Письма в ЖЭТФ, том 107, вып. 12, с. 794 – 798

Зависимость распределения длин атомных цепочек на вицинальной поверхности от внешних параметров

А. Г. Сыромятников[+*1)], *А. М. Салецкий*[+], *А. Л. Клавсюк*[*1)]

[+]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 мая 2018 г.

Кинетическим методом Монте-Карло был исследован рост одномерных атомных цепочек вдоль вицинальной поверхности. Показано, что на их рост влияют не значение энергии связи и квантовые эффекты, а исключительно кинетические параметры такие, как температура, поток напыляемых атомов и степень покрытия. Определены условия, при которых появляются цепочки с "магическими длинами".

DOI: 10.7868/S0370274X18120068

В последнее время металлические атомные провода привлекают значительный интерес ученых. Это связано с тем, что свойства таких одномерных структур существенно отличаются от свойств тонких пленок и квантовых точек. Им присущи такие свойства, как квантованная проводимость [1, 2], "краевые" электронные состояния [3], волны спиновой и зарядовой плотности [4]. К атомным проводам относятся как цепочки атомов, соединяющих два макроскопических электрода [1, 2], так и цепочки атомов, расположенные на поверхности [5–9]. Последние являются термодинамически более стабильными, поэтому настоящая работа будет посвящена именно им.

Немаловажным является и понимание механизмов, ответственных за рост атомных проводов, поскольку знание их позволяет правильно интерпретировать экспериментальные данные. Так, например, в ряде экспериментальных работ утверждается, что диффузионные барьеры и взаимодействие адатомов с поверхностью не играют существенной роли в формировании цепочек на поверхности [6, 10]. Поэтому для определения энергии связи в этих работах используется одномерная модель Изинга [11]. При таком подходе экспериментальные значения энергии связи получаются значительно меньше значений, рассчитанных в рамках теории функционала плотности. Например, для атомных проводов Co на вицинальной поверхности Cu(111) экспериментально определенное значение энергии связи (0.13 эВ) [6] в четыре раза меньше рассчитанного (0.56 эВ) [12]. В другой работе утверждается [8], что квантоворазмерные эффекты играют существенную роль при формировании атомных проводов Ir на поверхности Ge после отжига образцов в диапазоне температур 450–650 K.

Вышеперечисленные примеры, в которых, на наш взгляд, были даны неправильные интерпретации экспериментальных данных, мотивировали нас при помощи моделирования определить основные факторы, влияющие на распределение длин атомных проводов.

Для моделирования роста атомных проводов Co на вицинальной поверхности Cu(111) был использован кинетический метод Монте-Карло. Все диффузионные барьеры были рассчитаны при помощи Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [13, 14]. Детали этих вычислений были изложены в работах [15, 16]. Такой подход к исследованию поверхностной диффузии атомов и самоорганизации различных наноструктур получил в последнее время широкое применение и хорошо зарекомендовал себя как для гомогенных, так и для гетерогенных систем [17, 18]. После нахождения энергетических барьеров частоты атомных процессов были определены из уравнения Аррениуса, а предэкспоненциальный множитель был положен равным 10^{12} Гц [19]. Вицинальная поверхность Cu(111) имела длину 100 нм, ширину 14 нм и состояла из 10 террас. Расчеты, касающиеся размерного эффекта, были произведены методом функций Грина Корринги–Кона–Ростокера [20, 21] в приближении локальной спиновой плотности.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, рассмотрим виды распределений длин цепочек, встречающиеся в литературе. Нами были найдены

1)e-mail: ag.syromjatnikov@physics.msu.ru; klavsyuk@physics.msu.ru

три характерных распределения длин цепочек. Первое из них [10] обладает одним, ярко выраженным, максимумом. Второй тип [6] имеет два максимума, при этом высота второго максимума значительно меньше. Третье распределение [8] имеет несколько максимумов, высота которых экспоненциально спадает с ростом длины цепочки. Первый тип распределений аппроксимируется нормальным распределением, где среднее значение определяется степенью покрытия, потоком напыляемых атомов и размерами образца. Бимодальному распределению было дано следующее объяснение [22]. На начальном этапе атомные цепочки формируются случайным образом и, как в первом 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. В рамках модели свободных электронов был объяснен и третий вид распределений длин атомных цепочек. В работе [23] было показано, что осцилляции в распределении длин цепочек обусловлены квантоворазмерным эффектом, а характерные длины цепочек кратны половине длины волны Ферми.

Прежде чем провести моделирование процесса формирования атомных цепочек, мы в рамках теории функционала плотности рассчитали зависимость энергии связи в цепочках от их длины. Результаты расчетов энергии связи для атомных цепочек показаны на рис. 1. 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 [22]. Однако простые оценки показывают, что при комнатной температуре отрыв атома от цепочки маловероятен, поскольку потенциальный барьер для этого достаточно велик (~ 0.7–0.9 эВ), а значит, очень малое количество атомов способно оторваться от цепочки и стать новыми центрами роста.

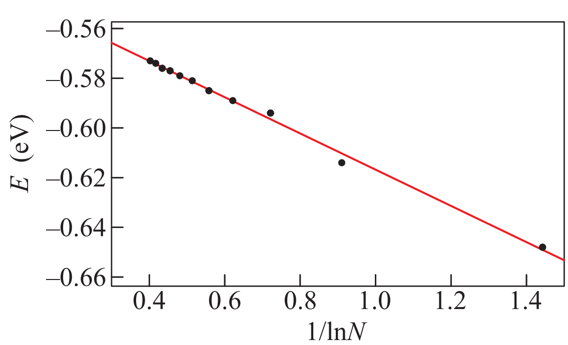

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость энергии связи цепочек кобальта возле ступени от обратного натурального логарифма их длины

Далее было исследовано взаимодействие адатома Co с вицинальной поверхностью Cu(111). На рисунке 2 изображена карта потенциальной энергии для адатома Co для четырех различных случаев, которые могут быть реализованы. Во всех случаях на поверхности хорошо видна область отталкивания. На чистой поверхности (см. рис. 2c) 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. 2a), значения отталкивающих барьеров составляют 227 и 118 мэВ соответственно. Такое различие обуславливается перераспределением заряда на краю ступени [24, 25] и приводит к 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 Co 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 Co 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. 2b) и уменьшает — в середине верхней террасы (см. рис. 2d). Таким образом, цепочка кобальта останавливает диффузию адатомов на нижней террасе и, наоборот, разрешает ее на верхней, выступая своеобразным “наносемафором” для адатомов, движущихся вдоль террасы.

Учитывая размерный эффект и тот факт, что взаимодействие адатомов с поверхностью зависит от наличия атомных цепочек возле ступени, было проведено моделирование процесса роста Co на вицинальной поверхности Cu(111). Такие параметры, как степень покрытия и поток напыляемых атомов, были взяты нами из экспериментальной работы [6]. Анализ результатов моделирования позволил опре-

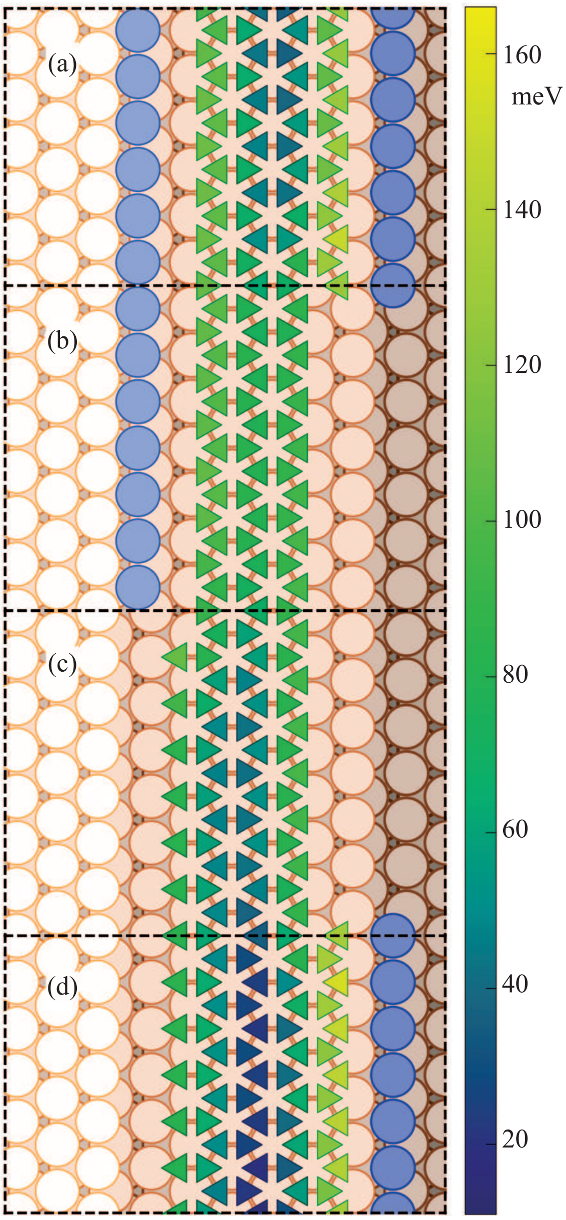

Рис. 2. (Цветной онлайн) Карта потенциальной энергии для адатома Co на вицинальной поверхности Cu(111). (a) – На поверхности присутствуют атомные цепочки кобальта. (b), (d) – На поверхности присутствуют атомные цепочки кобальта на различных террасах. (c) – Чистая поверхность. Треугольниками, направленными острием влево, обозначены ГЦК положения; направленными острием вправо – ГПУ положения

делить сценарий роста атомных цепочек Co на вицинальной поверхности Cu(111). Сценарий роста следующий. После напыления на поверхность адатомы Co случайно блуждают по террасе, преодолевая при этом барьер высотой 40 мэВ, пока не достигнут края ступени. Как было указано выше, отталкивающий барьер для адатома Co на верхней террасе выше, чем на нижней. По этой причине при температурах в диапазоне 150–170 K адатомы скорее всего приблизятся к ступени с нижней стороны террасы. Стоит заметить, что лишь немногие (2–3 из тысячи) адатомы подходят к краю ступени сверху. В дальнейшем они могут внедряться в край ступени посредством флуктуаций ее атомов, определяемых диффузией вакансий или через обменный механизм на краях ступеней [15]. 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 счет коалесценции возле ступени адатомов и димеров.

Для того, чтобы сравнить наши результаты с экспериментом, мы построили распределения длин атомных цепочек. Рисунок 3a показывает результаты моделирования при трех различных температурах 160, 190 и 220 K. Легко заметить, что средняя длина цепочек и ее среднеквадратическое отклонение увеличиваются с ростом температуры. Такое распределение относится к первому типу распределений, имеющих один максимум. Следует отметить, что даже существенное изменение времени отжига не влияет на вид распределения длин атомных цепочек. Однако в реальном эксперименте [6] вицинальная поверхность часто не идеальна и имеет как узкие, так и широкие террасы. В этом случае результаты моделирования показывают, что распределение длин цепочек становится бимодальным (см. рис. 3b). Пик, отмеченный стрелкой, появляется в распределении благодаря присутствию террас большей ширины, при условии, что значения экспериментальных параметров (покрытие, 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. 3b). Если значения экспериментальных параметров меньше критических, или вициналь-

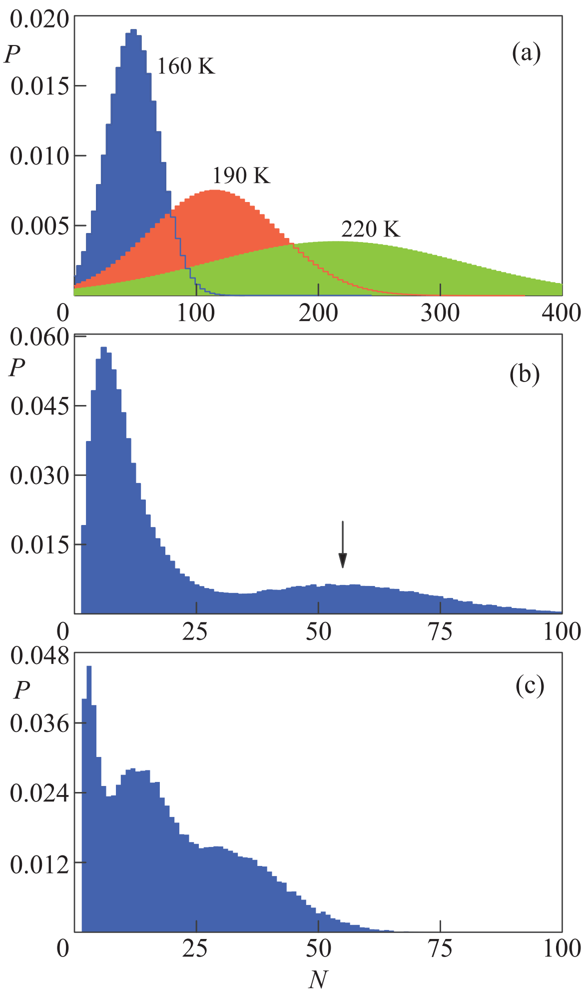

Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределения длин атомных цепочек. (a) – Напыление при трех разных температурах (160, 190, 220 K), отжиг при 300 K, ширина всех террас одинакова. (b) – Напыление при температуре 160 K, отжиг при 300 K, ширина террас слабо отличаются друг от друга. (c) – Напыление при температуре 160 K, отжиг при 300 K, поверхность имеет террасы с тремя характерными ширинами

ная поверхность близка к идеальной, то распределение останется мономодальным (см. рис. 3a). 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. 3c. Стоит отметить, что полученное распределение очень похоже на третий тип.

Итак, мы провели систематическое исследование роста атомных цепочек кобальта на вицинальной поверхности меди. Была определена зависимость энергии связи от длины атомной цепочки. При этом значения энергии связи, полученные в данной работе, в несколько раз больше экспериментальных значений энергии связи [6]. Такое различие связано с тем фактом, что цепочки являются метастабильными структурами, и поэтому диффузионные барьеры, а не энергия связи определяют длину атомных цепочек. Поэтому энергия связи не может быть определена из распределения длин атомных цепочек, как это было сделано в экспериментальных работах [6, 10]. Кроме того, было обнаружено, что так называемые цепочки с "магическими длинами" формируются на поверхностях с разными ширинами террас. Ни квантоворазмерные эффекты, ни механизм, предложенный в работе [22] не подходят для описания роста металлических атомных цепочек и их длин при комнатной температуре. Результаты моделирования показали, что длина цепочек в основном зависит от ширин террас поверхности, диффузионных барьеров и экспериментальных параметров таких, как степень покрытия, поток осаждаемых атомов, температура. Мы надеемся, что наша работа окажется полезной для понимания механизмов, определяющих рост атомных цепочек, и мотивирует создание более реалистичных теоретических моделей, описывающих характерные типы распределения длин атомных цепочек.

При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра МГУ им. М.В. Ломоносова. Работа выполнена в рамках программы государственного задания ФАНО России (тема 0082-2014-008, # АААА-А17-117040310008-5).

1. H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
2. А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, УФН **185**, 1009 (2015).
3. J. N. Crain and D. T. Pierce, Science **307**, 703 (2005).
4. S. C. Erwin and F. J. Himpsel, Nat. Commun. **1**, 58 (2010).
5. H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J.-P. Bucher, and K. Kern, Nature **366**, 141 (1993).
6. N. Zaki, D. Potapenko, P. D. Johnson, and R. M. Osgood, Phys. Rev. B **80**, 155419 (2009).
7. A. A. Stekolnikov, F. Bechstedt, M. Wisniewski, J. Schäfer, and R. Claessen, Phys. Rev. Lett. **100**, 196101 (2008).
8. T. F. Mocking, P. Bampoulis, N. Oncel, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, Nat. Commun. **4**, 2387 (2013).
9. N. S. Kabanov, R. Heimbuch, H. J. W. Zandvliet, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, Appl. Surface Sci. **404**, 12 (2017).
10. P. Gambardella, H. Brune, K. Kern, and V. I. Marchenko, Phys. Rev. B **73**, 245425 (2006).
11. M. B. Yilmaz and F. M. Zimmermann, Phys. Rev. E **71**, 026127 (2005).

12. А. Г. Сыромятников, Н. С. Кабанов, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк, ЖЭТФ **151**, 160 (2017).
13. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
14. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758–1775 (1999).
15. D. O. Bellisario, J. W. Han, H. L. Tierney, A. E. Baber, D. S. Sholl, and E. C. H. Sykes, J. Phys. Chem. C **113**, 12863 (2009).
16. A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, Mat. Lett. **179**, 69 (2016).
17. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, Sur. Sci. **612**, 48 (2013).
18. С. В. Колесников, А. М. Салецкий, С. А. Докукин, А. Л. Клавсюк, Матем. моделирование **30**, 48 (2018).
19. K. A. Fichthorn and W. H. Weinberg, J. Chem. Phys. **95**, 1090 (1991).
20. K. Wildberger, R. Zeller, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **55**, 10074 (1997).
21. V. Bellini, N. Papanikolaou, R. Zeller, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **64**, 094403 (2001).
22. V. I. Tokar and H. Dreyssé, Phys. Rev. B **84**, 085456 (2011).
23. Y. Han, Materials Research Express **1**, 045030 (2014).
24. А. Г. Сыромятников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, Письма в ЖЭТФ **100**, 26 (2014).
25. H. F. Ding, V. S. Stepanyuk, P. A. Ignatiev, N. N. Negulyaev, L. Niebergall, M. Wasniowska, C. L. Gao, P. Bruno, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **76**, 033409 (2007).