Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 5, с. 329 – 332

Самоорганизация наноструктур из атомов железа в первом слое поверхности меди (100)

С. В. Колесников[1)]

МГУ им. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31 января 2014 г.

Методом молекулярной динамики и кинетическим методом Монте-Карло исследованы механизмы диффузии поверхностных вакансий и атомов железа в первом слое поверхности Cu(100). Диффузия погруженных атомов приводит к самоорганизации связанных наноструктур из атомов железа. Получены зависимости количества наиболее распространенных наноструктур от времени. Согласно полученным результатам самоорганизацию погруженных наноструктур можно разделить на три этапа, на которых поверхность меди обладает существенно различной морфологией.

DOI: 10.7868/S0370274X14050105

Исследование физических свойств магнитных наноструктур на поверхностях кристаллов в последнее время вызывает повышенный интерес в связи с развитием нанотехнологий и созданием высокоемких носителей информации. Особое внимание исследователей было приковано к наноструктурам из атомов железа из-за их необычных физических свойств. Рост тонких пленок железа на поверхности Cu(100) отличается от послойного [1]. При этом магнитные свойства пленок существенно зависят от их толщины [1–3]. В зависимости от толщины и температуры напыления тонкая пленка железа может быть как ферромагнитной, так и антиферромагнитной [2]. Явление перехода из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное было недавно теоретически обнаружено в нанопроводах, содержащих атомы железа [4]. Формирование и электронные свойства железных нанопроводов на поверхности меди исследовались в работах [5, 6].

Несмотря на то что большинство проводившихся исследований было направлено на изучение свойств наноструктур на поверхности кристалла, имеется интересная и до сих пор малоизученная возможность образования наноструктур из атомов, погруженных в поверхность. Как показали эксперименты [7–11], при специальных условиях можно добиться того, чтобы атомы примеси погружались в первый слой подложки. При этом они способны перемещаться вследствие наличия поверхностных вакансий. Была экспериментально исследована диффузия погруженных атомов Mn [7], Pd [8], In [9] и Co [10, 11] в первом слое поверхности Cu(100). Теоретическое изучение диффузии атомов Co, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), проводилось в работах [12–14]. При этом было показано, что диффузия погруженных атомов Co при температуре около 400 K приводит к формированию погруженных наноструктур, магнитные свойства которых также исследовались в [13].

В данной работе представлено теоретическое исследование диффузии атомов железа, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), и самоорганизации погруженных наноструктур.

Рассмотрим вначале процесс погружения атомов Fe в первый слой поверхности Cu(100). Согласно расчетам [15], выполненным методом молекулярной динамики (МД), атом железа, напыленный на чистую поверхность Cu(100), может либо совершать прыжки по поверхности с диффузионным барьером $E^h = 0.54$ эВ и частотным префактором $\nu_0^h = 13.8$ ТГц, либо погрузиться в поверхность, вытеснив оттуда атом меди, с диффузионным барьером $E^{ex} = 0.64$ эВ и префактором $\nu_0^{ex} = 301.5$ ТГц. Можно показать [13], что при малой концентрации напыленных атомов Fe они будут погружаться в поверхность меди при скорости напыления, меньшей, чем

$$F_{\max} = \frac{1}{4\pi}\frac{(\nu_0^{ex})^2}{\nu_0^h}\exp\left(\frac{E^h - 2E^{ex}}{kT}\right) = = 5.2\cdot 10^{14}\exp\left(-\frac{8590\,\mathrm{K}}{T}\right)\ \text{МС/с}, \qquad (1)$$

где T – температура медной подложки, k – постоянная Больцмана. Оценочная формула (1) демонстрирует, что если напыление атомов железа происходит при комнатной температуре и скорости напыления $F < 190$ МС/с (условия, которые очень просто ре-

[1)]e-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

ализовать в эксперименте), то атомы Fe будут погружаться в первый слой поверхности меди до тех пор, пока их концентрация не станет слишком большой. Моделирование эпитаксиального роста кластеров Fe на поверхности Cu(100) кинетическим методом Монте-Карло (КММК) показало [15], что при данных условиях атомы железа продолжают погружаться в поверхность Cu(100) вплоть до концентраций 5–10 МС.

При дальнейшем напылении атомов железа начинается формирование кластеров железа на поверхности меди. Однако мы рассмотрим несколько иную ситуацию. Будем считать, что погруженные атомы железа равномерно распределены в первом слое поверхности. Кроме того, пусть имеется небольшая концентрация поверхностных вакансий. Вместо напыления новых атомов железа увеличим температуру подложки до 360 К. Это приведет к увеличению подвижности погруженных атомов и, как следствие, к формированию связанных наноструктур.

Для моделирования самоорганизации погруженных наноструктур использовался самообучаемый кинетический метод Монте-Карло, подробно описанный в работе [14]. В предлагаемом методе учитываются все возможные прыжки одиночных атомов, а также сдвиги и повороты димеров в первом слое поверхности (100). Частоты событий вычисляются по формуле

$$\nu_i = \nu_{0,i} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \qquad (2)$$

где частотные префакторы $\nu_{0,i}$ в согласии с теоретическими расчетами [15] выбраны равными 15 ТГц для прыжков одиночных атомов и 300 ТГц для сдвигов и поворотов димеров. Для вычисления диффузионных барьеров E_i используются межатомные потенциалы, полученные в приближении сильной связи [16]:

$$E_C = \sum_i \left(E_R^i + E_B^i\right), \qquad (3)$$

$$E_B^i = -\left\{\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left[-2q_{\alpha\beta}\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}}-1\right)\right]\right\}^{1/2}, \qquad (4)$$

$$E_R^i = \sum_j \left[A_{\alpha\beta}^1\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}}-1\right)+A_{\alpha\beta}^0\right]\exp\left[-p_{\alpha\beta}\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}}-1\right)\right], \qquad (5)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j, α и β – типы атомов, $r_0^{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}^0$, $A_{\alpha\beta}^1$, $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ – параметры межатомного взаимодействия, зависящие от свойств металлов, входящих в систему. Для расчетов были взяты параметры межатомного взаимодействия, представленные в работе [5].

Проиллюстрируем предложенную выше КММК-модель на двух простых примерах: диффузии поверхностных вакансий и диффузии погруженных атомов железа. Во-первых, заметим, что погруженный в первый слой поверхности Cu(100) атом железа при температуре 300–400 К вылезти из поверхности не может, т.к. соответствующий диффузионный барьер превышает 1.2 эВ. Поэтому единственным механизмом диффузии погруженных атомов железа является следующий: поверхностная вакансия подходит к атому железа, меняется с ним местами и уходит. Рассмотрим сначала, каким образом может происходить диффузия поверхностных вакансий. Для этого представим, что на рис. 1 все шарики, как тем-

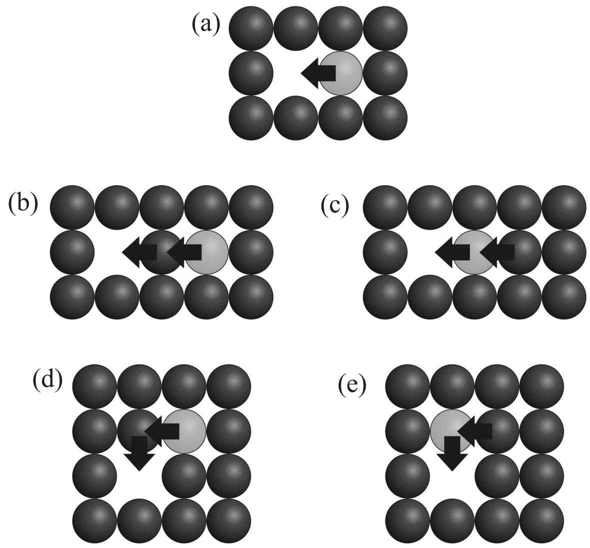

Рис. 1. События, отвечающие за диффузию погруженных атомов Fe в первом слое поверхности Cu(100). (a) – Прыжок одиночного атома. (b), (c) – Сдвиги димеров. (d), (e) – Повороты димеров. Темные и светлые шарики – атомы Cu и Fe соответственно.

ные, так и светлые, обозначают атомы меди. Поверхностная вакансия может перемещаться на расстояние между ближайшими соседями (рис. 1a), преодолевая барьер 0.38 эВ, на расстояние между третьими соседями (рис. 1b и c), преодолевая барьер 0.54 эВ, или на расстояние между вторыми соседями (рис. 1d и e). В последнем случае, однако, поворот димера разбивается на два последовательных прыжка, изображенных на рис. 1a. (Такие события, конечно, уже не являются независимыми, поэтому при вычислениях они не учитываются.)

Диффузия погруженного атома железа в рамках предложенной КММК-модели может происходить следующими способами: прыжок одиночного атома Fe (рис. 1a) с диффузионным барьером 0.59 эВ, сдвиг димера Cu–Fe (рис. 1b) с диффузионным барьером 0.77 эВ, сдвиг димера Fe–Cu (рис. 1c) с диффузионным барьером 0.65 эВ. Поворот димера Cu–Fe (рис. 1d) разбивается на два последовательных прыжка атомов Cu и Fe с барьерами 0.43 и 0.59 эВ соответственно. Поворот димера Fe–Cu (рис. 1e) также разбивается на два последовательных события с барьерами 0.59 и 0.33 эВ.

Приведенные выше примеры хорошо иллюстрируют общие для системы Fe/Cu(100) закономерности. Во-первых, барьеры для сдвигов димеров оказываются, как правило, выше, чем для последовательных прыжков одиночных атомов. Однако в силу того, что сдвиги димеров обладают также и более высоким частотным префактором, они существенным образом влияют на эволюцию системы погруженных атомов. Во-вторых, в большинстве случаев повороты димеров разбиваются на последовательные прыжки двух атомов.

Результаты моделирования самоорганизации наноструктур из атомов Fe, погруженных в первый слой поверхности Cu(100), при температуре 360 K и концентрации погруженных атомов $n_{\mathrm{Fe}} = 0.1$ MC приведены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, в процессе самоорганизации сначала формируются димеры из атомов Fe. Затем формируются линейные и угловые тримеры (будем называть их l- и Г-тримерами соответственно). При данной температуре димеры и тримеры оказываются нестабильными и либо распадаются, либо после присоединения новых атомов превращаются в более крупные наноструктуры. Начиная примерно с 40-й секунды в большом количестве формируются 2×2-кластеры. Другие возможные наноструктуры из четырех атомов практически не формируются. После распада оставшихся димеров и тримеров одиночные атомы Fe присоединяются к 2×2-кластерам, образуя более сложные структуры, некоторые из которых показаны на рис. 3c.

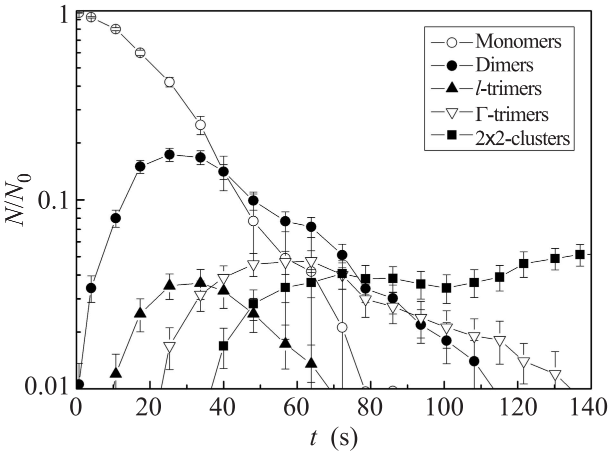

Рис. 2. Зависимости относительного числа простейших наноструктур N/N_0 от времени t. Температура медной подложки $T = 360$ K. Концентрация погруженных атомов железа $n_{\mathrm{Fe}} = 0.1$ MC. Концентрация поверхностных вакансий $n_{\mathrm{vac}} = 0.0023$ MC. Размер вычислительной ячейки $25.6 \times 25.6\,\text{нм}^2$ (100×100 атомов). Число атомов Fe в вычислительной ячейке $N_0 = 1000$

Для качественного объяснения зависимостей, представленных на рис. 2, рассмотрим энергии связи простейших наноструктур в первом слое поверхности Cu(100). Энергия связи наноструктуры из N атомов Fe в поверхности вычисляется как

$$E_N = (E_{C,N} - E_{C,0}) - N(E_{C,1} - E_{C,0}), \qquad (6)$$

где $E_{C,0}$ – энергия чистой поверхности Cu(100), вычисленная по формулам (3)–(5), $E_{C,1}$ – энергия поверхности, в которой один атом меди замещен атомом железа, $E_{C,N}$ – энергия поверхности, в которой N атомов меди определенным образом замещены атомами железа. Вычисленные по формуле (6) энергии связи димеров, l-тримеров и Г-тримеров равны, соответственно, −0.29, −0.53 и −0.64 эВ. Следовательно, Г-тримеры из атомов Fe должны быть более стабильными, чем l-тримеры. Стабильность 2×2-кластеров также связана с тем, что их энергия связи (−1.15 эВ) превышает энергии связи других возможных наноструктур из четырех атомов железа (от −0.77 до −0.96 эВ).

Сделаем теперь несколько замечаний по поводу результатов, представленных на рис. 2 и 3. Во-первых, самоорганизацию наноструктур можно условно разделить на три этапа. На первом этапе преобладают одиночные атомы (рис. 3a), на втором – простейшие атомные цепочки (димеры, l- и Г-тримеры, см. рис. 3b), а на третьем – компактные наноструктуры из четырех и более атомов (рис. 3c). Как видно из рис. 3, на этих стадиях поверхность меди обладает существенно различной морфологией.

Во-вторых, время самоорганизации существенно зависит от концентрации поверхностных вакансий. В нашем случае единственным источником поверхностных вакансий является вакансионный кластер (на рис. 3 не показан), который формируется из имеющихся в модельной ячейке вакансий. Однако в эксперименте различные дефекты поверхности также могут служить источниками поверхностных вакансий. Кроме того, концентрация поверхностных вакансий может увеличиться [17] в процессе сканирования поверхности. Поэтому время самоорганизации наноструктур в эксперименте может существенно отличаться от времен, приведенных в статье.

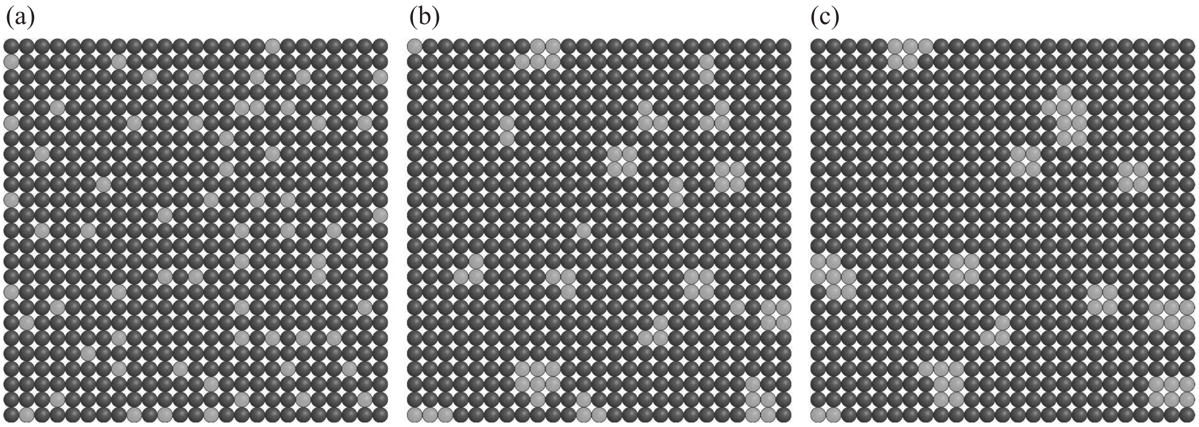

Рис. 3. Поверхность Cu(100) с погруженными в нее атомами Fe на различных этапах эволюции: 5 с (a), 60 с (b) и 210 с (c) после начала моделирования. Температура медной подложки $T = 360$ К. Концентрация погруженных атомов железа $n_{\mathrm{Fe}} = 0.1$ МС. Концентрация поверхностных вакансий $n_{\mathrm{vac}} = 0.0023$ МС. Размер вычислительной ячейки 25.6×25.6 нм^2 (100×100 атомов). Число атомов Fe в вычислительной ячейке $N_0 = 1000$. Показан один и тот же участок вычислительной ячейки размером 25×25 атомов. Темные и светлые шарики – атомы Cu и Fe соответственно

В заключение автору хотелось бы сказать несколько слов о перспективах применения и дальнейшего исследования погруженных наноструктур из атомов железа. Как было показано выше, поверхность меди с погруженными в нее атомами железа при нагревании проходит через несколько существенно различных стадий эволюции. Поскольку магнитные свойства кластеров из атомов железа, погруженных в поверхность меди, сильно зависят от их формы и размера [18, 19], можно ожидать, что магнитные свойства поверхности также будут существенно меняться в процессе эволюции. С другой стороны, поверхность, содержащая наноструктуры железа, может рассматриваться как некоторая промежуточная стадия при создании на поверхности меди нанокластеров железа. В этом случае погруженные наноструктуры будут выступать в роли центров роста кластеров на поверхности меди. Следует ожидать, что напыленные таким образом нанокластеры будут отличаться от нанокластеров, получаемых традиционным образом [1], как по форме и размерам, так и по своим физическим свойствам. Таким образом, исследование самоорганизации погруженных наноструктур из атомов железа открывает пути к созданию новых магнитных материалов.

При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

1. J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **52**, 8528 (1995).
2. D. Li, M. Freitag, J. Pearson, Z. Q. Qiu, and S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. **72**, 3112 (1994).
3. M. Straub, R. Vollmer, and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **77**, 743 (1996).
4. К. М. Цысарь, Е. М. Смелова, Д. И. Бажанов, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **94**, 246 (2011).
5. N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Bruno, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **77**, 085430 (2008).
6. P. A. Ignatiev, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, W. Hergert, and P. Bruno, Phys. Rev. B **75**, 155428 (2007).
7. T. Flores, S. Junghans, and M. Wuttig, Surf. Sci. **371**, 1 (1997).
8. M. L. Grant, B. S. Swartzentruber, N. C. Bartelt, and J. B. Hannon, Phys. Rev. Lett. **86**, 4588 (2001).
9. R. van Gastel, E. Somfai, S. B. van Albada, W. van Saarloos, and J. W. M. Frenken, Phys. Rev. Lett. **86**, 1562 (2001).
10. O. Kurnosikov, J. T. Kohlhepp, and W. J. M. de Jonge, Europhys. Lett. **64**, 77 (2003).
11. R. van Gastel, R. van Moere, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, Surf. Sci. **605**, 1956 (2011).
12. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, Phys. Rev. B **79**, 115433 (2009).
13. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, Surf. Sci. **612**, 48 (2013).
14. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, Eur. Phys. J. B **86**, 399 (2013).
15. С. А. Докукин, О. В. Дроздов, С. В. Колесников, А. М. Салецкий, ФТТ **55**, 1403 (2013).
16. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
17. С. В. Колесников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **89**, 560 (2009).
18. A. B. Klautau, L. M. Socolovsky, R. N. Nogueira, and H. M. Petrilli, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 506001 (2009).
19. Z. Q. Li, Y. Hashi, and Y. Kawazoe, JMMM **167**, 123 (1997).