительным в зависимости от характера рассматриваемой проблемы. Для решеточных КММК логично предположить механизм изучаемого процесса, а затем составить список элементарных процессов, его составляющих. В этом случае начальное и конечное состояния оказываются предопределёнными, что позволяет использовать так называемые интерполяционные методы. Для адаптивного КММК чаще всего не делается никаких априорных предположений о механизме, и может потребоваться вслепую исследовать возможные и наиболее вероятные пути перехода из текущего состояния. Тогда являются обязательными так называемые локальные методы, поскольку доступна только информация о начальном состоянии.

Самая простая форма поиска переходного состояния на основе интерполяции состоит в определении координат реакции. Основываясь на одной или нескольких внутренних степенях свободы, отдавая предпочтение тем, которые описывают основные структурные различия между начальным и конечным состоянием. Выбранные координаты впоследствии ограничиваются конкретными значениями между начальной и конечной структурами, в то время как все остальные степени свободы оптимизи-

руются. К таким методам относится метод волочения атома [128—130]. Успешность применения данного метода зависит от способности выбрать хороший набор координат с и от топологии поверхности потенциала подложки в направлении оставшихся степеней свободы. Поэтому, если по пути реакции преобладают только одна или две степени свободы, то метод волочения может сработать. Оптимизированная геометрия с ограничениями, определяемыми наименьшим остаточным градиентом, является хорошим приближением для определения переходного состояния. С другой стороны, неправильный выбор переменной реакции может привести к гистерезису и/или сойтись к разрывным путям реакции [128, 131].

Метод волочения работает с одной структурой одновременно. Значительное улучшение достигается за счет одновременной оптимизации нескольких точек вдоль первоначально угаданного пути реакции. Примером является метод гребня [132], который последовательно уточняет первоначальное предположение о переходном состоянии, одновременно релаксируя две его копии, слегка смещенные друг относительно друга, до тех пор, пока они не сойдутся к настоящему переходному состоянию. Методы, которые работают с более чем двумя структурами, часто называют методами “цепочки состояний”. Начальное распределение структур обычно происходит вдоль набора точек линейной интерполяции между начальной и конечной координатами или любой другой удобной формы непрерывного изменения координаты вдоль выбранного пути реакции. Все промежуточные состояния (изображения) затем оптимизируются одновременно каким-то согласованным образом, что дает не только седловую точку, но и хорошее приближение всего пути реакции.

Среди них метод упругой ленты (МУЛ) [133, 134], пожалуй, наиболее популярен, поскольку он включает в себя сильные стороны более ранних подходов, стараясь избавиться от их недостатков. После инициализации исходной цепочки изображений $\mathbf{R}_i$ МУЛ минимизирует целевую функцию S_{EB} (“упругую ленту”), определенную как сумма энергий всех промежуточных изображений и дополнительный “штрафной” член, который распределяет точки вдоль пути через упругую константу κ (см. рис. 2.8):

$$S_{EB}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{i=1}^N E(\mathbf{R}_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} \kappa (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i)^2. \quad (2.33)$$

В общем случае прямая минимизация S_{EB} имеет тенденцию к “срезанию углов”, если упругая константа κ слишком велика, и “сползанию” вниз к экстремумам, если κ слишком мала, занижая величину потенциального барьера. Эти проблемы решаются путем “подталкивания” эластичной ленты, т. е. путем использования только касательной к траектории составляющей силы пружины (для компенсации срезания углов), и только перпендикулярной составляющей энергии силы (для предотвращения сколь-

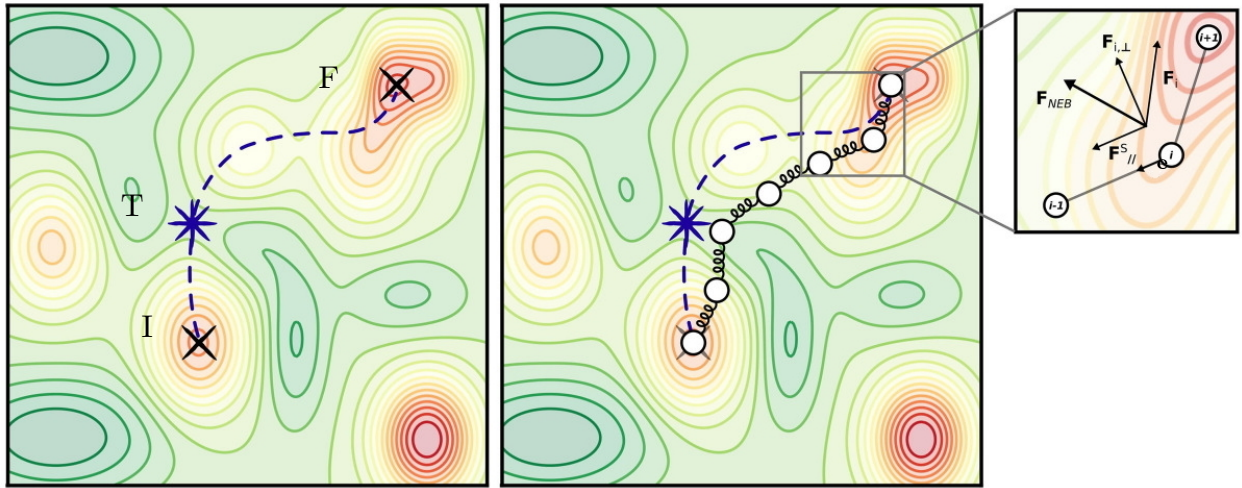


Рис. 2.8: Переходные состояния и наиболее популярные методы поиска переходных состояний. (Слева) Произвольная потенциальная поверхность, имеющая несколько минимумов (обозначены красным цветом). Черными крестами отмечены два локальных минимума: начальное состояние (I) и конечное состояние (F) известной элементарной реакции. Фиолетовая звезда (T) отмечает местоположение переходного состояния; фиолетовая пунктирная линия обозначает путь минимальной энергии, соединяющий (I) и (F). (Справа) Иллюстрация метода упругой ленты. Увеличенный участок рисунка показывает состав сил, который определяет эффективную силу МУЛ, действующую на изображение i на определенном шаге оптимизации [115].

жения вниз). Тогда общая сила, действующая на каждое изображение, равна

$$\mathbf{F}_{i,NEB} = \mathbf{F}_{i||}^s - \mathbf{F}_{i\perp}^i = \kappa(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\mathbf{e}_i - \nabla E(\mathbf{R}_i)_{\perp}, \quad (2.34)$$

где $\mathbf{e}_i$ — единичный касательный вектор в точке i изображения (см. рис. 2.8).

В одном из вариантов метода упругой ленты с “лазающими” изображениями [134] через несколько итераций выбирается изображение с самой высокой энергией и поднимается к седловой точке. При этом упругие силы выключаются, а компоненты потенциальной силы, параллельной цепи, меняют знак на обратный. Это дает в точности седловую точку (которая в обычной версии без лазания получается путем интерполяции) без дополнительных вычислительных затрат.

Метод упругой ленты может столкнуться с проблемами при работе с потенциальными поверхностями, на которых энергия изменяется в значительной степени вдоль пути реакции, и незначительно перпендикулярно ему. Кроме того, как и все подобные алгоритмы в своей категории, МУЛ требует больших вычислительных затрат, поскольку включает в себя оптимизацию многих структур и, как правило, требует довольно большого количества итераций. Технические параметры, такие как количество изображений и значение упругой постоянной κ , должны быть выбраны заранее. Последнее, в частности, может оказать решающее влияние на эффективность опти-

мизации: маленькое значение κ вызывает неустойчивое покрытие пути реакции, в то время как большая κ направляет усилия на распределение точек, а не на поиск пути реакции, и, следовательно, замедляет сходимость. В традиционном МУЛ количество изображений фиксируется во время моделирования, и сложно найти хороший компромисс между достаточным охватом пути реакции и вычислительными затратами. В попытках найти компромисс между точностью и вычислительной дороговизной был предложен автоматизированный алгоритм МУЛ (AutoNEB) [135], который может сэкономить вычислительные ресурсы, сосредоточившись сначала на сходимости приблизительной траектории, прежде чем улучшать разрешение вокруг переходного состояния. Альтернативное решение той же проблемы было предложено в методе взвешивания энергетической цепочки, основанном на усечении [136], который использует взвешивание энергии, чтобы сосредоточить вычислительные усилия на физически более значимых изображениях в пределах барьерной области. Наконец, также стоит упомянуть метод растущей струны [137], который обходит необходимость хорошего первоначального предположения пути реакции путем раздельного развития двух фрагментов струны, один из которых связан с начальным положением, а второй — с конечным, пока фрагменты не сойдутся и тем самым определяют путь реакции.

2.3. Основные результаты второй главы

В данной главе изложены основные подходы к изучению процессов роста и самоорганизации одномерных атомных структур и их структурных свойств. Обсуждены слабые и сильные стороны различных методов. Представлены основания теории функционала электронной плотности. Изложены детали методики моделирования эпитаксиального роста одномерных атомных структур с использованием метода кинетического Монте Карло. Показаны основные события, происходящие на вицинальной поверхности. Кратко описаны методы получения потенциальных барьеров для использования с КММК. Приведена принципиальная схема КММК.

Глава 3

Взаимодействие адатомов на вицинальных поверхностях металлов

Развитие вычислительной техники и электроники требует неизменной миниатюризации носителей информации. Плотность размещения информации возможно увеличить, если использовать в качестве носителей магнитные атомные провода, расположенные на вицинальных металлических поверхностях. Одномерные упорядоченные структуры формируются на ступенчатых поверхностях вследствие самоорганизации при эпитаксиальном росте, что является основным преимуществом использования таких поверхностей в качестве подложки. Такой подход является более экономным, чем метод литографии. Оценки показывают, что порядка сотни атомов кобальта достаточно для создания одного бита на металлической вицинальной поверхности [138].

Несмотря на то, что одномерные магнитные структуры на вицинальных металлических поверхностях в последнее время интенсивно исследовались как экспериментально [24, 32, 33, 138—140], так и теоретически [36, 54, 141—143], осталось много вопросов, на которые так и не были найдены ответы. Один из них — почему при малой концентрации и комнатной температуре островки кобальта формируются на верхней части ступени [24], в то время как при температуре 165 К рост атомных проводов происходит на нижней части ступени [32, 33]. Согласно теоретическим расчетам, атомы Со должны формировать провода, погруженные в поверхность возле ступени [36]. Ответить на этот вопрос можно, например, с помощью моделирования процессов самоорганизации [54, 144, 145]. Однако моделирование невозможно без детального исследования механизмов взаимодействия адатомов на вицинальных поверхностях. Кроме того, взаимодействие между адатомами играет важную роль во всех

Результаты этой главы были опубликованы в работах А5, А6, А9, А10 из списка публикаций по теме диссертации.

явлениях на поверхности. Оно оказывает существенное влияние практически на все свойства наноструктур — его структуру, термическую устойчивость, миграцию адатомов по поверхности, реакции на поверхности.

В данной главе обсуждаются особенности взаимодействия адатомов Co на вицинальной поверхности Cu(111) и со ступенью этой поверхности.

3.1. Взаимодействие адатомов на вицинальных поверхностях меди с бесконечными террасами

Как известно, вблизи поверхности металла формируется двумерный электронный газ. Размещение таких дефектов, как адатом или ступень, приводит к рассеянию поверхностных состояний на дефектах, что приводит к осцилляции зарядовой плотности вокруг дефектов. Особенностью вицинальных поверхностей благородных металлов типа (111) является тот факт, что подобное изменение зарядовой плотности можно наблюдать вплоть до 10 нм от дефекта [146—148]. На рис. 3.1 представлено схематичное изображение атомной ступени на поверхности Cu(111) и изменение плотности состояния на нижней террасе возле ступени. Период осцилляций электронной плотности состояний на уровне Ферми, вычисленный нами, равен 1.5 нм (половина длины волны Ферми), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [147].

Прежде чем перейти к обсуждению расчетов энергии взаимодействия адатомов Co на вицинальной поверхности Cu(111), рассмотрим модель.

Взаимодействие адатома со ступенью есть суперпозиция нескольких видов взаимодействий. Первое из них — это прямое взаимодействие, которое описывает притяжение адатомов в системе и играет значительную роль на близких расстояниях. Расчет энергии на расстоянии ближайших соседей был произведен с помощью полуэмпирических потенциалов, используемых в работе [149]. Ко второму типу относится диполь-дипольное взаимодействие адатомов. Расположение адатома на поверхности приводит к несимметричному перераспределению экранирующего заряда, так что адатом вместе с экранирующим его электронным облаком образуют диполь. На ступени также происходит перераспределение экранирующего заряда атомов ступени [150], поэтому ступень можно рассматривать как систему диполей. Энергия диполь-дипольного взаимодействия адатомов на поверхности была представлена как сумма энергий взаимодействия точечных зарядов, с зарядом $\pm 0.39e$. И третий тип взаимодействия связан с взаимодействием адатомов ступени с адатомом Co через электронный газ, который формируется на поверхности металлов. Такое взаимодействие носит дальнodelствующий осциллирующий характер и обусловлено резким обрывом при энергии Ферми распределения электронов проводимости в металле, так что интерференция рассеянных на ступени электронных волн с фермиевским импульсом приводит к хорошо

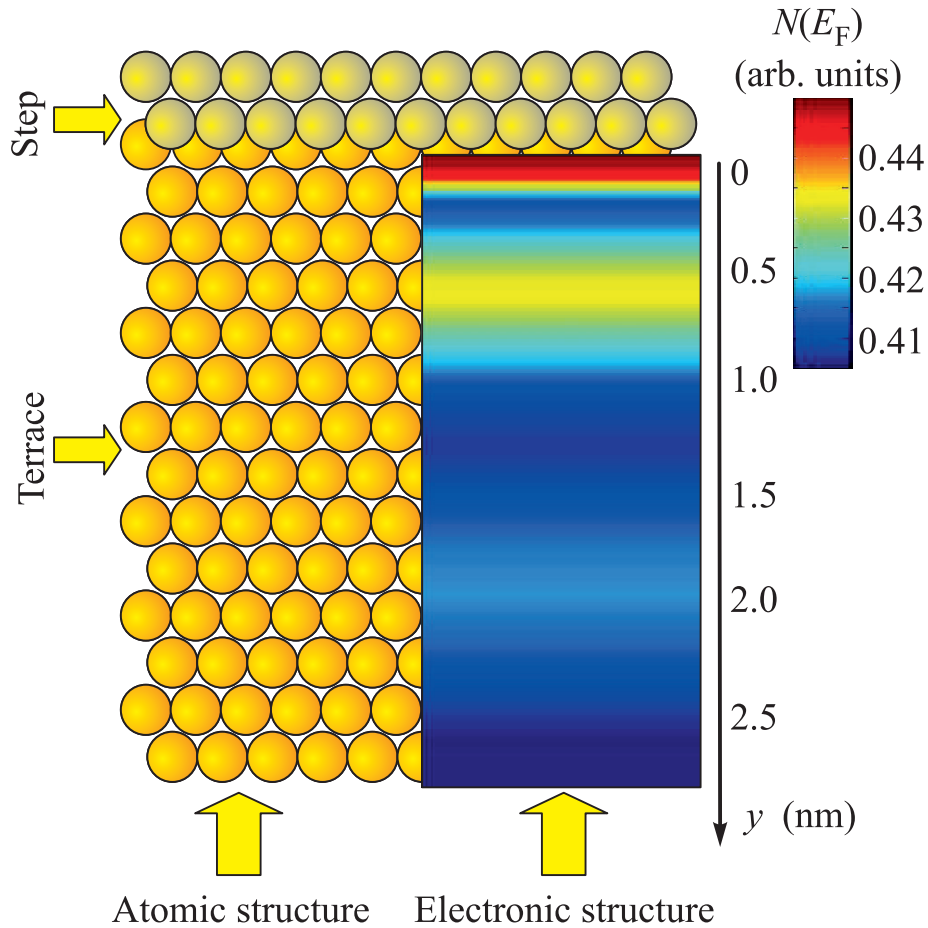


Рис. 3.1: Схематическое изображение атомной ступени на поверхности Cu(111) (слева). Изменение плотности состояний на нижней террасе возле ступени на поверхности Cu(111) (справа).

известным Фриделевским осцилляциям плотности электронов и определяется выражением [47]:

$$E_{Fr}(r) = \sum_i \frac{A \cos(2k_F r_i + \delta)}{r_i^2}. \quad (3.1)$$

Энергия взаимодействия Co со ступенью на поверхности Cu(111) для модельной задачи со следующими параметрами: $A=115$ мэВ $\text{\AA}^2$, $k_F=0.21$ $\text{\AA}^{-1}$, $\delta=2.9$ рад. для нижней террасы, $\delta=4.5$ рад. для верхней террасы, показана на рис. 3.2. Именно диполь-дипольное взаимодействие и фриделевское электростатическое взаимодействие объясняют отталкивающий барьер ступени.

Однако на получение количественных результатов может претендовать только самосогласованный расчет. Поскольку перераспределение экранирующего заряда существенно зависит от системы, энергия взаимодействия не всегда может быть представлена в виде суперпозиции энергий разного типа взаимодействий. Для расчетов был использован метод функций Грина Корринги-Кона-Ростокера (ККР) в приближении локальной спиновой плотности, который в рамках теории функционала электронной

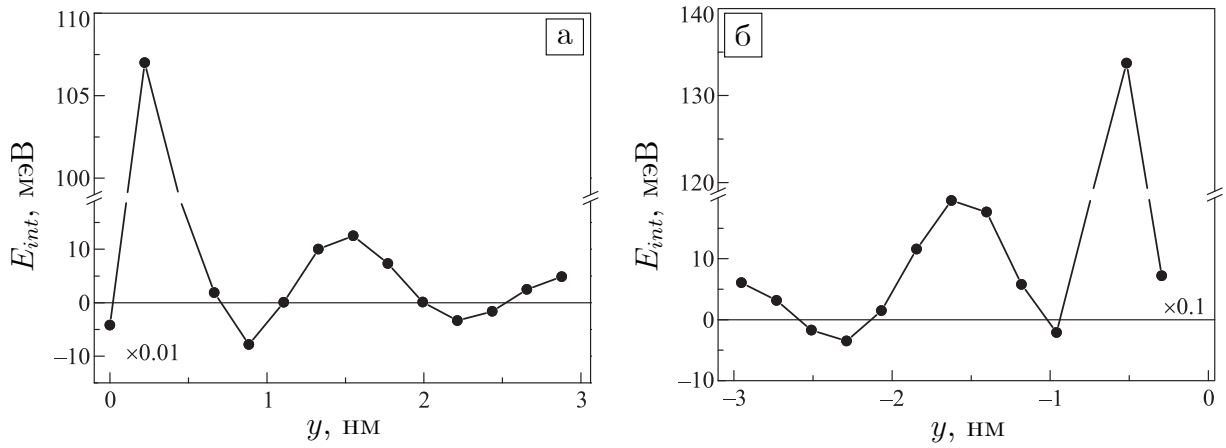


Рис. 3.2: Энергия взаимодействия Co с бесконечной ступенью поверхности Cu(111) (а) на нижней террасе, (б) на верхней террасе, рассчитанная при помощи предложенной модели.

плотности позволяет исследовать любые магнитные наноструктуры на поверхности металлов. Для расчета энергии взаимодействия адатомов и адатома со ступенью использовался подход, предложенный в работе [146]. Зависимость энергии взаимодействия адатома Co со ступенью, рассчитанная с помощью метода ККР, показана на рис. 3.3. Из него видно, что период осцилляций взаимодействия равен 1.5 нм как на верхней, так и на нижней части ступени. Проведенные расчеты показывают, что адатом на расстоянии третьих соседей от ступени испытывает отталкивание. Максимальное значение энергии взаимодействия на нижней части ступени равно 68 мэВ (рис. 3.3а), а на верхней части ступени — 120 мэВ (рис. 3.3б). Второй минимум значения энергии взаимодействия на верхней террасе (−9 мэВ), что также меньше, чем минимум на нижней террасе (−6 мэВ). Из сравнения результатов первопринципных расчетов с результатами модельной задачи (см. рис. 3.2 и рис. 3.3) следует, что результаты количественно различаются. Однако модель, в которой используется принцип суперпозиции, способна качественно описать взаимодействие адатома Co со ступенью.

Различие в отталкивающих барьерах для адатома Co со ступенью может приводить к тому, что при низких температурах адатомы Co будут приближаться к ступени с нижней части ступени и как следствие формировать там структуры. Для подтверждения этого утверждения оценим относительные частоты двух событий для двух различных температур поверхности (100 К и 300 К) с помощью формулы

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right), \quad (3.2)$$

где E_1 , E_2 — отталкивающие барьеры на верхней и нижней террасах, k_B — постоянная Больцмана, T — температура поверхности. Учитывая отталкивающий барьер как разность между максимумом и минимумом, получаем $E_2 - E_1 = -55$ мэВ, а для

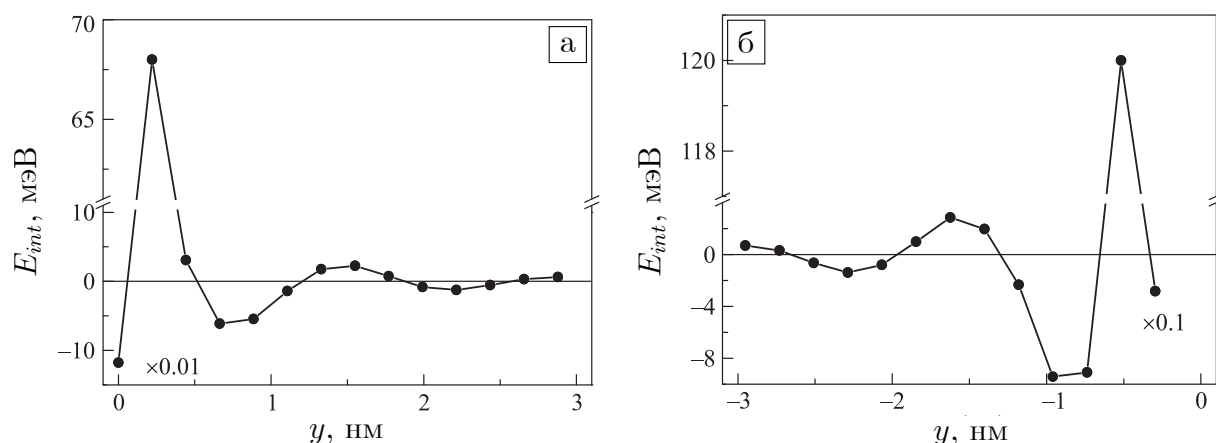


Рис. 3.3: Энергия взаимодействия Co с бесконечной ступенью поверхности Cu(111) (а) на нижней террасе, (б) на верхней террасе, рассчитанная методом ККР.

относительных частот получаем $\frac{\nu_1}{\nu_2} = 0.002$ при 100 К и $\frac{\nu_1}{\nu_2} = 0.1$ при 300 К. Таким образом, проведенная оценка показывает, что при 100 К приближение адатома Co к ступени с стороны верхней террасы практически невозможно. Такие же рассуждения можно провести и для случая перемешивания адатомов Co с атомами ступени, поскольку барьер этого события равен 120 мэВ [36]. При комнатной температуре вероятности уже одного порядка, поэтому адатомы Co будут подходить как с нижней, так и с верхней террасы. Кроме того, будет происходить и перемешивание с атомами ступени, что и наблюдается в экспериментах [24, 54].

Немаловажным является вопрос о взаимодействии между адатомами Co на вицинальной поверхности Cu(111). Энергия взаимодействия Co-Co возле ступени и вдали от ступени показана на рис. 3.4. Вдали от ступени взаимодействие имеет дальнodelствующий осциллирующий характер, как и в случае со ступенью с таким же периодом (1.5 нм). Однако первый максимум и второй минимум значительно меньше, чем в случае ступени: они равны 32 мэВ и -2 мэВ соответственно (см. рис. 3.4а). Возле ступени взаимодействие между адатомами быстро убывает и при расстоянии 2 нм равно нулю. Первый максимум и второй минимум энергии взаимодействия двух адатомов Co возле ступени уменьшаются до значений 13.5 мэВ и -0.7 мэВ (см. рис. 3.4б). Таким образом, атомы ступени значительно уменьшают дальнodelствующее взаимодействие между адатомами. Уменьшение отталкивающего барьера между адатомами Co связано с уменьшением дипольного момента адатома возле ступени.

Также было исследовано взаимодействие между адатомом Ni и краем ступени вицинальной поверхности Cu(111). Его результаты представлены на рис. 3.5. Энергия взаимодействия также является суперпозицией двух взаимодействий, описанных выше. Период осцилляций энергии взаимодействия составляет 1.5 нм как на верхней, так и на нижней ступени, что соответствует половине длины волны Ферми, как и в случае взаимодействия адатома Co со ступенью Cu.

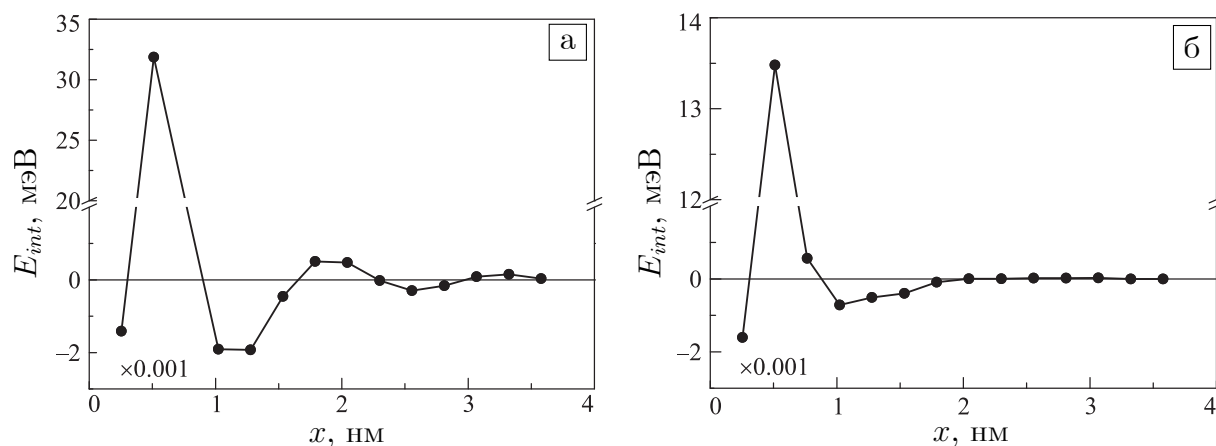


Рис. 3.4: Энергия взаимодействия между адатомами Co (а) возле ступени и (б) вдали от ступени.

Таблица 3.1: Значения отталкивающего барьера для $3d$ -адатомов на вицинальной поверхности Cu(111). Все значения даны в мэВ.

Ада́том	ΔE_{step}^{down}	ΔE_{step}^{up}	ΔE_{ad}^{surf}	ΔE_{ad}^{step}
Ti	47	84	73	39
V	34	113	45	28
Cr	14	311	27	20
Mn	123	229	32	—
Fe	100	188	34	10
Co	74	129	30	15
Ni	61	120	29	14
Cu	67	107	28	9

Результаты показывают, что адатом испытывает первое отталкивание на расстоянии около 0.4–0.5 нм от ступени. Максимальная энергия взаимодействия для адатома Ni на нижней террасе составляет 56 мэВ (рис. 3.5а), а на верхней террасе — 113 мэВ (рис. 3.5б). Второй минимум в энергии взаимодействия на верхней террасе составляет -7 мэВ. Это ниже, чем минимум на нижней террасе (-5 мэВ). Таким образом, отталкивающий потенциал на нижней террасе значительно меньше, чем на верхней террасе. Физика этого явления была объяснена Смолуховским много лет назад [150] и связана с перераспределением плотности электронного заряда на краях ступеней. Расчеты, сделанные в данной работе, показывают аналогичный эффект, а именно уменьшение электронной плотности на краю верхней террасы. Значения отталкивающего барьера для $3d$ -адатомов на нижней террасе ΔE_{step}^{down} и на верхней террасе ΔE_{step}^{up} представлены в таблице 3.1. Отталкивающий барьер немонотонно изменяется от Ti до Cu. Это связано с тем, что электроны в поверхностном состоянии рассеиваются по-разному.

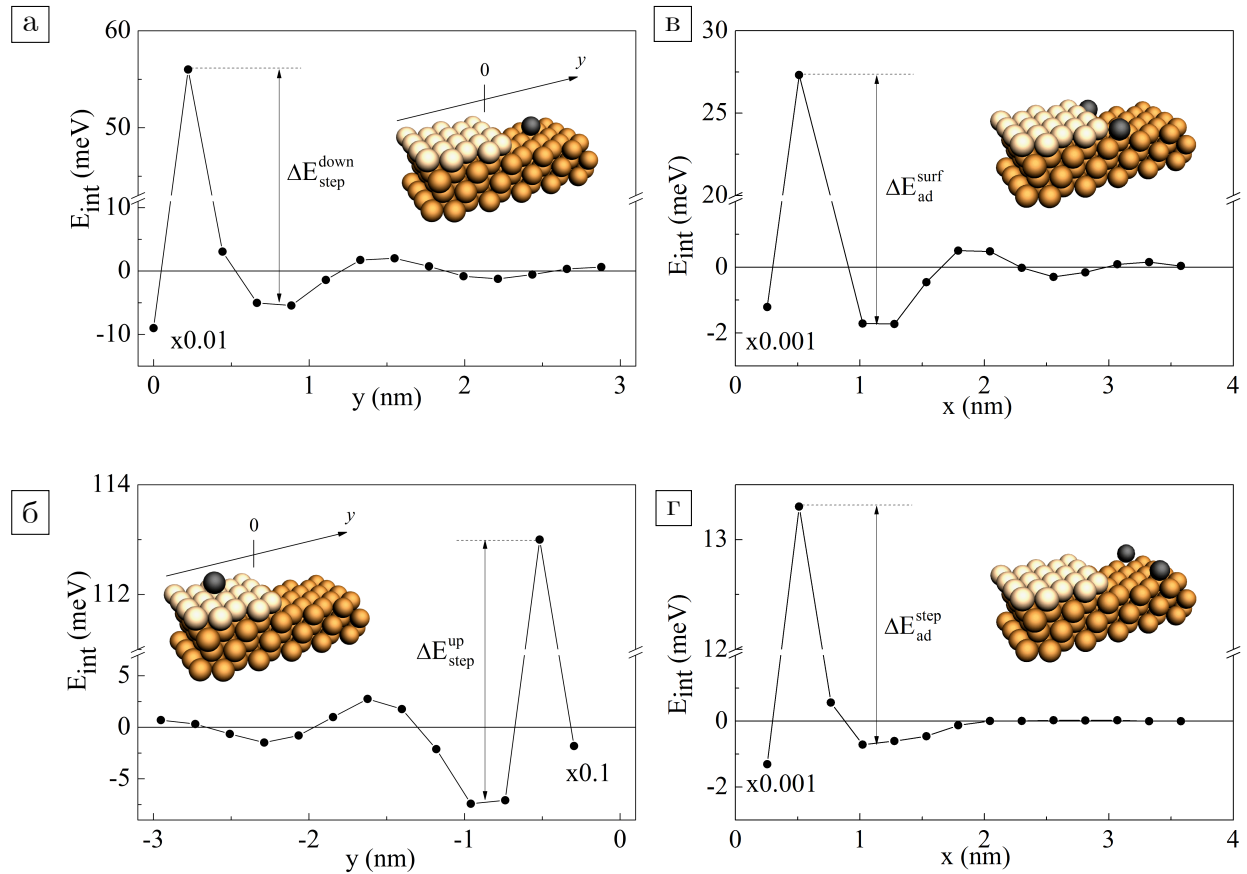


Рис. 3.5: (а, б) Взаимодействие между адатомом Ni и краем террасы вицинальной поверхности Cu(111) (а) снизу и (б) сверху от края ступени. y — расстояние от края ступени. Значение первой точки масштабировано в (а) 0.01 и (б) 0.1 раз. (в, г) Взаимодействие между адатомами Ni (в) вдали и (г) вблизи от края ступени. x — расстояние между адатомами. Значение первой точки масштабировано в 0.001 раз.

Рассмотрим теперь взаимодействие между $3d$ -адатомами на вицинальной поверхности $\text{Cu}(111)$. Потенциал взаимодействия двух адатомов Ni вдали от края ступени и вблизи края ступени на поверхности $\text{Cu}(111)$ показан на рис. 3.5в и 3.5г. Вдали от ступеньки потенциал взаимодействия имеет колебательный характер с периодом, равным 1.5 нм. За первым энергетическим минимумом при 0.25 нм, соответствующим плотноупакованному димеру Ni , следует энергетический барьер, отмеченный на рис. 3.5в ΔE_{ad}^{surf} . При образовании компактных наноструктур атомы должны преодолеть этот барьер. Значения ΔE_{ad}^{surf} для $3d$ -адатомов представлены в таблице 3.1. Взаимодействие между адатомами Ni (рис. 3.5в и 3.5г) и $3d$ -адатомами (табл. 3.1) существенно изменяется вблизи ступени. Одно из изменений связано с тем, что взаимодействие между адатомами около ступени быстро затухает и исчезает на расстоянии 2 нм. Еще одно изменение — сокращение вдвое ΔE_{ad}^{step} и его полное исчезновение для адатомов Mn (табл. 3.1). Таким образом, край террасы резко уменьшает дальнodelствующее взаимодействие между $3d$ -адатомами. Снижение величины отталкивающего барьера между адатомами связано с уменьшением дипольного момента адатома у края террасы.

Теоретические расчеты, представленные в работе, показывают отличие взаимодействия адатома Co со ступенью на нижней и верхней террасе вицинальной поверхности $\text{Cu}(111)$, которое обусловлено перераспределением заряда на краю ступени. Представленные результаты объясняют, почему при температурах порядка 100 К формирование наноструктур происходит с нижней части ступени, а при комнатной температуре — на верхней части ступени. Также было показано, что взаимодействие между двумя адатомами Co на вицинальной поверхности $\text{Cu}(111)$ существенно зависит от расстояния до ступени.

3.2. Взаимодействие адатомов на вицинальных поверхностях меди с узкими террасами

Рассмотрим теперь взаимодействие адатомов на вицинальных поверхностях меди с узкими террасами на примере $\text{Co}/\text{Cu}(775)$. На рис. 3.6 изображена карта потенциальной энергии для адатома Co для четырёх различных случаев, которые могут быть реализованы. Во всех случаях на поверхности хорошо видна область отталкивания. На чистой поверхности (см. рис. 3.6в) адатом, приближающийся к краю террасы, должен будет преодолеть его отталкивающий потенциал. Его величина на верхней террасе составляет 136 мэВ, что значительно больше, чем на нижней — 69 мэВ. Для вицинальной поверхности, на которой находятся атомные цепочки (см. рис. 3.6а), значения отталкивающих барьеров составляют 227 мэВ и 118 мэВ соответственно. Такое различие обусловлено перераспределением заряда на краю ступени [51] и приводит к

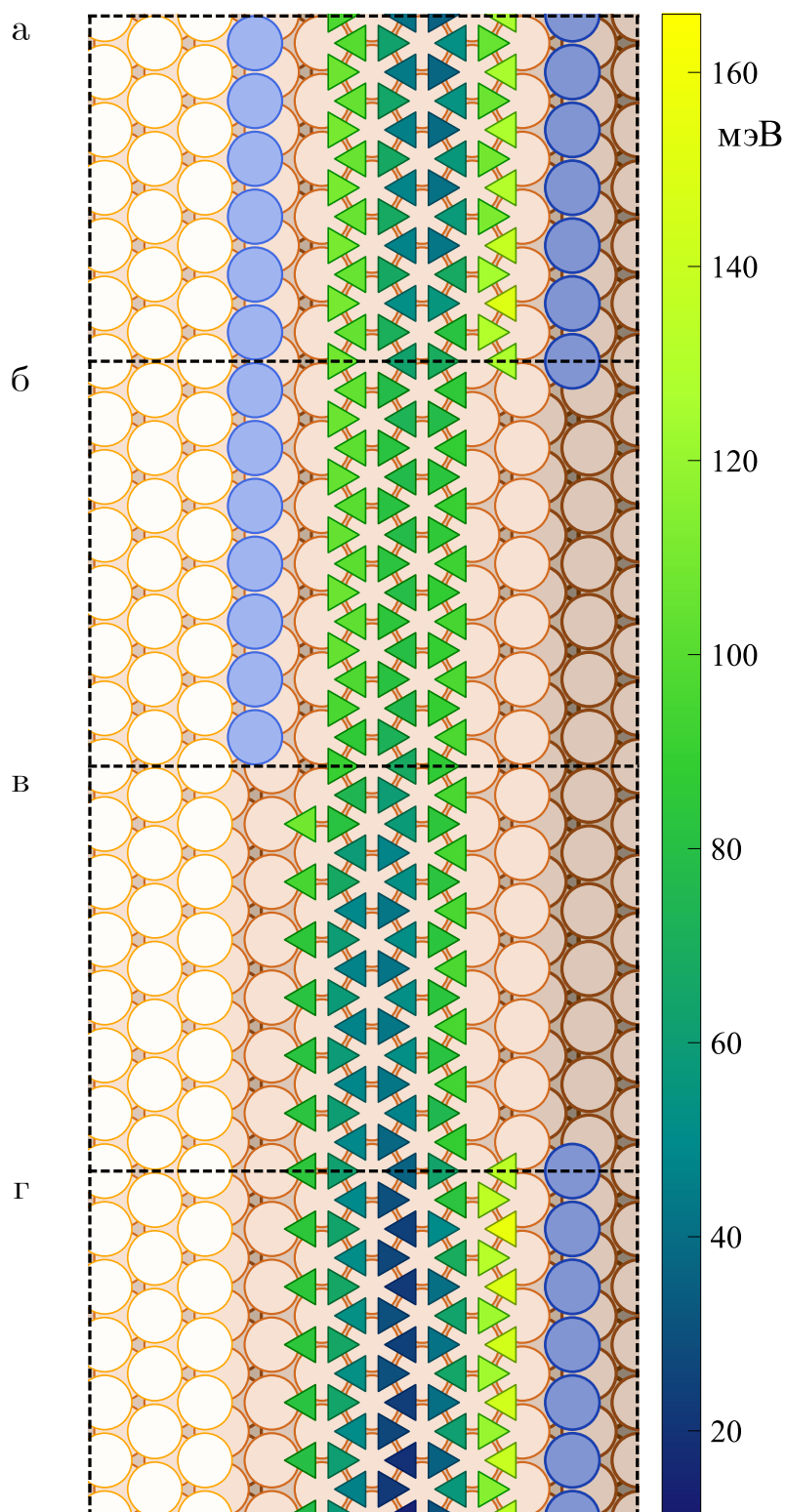


Рис. 3.6: Карта потенциальной энергии для адатома Со на вицинальной поверхности Cu(775). (а) На поверхности присутствуют атомные цепочки кобальта. (б) и (г) На поверхности присутствуют атомные цепочки кобальта на различных террасах. (в) Чистая поверхность. Треугольниками, направленными острием влево, обозначены ГЦК положения; направленными острием вправо — ГПУ положения.

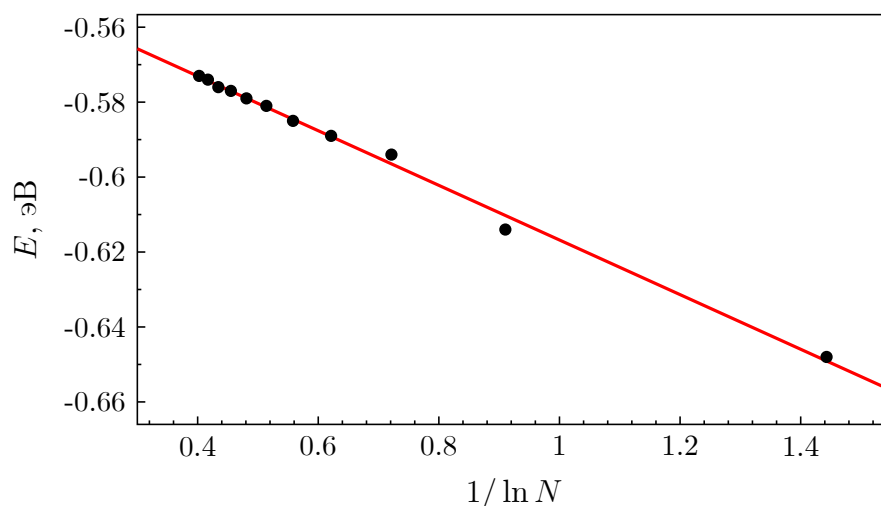


Рис. 3.7: Зависимость энергии связи цепочек кобальта возле ступени от обратного натурального логарифма их длины.

тому, что взаимодействие между адатомом и ступенью на верхней и нижней террасе разное. Так, например, уменьшение электронной плотности на краю верхней террасы снижает экранирование прямого кулоновского взаимодействия между адатомом Со и атомами края ступени и, как следствие, увеличивает отталкивающий барьер. В результате отталкивание между адатомами и краем ступени может значительно уменьшить диффузию адатомов к нему. При детальном анализе взаимодействия адатома Со с вицинальной поверхностью Cu(775) нами был обнаружен любопытный эффект. Цепочка, расположенная у края террасы, увеличивает энергию взаимодействия адатома с поверхностью в середине нижней террасы (см. рис. 3.6б) и уменьшает — в середине верхней террасы (см. рис. 3.6г). Таким образом, цепочка кобальта останавливает диффузию адатомов на нижней террасе и, наоборот, разрешает её на верхней, выступая своеобразным “наносемафором” для адатомов, движущихся вдоль террасы.

3.3. Зависимость энергии связи от длины цепочки для Со/Cu(111)

При формировании одномерных структур проявляются размерные эффекты. В частности, энергия связи цепочки зависит от ее длины. Поэтому при проведении моделирования процессов формирования атомных цепочек необходимо учитывать этот эффект. В рамках теории функционала плотности была рассчитана зависимость энергии связи в цепочках Со от их длины. Результаты расчетов энергии связи для атомных цепочек показаны на рисунке 3.7. Энергия связи убывает с ростом цепочки. Таким образом, атомы на краях цепочек легче отрываются от длинных цепочек, чем от коротких. Отсюда должно следовать, что распределение длин цепочек будет бимодальным после

отжига, как это и было показано в теоретической работе [69]. Однако простые оценки показывают, что при комнатной температуре отрыв атома от цепочки маловероятен, поскольку потенциальный барьер для этого достаточно велик ($\sim 0.7\text{--}0.9$ эВ), а значит, очень малое количество атомов способно оторваться от цепочки и стать новыми центрами роста.

3.4. Основные результаты третьей главы

Результаты, представленные в данной главе, показывают отличие взаимодействия адатома Со со ступенью на нижней и верхней террасе вицинальной поверхности Cu(111), которое обусловлено перераспределением заряда на краю ступени. Представленные результаты объясняют, почему при температурах порядка 100 К формирование наноструктур происходит с нижней части ступени, а при комнатной температуре — на верхней части ступени. Также было показано, что взаимодействие между двумя адатомами Со на вицинальной поверхности Cu(111) существенно зависит от расстояния до ступени. Рассчитаны параметры взаимодействия между одинаковыми адатомами различных $3d$ -металлов. Кроме того, был рассмотрен энергетический рельеф ступени вицинальной поверхности меди в зависимости от присутствия цепочки кобальта на верхнем или нижнем ее краю. Описано явление “наносемафора”. Описывается зависимость энергии связи в цепочке от ее длины. Показано, что абсолютное значение энергии связи уменьшается с ростом длины цепочки.

Глава 4

Формирование наноструктур на вицинальных поверхностях металлов

Металлические атомные провода привлекают значительный интерес ученых, поскольку их свойства существенно отличаются от свойств тонких пленок и квантовых точек. Им присущи такие свойства, как квантованная проводимость [2, 151], “краевые” электронные состояния [152], волны спиновой и зарядовой плотности [1]. Именно поэтому очень важным является понимание механизмов, ответственных за рост атомных проводов, поскольку их знание позволяет правильно интерпретировать экспериментальные данные.

В ряде экспериментальных работ утверждается, что диффузионные барьеры и взаимодействие адатомов с поверхностью не играют существенной роли в формировании цепочек на поверхности [32, 57]. Поэтому для определения энергии связи в этих работах используется одномерная модель Изинга [46]. При таком подходе экспериментальные значения энергии связи получаются значительно меньше значений, рассчитанных в рамках теории функционала плотности. Например, для атомных проводов Со на вицинальной поверхности Cu(111) экспериментально определенное значение энергии связи (0.13 эВ) [32] в четыре раза меньше рассчитанного (0.56 эВ). В другой работе утверждается [58], что квантоворазмерные эффекты играют существенную роль при формировании атомных проводов иридия на поверхности германия после отжига образцов в диапазоне температур 450–650 К.

В работах, перечисленных выше, предположительно, были даны неправильные интерпретации экспериментальных данных. Однако для того чтобы перейти к обсуждению распределений длин цепочек, что будет сделано в следующей главе, необходи-

Результаты этой главы были опубликованы в работах A4, A6, A7, A9 из списка публикаций по теме диссертации.

мо достичь понимания процесса роста таких структур, а также определить основные факторы, влияющие на распределение длин атомных проводов.

В данной главе обсуждается моделирование процесса роста одномерных наноструктур на вицинальных поверхностях в одно- и двухтемпературном режимах.

4.1. kMC4 — инструмент для моделирования формирования наноструктур

Для моделирования роста нанопроводов на ступенчатой поверхности был создан программный комплекс под кодовым именем kMC4, написанный с нуля на языках C и Python. С помощью kMC4 можно проводить моделирование процессов осаждения атомов на ступенчатую поверхность, их диффузии в соответствии с заданными энергетическими барьерами методами Монте-Карло и формирования нанопроводов вдоль края ступени.

kMC4 позволяет моделировать эволюцию нанопроводов на поверхности в зависимости от более чем 10 параметров, подробно описанных в таблице 4.1. Процесс моделирования в программе kMC4 состоит из трех фаз. Первая из них моделирует осаждение атомов на поверхность при температуре T в течение `steps` шагов. Напыление при этом происходит с потоком F вплоть до достижения степени покрытия, определяемой конечным числом адатомов N_{so} . Во второй фазе происходит отжиг поверхности при температуре T_2 в течение `steps2` шагов. В третьей фазе при помощи алгоритма Метрополиса одиночные атомы, находящиеся на расстоянии одного узла от цепочек, перемещаются к ним вплотную. Таким образом выполняется компенсация выбора более редких событий в конце КММК расчета, неизбежного при коалесценции всех атомов в структуры.

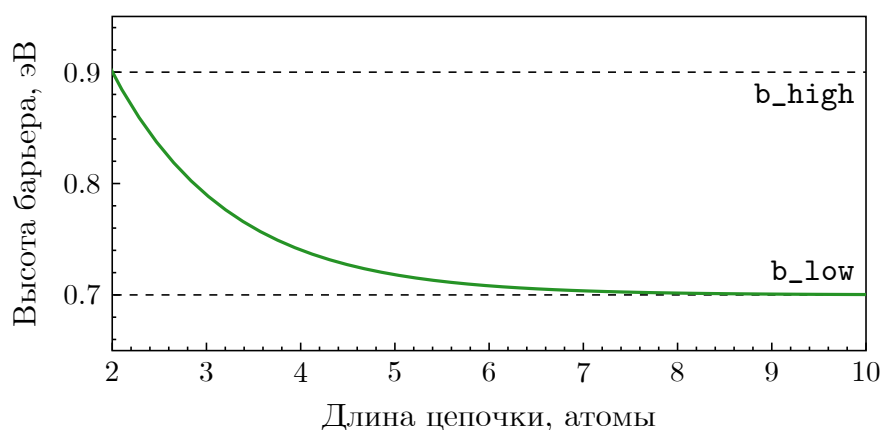
В процессе расширения возможностей kMC4 были добавлены два больших дополнения. Первое из них позволяет использовать барьеры переменной высоты в зависимости от длины цепочки (см. рис. 4.1). Это основано на зависимости энергии связи цепочки от ее длины, что было описано в работе [69] и обсуждалось ранее. Второе позволяет напылять два атома одновременно, варьируя при этом количество таких димеров, а также на каком по порядку событии напыления это будет происходить.

Обработка полученных данных, часто состоявших из десятков и сотен тысяч результатов отдельных расчетов, производилась при помощи Python и хорошо зарекомендовавших себя научных библиотек `numpy`, `scipy`, `matplotlib` и других на базе технологии `Jupyter`.

Одновременно с kMC4 был написан `parallel-launcher` [153] — конфигурируемая расширяемая обертка над GNU Parallel [127], позволяющая удобно генерировать скрипт, запускающий основную программу в несколько потоков. Это позволяет

Таблица 4.1: Описание параметров запуска kMC4. В квадратных скобках даны единицы измерения.

Параметр	Описание
N	Число свободных узлов на террасе (её длина)
Ni	Начальное число адатомов на поверхности
Nco	Конечное число адатомов (максимальное покрытие)
Ndef	Число дефектов на поверхности
F	Поток напыляемых атомов [МС/мин]
steps	Число шагов после напыления последнего атома до начала фазы отжига
T	Температура напыления [K]
steps2	Длительность отжига [шаги]
T2	Температура отжига [K]
Параметры барьера, зависящего от длины цепочки	
b_low	Наименьшее значение [эВ]
b_high	Наибольшее значение [эВ]
Напыление димеров	
dim_count	Количество напыляемых димеров
dim_dep_start	Начало напыления димеров [доля от steps]
dim_dep_end	Конец напыления димеров [доля от steps]

Рис. 4.1: Зависимость высоты потенциального барьера от длины распадающейся цепочки. Барьер, равный b_{high} , проявляется в димерах, а равный b_{low} — в длинных цепочках. На рисунке $b_{\text{high}} = 0.9$ эВ, $b_{\text{low}} = 0.7$ эВ.

максимально эффективно исследовать некоторую область в фазовом пространстве параметров.

4.2. Однотемпературный режим

Как было показано ранее, в литературе встречаются три характерных вида экспериментальных распределений длин цепочек (см. рис. 1.7). Первый тип [32, 68] из них (см. рис. 1.7а) имеет один максимум для коротких цепочек, после чего распределение монотонно спадает. При этом распределение в работе [32] обладает вторым, менее выраженным, пиком. Бимодальному распределению было дано следующее объяснение [69]. На начальном этапе атомные цепочки формируются случайным образом и, как и в следующем случае, их длины описываются нормальным распределением. Однако если средняя длина цепочек превысит некоторое критическое значение, то при последующем отжиге от цепочек будут отделяться атомы. Они, в свою очередь, будут формировать короткие цепочки атомов. Таким образом, в распределении будут образовываться два пика: один соответствует длинным цепочкам, а другой — коротким. Этот механизм будет более подробно обсуждаться в главе 5. Второе распределение [57] (см. рис. 1.7б) обладает одним, ярко выраженным, максимумом. Этот тип распределений аппроксимируется распределением Гаусса, где среднее значение определяется степенью покрытия, потоком напыляемых атомов и размерами образца. Третье распределение [58] (см. рис. 1.7в) имеет несколько максимумов, высота которых экспоненциально спадает с ростом длины цепочки. В литературе такие распределения называются обладающими “магическими” длинами.

Перед тем как провести моделирование процесса формирования атомных цепочек, было исследовано взаимодействие адатома Со с вицинальной поверхностью Cu(111). Его результаты подробно обсуждаются в разделе 3.2. Коротко повторим основные моменты. На рис. 3.6 изображена карта потенциальной энергии для адатома Со для четырёх различных случаев, которые могут быть реализованы. Во всех случаях хорошо видна область отталкивания. На чистой поверхности (см. рис. 3.6в) адатом, приближающийся к краю террасы, должен будет преодолеть его отталкивающий потенциал. Его величина на верхней террасе составляет 136 мэВ, что значительно больше, чем на нижней — 69 мэВ. Для вицинальной поверхности, на которой находятся атомные цепочки (см. рис. 3.6а), значения отталкивающих барьеров составляют 227 мэВ и 118 мэВ соответственно. При детальном анализе взаимодействия адатома Со с вицинальной поверхностью Cu(111) нами был обнаружен любопытный эффект. Цепочка, расположенная у края террасы, увеличивает энергию взаимодействия адатома с поверхностью в середине нижней террасы (см. рис. 3.6б) и уменьшает — в середине верхней террасы (см. рис. 3.6г), выступая своеобразным “наносемафором” для адатомов, движущихся вдоль террасы.

Кроме этого в рамках теории функционала плотности была рассчитана зависимость энергии связи в цепочках от их длины. Результаты расчетов энергии связи для атомных цепочек представлены в разделе 3.3 и показаны на рисунке 3.7. Как было рассказано выше, энергия связи цепочки убывает с ее ростом. Отсюда можно сделать вывод, что атомы на краях цепочек легче отрываются от длинных цепочек, чем от коротких. Теоретически это ведет к бимодальному распределению длин цепочек после отжига, как и было продемонстрировано в работе [69]. Однако простая оценка показывает, что очень малое число атомов способно оторваться от цепочки и стать новыми центрами роста, так как при температуре около 300 К отрыв атома от цепочки маловероятен (потенциальный барьер для этого события составляет приблизительно 0.7–0.9 эВ).

Учитывая размерный эффект и тот факт, что взаимодействие адатомов с поверхностью зависит от наличия атомных цепочек возле ступени, было проведено моделирование процесса роста Со на вицинальной поверхности Cu(111). Такие параметры, как степень покрытия D и поток напыляемых атомов F были взяты из экспериментальной работы [32]. Анализ результатов моделирования позволил определить сценарий роста атомных цепочек Со на вицинальной поверхности Cu(111).

Сценарий роста следующий. После напыления на поверхность адатомы Со случайно блуждают по террасе, преодолевая при этом барьер высотой 40 мэВ, пока не достигнут края ступени. Как было указано выше, отталкивающий барьер для адатома Со на верхней террасе выше, чем на нижней. По этой причине при температурах в диапазоне 150–170 К адатомы скорее всего приблизятся к ступени с нижней стороны террасы. Как было показано выше, лишь немногие (2–3 из тысячи) адатомы подходят к краю ступени сверху. В дальнейшем они могут внедряться в край ступени посредством флуктуаций её атомов, определяемых диффузией вакансий или через обменный механизм на краях ступеней [154]. Потенциальный барьер для такого события составляет ~ 250 мэВ. Иногда два адатома, встречая друг друга на террасе, формируют димер. Вероятность его образования уменьшается с ростом ширины ступени и температуры. Димеры не диссоциируют при температурах ниже комнатной в силу того, что энергия диссоциации димера составляет около 0.9 эВ. Первый этап заканчивается, когда большинство адатомов подойдут к краю ступени. На втором этапе продолжается формирование атомных цепочек на вицинальной поверхности за счёт коалесценции возле ступени адатомов и димеров.

Согласно результатам моделирования, форма распределения сохраняется постоянной при сохранении отношения полного числа напыляемых адатомов к длине террасы при замороженных прочих параметрах. Это позволяет брать для моделирования не очень длинную террасу порядка 600 атомов при введенных периодических граничных условиях.

Для того чтобы сравнить результат моделирования с экспериментом, были по-

строены распределения длин атомных цепочек. На рисунке 4.2а показаны результаты моделирования при четырех различных температурах 130, 160, 190 и 220 К. Легко заметить, что средняя длина цепочек и ее среднеквадратическое отклонение увеличиваются с ростом температуры. Такое распределение относится к первому типу распределений, имеющих один максимум. Внизу на рисунке 4.2 изображены фрагменты массивов цепочек, образовавшихся на вицинальной поверхности в ходе моделирования. Как и следует из рисунка 4.2а, с ростом температуры цепочки удлиняются, при этом растет доля мономеров. Это связано с тем, что одновременно с удлинением цепочки растут и промежутки между отдельными цепочками. Соответственно, отдельные атомы, особенно попавшие на поверхность в конце процесса напыления, не успевают присоединиться к краю цепочек.

Помимо этого, были проведены численные эксперименты с разным числом дефектов на поверхности. Дефекты на поверхности могут выражаться в виде кинков края ступени или погруженных в саму поверхность адатомов [32], которые мешают диффундировать напыляемым адатомам. Как видно на рисунке 4.3а, увеличение числа дефектов ведет к уменьшению наиболее вероятной длины цепочки. Это объясняется тем, что “застывшие” на дефекте адатомы не могут сдвинуться и становятся центрами роста. В условиях резко выросшего (относительно поверхности без дефектов) числа центров роста длинные цепочки не образуются.

При этом с незначительным повышением степени покрытия D с 0.09 МС до 0.12 МС (два экспериментальных значения [32]) наиболее вероятная длина цепочки увеличивается. Это можно объяснить тем, что при в целом сохраняющемся числе центров роста, появляющихся в самом начале процесса напыления, число напыляемых адатомов увеличивается, что и ведет к росту более длинных цепочек. Абсолютно аналогичное поведение наблюдается и при увеличении изначального числа атомов на поверхности.

Стоит заметить, что учет размерного эффекта (см. раздел 3.3) вплоть до двукратной разницы в величине барьера ($b_{high} = 2 \times b_{low}$) для атома оторваться от димера или длинной цепочки не ведет к изменению формы распределения длин цепочек для температуры выше 130 К в системе Co/Cu. При этом в экспериментальной работе [32], исследовавшей эту же систему, температура напыления была выше, 160 К. Поэтому этот эффект не мог влиять на морфологию растущих на поверхности наноструктур. Величина b_{low} бралась при этом из первопринципных расчетов. Таким образом, при однотемпературном режиме на форму распределения оказывают влияние только изменения концентраций адатомов и/или дефектов, а также температуры.

4.3. Двухтемпературный режим

Обычно в процессе эксперимента по эпитаксиальному росту наноструктур помимо фазы собственно осаждения присутствует фаза отжига [31, 32, 57, 58]. Поэтому в

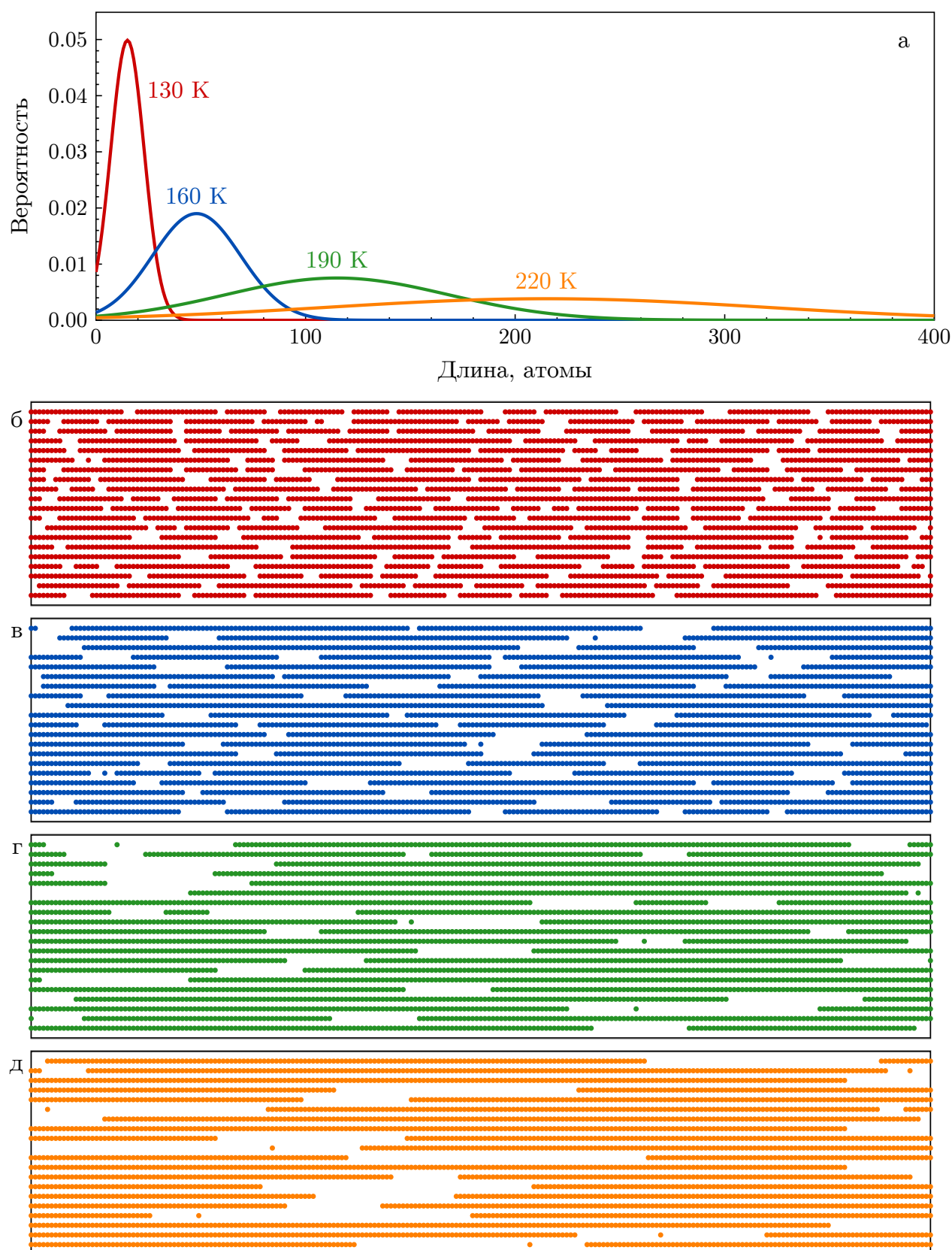


Рис. 4.2: Распределения длин атомных цепочек (а) и фрагменты массивов цепочек на вицинальной поверхности (б, в, г, д) в системе Co/Cu после напыления при четырех разных температурах: 130 К, 160 К, 190 К, 220 К соответственно. Длина расчетной ячейки составляла 600 атомов, длина представленного фрагмента составляет 200 атомов.

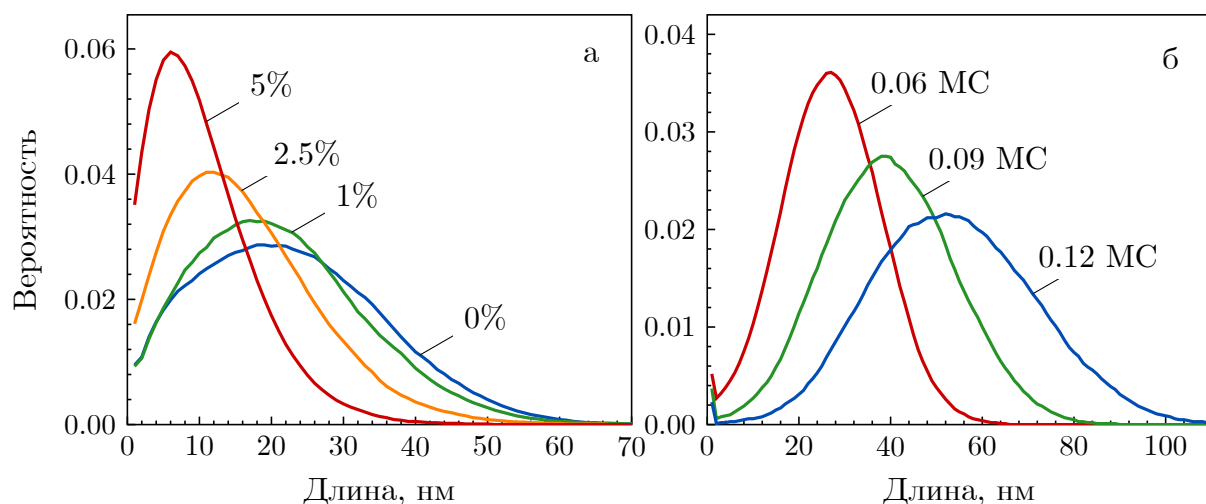


Рис. 4.3: Вид распределения длин атомных цепочек в системе Co/Cu (а) после напыления при температуре 285 К с различным количеством дефектов на поверхности (0%, 1%, 2.5%, 5%), (б) при различных D (0.06 МС, 0.09 МС, 0.12 МС) при температуре 165 К.

численный эксперимент также необходимо добавить фазу отжига при некоторой температуре T_2 .

Аналогично однотемпературному режиму с ростом температуры отжига T_2 наиболее вероятное значение длины цепочки растет.

Следует отметить, что даже существенное изменение времени отжига (в разумных пределах) не влияет на вид распределения длин атомных цепочек. Однако в реальном эксперименте [32] вицинальная поверхность часто не идеальна и имеет как узкие, так и широкие террасы. В этом случае распределение длин цепочек становится бимодальным (см. рис. 4.4а). Пик, отмеченный стрелкой, появляется в распределении благодаря присутствию террас большей ширины при условии, что значения экспериментальных параметров (степень покрытия, поток, температура) находятся выше критических значений. Объяснить такое поведение можно следующим образом. Во время напыления не все адатомы подходят к краю террасы, и многие из них формируют на террасе димеры, которые в дальнейшем увеличивают длину цепочек на широких террасах и выступают в качестве новых центров роста на узких. Второй пик в данном распределении становится более явным при условии значительного различия между характерными ширинами террас (см. рис. 4.4а). Если значения экспериментальных параметров меньше критических или вицинальная поверхность близка к идеальной, то распределение останется мономодальным (см. рис. 4.2). Иногда вицинальная поверхность имеет три или больше характерные ширины террас. В таких случаях распределение длин атомных цепочек будет мультимодальным. Один из таких случаев показан на рис. 4.4б. Стоит отметить, что полученное распределение очень похоже на третий тип распределений, показанный на рис. 1.7.

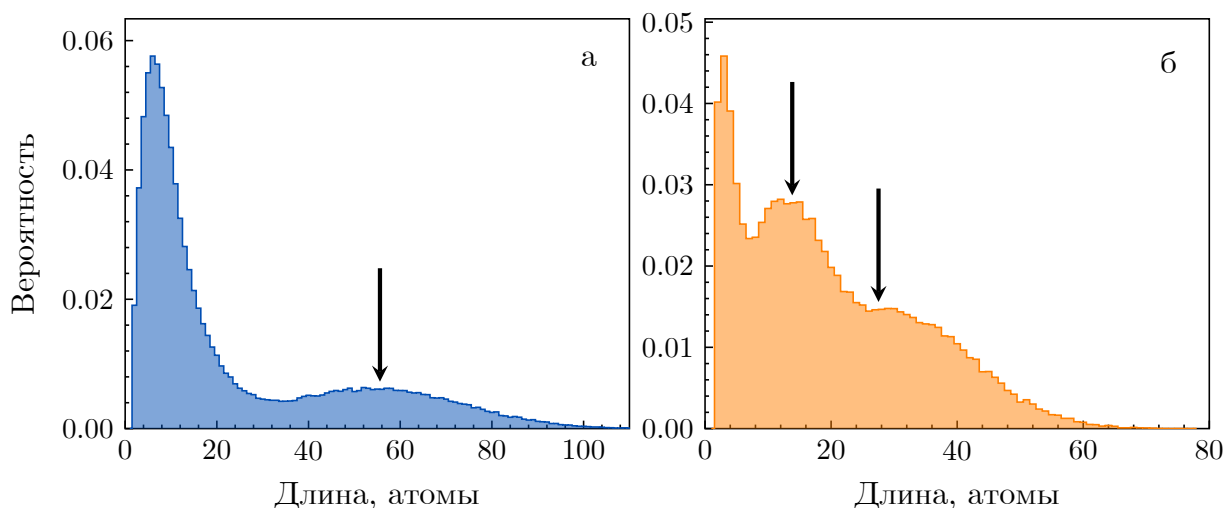


Рис. 4.4: Распределения длин атомных цепочек: напыление при температуре 160 К, отжиг при 300 К. (а) ширины террас слабо отличаются друг от друга, (б) поверхность имеет террасы с тремя характерными ширинами. Стрелками выделены пики, появляющиеся из-за разницы в ширинах террас.

Часто атомные цепочки получают при отжиге при температуре выше комнатной, после чего система довольно быстро приходит в равновесное состояние. При этом эксперимент состоит из фаз осаждения, отжига при более высокой температуре и, опционально, охлаждения до температуры измерения.

Если атомные цепочки на поверхности находятся в состоянии равновесия, то при изменении температуры происходит их активная перестройка. По прошествии времени неравновесное состояние снова сменяется равновесным, что схематически показано на рисунке 4.5. На нем слева показана ступенчатая поверхность, над которой находится игла сканирующего туннельного микроскопа. Результаты сканирования показаны на среднем графике; распределение длин, получаемое экспериментально, является неравновесным, так как сканирование обычно производится после изменения температуры образца. Соответственно, для того чтобы получить равновесное распределение, необходимо дождаться установления равновесия. При низких температурах время достижения равновесия значительно больше времени проведения эксперимента. Очевидно, что распределение длин будет проходить через неравновесную фазу каждый раз при нагреве или охлаждении образца, что и отмечено стрелками в правой части. Таким образом, распределение длин одномерных структур зависит не только от внешних параметров эксперимента, но и от времени.

Более подробно процесс перехода будет обсуждаться в следующей главе.

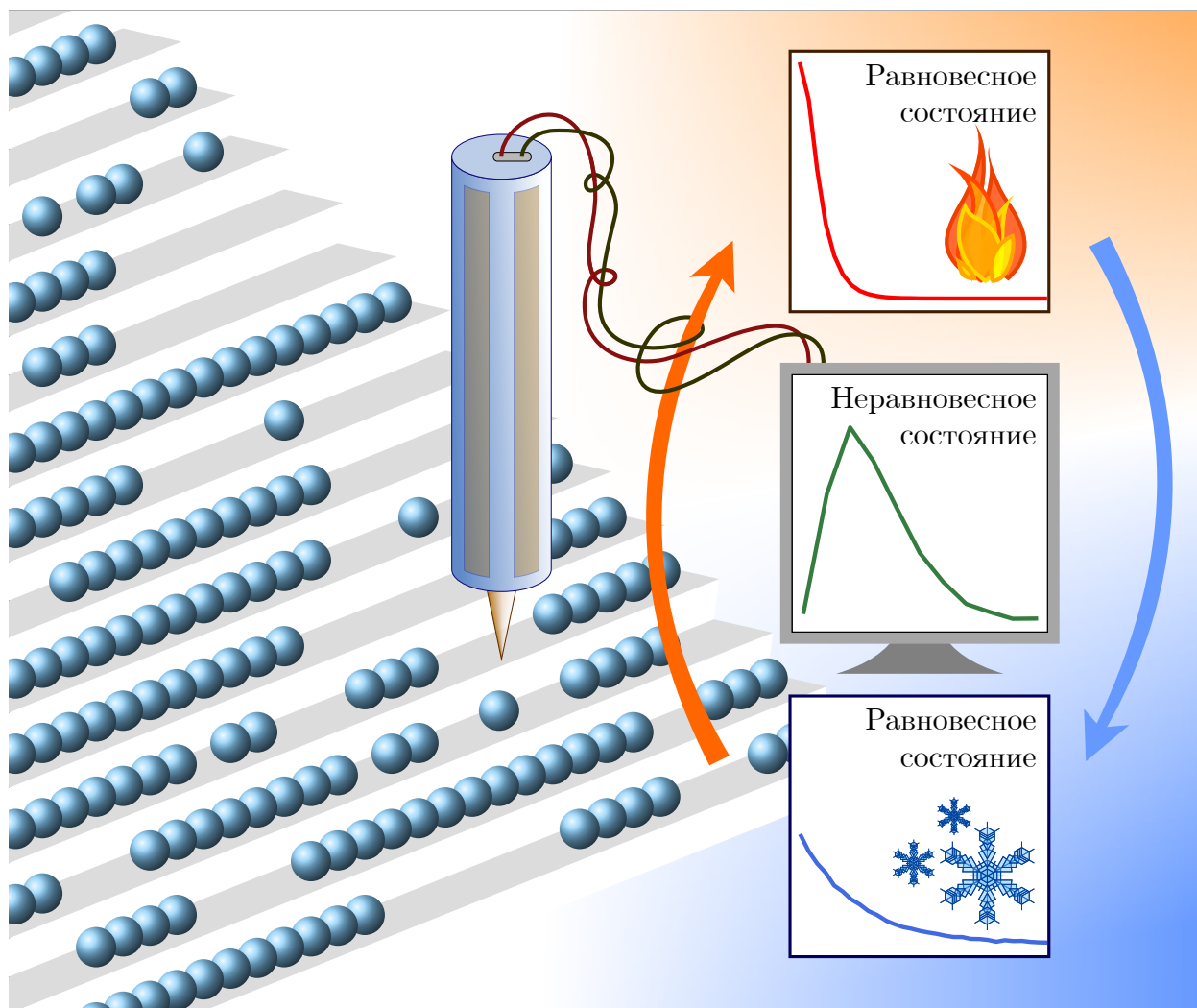


Рис. 4.5: Схематическое изображение СТМ и неравновесного распределения длин цепочек, получаемого экспериментально, и равновесных распределений, образующихся по прошествии некоторого времени с изменением температуры.

4.4. Основные результаты четвертой главы

В данной главе были приведены результаты исследования роста атомных цепочек кобальта на вицинальной поверхности меди. Для этого был создан комплекс компьютерных программ, позволяющий проводить моделирование в зависимости от ряда параметров. Моделирование роста одномерных наноструктур было проведено как в однотемпературном (только осаждение), так и в двухтемпературном (осаждение и отжиг) режимах. Было показано влияние изменения различных параметров на форму распределения длин цепочек и положение его максимума. Обнаружено, что так называемые цепочки с “магическими длинами” формируются на поверхностях с разными ширинами террас. Результаты моделирования показали, что наибольшее влияние на длины цепочек оказывают ширины террас поверхности, диффузионные барьеры и такие экспериментальные параметры, как степень покрытия, поток осаждаемых атомов и температура.

Глава 5

Распределение длин одномерных островков

Анализ и определение распределения размеров одномерных островков является одной из важных задач изучения свойств наноструктур. Экспериментально сканирующая туннельная микроскопия позволяет определить распределение размеров островков при низких температурах [32, 57, 58, 60, 64, 68]. С теоретической же точки зрения эта проблема остается в фокусе внимания современной физики. Мономодальные и монотонно уменьшающиеся распределения размеров островков являются наиболее распространенными в случае одномерных структур. Традиционно существуют три различных подхода к получению распределения размеров одномерных островков. В первом подходе используется аналитическое выражение, которое можно получить в рамках классической термодинамики с использованием модели одномерного решеточного газа [46, 57]. Второй основан на балансных уравнениях [59, 75, 90, 155], он был подробно изложен в первой главе. Третий подход основан на моделировании кинетическим методом Монте-Карло [156, 157]. Однако наиболее популярным подходом среди вышеперечисленных остается использование комбинации второго и третьего подходов, а именно балансных уравнений со стохастическим моделированием, а затем сравнение их результатов [60—67].

В рамках этих подходов было получено много важных и интересных результатов. Однако иногда эти результаты противоречат друг другу или здравому смыслу. Например, в одной из работ показано, что концентрация реактивных дефектов, равная 0.0025 на узел решетки, может изменять распределение островков по размерам от мономодального к монотонно убывающему [102]. В другой работе показана возможность изменения формы распределения размеров островков от мономодального к монотонно убывающему путем изменения температуры или степени покрытия [62]. Еще одно

Результаты этой главы были опубликованы в работах A1–A4 из списка публикаций по теме диссертации.

необычное утверждение состоит в том, что если распределение одномерных островков при термодинамическом равновесии имеет максимум, то атомы димеров и коротких островков отталкиваются [61]. В этом случае димеры не должны образовываться. Однако димеры — это центры роста одномерных структур.

Приведенные примеры показывают, как размер одномерной структуры зависит от различных внешних параметров. Однако в вышеперечисленных примерах нет количественного совпадения с экспериментом. Кроме того, возникает важный вопрос: можно ли извлечь что-нибудь полезное из распределения размеров островков для фундаментальной физики? Например, можно ли определить энергию связи? В экспериментальных работах были предприняты попытки использовать распределение для расчета энергии связи [32, 57]. Однако расхождение между экспериментом [32] и теорией [158] оказалось существенным. Более того, теоретические модели не учитывали тот факт, что при отжиге или охлаждении переход из одного состояния термодинамического равновесия в другое происходит через неравновесное состояние.

В настоящей главе предлагается аналитическое выражение для распределения размеров одномерных островков для разных случаев. Глава состоит из четырех параграфов. В первом параграфе выводится аналитическая функция распределения длин одномерных структур, находящихся в термодинамическом равновесии. Во втором параграфе обсуждается время жизни одномерных островков и делаются их оценки для Ag/Pt(997) и Co/Cu(775). В третьем параграфе обсуждается, как распределение островков по размерам зависит от времени. В четвертом параграфе исследуется влияние времени охлаждения на распределение островков по размерам и предлагается правильный метод расчета энергии связи с использованием экспериментального распределения размеров островков одномерных структур.

5.1. Равновесное распределение длин одномерных островков

Перед тем как перейти к неравновесным распределениям длин одномерных островков на вицинальной поверхности, получим равновесную функцию распределения длин одномерных островов.

Рассмотрим модель одномерного решеточного газа [46]. В ней мы рассматриваем ряд из N узлов, каждый из которых может быть либо занят, либо свободен. Будем рассматривать бесконечную ячейку. Для этого будем использовать периодические граничные условия и будем учитывать взаимодействие только соседних атомов. Обозначим энергию взаимодействия как ϵ . Будем считать одномерным островом последовательность атомов, с обоих концов ограниченную незанятыми узлами (вакансиями). Аналогично определим вакансионный остров. Будем решать задачу о

нахождении функции распределения и энергии связи одномерных островков в рамках канонического ансамбля, т.е. сохраняя число занятых узлов (атомов) M постоянным.

Для начала найдем количество островков, для чего воспользуемся методом выделения главной асимптотики. Запишем статистическую сумму системы как

$$Z = \sum_K \frac{N}{K} g_1 g_2 \exp(-E/k_B T), \quad (5.1)$$

где K — число островков, а g_1 и g_2 — факторы вырождения, связанные с энергией

$$E = -\epsilon(M - K). \quad (5.2)$$

Суммирование проводится по всем возможным значениям K . Знак минус перед правой частью в выражении (5.2) означает, что взаимодействие между соседними атомами является притяжением. g_1 равно числу способов расположить M занятых узлов в K островках,

$$g_1 = \frac{(M - 1)!}{(M - K)!(K - 1)!}, \quad (5.3)$$

а g_2 — числу способов разместить $L = N - M$ незанятых узлов в K вакансионных островках,

$$g_2 = \frac{(L - 1)!}{(L - K)!(K - 1)!}. \quad (5.4)$$

Множитель N в выражении (5.1) отражает количество способов количество возможных конфигураций, а $1/K$ вводится для коррекции “лишних” конфигураций, получающихся в связи с периодическими граничными условиями. В зависимости от того, какой из K островков окажется “первым”, можно разделить набор $N g_1 g_2$ конфигураций на K поднаборов, которые идентичны.

Для определения K используется метод главной асимптотики, т. е. статистическая сумма заменяется ее наибольшим слагаемым. Максимизируя сумму в формуле (5.1) и решая получившееся уравнение в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, член

$$K(T) = \frac{\sqrt{N^2 + 4LM(e^{\epsilon/k_B T} - 1)} - N}{2(e^{\epsilon/k_B T} - 1)} \quad (5.5)$$

дает наибольший вклад в сумму в (5.1).

Чтобы определить распределение размеров островков, перепишем статистическую сумму в других переменных. Обозначим за n_i число занятых островков длины i . Тогда каждый набор островков $\{n_k\}$ должен удовлетворять требованиям

$$M = \sum_{k=1}^{\infty} k n_k, \quad K = \sum_{k=1}^{\infty} n_k. \quad (5.6)$$

Подставляя их в выражение (5.2), получим полную энергию определенного набора островков $\{n_k\}$, равную

$$E = -\epsilon \sum_{k=1}^{\infty} (k-1)n_k. \quad (5.7)$$

Теперь необходимо определить фактор вырождения для набора $\{n_k\}$. Предположим сначала, что островки различимы, т.е. имеют разные длины. С учетом периодических граничных условий есть N возможностей выбрать положение первого островка. Далее, по определению, каждый занятый островок ограничивается двумя незанятыми узлами, что оставляет $L-1 = N-M-1$ позиций для оставшихся $K-1$ островков, оставляя $(L-1)!/(L-K)!$ возможностей расположить эти островки. Однако так как все островки одинаковой длины неразличимы, мы должны ввести поправку на число перестановок внутри каждой группы островков длины k . Это позволяет записать фактор вырождения для набора островков $\{n_k\}$ как

$$g_3 = \frac{N \left(\sum_{k=1}^{\infty} k n_k - 1 \right)!}{\left(N - \sum_{k=1}^{\infty} (k+1)n_k \right)! \prod_{k=1}^{\infty} n_k!}, \quad (5.8)$$

а статистическую сумму как

$$Z = \sum_{\{n_k\}} g_3 \exp(-E/k_B T), \quad (5.9)$$

где суммирование ведется по всем наборам островков, которые удовлетворяют условиям (5.6).

Чтобы определить число островков длины l , был снова использован метод главной асимптотики. Так как значения n_k связаны ограничениями (5.6), вводятся лагранжевы множители и берется частная производная по n_l . Таким образом, можно записать

$$\frac{\partial}{\partial n_l} \left[\ln g_3(\{n_k\}) - \frac{E(\{n_k\})}{k_B T} + \lambda_1 \left(M - \sum_{k=1}^{\infty} k n_k \right) + \lambda_2 \left(K - \sum_{k=1}^{\infty} n_k \right) \right] = 0, \quad (5.10)$$

где λ_1 и λ_2 — множители Лагранжа. Используя выражения (5.7) и (5.8), систему выше можно переписать как

$$n_l = S_1^l S_2, \quad (5.11)$$

где

$$S_1 = \frac{N - M - K}{N - M - 1} \exp(-\epsilon/k_B T) e^{-\lambda_1} \quad (5.12)$$

и

$$S_2 = (N - M - K) \exp(-\epsilon/k_B T) e^{-\lambda_2} \quad (5.13)$$

— независимые от l константы. Подставляя (5.11) в выражения (5.6) и решая их для

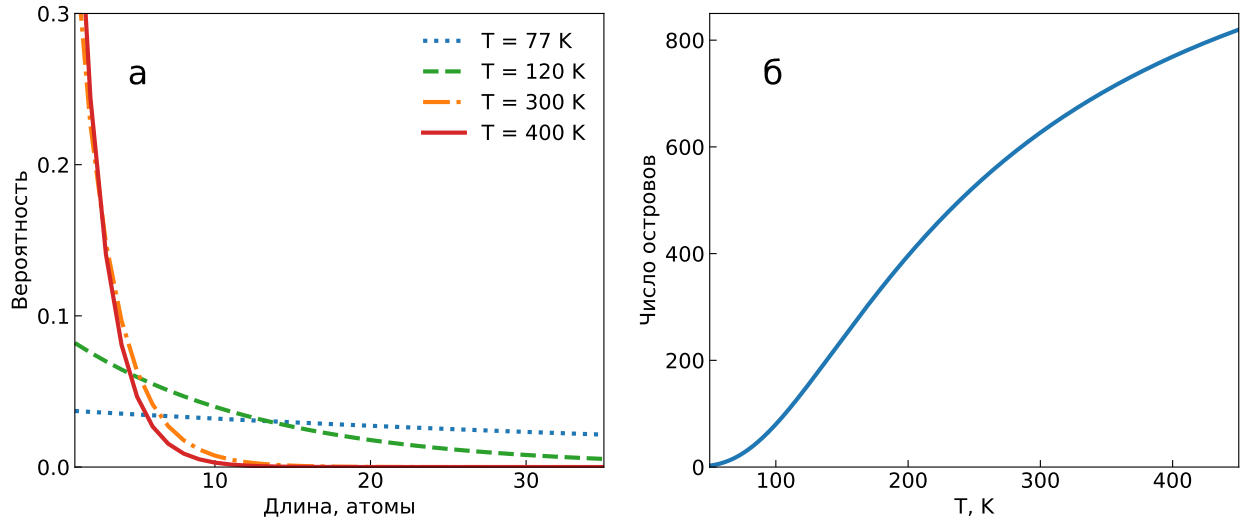


Рис. 5.1: (а) Равновесное распределение длин одномерных островов, построенное по формуле (5.15). Параметры $\epsilon = 60$ мэВ, $N = 5816$, $M = 1811$ [57] для разных температур. (б) Зависимость числа островов K от температуры.

S_1 и S_2 , получим

$$S_1 = 1 - \frac{K}{M}, \quad S_2 = \frac{K^2}{M - K}. \quad (5.14)$$

С учетом этого выражение (5.11) для равновесного распределения длин одномерных островков примет вид

$$n_l = \frac{K^2}{M} \left(1 - \frac{K}{M}\right)^{l-1}. \quad (5.15)$$

Равновесные распределения длин островков при разных температурах изображены на рис. 5.1а. Как видно из рисунка, при высоких температурах будут существовать только короткие островки. При низких же температурах распределение больше похоже на прямую линию, что говорит о том, что в этом случае возможно образование островков любой длины.

Зависимость числа островов от температуры (5.5) изображена на рисунке 5.1б. Число островов растет вместе с ростом температуры и выходит на плато в пределе высоких температур. Как можно видеть на рисунке 5.1б, эта зависимость нелинейная. Если обе величины, а именно число островов K и температура T , известны, то можно оценить энергию связи ϵ , пользуясь выражением

$$\epsilon = k_B T \ln \frac{(M - K)(N - M - K)}{K^2}. \quad (5.16)$$

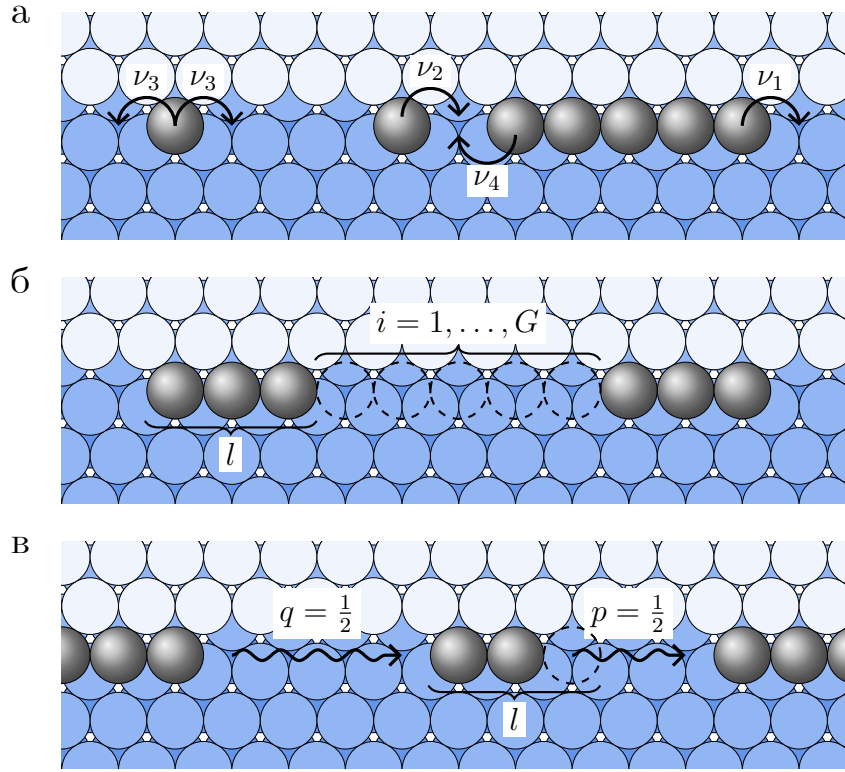


Рис. 5.2: (а) Основные диффузионные процессы в одномерной модели. (б, в) Иллюстрация к расчету характеристического времени τ_a .

5.2. Время жизни одномерных островков

Перед тем как непосредственно перейти к неравновесному распределению длин одномерных островков, рассмотрим простую теоретическую модель, которая позволит нам оценить время жизни τ_{life} одномерного островка. В этой модели островок состоит из l атомов или молекул (структурных элементов), и среднее расстояние между соседними островками составляет G узлов решетки (см. рис. 5.2б). Для простоты изложения будем рассматривать в качестве структурного элемента один атом. Атом, который отделился от островка, может находиться на одном из $i = 1, \dots, G - 1$ узлов между двумя островками. Соответственно, если атом присоединен к островку, то $i = 0$ или $i = G$. Здесь применяется метод среднего времени, ранее успешно использованный для изучения случайного блуждания атомов [159] и доменных стенок [160].

В одномерной системе случайное блуждание атома характеризуется тремя частотами: частотой отделения атомов от островка, частотой присоединения атома к островку и частотой перескоков атомов в соседний пустующий узел решетки в промежутках между островками (см. рис. 5.2а).

$$\nu_{1,2,3} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{1,2,3}}{k_B T}\right), \quad (5.17)$$

где $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$ — диффузионные барьеры, T — температура подложки, k_B — постоянная Больцмана, а ν_0 — префактор. Обозначим частоту перемещения атома из позиции i в позицию $j = i \pm 1$ как $\nu_{i \rightarrow j}$, что позволит записать

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \nu_{G \rightarrow (G-1)} = \nu_1, \quad (5.18)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 0} = \nu_{(G-1) \rightarrow G} = \nu_2, \quad (5.19)$$

$$\nu_{1 \rightarrow 2} = \nu_{2 \rightarrow 1} = \dots = \nu_{(G-2) \rightarrow (G-1)} = \nu_{(G-1) \rightarrow (G-2)} = \nu_3. \quad (5.20)$$

Тогда среднее время, пока атом остаётся на i -той позиции в решетке, составит

$$\tau_0 = \tau_G = \frac{1}{\nu_1}, \quad (5.21)$$

$$\tau_1 = \tau_{(G-1)} = \frac{1}{\nu_2 + \nu_3}, \quad (5.22)$$

$$\tau_2 = \dots = \tau_{(G-2)} = \frac{1}{2\nu_3}. \quad (5.23)$$

В начальный момент времени атом, находящийся на границе островка, занимает узел $i = 0$. Для того чтобы оценить время жизни острова, необходимо рассчитать среднее время τ_a , за которое атом дойдет до узла с $i = G$. Элементы матрицы переходов U размера $G \times G$ можно определить как

$$U_{ij} = \tau_j \nu_{j \rightarrow i}. \quad (5.24)$$

Матрица U будет иметь следующий вид:

$$U = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_3} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \frac{1}{2} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\nu_3}{\nu_2 + \nu_3} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \frac{1}{2} & 0 & \frac{\nu_3}{\nu_2 + \nu_3} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

В начале атом занимает узел $i = 0$, а следовательно вероятность его обнаружения в первых G узлах составляет $P_i^{init} = \delta_{0i}$, где δ_{ij} — символ Кронекера. Вероятность обнаружить атом на i -той позиции после m случайных шагов пропорциональна $P_i^{(m)} = (U^m)_{ij} P_j^{init}$. Тогда полная вероятность обнаружения атома на i -той позиции

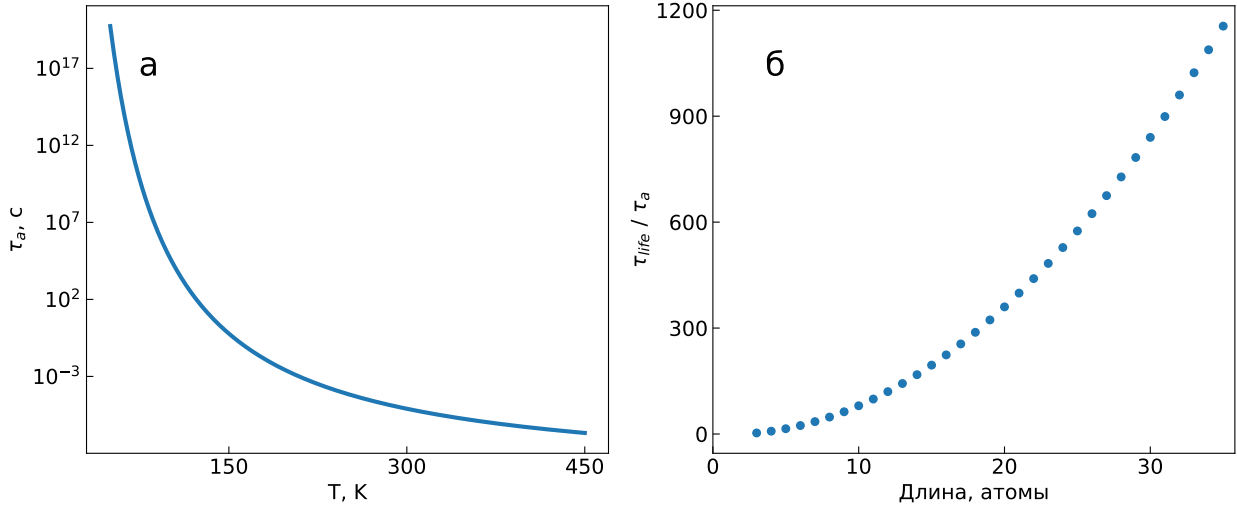


Рис. 5.3: (а) Характерное время τ_a (5.29) как функция температуры. Длина островка выбрана равной 8 атомам. (б) Зависимость относительного времени жизни τ_{life}/τ_a от длины островка. Диффузионные барьеры ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 взяты из таблицы 5.1.

после большого числа случайных шагов составит

$$P_i = \sum_{m=0}^{\infty} (U^m)_{ij} P_j^{init} = (I - U)_{ij}^{-1} P_j^{init}, \quad (5.26)$$

где I — единичная матрица. Таким образом, полная вероятность может быть найдена из системы линейных уравнений

$$\sum_{j=0}^{G-1} (\delta_{ij} - U_{ij}) P_j = P_i^{init}. \quad (5.27)$$

Полное время случайного блуждания атома от одного островка до другого составит

$$\tau_a = \sum_{i=0}^{G-1} \tau_i P_i \quad (5.28)$$

Из выражений (5.25), (5.27) и (5.28) получим

$$\tau_a = \frac{1}{\nu_3} \left\{ \left(\frac{G-1}{2\nu_2} + \frac{1}{\nu_1} \right) [\nu_2(G-2) + 2\nu_3] \right\}. \quad (5.29)$$

График зависимости величины τ_a от температуры представлен на рисунке 5.3а.

Теперь необходимо определить характерное время τ_a , в течение которого будет происходить распад одномерного островка. Положим вероятность отсоединения атома от островка равной вероятности присоединения другого атома к нему $p = q = \frac{1}{2}$ (см. рис. 5.2в). Очевидно, островок длины l перестанет существовать, если от него отделятся $l-1$ атомов. Вероятность такого события определяется биномиальным рас-

пределением

$$P(m, l) = \frac{m!}{\left(\frac{m+l-1}{2}\right)! \left(\frac{m-l+1}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^m, \quad (5.30)$$

где m — число испытаний.

Используя тот факт, что распределение $P(m, l)$ симметрично вблизи точки экстремума в случае равенства вероятностей $p = q$

$$P(m = i - 1, l) = P(m = i + 1, l), \quad (5.31)$$

получим число i характерных времен

$$i = l(l - 2). \quad (5.32)$$

Умножая полученное выражение на время τ_a , получим конечный результат для времени жизни острова

$$\tau_{\text{life}} = \tau_a l(l - 2). \quad (5.33)$$

Применимость этого приближения ограничена условием

$$\tau_w < \tau_+, \quad (5.34)$$

где τ_w — среднее время образования свободного атома, а τ_+ — среднее время случайного блуждания атома между островками. Атом считается свободным, если он находится в узле с номером $i = 2, \dots, G - 2$.

Матрица U для вычисления τ_+ имеет вид

$$U = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_3} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.35)$$

Производя рассуждения, аналогичные таковым для τ_a , получим среднее время образования свободного атома

$$\tau_+ = \frac{(\nu_2 + \nu_3)(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)}{\nu_1 \nu_2}. \quad (5.36)$$

Матрица переходов U для случайного блуждания атома, находящегося в проме-

Таблица 5.1: Энергетические барьеры, показанные на рис. 5.2а для Ag/Pt(997) и Co/Cu(775), а также значения энергии связи. Значения даны в эВ.

	Co/Cu(775)	Ag/Pt(997)
ΔE_1	0.21	0.24
ΔE_2	0.82	0.30
ΔE_3	0.70	0.24
ΔE_4	0.31	0.37
E_{bind}	0.58	0.06

жутке $i = 2, \dots, G - 2$, имеет форму

$$U = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \cdots & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.37)$$

Для простоты предположим, что N четно и что в начальный момент времени атом располагается точно посередине двух островов, после чего получим

$$\tau_w = \frac{1}{8\nu_3} (G - 2)^2. \quad (5.38)$$

Проиллюстрируем вышесказанное примером. Прежде чем перейти к обсуждению эволюции одномерных атомных структур, кратко опишем сценарий их роста. Как было показано выше, поверхности Pt(997) и Cu(775) являются ступенчатыми. Их террасы имеют поверхность (111) и состоят из 9 и 7 атомных рядов соответственно. Если температура системы высокая, то при напылении атомов примеси они быстро оказываются возле края ступени, как с нижней стороны, так и с верхней. Поскольку барьер Эрлиха-Швобеля [161, 162] для рассматриваемых систем мал, то атомы примеси оказываются с нижней стороны ступени. Для того чтобы атому примеси отпрыгнуть от ступени, ему необходимо преодолеть энергетический барьер больше 1.5 эВ, что значительно больше, чем энергетические барьеры возле ступени (см. таблицу 5.1). Таким образом, атомы примеси скапливаются возле ступени и в дальнейшем двигаются только в одном направлении, а именно вдоль ступени.

Анализ результатов эксперимента [32, 57] и моделирования показывает, что при напылении малых концентраций примеси на поверхности Pt(997) и Cu(775) формируются атомные островки серебра и кобальта разной длины. Полученные распределения длин островков для Co/Cu(775) и Ag/Pt(997) при 160 К и 190 К существенно

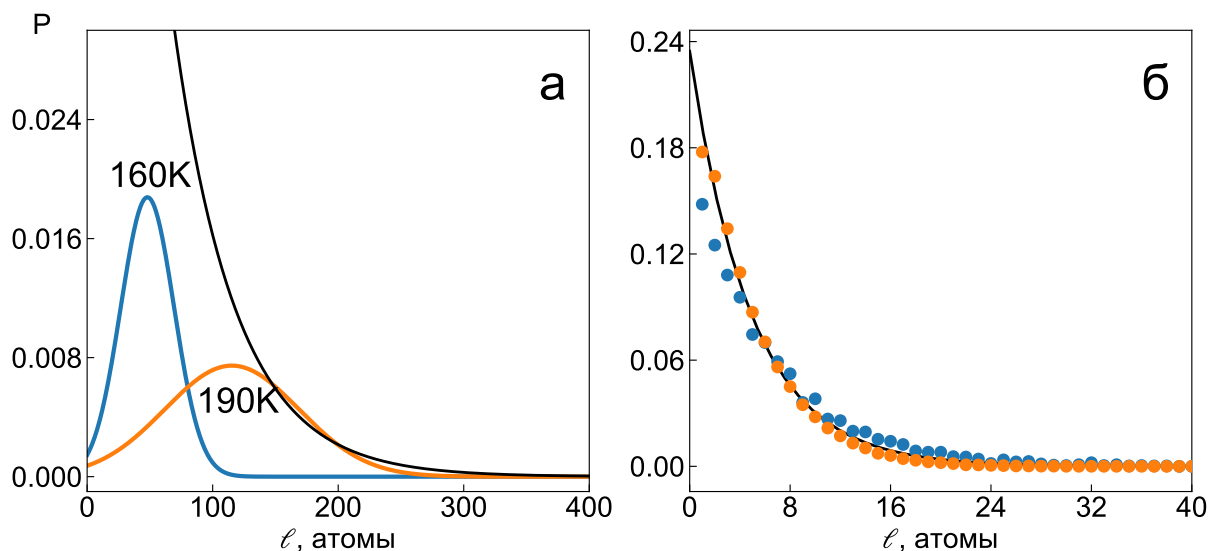


Рис. 5.4: Распределения длин атомных островков при двух разных температурах (160 К (синий), 190 К (оранжевый)). (а) Co/Cu(775). (б) Ag/Pt(997). Сплошной черной линией показана подгонка в рамках одномерной модели решеточного газа [46].

отличаются друг от друга (см. рис. 5.4). Для Co/Cu(775) распределение длин островков похоже на экспериментальное, оно хорошо аппроксимируется распределением Гаусса и плохо описывается выражением (5.15). С ростом температуры средняя длина островков кобальта и ее среднеквадратическое отклонение увеличиваются. Для Ag/Pt(997) наблюдается иная ситуация. С увеличением температуры распределение длин островков изменяется незначительно и хорошо описывается выражением (5.15).

Подобное различие связано с тем, что энергии связи для Co/Cu(775) и Ag/Pt(997) различаются на порядок, поэтому диффузионные процессы в этих системах протекают с разной скоростью. Например, для атомных островков серебра энергия связи E_{bind} равна 0.06 эВ, и система при 160 К за несколько секунд приходит к термодинамически равновесному состоянию. Если температуру понизить, то время, за которое система придет в термодинамическое равновесие, значительно увеличится. Как видно из рис. 5.5, при 100 К система Ag/Pt(997) не успевает прийти в термодинамическое равновесие даже за несколько дней. При этом, однако, начинает появляться максимум для одиночных атомов (зеленая кривая на рис. 5.5). Стоит отметить, что при температуре ниже 105 К атомы серебра возле ступени становятся менее подвижными, поэтому атомные островки при низких температурах за время проведения эксперимента не успевают прийти в равновесное состояние. Именно в неравновесном состоянии измеряются длины атомных структур, и из рис. 5.5 видно, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для наглядности были рассчитаны времена жизни островков в разных системах при разных температурах в зависимости от длины островка. Очевидно, что критерием

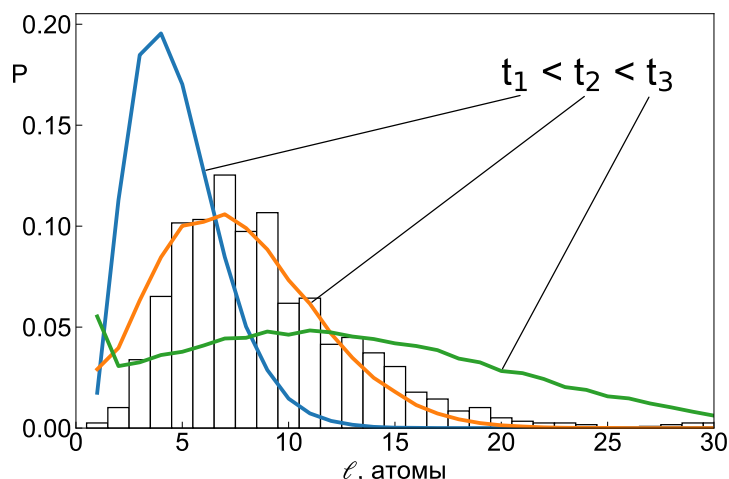


Рис. 5.5: Распределения длин островков для Ag/Pt(997) при $T = 100$ К в зависимости от времени эксперимента (час, десять часов, пять дней). Гистограмма взята из экспериментальной работы [57].

практической применимости таких структур должна быть их стабильность, в частности, при комнатной температуре. Время жизни островков в системе Co/Cu оказалось существенно больше, чем в системе Ag/Pt. Как видно из рисунка 5.6, при температурах ниже комнатной время жизни островков Co составляет более 3 лет, что позволяет использовать их в качестве элементов магнитной памяти [163]. Однако с ростом температуры время жизни быстро сокращается, и лишь островки длиннее 30 атомов быть стабильными в течение длительного времени. В качестве критерия стабильности одномерных островков может выступать отношение $E_{bind}/k_B T$ к единице. К примеру, в системе Co/Cu(111) энергия связи $E_{bind} = 0.6$ эВ, что дает $E_{bind}/k_B T \sim 23 \gg 1$ при температуре 300 К. Таким образом, можно сказать, что одномерные островки кобальта на вицинальной поверхности меди будут стабильными при комнатной температуре.

В большинстве случаев одномерные атомные структуры получают при отжиге при температуре выше комнатной, и система довольно быстро приходит в равновесное состояние. Перед тем как сделать измерения, образец предварительно охлаждают. Рассмотрим более подробно процесс перехода из одного равновесного состояния в другое при охлаждении. В начальный момент времени при высокой температуре атомные островки находятся в равновесном состоянии (см. рис. 5.4б). В состоянии равновесия количество атомов, отсоединившихся от островка, равно количеству атомов, присоединившихся к нему. При уменьшении температуры уменьшается скорость движения одиночных атомов и увеличивается время жизни островков (см. рис. 5.6). Поскольку среднее время жизни коротких островков значительно меньше, чем длинных, то такие островки быстро распадаются. Таким образом, количество коротких островков уменьшается, а количество длинных островков увеличивается. В этот момент атомные островки находятся в неравновесном состоянии. Одновременно растет и

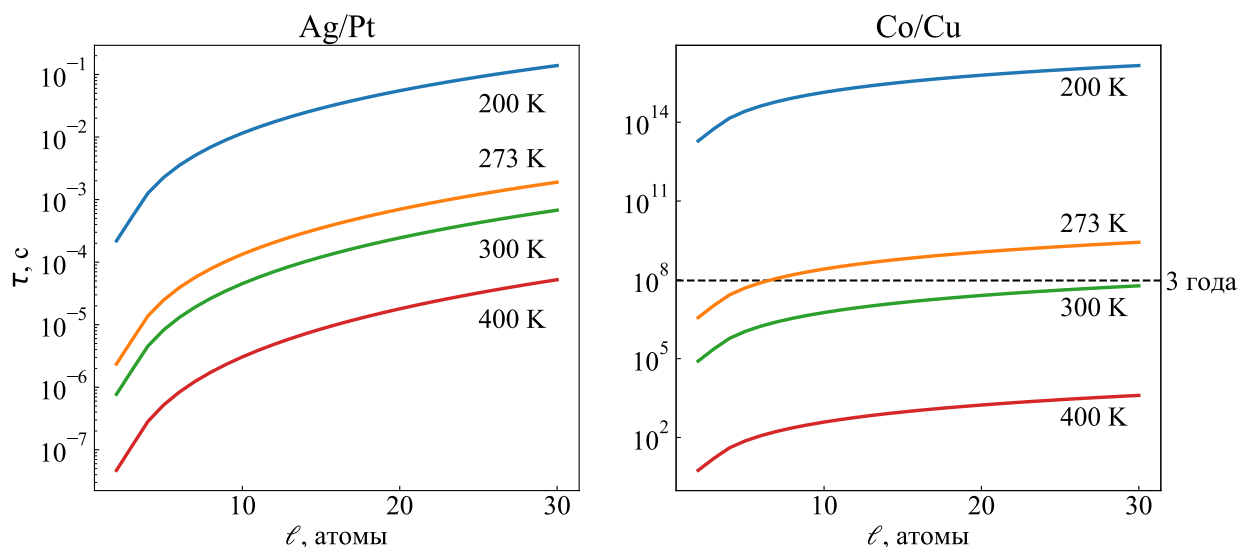


Рис. 5.6: Времена жизни островков Co на вицинальной поверхности Cu(111) (слева) и островков Ag на вицинальной поверхности Pt(111) (справа) при разных температурах.

расстояние между островками. Когда оно становится критическим, то атом, отсоединившийся от одного островка, не успевает присоединиться к другому. В этом случае происходит рост количества одиночных атомов и коротких островков, расположенных между двумя длинными островками. Как следствие, в распределении длин островков появляется второй максимум для одиночных атомов. Далее система приходит в равновесное состояние и хорошо описывается моделью одномерного решеточного газа. Таким образом, при охлаждении или отжиге одномерные структуры из одного состояния равновесия в другое переходят через неравновесное состояние, которое и наблюдается экспериментально.

Исследование эволюции одномерных атомных структур кинетическим методом Монте-Карло показало, что распределение длин одномерных структур зависит не только от внешних параметров эксперимента, но и от времени. Поскольку при низких температурах для многих одномерных структур время их жизни значительно больше времени проведения эксперимента, то они находятся в неравновесном состоянии. Поэтому нельзя использовать для анализа экспериментальных данных модели, в которых одномерные структуры рассматриваются как равновесные. Самым простым способом остается сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования.

5.3. Распределение длин одномерных островков с учетом их распада

Как было показано выше, в процессе охлаждения переход из одного состояния термодинамического равновесия в другое происходит через неравновесное состояние. Этот переход сопровождается распадом одномерных островков в первой фазе.

Такой распад носит случайный характер во времени, поэтому относительное число островков длины l будет описываться хорошо известным законом

$$f(l, t) = f(l) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{life}}}\right). \quad (5.39)$$

Подставляя выражения (5.15) и (5.33) в (5.39), получим неравновесное распределение длин одномерных островков

$$f(l, t) = A' \frac{K}{M} \left(1 - \frac{K}{M}\right)^{l-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_a l(l-2)}\right), \quad (5.40)$$

где A' — нормировочный коэффициент

$$A' = \frac{1}{\sum_{l=3}^{\infty} f(l, t)}. \quad (5.41)$$

Относительное время t/τ_a может быть определено из условия экстремума функции $f(l, t)$

$$\frac{t}{\tau_a} = -\frac{l_{mp}^2 (l_{mp} - 2)^2 \ln\left(1 - \frac{K}{M}\right)}{2(l_{mp} - 1)}, \quad (5.42)$$

где t_{mp} — наиболее вероятная длина островка, определяемая скоростью охлаждения образца и продолжительностью эксперимента.

Для проверки полученного распределения (5.40) было проведено сравнение с экспериментальным [57]. Наиболее вероятная длина островка $l_{mp} = 7$ была взята из эксперимента [57]. Параметр K был свободным. Как видно из рисунка 5.7, теория находится в отличном согласии с экспериментом.

Результаты моделирования кинетическим методом Монте-Карло (см. главу 4) показало, что переход из одного состояния термодинамического равновесия в другое проходит через неравновесные состояния. Этот переход проходит в две стадии. Первая состоит из созревания Оствальда. Оно заключается в распаде коротких островков и росте более длинных за их счет. Вторая стадия начинается спустя длительное время, когда расстояние между островками становится критическим, т. е. отделившиеся атомы не могут достичь соседнего острова. На этой стадии происходит формирование коротких островков. Таким образом, неравновесное распределение длин островков

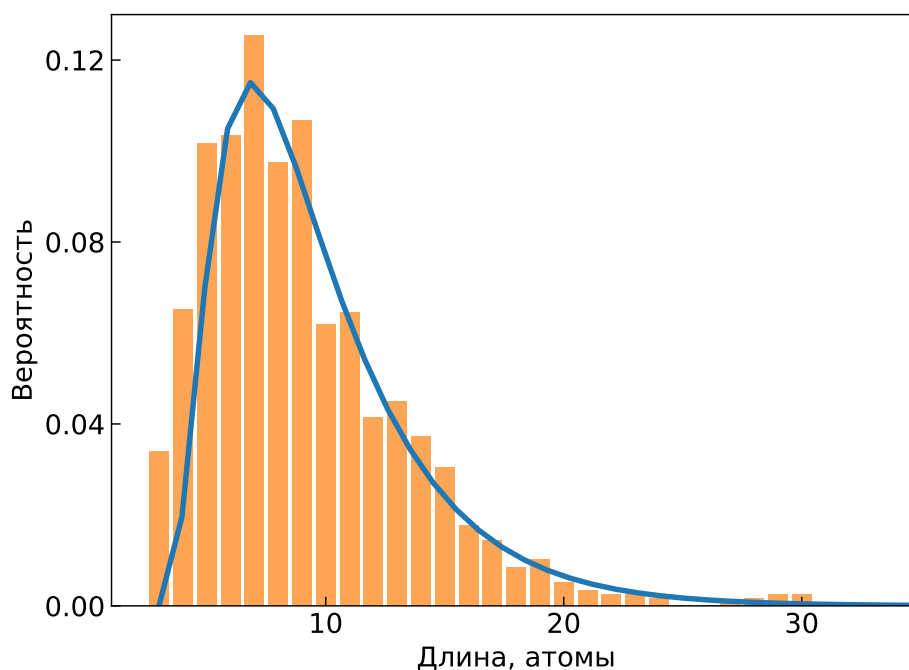


Рис. 5.7: Гистограмма: экспериментальное распределение размеров одномерных островков Ag на вицинальной поверхности Pt(997) [57]. Линией показано неравновесное распределение длин островков согласно (5.40) при $K = 430$ и $l_{mp} = 7$.

может применяться только в случае, если вторая фаза еще не началась.

5.4. Определение энергии связи в одномерных островках

Обычно расчет энергии связи производится по данным, полученным из распределения длин островков [32, 57]. Однако экспериментальные значения энергии связи существенно отличаются от теоретических. Одной из главных проблем при ее определении является тот факт, что распределения, получаемые в эксперименте, получены при низких температурах, в то время как сами одномерные островки формируются при отжиге. Например, острова Ag растут при 400 К, хотя их СТМ изображения были получены при 77 К [32, 57]. Поэтому необходимо принимать в расчет также и процесс охлаждения. Для простоты предположим, что в реальном эксперименте температура изменяется, подчиняясь следующему закону

$$T(t) = T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{cool}}}\right), \quad (5.43)$$

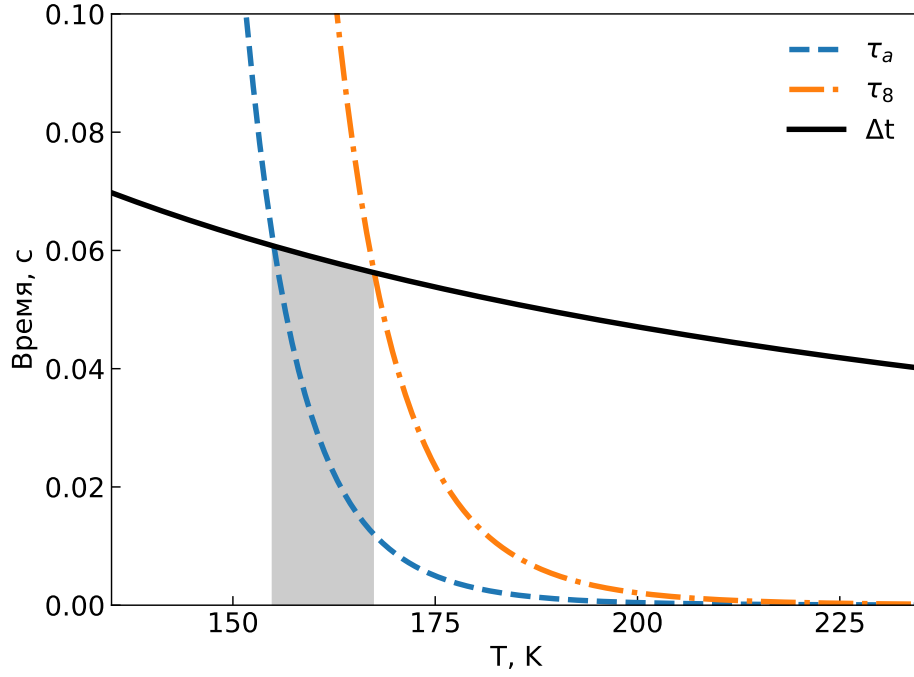


Рис. 5.8: Время охлаждения Δt , характеристическое время τ_a и время жизни одномерного островка, состоящего из 8 атомов, τ_8 как функция температуры.

где T_0 — начальная температура, а τ_{cool} — время релаксации. Тогда время охлаждения Δt , за которое температура образца изменится с T до $T + \Delta T$ выражается как

$$\Delta t = \tau_{\text{cool}} \frac{\Delta T}{T(t)}. \quad (5.44)$$

Если время охлаждения Δt существенно короче, чем время жизни коротких островков, то распределение будет равновесным. В противном случае оно будет неравновесным. Из-за длительного периода времени система не придет в состояние термодинамического равновесия. Оценки показывают, что невозможно получить равновесное распределение длин островков при температурах менее 165 К (см. рис. 5.8). Поэтому необходимо использовать это значение критической температуры для расчета энергии связи.

Тогда алгоритм расчета энергии связи будет следующим.

- Для начала необходимо получить экспериментальное распределение длин островков.
- Далее, нужно определить критическую температуру. Критической называется та температура, при которой размер островков остается постоянным при неизменных параметрах эксперимента. Например, в работе [99] была определена критическая температура для роста двумерных островов.
- После этого необходимо аппроксимировать экспериментальное распределение

неравновесным распределением (5.40) и определить параметр K .

- Наконец, энергия связи может быть рассчитана с помощью формулы (5.16).

Наши оценки энергии связи по алгоритму, описанному выше, составили 47 мэВ, в то время как расчеты в рамках теории функционала плотности дают значение, равное 60 мэВ. Различие в приведенных значениях может быть вызвано относительной простотой закона (5.43), определяющего охлаждение образца.

5.5. Основные результаты пятой главы

В настоящей главе был предложен новый подход для расчета равновесного распределения длин одномерных островков при эпитаксиальном росте. Его результат, выражение (5.40), является аналитической функцией, описывающей неравновесное распределение длин островков. В отличие от таких методов, как балансные уравнения или моделирование кинетическим методом Монте-Карло, аналитическое выражение (5.40) позволяет более просто и точно проанализировать экспериментальные данные. В отличие от других теоретических подходов, предложенная модель включает в себя такие явления, как созревание Оствальда и распад коротких одномерных островков. Модель была применена для анализа экспериментальных данных. Было показано, что экспериментальное и теоретическое распределения находятся в хорошем согласии друг с другом. Был предложен метод определения значения энергии связи из экспериментального распределения длин островков.

Глава 6

Структурный фазовый переход в атомных цепочках Co на поверхности Cu(775)

Теория функционала плотности [164] на сегодняшний день является одним из мощных и проверенных инструментов в исследовании свойств наноструктур, в частности металлических. Однако появляются работы [32, 33], которые утверждают, что такая система как Co/Cu(775) некорректно описывается в рамках теории функционала плотности. Например, авторы работы [33] утверждают, что в рамках теории функционала плотности невозможно найти димеризованную структуру атомных цепочек Co на ступенчатых поверхностях Cu(775). Именно эти работы были мотивацией для исследования структурных свойств атомных цепочек Co на поверхности Cu(775).

Настоящая глава посвящена теоретическому исследованию структурного фазового перехода атомных цепочек кобальта из димеризованного состояния в недимеризованное. Эксперимент, в котором наблюдалось это явление, описан в разделе 1.5.

6.1. Модель для исследования структурного фазового перехода в атомных цепочках

Прежде чем перейти к моделированию конкретно структурного фазового перехода, исследуем систему Co/Cu(775) более подробно с точки зрения стабильности одномерных структур с различными параметрами. Для этого были рассчитаны энергия димеризации ΔE и энергия связи при помощи программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), в котором реализована схема самосогласованного решения систе-

Результаты этой главы были опубликованы в работах A7, A8 из списка публикаций по теме диссертации.

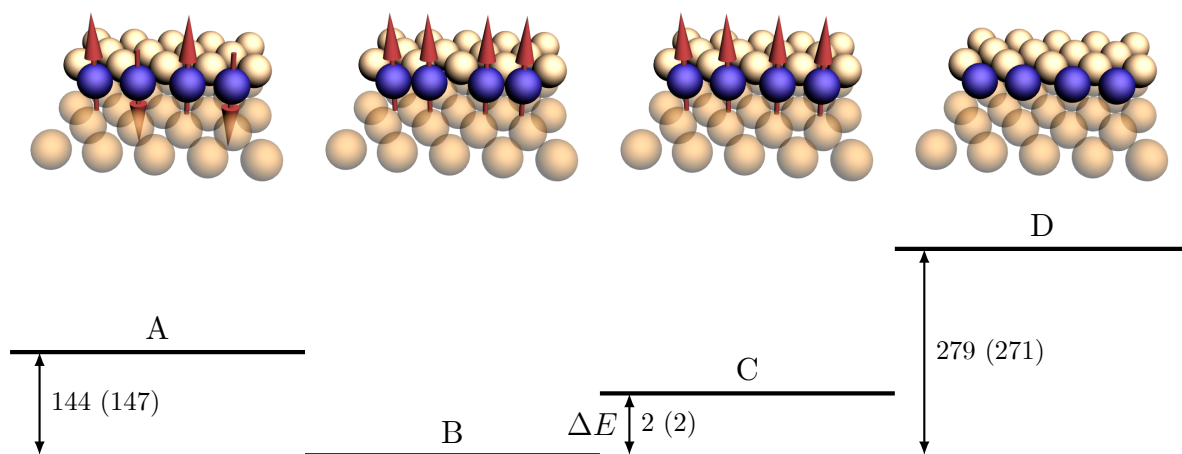


Рис. 6.1: (А) антиферромагнитная, (В) димеризованная ферромагнитная, (С) ферромагнитная и (D) бесспиновая конфигурации нанопроволоки Co, расположенной на vicinalной поверхности Cu(775). Снизу показаны уровни энергии в мэВ/атом для шага В. Значения в скобках даны для шага А.

мы уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн. При вычислениях было использовано приближение обобщенных градиентов для функционала обменно-корреляционной энергии [165, 166] и PAW-потенциалы (Projector Augmented-Wave) [110, 167]. Поверхность Cu(775) была смоделирована в виде периодически повторяющихся слоев, состоящих из 60 атомных рядов.

Для расчетов были использованы три различные расчетные ячейки (модели). В первой подложка состояла из периодически повторяющихся пластин, состоящих из 8 слоев Cu(332) и атомной цепочки Co, разделенных достаточно широким слоем вакуума, составившим 16 Å. Похожая расчетная ячейка использовалась и в работе [103], но в ней димеризованные цепочки обнаружены не были. Во второй модели использовался фрагмент поверхности Cu(775) размером 4×6 атомов с одной цепочкой Co на ячейку. Для того чтобы смоделировать ступень, половина верхнего слоя была убрана. Третья модель аналогична первой, за исключением того, что число слоев было увеличено с 8 до 60. Все ячейки предполагают, что несколько нижних слоев зафиксированы, что позволяет симитировать объемный образец.

Магнитное взаимодействие в наноструктурах очень чувствительно к межатомным расстояниям, что необходимо учитывать при моделировании. Было проведено большое количество расчетов в рамках теории функционала плотности с различным начальным расположением атомов кобальта на медном субстрате с целью определения равновесного состояния. Среди них были: цепочка с равномерным расположением атомов (рис. 6.1, D), цепочки с ферромагнитным упорядочением спинов, димеризованная и недимеризованная (рис. 6.1, В и С соответственно) и недимеризованная цепочка с антиферромагнитным упорядочением спинов (рис. 6.1, А). Энергия димеризации ΔE — это разница между энергиями уровней В и С.

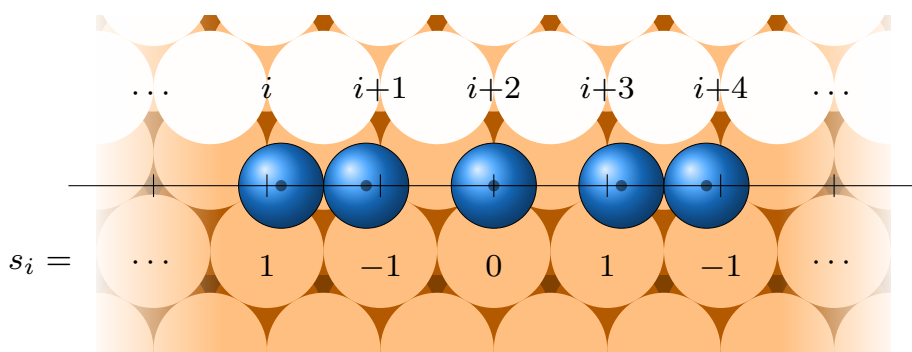


Рис. 6.2: Графическое представление способа расчета параметра порядка. Синие шарики — атомы цепочки, оранжевые круги — нижняя терраса подложки, белые — верхняя терраса подложки.

Таким образом, как видно из энергетической диаграммы (рис. 6.1, снизу), наиболее энергетически выгодным является состояние В, однако разница в энергии относительно С (энергия димеризации ΔE) очень невелика — 2 мэВ/атом для поверхности Cu(775) и $\Delta E = 4$ мэВ/атом для поверхности Cu(332), чем и объясняется неустойчивость димеризованных цепочек при повышении температуры выше некоторого критического уровня.

Для моделирования фазового перехода в атомных цепочках Со на поверхности Cu(775) и определения критической температуры перехода был использован алгоритм Метрополиса [116], для чего была написана программа на языке С.

В качестве генератора псевдослучайных чисел был использован оптимизированный алгоритм Вихрь Мерсенна двойной точности (Double precision SIMD-oriented Fast Mersenne Twister (dSFMT))[168]. Такой выбор был обусловлен следующими факторами. Во-первых, известно, что линейный конгруэнтный генератор, используемый в стандартной библиотеке языка С, имеет малый период повторения случайных чисел $2^{31} \approx 2 \cdot 10^9$, что делает невозможным его использование в моделировании методом Монте-Карло, где требуется число случайных чисел большее, чем $\sqrt[3]{2^{31}} \simeq 1290$ [169]. В свою очередь, алгоритм Вихрь Мерсенна с выбранным набором констант имеет период $2^{216091} - 1$, что с лихвой покрывает имеющиеся потребности. Во-вторых, данная конкретная реализация ускорена путем использования инструкций из набора SSE2, что немаловажно, учитывая необходимость провести большое число численных экспериментов.

Для параллельного запуска нескольких копий программного кода с разными наборами параметров был использован пакет GNU Parallel [127], а также `parallel-launcher` [153] — автоматизированное средство запуска на языке Python.

Состояние атомной цепочки Со можно охарактеризовать параметром порядка η ,

который в нашей модели определяется как

$$\eta = \frac{2}{N} \left| \sum_{i=1}^{N/2} s_{2i} \right|, \quad (6.1)$$

где N — число атомов в цепочке, s_i — параметр, определяющий положение i -го атома относительно идеального расположения (см. рис. 6.2). Для атома в идеальной позиции $s_i = 0$, для атома, смещенного влево, $s_i = -1$, и для атома, смещенного вправо, $s_i = 1$. На каждом шаге случайно выбираются атом с номером i и направление его смещения $\Delta s = \pm 1$. Система эволюционирует, подчиняясь следующим правилам. Если $s_i = 0$ и $s_{i+\Delta s} = 0$, то система переходит в новое состояние $s_i = \Delta s$ и $s_{i+\Delta s} = -\Delta s$, то есть происходит образование димера из i -го и $i + \Delta s$ -го атомов, ведущее к понижению общей энергии системы на $2\Delta E$, где $2\Delta E$ — разница энергий димеризованной цепочки и цепочки с равными межатомными расстояниями, приходящаяся на один атом (энергия димеризации). Иначе, если $s_i = \pm 1$ и $\Delta s = -s_i$, то с вероятностью $\exp(-2\Delta E/k_B T)$, где k_B — постоянная Больцмана, система может перейти в новую конфигурацию $s_i = 0$ и $s_{i+\Delta s} = 0$. Процесс распада димера сопровождается увеличением общей энергии на $2\Delta E$.

6.2. Влияние различных параметров на температуру фазового перехода в атомных цепочках

В экспериментальной работе [33] было показано, что при низких температурах расстояния между ближайшими атомами Со в цепочке внутри одного димера и в разных равны 2 Å и 3.1 Å соответственно. Кроме того, было показано, что чем больше разность потенциалов между иглой сканирующего туннельного микроскопа и поверхностью, тем выше температура, при которой наблюдается димеризация атомной цепочки. Это связано с тем, что поверхность и атомная цепочка под действием электрического поля деформируются [170]. Деформация цепочки и поверхности может быть смоделирована при помощи кластера, расположенного над ними [171, 172]. Расчеты в рамках теории функционала плотности показывают, что расстояние между атомами Со в димере уменьшаются с 2.4 Å до 2.36 Å, а ΔE вырастает с 4 мэВ/атом до 18 мэВ/атом (см. табл. 6.1). Температура структурного фазового перехода также растет с 15 К до 70 К.

Рассмотрим теперь структурный фазовый переход в атомных цепочках Со на поверхности Cu(775). На рис. 6.3а, 6.3в показана зависимость параметра порядка η цепочки, состоящей из 32 атомов Со, от температуры. При нулевой температуре все атомы цепочки образуют димеры, таким образом, $\eta = 1$. С увеличением температу-

Таблица 6.1: Разница между энергиями димеризованной и недимеризованной цепочек ΔE и расстояния между соседними атомами в димеризованной цепочке, рассчитанные в разных моделях.

Модель	Описание	ΔE , мэВ/атом	Длина связи, Å
2	Cu(775) шаг A	2	2.4 / 2.71
2	Cu(775) шаг A	2	2.38 / 2.73
3	Cu(332)	4	2.4 / 2.71
3	Cu(332) + игла СТМ	18	2.36 / 2.75

ры симметрия цепочки нарушается, и параметр порядка η монотонно уменьшается и далее становится равным нулю. Такая ситуация типична для фазового перехода второго рода. Температура фазового перехода T_C определяется положением максимума производной параметра порядка со знаком минус $-\frac{d\eta}{dT}$ (см. рис. 6.3б, 6.3г). Так, например, для цепочки длиной 48 атомов с энергией димеризации 10 мэВ температура фазового перехода равна 40 К.

Рассмотрим теперь, как зависит температура димеризации от длины цепочки. На рисунках 6.3а и 6.3б видно, что с удлинением цепочки температура димеризации уменьшается. Объяснить это можно следующим образом. Распад димеризованного состояния является случайным процессом. Соответственно, чем больше длина цепочки, тем большее число центров распада димеризованного состояния может содержаться в одной цепочке, и тем чаще каждая новая попытка распада будет оказываться рядом с предыдущей. Этим же объясняется более крутой спад графика параметра порядка при росте температуры у более длинных цепочек, чем у коротких.

Для более подробного исследования размерного эффекта температура фазового перехода была определена для цепочек, состоящих из различного количества атомов. На рис. 6.4 изображена зависимость температуры фазового перехода от обратной величины натурального логарифма длины цепочки N . Эта зависимость аппроксимируется формулой

$$T_C = A \frac{\Delta E}{\ln N}, \quad (6.2)$$

где $A = 20.16 \frac{\text{К}}{\text{мэВ}}$. Как видно из рис. 6.4, при увеличении длины цепочки температура фазового перехода уменьшается и стремится к нулю в пределе бесконечной цепочки, что находится в согласии с одномерной моделью Изинга [173].

Кроме этого, температура структурного фазового перехода ожидаемо растёт вместе с увеличением величины энергии димеризации (см. рис. 6.3в, 6.3г).

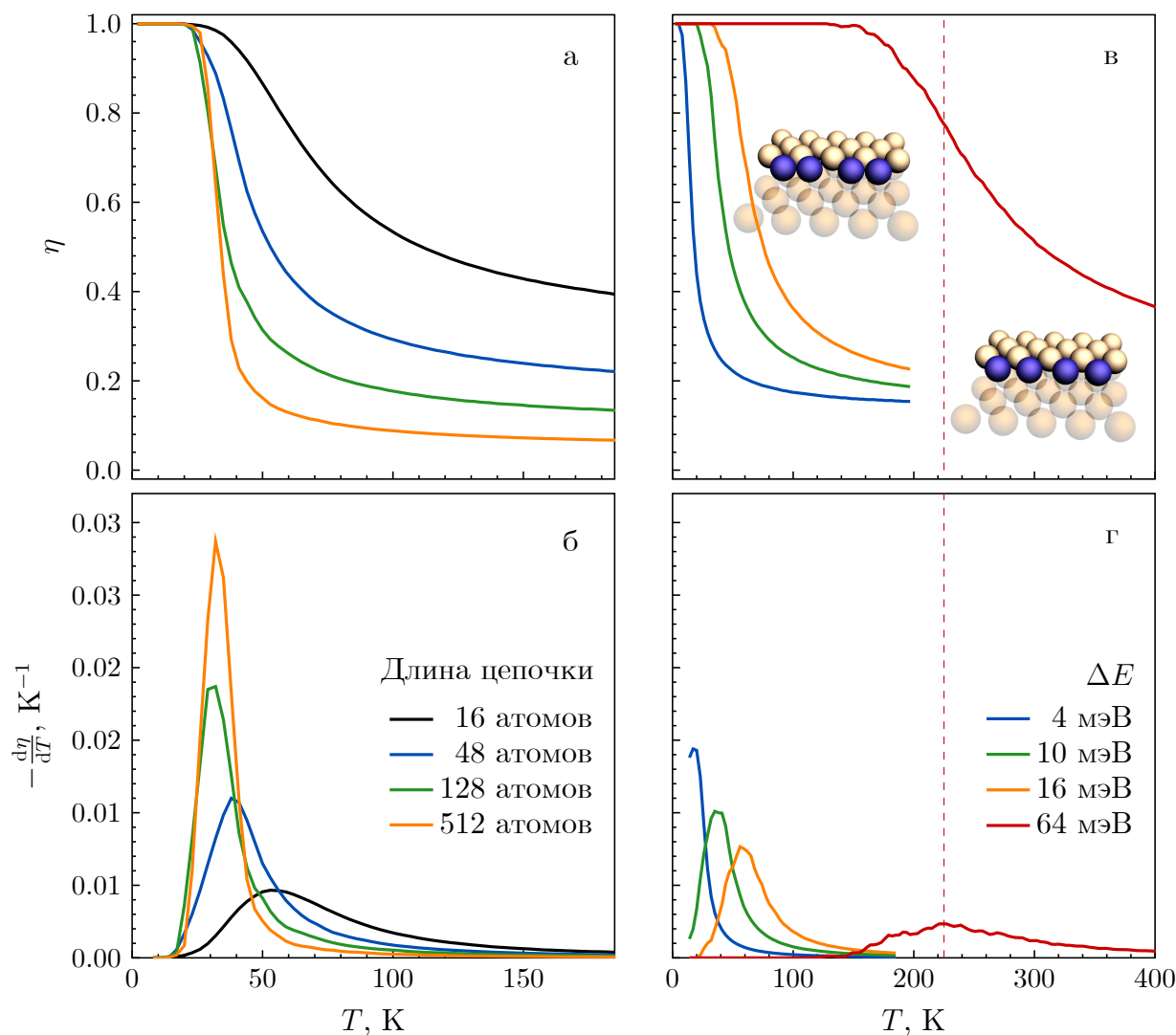


Рис. 6.3: Зависимости параметра порядка η и его производной по температуре с обратным знаком $-\frac{d\eta}{dT}$ от температуры для (а, б) цепочек различной длины с $\Delta E = 10$ мэВ и (в, г) цепочек длиной 64 атома с разными значениями энергии димеризации ΔE . Подписи к кривым общие для графиков (а) и (б), и (в) и (г). Вертикальная пунктирная линия на рисунках (в, г) соответствует температуре структурного фазового перехода для цепочки длиной 64 атома с $\Delta E = 64$ мэВ. Для наглядности слева и справа от нее на рисунке (в) схематически нарисована цепочка до и после структурного фазового перехода.

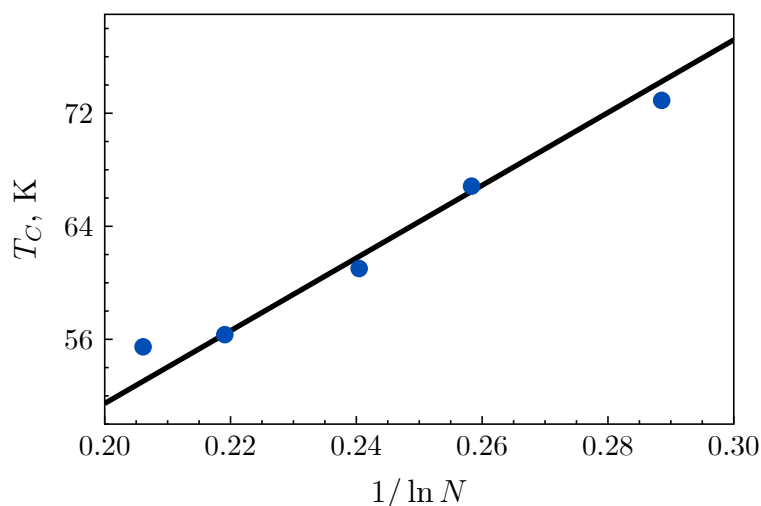


Рис. 6.4: Зависимость температуры фазового перехода T_C от $(\ln N)^{-1}$, где N — длина цепочки. Линией показана аппроксимация по формуле (6.2).

6.3. Основные результаты шестой главы

В данной главе был рассмотрен структурный фазовый переход в атомных цепочках Co на поверхности Cu(775). Для моделирования структурного фазового перехода был создан программный код, реализующий алгоритм Метрополиса. Было обнаружено наличие двух структурных фаз атомных цепочек. Выявлена зависимость температуры структурного фазового перехода от длины цепочки и от энергии димеризации, а также от разности потенциалов между иглой СТМ и образцом. Результаты, представленные в этой главе, опровергают выводы, сделанные в статье [103], о том, что теория функционала плотности неспособна качественно предсказать появление димеризованной структурной фазы для кобальтовой цепочки.

Основные результаты и выводы

1. С использованием теории функционала электронной плотности и метода Монте-Карло развита методика, позволяющая моделировать и исследовать формирование и эволюцию морфологии одномерных металлических структур на вицинальных металлических поверхностях в зависимости от различных параметров эксперимента, а также исследовать структурный фазовый переход в них.
2. Исследовано взаимодействие адатомов $3d$ -металлов со ступенью вицинальной поверхности меди, и объяснена его природа. Показано, что взаимодействие между двумя адатомами $3d$ -металлов на вицинальной поверхности меди существенно зависит от расстояния до ступени.
3. Выявлены основные факторы, влияющие на рост одномерных атомных металлических структур на вицинальных металлических поверхностях. Исследованы основные этапы формирования одномерных атомных металлических структур кобальта на вицинальной поверхности меди как в однотемпературном, так и в двухтемпературном режимах.
4. Показано, как форма распределения длин атомных цепочек на вицинальных металлических поверхностях, а также положение его максимума зависят от ширины террас поверхности, степени покрытия, потока осаждаемых атомов и температуры.
5. Была предложена модель для описания распределения одномерных атомных структур, в которой учтены такие явления, как созревание Оствальда и распад коротких одномерных структур. В рамках этой модели предложен метод более точного определения значения энергии связи.
6. В системе $\text{Co/Cu}(775)$ обнаружено наличие двух структурных фаз для атомных цепочек кобальта. Определена зависимость температуры структурного фазового перехода от длины цепочки и от энергии димеризации.

Литература

1. Erwin, S. C., Himpsel, F. J. Intrinsic magnetism at silicon surfaces. *Nature Communications* **1**, 1–6 (2010).
2. Клавсюк, А. Л., Салецкий, А. М. Формирование и свойства металлических атомных контактов. *Успехи физических наук* **185**, 1009—1030 (2015).
3. Бычков, Ю. А., Рашба, Э. И. Свойства двумерного электронного газа со снятым вырождением спектра. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 66 (1984).
4. Giesen, M. Step and island dynamics at solid/vacuum and solid/liquid interfaces. *Progress in Surface Science* **68**, 1–153 (2001).
5. Оура, К., Лифшиц, В. Г., Саранин, А. А., Зотов, А. В., Катаяма, М. *Введение в физику поверхности* (ред. Сергиенко, В. И.) (Наука, Москва, 2006).
6. Ibach, H. Electron energy loss spectroscopy: the vibration spectroscopy of surfaces. *Surface Science* **299-300**, 116–128 (1994).
7. Ibach, H. *Electron Energy Loss Spectrometers* (Springer Berlin Heidelberg, 1991).
8. Greenler, R. G. Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection Techniques. *The Journal of Chemical Physics* **44**, 310–315 (1966).
9. Bradshaw, A., Pritchard, J. Infra-red spectra of carbon monoxide on evaporated nickel films. *Surface Science* **17**, 372–386 (1969).
10. Dumas, P., Weldon, M. K., Chabal, Y. J., Williams, G. P. Molecules at Surfaces and Interfaces Studied Using Vibrational Spectroscopies and Related Techniques. *Surface Review and Letters* **06**, 225–255 (1999).
11. Bauer, E. Surface electron microscopy: the first thirty years. *Surface Science* **299-300**, 102–115 (1994).
12. Bauer, E. Low energy electron microscopy. *Reports on Progress in Physics* **57**, 895–938 (1994).
13. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters* **40**, 178–180 (1982).
14. Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).

15. Müller, E. W. Das Feldionenmikroskop. *Zeitschrift für Physik* **131**, 136–142 (1951).
16. Müller, E. W. Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden. *Zeitschrift für Physik* **106**, 541–550 (1937).
17. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **49**, 57–61 (1982).
18. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters* **50**, 120–123 (1983).
19. Den Haan, A. M. J., Wijts, G. H. C. J., Galli, F., Usenko, O., van Baarle, G. J. C., van der Zalm, D. J., Oosterkamp, T. H. Atomic resolution scanning tunneling microscopy in a cryogen free dilution refrigerator at 15 mK. *Review of Scientific Instruments* **85**, 035112 (2014).
20. Song, Y. J., Otte, A. F., Kuk, Y., *et al.* High-resolution tunnelling spectroscopy of a graphene quartet. *Nature* **467**, 185–189 (2010).
21. Frenken, J. W., Groot, I. M. Seeing dynamic phenomena with live scanning tunneling microscopy. *MRS Bulletin* **42**, 834–841 (2017).
22. Momma, K., Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272–1276 (2011).
23. Cochrane, W. The structure of some metallic deposits on a copper single crystal as determined by electron-diffraction. *Proceedings of the Physical Society* **48**, 723 (1936).
24. Chang, H. W., Yuan, F. T., Yao, Y. D., *et al.* Step edge growth of Co nanoislands on Cu(111) surface. *Journal of Applied Physics* **100**, 084304 (2006).
25. De la Figuera, J., Huerta-Garnica, M. A., Prieto, J. E., Ocal, C., Miranda, R. Fabrication of magnetic quantum wires by step-flow growth of cobalt on copper surfaces. *Applied Physics Letters* **66**, 1006–1008 (1995).
26. Prieto, J. E., de la Figuera, J., Miranda, R. Surface energetics in a heteroepitaxial model system: Co/Cu(111). *Physical Review B* **62**, 2126–2133 (2000).
27. Speller, S., Degroote, S., Dekoster, J., Langouche, G., Ortega, J. E., Närmann, A. Low-temperature deposition of Co on Cu(111): effects on step etching. *Surface Science* **405**, L542–L548 (1998).
28. De la Figuera, J., Prieto, J. E., Ocal, C., Miranda, R. Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co on Cu(111). *Surface Science* **307–309, Part A**, 538–543 (1994).

29. De la Figuera, J., Prieto, J. E., Ocal, C., Miranda, R. Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111). *Physical Review B* **47**, 13043–13046 (1993).
30. Pedersen, M., Bönicke, I. A., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Ruban, A., Nørskov, J. K., Besenbacher, F. Growth of Co on Cu(111): subsurface growth of trilayer Co islands. *Surface Science* **387**, 86–101 (1997).
31. Guo, J., Mo, Y., Kaxiras, E., Zhang, Z., Weitering, H. H. Formation of monatomic Fe chains on vicinal Cu(111) surfaces: An atomistic view. *Physical Review B* **73**, 193405 (2006).
32. Zaki, N., Potapenko, D., Johnson, P. D., Osgood, R. M. Atom-wide Co wires on Cu(775) at room temperature. *Physical Review B* **80** (2009).
33. Zaki, N., Marianetti, C. A., Acharya, D. P., *et al.* Experimental observation of spin-exchange-induced dimerization of an atomic one-dimensional system. *Physical Review B* **87** (2013).
34. Vu, Q. H., Morgenstern, K. Upward mass transport and alloying during the growth of Co on Cu(111). *Physical Review B* **95**, 125423 (2017).
35. Pietzsch, O., Okatov, S., Kubetzka, A., Bode, M., Heinze, S., Lichtenstein, A., Wiesendanger, R. Spin-Resolved Electronic Structure of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111). *Physical Review Letters* **96**, 237203 (2006).
36. Mo, Y., Varga, K., Kaxiras, E., Zhang, Z. Kinetic Pathway for the Formation of Fe Nanowires on Stepped Cu(111) Surfaces. *Physical Review Letters* **94**, 155503 (2005).
37. Nouvertné, F., May, U., Bamming, M., *et al.* Atomic exchange processes and bimodal initial growth of Co/Cu(001). *Physical Review B* **60**, 14382–14386 (1999).
38. Ovesson, S., Bogicevic, A., Lundqvist, B. I. Origin of Compact Triangular Islands in Metal-on-Metal Growth. *Physical Review Letters* **83**, 2608–2611 (1999).
39. Negulyaev, N. N., Stepanyuk, V. S., Bruno, P., Diekhöner, L., Wahl, P., Kern, K. Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111). *Physical Review B* **77**, 125437 (2008).
40. Giesen, M., Ibach, H. Homoepitaxial growth on nominally flat and stepped Cu() surfaces: island nucleation in fcc sites vs. hcp stacking fault sites. *Surface Science* **529**, 135–143 (2003).
41. Michely, T., Hohage, M., Bott, M., Comsa, G. Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions. *Physical Review Letters* **70**, 3943–3946 (1993).
42. Röder, H., Bromann, K., Brune, H., Kern, K. Diffusion-Limited Aggregation with Active Edge Diffusion. *Physical Review Letters* **74**, 3217–3220 (1995).

43. Brune, H. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surface Science Reports* **31**, 125–229 (1998).
44. Cox, E., Li, M., Chung, P.-W., *et al.* Temperature dependence of island growth shapes during submonolayer deposition of Ag on Ag(111). *Physical Review B* **71**, 115414 (2005).
45. Shen, J., Skomski, R., Klaua, M., Jenniches, H., Manoharan, S. S., Kirschner, J. Magnetism in one dimension: Fe on Cu(111). *Physical Review B* **56**, 2340–2343 (1997).
46. Yilmaz, M. B., Zimmermann, F. M. Exact cluster size distribution in the one-dimensional Ising model. *Physical Review E* **71**, 026127 (2005).
47. Браун, О. М., Медведев, В. К. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов. *Успехи физических наук* **157**, 631–666 (1989).
48. Wafa, E., Hedi, G., Moncef, S., Fabien, P., Christophe, R., Daniel, S., Marie-Catherine, D. Theoretical study of the Ni growth on Pt stepped surfaces. *Surface Science* **603**, 2879–2887 (2009).
49. Zoontjens, P., Grochola, G., Snook, I. K., Russo, S. P. A kinetic Monte Carlo study of Pt on Au(111) with applications to bimetallic catalysis. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 015302 (2010).
50. Garbouj, H., Said, M., Picaud, F., Ramseyer, C., Spanjaard, D., Desjonquères, M.-C. Growth of perfect and smooth Ag and Co monatomic wires on Pt vicinal surfaces: A kinetic Monte Carlo study. *Surface Science* **603**, 22–26 (2009).
51. Ding, H. F., Stepanyuk, V. S., Ignatiev, P. A., *et al.* Self-organized long-period adatom strings on stepped metal surfaces: Scanning tunneling microscopy, ab initio calculations, and kinetic Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **76**, 033409 (2007).
52. Negulyaev, N. N., Stepanyuk, V. S., Hergert, W., Bruno, P., Kirschner, J. 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).
53. Latz, A., Brendel, L., Wolf, D. E. Corrigendum: A three-dimensional self-learning kinetic Monte Carlo model: application to Ag(111). *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 059501 (2013).

54. Essolaani, W., Picaud, F., Ramseyer, C., Gambardella, P., Saïd, M., Spanjaard, D., Desjonquères, M.-C. Formation of one-dimensional ordered alloy at step edges: An atomistic study of the (2×1) Ni/Pt alloy on the Pt(997) surface. *Surface Science* **605**, 917–922 (2011).
55. Trushin, O., Karim, A., Kara, A., Rahman, T. S. Self-learning kinetic Monte Carlo method: Application to Cu(111). *Physical Review B* **72**, 115401 (2005).
56. Cleri, F., Rosato, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B* **48**, 22–33 (1993).
57. Gambardella, P., Brune, H., Kern, K., Marchenko, V. I. Equilibrium island-size distribution in one dimension. *Physical Review B* **73**, 245425 (2006).
58. Mocking, T. F., Bampoulis, P., Oncel, N., Poelsema, B., Zandvliet, H. J. W. Electronically stabilized nanowire growth. *Nature Communications* **4**, 2387 (2013).
59. Amar, J. G., Popescu, M. N., Family, F. Rate-Equation Approach to Island Capture Zones and Size Distributions in Epitaxial Growth. *Physical Review Letters* **86**, 3092–3095 (2001).
60. Albao, M. A., Evans, M. M. R., Nogami, J., Zorn, D., Gordon, M. S., Evans, J. W. Monotonically decreasing size distributions for one-dimensional Ga rows on Si(100). *Physical Review B* **72**, 035426 (2005).
61. Tokar, V. I., Dreyssé, H. Influence of relaxation on the size distribution of monatomic Ag chains on the steps of a vicinal Pt surface. *Physical Review B* **76**, 073402 (2007).
62. Stinchcombe, R. B., Aarão Reis, F. D. A. Modeling one-dimensional island growth with mass-dependent detachment rates. *Physical Review B* **77**, 035406 (2008).
63. Shi, F., Shim, Y., Amar, J. G. Capture-zone areas in submonolayer nucleation: Effects of dimensionality and short-range interactions. *Physical Review E* **79**, 011602 (2009).
64. Javorský, J., Setvin, M., Ošťádal, I., Sobotik, P., Kotrla, M. Heterogeneous nucleation and adatom detachment at one-dimensional growth of In on Si(100)–2 × 1. *Physical Review B* **79**, 165424 (2009).
65. Tokar, V. I., Dreyssé, H. Universality and scaling in two-step epitaxial growth in one dimension. *Physical Review E* **92**, 062407 (2015).
66. Albia, J. R., Albao, M. A. Dynamic scaling of island size distribution in submonolayer one-dimensional growth. *Physical Review E* **95**, 042802 (2017).
67. González, D. L., Camargo, M., Sánchez, J. A. Island size distribution with hindered aggregation. *Physical Review E* **97**, 052802 (2018).

68. Ferstl, P., Hammer, L., Sobel, C., *et al.* Self-Organized Growth, Structure, and Magnetism of Monatomic Transition-Metal Oxide Chains. *Physical Review Letters* **117**, 046101 (2016).
69. Tokar, V. I., Dreyssé, H. Monotonic and bimodal size distributions of surface nanowires caused by postdeposition annealing. *Physical Review B* **84**, 085456 (2011).
70. Lau, K., Kohn, W. Elastic interaction of two atoms adsorbed on a solid surface. *Surface Science* **65**, 607–618 (1977).
71. Marchenko, V. I., Parshin, A. Y. Elastic properties of crystal surfaces. *Sov. Phys. JETP* **52**, 129–131 (1980).
72. Tokar, V. I., Dreyssé, H. Lattice gas model of coherent strained epitaxy. *Physical Review B* **68**, 195419 (2003).
73. Nilius, N., Wallis, T. M., Ho, W. Development of One-Dimensional Band Structure in Artificial Gold Chains. *Science* **297**, 1853–1856 (2002).
74. Crain, J. N., Pierce, D. T. End States in One-Dimensional Atom Chains. *Science* **307**, 703–706 (2005).
75. Evans, J. W., Thiel, P. A., Bartelt, M. C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Surface Science Reports* **61**, 1–128 (2006).
76. Dieterich, W., Einax, M., Maass, P. Stochastic theories and scaling relations for early-stage surface growth. *The European Physical Journal Special Topics* **161**, 151–165 (2008).
77. Einax, M., Dieterich, W., Maass, P. Colloquium: Cluster growth on surfaces: Densities, size distributions, and morphologies. *Reviews of Modern Physics* **85**, 921–939 (2013).
78. Vicsek, T., Family, F. Dynamic Scaling for Aggregation of Clusters. *Physical Review Letters* **52**, 1669–1672 (1984).
79. Bartelt, M. C., Schmid, A. K., Evans, J. W., Hwang, R. Q. Island Size and Environment Dependence of Adatom Capture: Cu/Co Islands on Ru(0001). *Physical Review Letters* **81**, 1901–1904 (1998).
80. Bartelt, M. C., Stoldt, C. R., Jenks, C. J., Thiel, P. A., Evans, J. W. Adatom capture by arrays of two-dimensional Ag islands on Ag(100). *Physical Review B* **59**, 3125–3134 (1999).
81. Bartelt, M. C., Evans, J. W. Exact island-size distributions for submonolayer deposition: Influence of correlations between island size and separation. *Physical Review B* **54**, R17359–R17362 (1996).

82. Li, M., Bartelt, M. C., Evans, J. W. Geometry-based simulation of submonolayer film growth. *Physical Review B* **68**, 121401 (2003).
83. Li, M., Evans, J. W. Geometry-based simulation (GBS) algorithms for island nucleation and growth during sub-monolayer deposition. *Surface Science* **546**, 127–148 (2003).
84. Li, M., Evans, J. W. Modeling of Island Formation During Submonolayer Deposition: A Stochastic Geometry-Based Simulation Approach. *Multiscale Modeling and Simulation* **3**, 629–657 (2005).
85. Venables, J. A. Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. *Philosophical Magazine* **27**, 697–738 (1973).
86. Venables, J. A., Spiller, G. D. T., Hanbucken, M. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics* **47**, 399–459 (1984).
87. Stoyanov, S., Kashchiev, D. Thin Film Nucleation and Growth Theories: A Confrontation with Experiment. *Current topics in materials science* **7**, 69–141 (1981).
88. Walton, D. Nucleation of Vapor Deposits. *Journal of Chemical Physics* **37**, 2182–2188 (1962).
89. Дубровский, В. Г., Бердников, Ю. С., Соколова, Ж. В. Скейлинг-функции распределения гетерогенных кластеров по размерам в линейной модели коэффициентов захвата. *Письма в ЖТФ* **41**, 74—83 (2015).
90. Dubrovskii, V. G., Sibirev, N. V. Analytic scaling function for island-size distributions. *Physical Review E* **91**, 042408 (2015).
91. Evans, J. W., Bartelt, M. C. Nucleation, adatom capture, and island size distributions: Unified scaling analysis for submonolayer deposition. *Physical Review B* **63**, 235408 (2001).
92. Körner, M., Einax, M., Maass, P. Capture numbers and island size distributions in models of submonolayer surface growth. *Physical Review B* **86**, 085403 (2012).
93. Gibou, F. G., Ratsch, C., Gyure, M. F., Chen, S., Caflisch, R. E. Rate equations and capture numbers with implicit islands correlations. *Physical Review B* **63**, 115401 (2001).
94. Gibou, F., Ratsch, C., Caflisch, R. Capture numbers in rate equations and scaling laws for epitaxial growth. *Physical Review B* **67**, 155403 (2003).
95. Dubrovskii, V. G. *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures* 1st ed. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014).
96. Berdnikov, Y., Dubrovskii, V. G. Size distributions and scaling relations for heterogeneous nucleation and growth of atomic chains. *Journal of Physics: Conference Series* **541**, 012089 (2014).

97. Tokar, V. I., Dreyssé, H. Scaling in the equilibrium size distribution of one-dimensional surface clusters. *Physical Review B* **74**, 115414 (2006).
98. Amar, J. G., Popescu, M. N. Asymptotic capture number and island size distributions for one-dimensional irreversible submonolayer growth. *Physical Review B* **69**, 033401 (2004).
99. Brune, H., Bales, G. S., Jacobsen, J., Boragno, C., Kern, K. Measuring surface diffusion from nucleation island densities. *Physical Review B* **60**, 5991–6006 (1999).
100. Han, Y., Russell, S. M., Layson, A. R., Walen, H., Yuen, C. D., Thiel, P. A., Evans, J. W. Anisotropic coarsening: One-dimensional decay of Ag islands on Ag(110). *Physical Review B* **87**, 155420 (2013).
101. Hamers, R. J., Köhler, U. K. Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **7**, 2854–2859 (1989).
102. Kocán, P., Sobotik, P., Ošťádal, I., Setvin, M., Haviar, S. Modeling growth of one-dimensional islands: Influence of reactive defects. *Physical Review E* **80**, 061603 (2009).
103. Zaki, N., Park, H., Osgood, R. M., Millis, A. J., Marianetti, C. A. Failure of DFT-based computations for a stepped-substrate-supported correlated Co wire. *Physical Review B* **89**, 205427 (2014).
104. Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., Lichtenstein, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: theLDA+U method. *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 767–808 (1997).
105. Колесников, С. В., Салецкий, А. М., Докукин, С. А., Клавсюк, А. Л. Кинетический метод Монте-Карло: математические основы и приложения к физике низкоразмерных наноструктур. *Математическое моделирование* **30**, 48—80 (2018).
106. Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
107. Kohn, W., Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
108. Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **76**, 6062–6065 (1979).
109. Kresse, G., Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **54**, 11169–11186 (1996).

110. Kresse, G., Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **59**, 1758–1775 (1999).
111. Kresse, G., Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **6**, 15–50 (1996).
112. Engel, E., Dreizler, R. M. *Density Functional Theory* (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
113. Binder, K., Heermann, D. W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Springer Berlin Heidelberg, 2002).
114. Reuter, K. in *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions* 71–111 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).
115. Andersen, M., Panosetti, C., Reuter, K. A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations. *Frontiers in Chemistry* **7** (2019).
116. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1087–1092 (1953).
117. Hastings, W. K. Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. *Biometrika* **57**, 97–109 (1970).
118. Хеерман, Д. В. *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике* (Москва “Наука”, главная редакция физико-математической литературы, 1990).
119. Voter, A. F. in *Radiation Effects in Solids* (eds Sickafus, K. E., Kotomin, E. A., Uberuaga, B. P.) 1–23 (Springer Netherlands, Dordrecht, 2007).
120. Vineyard, G. H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **3**, 121–127 (1957).
121. Эмануэль, Н. М., Кнорре, Д. Г. *Курс химической кинетики* 4-е изд. (Высшая школа, Москва, 1984).
122. Fichthorn, K. A., Weinberg, W. H. Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics* **95**, 1090–1096 (1991).
123. Кнут, Д. *Искусство программирования. Том 1. Основные алгоритмы* (Вильямс, 2002).
124. Card, D., Agresti, W. Measuring software design complexity. *Journal of Systems and Software* **8**, 185–197 (1988).
125. Frenkel, D. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Academic Press, 2001).

126. *The Computer Language Benchmarks Game* <https://benchmarksgame-team.pages.debian.net/benchmarksgame/fastest/python3-gcc.html>. 2020.
127. Tange, O. GNU Parallel — The Command-Line Power Tool. *login: The USENIX Magazine* **36**, 42–47 (2011).
128. Halgren, T. A., Lipscomb, W. N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states. *Chemical Physics Letters* **49**, 225–232 (1977).
129. Rothman, M. J., Lohr, L. L. Analysis of an energy minimization method for locating transition states on potential energy hypersurfaces. *Chemical Physics Letters* **70**, 405–409 (1980).
130. Williams, I. H., Maggiora, G. M. Use and abuse of the distinguished-coordinate method for transition-state structure searching. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **89**, 365–378 (1982).
131. Henkelman, G., Jónsson, H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *The Journal of Chemical Physics* **111**, 7010–7022 (1999).
132. Ionova, I. V., Carter, E. A. Ridge method for finding saddle points on potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 6377–6386 (1993).
133. Jónsson, H., Mills, G., Jacobsen, K. W. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (World Scientific, 1998).
134. Henkelman, G., Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics* **113**, 9978–9985 (2000).
135. Kolsbjerg, E. L., Groves, M. N., Hammer, B. An automated nudged elastic band method. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 094107 (2016).
136. Carilli, M. F., Delaney, K. T., Fredrickson, G. H. Truncation-based energy weighting string method for efficiently resolving small energy barriers. *The Journal of Chemical Physics* **143**, 054105 (2015).
137. Peters, B., Heyden, A., Bell, A. T., Chakraborty, A. A growing string method for determining transition states: Comparison to the nudged elastic band and string methods. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 7877–7886 (2004).
138. Gambardella, P. Giant Magnetic Anisotropy of Single Cobalt Atoms and Nanoparticles. *Science* **300**, 1130–1133 (2003).

139. ViolBarbosa, C. E., Fujii, J., Panaccione, G., Rossi, G. Structure and magnetism of self-assembled Fe nanowires on a faceted Cu(332) surface: the influence of oxygen-induced reconstruction. *New Journal of Physics* **11**, 113046 (2009).
140. Ma, L.-Y., Picone, A., Wagner, M., Surnev, S., Barcaro, G., Fortunelli, A., Netzer, F. P. Structure and Electronic Properties of CoO Nanostructures on a Vicinal Pd(100) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 18464–18474 (2013).
141. Pick, Š., Ignatiev, P. A., Klavsyuk, A. L., Hergert, W., Stepanyuk, V. S., Bruno, P. Structure and magnetic properties of Co chains on a stepped Cu surface. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 446001 (2007).
142. Ignatiev, P. A., Stepanyuk, V. S., Klavsyuk, A. L., Hergert, W., Bruno, P. Electronic confinement on stepped Cu(111) surfaces: Ab initio study. *Physical Review B* **75**, 155428 (2007).
143. 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. *Physical Review B* **79**, 155410 (2009).
144. Колесников, С. В. Самоорганизация наноструктур из атомов железа в первом слое поверхности меди (100). *Письма в ЖЭТФ* **99**, 329—332 (2014).
145. Kolesnikov, S. V., Kolesnikova, I. N., Klavsyuk, A. L., Saletsky, A. M. Formation of gold nanocontacts in an ultrahigh vacuum transmission electron microscope: A kinetic Monte Carlo simulation. *EPL (Europhysics Letters)* **103**, 48002 (2013).
146. Stepanyuk, V. S., Baranov, A. N., Tsivlin, D. V., *et al.* Quantum interference and long-range adsorbate-adsorbate interactions. *Physical Review B* **68**, 205410 (2003).
147. Crommie, M. F., Lutz, C. P., Eigler, D. M. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature* **363**, 524–527 (1993).
148. Silly, F., Pivetta, M., Ternes, M., Patthey, F. ç., Pelz, J. P., Schneider, W.-D. Creation of an Atomic Superlattice by Immersing Metallic Adatoms in a Two-Dimensional Electron Sea. *Physical Review Letters* **92**, 016101 (2004).
149. Kolesnikov, S. V., Klavsyuk, A. L., Saletsky, A. M. Atomic-scale self-organization of Co nanostructures embedded into Cu(100). *Physical Review B* **79**, 115433 (2009).
150. Smoluchowski, R. Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. *Physical Review* **60**, 661–674 (1941).
151. Ohnishi, H., Kondo, Y., Takayanagi, K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature* **395**, 780–783 (1998).
152. Crain, J. N., Pierce, D. T. End States in One-Dimensional Atom Chains. *Science* **307**, 703–706 (2005).

153. Сыромятников, А. *parallel-launcher* <https://github.com/xtotdam/parallel-launcher>. commit aa7039ae15ef99847522050bc8ca88837511ddcc. 2020.
154. Bellisario, D. O., Han, J. W., Tierney, H. L., Baber, A. E., Sholl, D. S., Sykes, E. C. H. Importance of Kinetics in Surface Alloying: A Comparison of the Diffusion Pathways of Pd and Ag Atoms on Cu(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 12863–12869 (2009).
155. Vvedensky, D. D. Scaling functions for island-size distributions. *Physical Review B* **62**, 15435–15438 (2000).
156. Ramadan, A., Picaud, F., Ramseyer, C. Scaling of submonolayer island sizes in Ag growth on stepped Pt surfaces. *Surface Science* **604**, 1576–1583 (2010).
157. Tokar, V. I., Dreyssé, H. Size calibration of epitaxial islands via a two-step growth protocol: Kinetic Monte Carlo and effective-medium theory study. *Surface Science* **637-638**, 116–123 (2015).
158. Syromyatnikov, A. G., Saletsky, A. M., Klavsyuk, A. L. Distributions of atomic wire lengths. *Physical Review B* **97**, 235444 (2018).
159. Puchala, B., Falk, M. L., Garikipati, K. An energy basin finding algorithm for kinetic Monte Carlo acceleration. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 134104 (2010).
160. Kolesnikov, S. V. Low-temperature study of the magnetic properties of finite atomic chains. *JETP Letters* **103**, 588–592 (2016).
161. Ehrlich, G., Hudda, F. G. Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten. *The Journal of Chemical Physics* **44**, 1039–1049 (1966).
162. Schwoebel, R. L., Shipsey, E. J. Step Motion on Crystal Surfaces. *Journal of Applied Physics* **37**, 3682–3686 (1966).
163. Pinheiro, E., Weber, W.-D., Barroso, L. A. *Failure Trends in a Large Disk Drive Population in 5th USENIX Conference on File and Storage Technologies (FAST 2007)* (2007), 17–29.
164. Кон, В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности. *Успехи физических наук* **172**, 336 (2002).
165. Wang, Y., Perdew, J. P. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Physical Review B* **44**, 13298–13307 (1991).
166. Perdew, J. P., Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **45**, 13244–13249 (1992).
167. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **50**, 17953–17979 (1994).

- 168. Haramoto, H., Matsumoto, M., Nishimura, T., Panneton, F., L'Ecuyer, P. Efficient Jump Ahead for F_2 -Linear Random Number Generators. *INFORMS Journal on Computing* **20**, 385–390 (2008).
- 169. Press, W. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* 3rd edition (Cambridge University Press, 2007).
- 170. Hansen, O., Ravnkilde, J. T., Quaade, U., Stokbro, K., Grey, F. Field-Induced Deformation as a Mechanism for Scanning Tunneling Microscopy Based Nanofabrication. *Physical Review Letters* **81**, 5572–5575 (1998).
- 171. Huang, R. Z., Stepanyuk, V. S., Klavsyuk, A. L., Hergert, W., Bruno, P., Kirschner, J. Atomic relaxations and magnetic states in a single-atom tunneling junction. *Physical Review B* **73**, 153404 (2006).
- 172. Kolesnikov, S. V., Klavsyuk, A. L., Saletsky, A. M. Vacancy formation on stepped Cu(100) accelerated with STM: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. *Physical Review B* **80**, 245412 (2009).
- 173. Ising, E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik* **31**, 253–258 (1925).

Список опубликованных работ

Статьи в научных журналах

- A1. Syromyatnikov, A. G., Saletsky, A. M., Klavsyuk, A. L. Stability and magnetism on the atomic scale: atom-wide wires on vicinal metal substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **510**, 166896 (1–4) (2020). IF = 2.717.
- A2. Syromyatnikov, A. G., Saletsky, A. M., Klavsyuk, A. L. One-dimensional island size distribution: From non-equilibrium to equilibrium. *Surface Science* **693**, 121528 (1–4) (2020). IF = 1.466.
- A3. Syromyatnikov, A., Klavsyuk, A., Saletsky, A. Formation and Stability of Magnetic Atomic Chains on Vicinal Metal Surfaces. *IEEE Magnetics Letters* **10**, 6111003 (1–3) (2019). IF = 1.54.
- A4. Сыромятников, А. Г., Салецкий, А. М., Клавсюк, А. Л. Равновесные и неравновесные состояния одномерных атомных структур. *Письма в ЖЭТФ* **110**, 331—334 (2019). IF = 1.399.
- A5. Сыромятников, А. Г., Салецкий, А. М., Клавсюк, А. Л. Зависимость распределения длин атомных цепочек на вицинальной поверхности от внешних параметров. *Письма в ЖЭТФ* **107**, 794—798 (2018). IF = 1.412.
- A6. Syromyatnikov, A. G., Saletsky, A. M., Klavsyuk, A. L. Distributions of atomic wire lengths. *Phys. Rev. B* **97**, 235444 (1–6) (2018). IF = 3.736.
- A7. Сыромятников, А. Г., Кабанов, Н. С., Салецкий, А. М., Клавсюк, А. Л. Формирование и структурный фазовый переход в атомных цепочках Co на поверхности Cu(775). *ЖЭТФ* **151**, 160—164 (2017). IF = 1.255.
- A8. Syromyatnikov, A. G., Kolesnikov, S. V., Saletsky, A. M., Klavsyuk, A. L. The structure phase transition in atom-wide Co wires on a vicinal Cu $\langle 111 \rangle$ surface. *Materials Letters* **179**, 69–72 (2016). IF = 2.572.
- A9. Syromyatnikov, A. G., Kabanov, N. S., Saletsky, A. M., Klavsyuk, A. L. Ab initio study of interaction between 3d adatoms on the vicinal Cu(111) surface. *Modern Physics Letters B* **30**, 1650218 (1–9) (2016). IF = 1.622.

- A10. Сыромятников, А. Г., Клавсюк, А. Л., Салецкий, А. М. Исследование взаимодействия адатомов Co на вицинальной поверхности Cu(111). *Письма в ЖЭТФ* **100**, 26—29 (2014). IF = 1.359.

Публикации в сборниках тезисов конференций

- T1. Сыромятников, А. Г., Клавсюк, А. Л., Салецкий, А. М. *Распределения длин одномерных наноструктур, или от равновесия к неравновесию и обратно в Сборник тезисов VIII научной молодежной школы-конференции “Химия, физика, биология: пути интеграции”* (Москва, Россия, 2020), 39.
- T2. Klavsyuk, A., Syromyatnikov, A., Saletsky, A. *Magnetism and structure on the atomic scale: Atom-wide wires on vicinal metal substrate in The 8th International Workshop on Magnetic Wires 2019 Book of Abstracts* (Svetlogorsk, Russia, 2019), 21.
- T3. Klavsyuk, A., Syromyatnikov, A., Saletsky, A. *Magnetism and structure of atom-wide Co and Fe wires on a metallic substrate in The 3rd International Baltic Conference on Magnetism 2019 Book of Abstracts* (Svetlogorsk, Russia, 2019), 49.
- T4. Syromyatnikov, A., Klavsyuk, A., Saletsky, A. *Formation and structure phase transition of Co nanowires on vicinal Cu(111) surfaces in The 3rd International Baltic Conference on Magnetism 2019 Book of Abstracts* (Svetlogorsk, Russia, 2019), 159.
- T5. Сыромятников, А. Г., Клавсюк, А. Л., Салецкий, А. М. *Моделирование самоорганизации атомных цепочек на ступенчатых поверхностях в Сборник тезисов VI научной молодежной школы-конференции “Химия, физика, биология: пути интеграции”* (Москва, Россия, 2018), 97—98.
- T6. Klavsyuk, A. L., Syromyatnikov, A. G., Saletsky, A. M. *Co atomic wires on stepped Cu(111) surface: formation, phase transition in International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T) 2018 Book of Abstracts* (Brno, Czech Republic, 2018), 229–230.
- T7. Сыромятников, А. Г. *Формирование атомных цепочек кобальта на поверхности Cu(775) в Сборник тезисов V научной молодежной школы-конференции “Химия, физика, биология: пути интеграции”* (Звенигород, Россия, 2017), 19.
- T8. Сыромятников, А. Г. *Структурный фазовый переход в нанопроводах кобальта в Сборник тезисов XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов — 2016”* (Москва, Россия, 2016).

- T9. Klavsyuk, A. L., Syromyatnikov, A. G., Kabanov, N. S. *Ab initio study of structure transition in atom-wide Co wires on a vicinal Cu(111) surface* in *European Conference on Surface Science (ECOSS 32) Book of Abstracts* (Grenoble, France, 2016), 443.
- T10. Сыромятников, А. Г. *Определение структуры нанопроводов Co на вицинальной поверхности Cu(111) методом молекулярной динамики* в *Сборник тезисов XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов—2015”* (Москва, Россия, 2015).
- T11. Klavsyuk, A. L., Syromyatnikov, A. G., Kabanov, N. S., Saletsky, A. M. *Atomic one-dimensional system stabilized by surface-state electrons* in *European Conference on Surface Science (ECOSS 30) Book of Abstracts* (Antalya, Turkey, 2014), 336.

Благодарности

Прежде всего, я очень благодарен своим родителям за постоянную помощь, поддержку и терпение.

Я выражаю глубокую признательность своему научному руководителю Андрею Леонидовичу Клавсюку за интересную тему исследований, всестороннюю помощь и моральную поддержку.

Я благодарен всему коллективу научной группы по теоретическим исследованиям наноструктур кафедры общей физики, в частности Сергею Владимировичу Колесникову, за ценные советы и обсуждения по ходу дела.

Кроме этого, я признателен заведующему кафедрой общей физики Александру Михайловичу Салецкому за всевозможную поддержку.

Отдельная большая благодарность лаборатории 1112 Кластерных и радикальных процессов Отдела строения вещества Института химической физики имени Н. Н. Семенова в лице Игоря Иллиодоровича Морозова, Евгения Степановича Васильева, Надежды Иосифовны Бутковской и других.

И последними в списке, но не последними по значению я благодарю Анну Тишкину, Ивана Баташева и Сергея Докукина за помощь и обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №19-32-90045, 19-12-50010, 15-32-20560) и Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (стипендия №18-2-6-86-1).