

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

УДК 538.1

Цивлин Дмитрий Владимирович

**НАНОСТРУКТУРЫ КОБАЛЬТА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ
ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2003

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор В.С. Степанюк

доктор физико-математических наук,
профессор А.А. Кацнельсон

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор И.Ф. Уразгильдин

кандидат физико-математических наук
М.В. Магницкая

Ведущая организация: Московский Институт Стали и Сплавов

Защита состоится “ ” 2003 г. в часов на заседании
Диссертационного Совета К 501.001.02 в Московском государственном
университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва,
Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет.

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

Автореферат разослан “ ” 2003 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета К 501.001.02
в МГУ им. М.В. Ломоносова
кандидат физико-математических наук

И.А. Никанорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Малые атомные кластеры на поверхности металлов вызывают значительный научный интерес в связи с их особыми электронными и магнитными свойствами. В последние годы с использованием эффектов самоорганизации и самоупорядочения были получены периодические сверхрешётки магнитных кластеров, которые могут иметь широкое практическое применение в устройствах хранения информации.

В связи с этим важной задачей в настоящее время является описание структурных и динамических характеристик низкоразмерных металлических систем. Структурная релаксация поверхности с адсорбированными наночастицами может существенно влиять на атомную диффузию и рост островов, а также определять механизм самоорганизации при эпитаксиальном росте. Деформация поверхностных структур может приводить к значительным изменениям их магнитного момента и магнитной анизотропии. Традиционно описание деформаций и напряжений в эпитаксиальных системах проводится в рамках макроскопической теории упругости. Однако, применение характеристик кристаллического массива к малым атомным кластерам имеет серьёзные ограничения. В частности, кластеры могут иметь собственный период решётки, отличный от значения в объёмном образце. Структура адсорбированных кластеров существенно зависит от величины несоответствия периода решётки между кластером и подложкой. Следовательно, для описания деформаций и напряжений в кластерах требуется анализ смещений и сил на уровне отдельных атомов.

Прогресс в понимании морфологии поверхностных наноструктур связан с развитием эффективных методов численного моделирования и в частности, метода молекулярной динамики (МД). Данный метод позволяет исследовать распределение деформаций и напряжений в наноструктурах на атомном уровне, моделировать поверхностную диффузию атомов и кластеров с учётом эффектов деформации подложки.

Таким образом, актуальность темы диссертации определяется необходимостью микроскопического описания структурных и динамических свойств эпитаксиальных систем с использованием эффективных методов численного моделирования.

Цель работы. Целью настоящей работы является исследование микроскопических механизмов формирования наноструктур кобальта на поверхности меди. В частности, были поставлены следующие задачи.

1. Разработка метода численного моделирования динамики адатомов с учётом их дальнедействующего взаимодействия.
2. Исследование механизмов перемешивания в системе Co/Cu.
3. Исследование деформаций и напряжений в наноструктурах кобальта на поверхности меди.
4. Установление особенностей взаимодействия поверхностных наноструктур, обусловленного упругой деформацией подложки.
5. Исследование влияния упругой деформации подложки на характер диффузии адатомов вблизи поверхностных островов.

Научная новизна. В работе получены следующие новые научные результаты.

1. Разработан комплекс программ для моделирования поверхностной диффузии при наличии дальнедействующего электронного взаимодействия между адатомами. Предложен модельный потенциал, описывающий взаимодействие адатомов для произвольных значений расстояния между ними. С помощью разработанной вычислительной схемы проведена оптимизация параметров дальнедействующего электронного взаимодействия адатомов кобальта на поверхности меди. Дана интерпретация эксперимента, в котором было обнаружено спонтанное формирование линейных цепочек адатомов кобальта.
2. Рассчитано давление, оказываемое адсорбированными кластерами кобальта на поверхность Cu(001). Показано, что деформация поверхности у края кластера приводит к существенному уменьшению энергетического барьера образования вакансий. Предложена вакансионная модель, на основании которой дана интерпретация экспериментально обнаруженного эффекта когерентного погружения кластеров кобальта в подложку меди.
3. Показано, что деформация поверхности Cu(111) вблизи адсорбированных островов кобальта препятствует присоединению к ним новых адатомов. Выявлены осциллирующие изменения энергетического барьера атомной диффузии вблизи островов кобальта. Обнаружено увеличение амплитуды осцилляций диффузионного барьера с ростом размеров острова.
4. Определена величина упругого взаимодействия адатомов, кластеров и атомных ступеней кобальта на поверхности меди. Найдена зависимость энергии взаимодействия кластеров от их размера. Обнаружено изменение знака энергии взаимодействия для малых кластеров, что может являться фактором их самоорганизации.

Практическая значимость. Проведённое в работе микроскопическое описание механизмов формирования наноструктур кобальта на поверхности меди

может быть использовано при анализе экспериментов по эпитаксии в системах металл-металл.

Положения, выносимые на защиту.

1. Метод моделирования поверхностной диффузии в системах металл-металл при наличии дальнедействующего электронного взаимодействия между адатомами.
2. Микроскопический механизм когерентного погружения кластеров кобальта в поверхность Cu(001), основанный на образовании вакансий в подложке у края кластера.
3. Осцилляции энергетического барьера диффузии адатома кобальта на поверхности Cu(111) вблизи адсорбированных островов кобальта.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на следующих научных конференциях: International Conference on Computational Physics CCP-1998 (Granada, Spain, 1998); Moscow International Symposium on Magnetism MISM-1999 (Moscow, 1999); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-99" (Москва, 1999); European Conference on Surface Science (Madrid, Spain, 2000); Seminar of the Max-Planck-Institute for Physics of Microstructures (Halle, Germany, 2003); Spring Conference of German Academic Exchange Service (Berlin, Germany, 2003); Spring Meeting of German Physical Society (Dresden, Germany, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 научных статьи и тезисы 6 докладов на научных конференциях (всего 9 печатных работ).

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

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из четырёх глав, введения, заключения и списка литературы из 100 наименований. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 37 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертации, указана цель работы, её научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения, приведено краткое содержание работы по главам.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертации. В ней изложены известные экспериментальные результаты по эпитаксии в системе Co/Cu, а также в других системах металл-металл. Описаны современные теоретические методы исследования механизмов роста поверхностных наноструктур.

Во **второй главе** разработан метод моделирования динамики адатомов при наличии дальнедействующего взаимодействия между ними. Глава начинается с краткой характеристики существующих моделей межатомного взаимодействия в низкоразмерных металлических системах. Особое внимание уделено приближению второго момента в модели сильной связи, на базе которого в дальнейшем проводится описание взаимодействий в системе Co/Cu.

Наиболее сильное взаимодействие атомов, адсорбированных на поверхности кристалла, обусловлено формированием химической связи между ними. Наряду с прямым взаимодействием возможно также косвенное взаимодействие через электронный газ подложки. При наличии поверхностных электронных состояний типа Шюкли энергия взаимодействия двух адатомов на большом расстоянии d друг от друга даётся известной формулой:

$$\Delta E(d) \cong -\varepsilon_F \left(\frac{2 \sin \delta_F}{\pi} \right)^2 \frac{\sin(2q_F d + 2\delta_F)}{(q_F d)^2}, \quad (1)$$

где ε_F - энергия Ферми поверхностной зоны (отсчитанная от нижней границы зоны), q_F - соответствующий волновой вектор и δ_F - сдвиг фазы при рассеянии поверхностных электронов на адатоме. Границы применимости выражения (1) даются условием $d > \lambda_F/2$, где λ_F - длина волны Ферми для поверхностных электронов. Экспериментальное значение q_F для поверхности Cu(111) составляет 0.217 \AA^{-1} , что соответствует периоду пространственных осцилляций энергии взаимодействия (1), равному $\pi/q_F = 14.5 \text{ \AA}$.

На малых расстояниях d (порядка величины постоянной решётки подложки) наиболее значительным становится прямое взаимодействие между электронными орбиталями адатомов. Энергия взаимодействия в этом диапазоне расстояний может быть записана в приближении сильной связи.

Для моделирования динамики адатомов с учётом их дальнедействующего взаимодействия наиболее предпочтительно использовать аналитическое представление потенциала взаимодействия, применимое при любых расстояниях между адатомами. Такое аналитическое выражение может быть получено путём интерполяции численных значений энергии, известных из *ab initio* расчётов. Вид функции $\Delta E^{fit}(d)$, используемой для такой интерполяции должен удовлетворять следующему условию: производная функции $\Delta E^{fit}(d)$ должна иметь простое

аналитическое выражение, чтобы обеспечить эффективное вычисление межатомных сил. Конкретный вид функции $\Delta E^{fit}(d)$ зависит от рассматриваемой физической системы (материала подложки и адсорбата). В общем случае можно записать:

$$\Delta E^{fit}(d) = \Delta E^{TB}(d) + \Delta E^{SR}(d) + \Delta E^{AS}(d) \quad (2)$$

где $\Delta E^{TB}(d)$ - энергия взаимодействия адатомов в модели сильной связи, $\Delta E^{AS}(d)$ имеет асимптотическое поведение вида (1) при $d \gg \lambda_F$, $\Delta E^{SR}(d)$ описывает взаимодействие в предасимптотической области расстояний d .

Рассмотрим два адатома, расположенные в идеальных положениях. Расстояние между адатомами может принимать значения из дискретного набора $\{d_i\}$, определяемого кристаллографической структурой поверхности подложки. Соответствующие значения энергии взаимодействия $\{\Delta E^{src}(d_i)\}$ известны из *ab initio* вычислений. Для получения параметров функций $\Delta E^{SR}(d)$ и $\Delta E^{AS}(d)$ (см. выр. (2)) в настоящей работе была применена численная оптимизация методом Гаусса-Ньютона по следующему алгоритму (рис. 1).

1. Для каждого из значений расстояния d рассчитывается энергия прямого взаимодействия между адатомами $\Delta E^{TB}(d_i)$. Полученные значения вычитаются из полной энергии взаимодействия $\Delta E^{src}(d_i)$, и совокупность величин $\{\Delta E^{src}(d_i) - \Delta E^{TB}(d_i)\}$ передаётся в качестве исходных данных для оптимизации параметров функции $\Delta E^{SR}(d)$.
2. Проводится оптимизация параметров функции $\Delta E^{SR}(d)$ методом Гаусса-Ньютона. При оптимизации используется набор весовых коэффициентов $\{w_i^{SR}\}$, позволяющий изменять относительную значимость входных данных.
3. Определяется ошибка интерполяции. Если для некоторого набора значений $\{d_i\}$ ошибка существенно превышает средний уровень, то этап 2 повторяется с

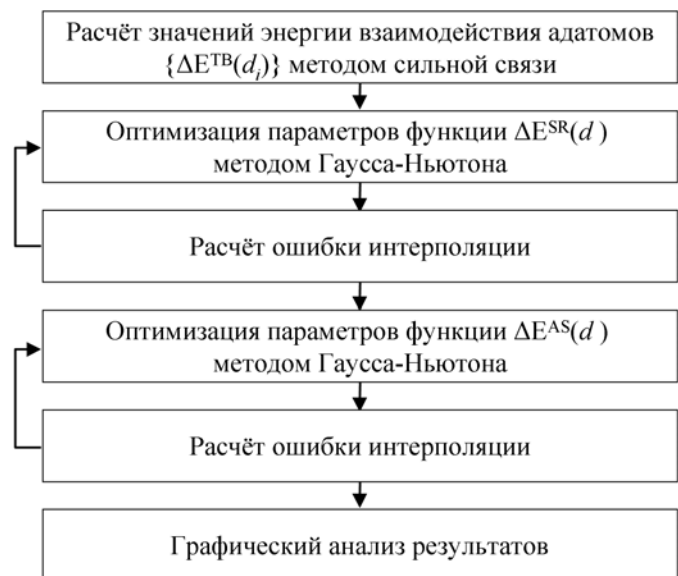


Рис. 1. Схема алгоритма интерполяции *ab initio* значений энергии дальнедействующего взаимодействия адатомов.

другими значениями весов для них. Совокупность величин $\{\Delta E^{src}(d_i) - \Delta E^{TB}(d_i) - \Delta E^{SR}(d_i)\}$ передаётся в качестве исходных данных для оптимизации параметров функции $\{\Delta E^{AS}(d)\}$.

4. Проводится оптимизация параметров функции $\{\Delta E^{AS}(d)\}$ методом Гаусса-Ньютона. При оптимизации используется набор весовых коэффициентов $\{w_i^{AS}\}$, позволяющий изменять относительную значимость входных данных.
5. Определяется ошибка интерполяции. Если для некоторого набора значений $\{d_i\}$ ошибка значительно превышает средний уровень, то этап 4 повторяется с другими значениями весов для них.
6. Проводится графический анализ результатов оптимизации.

С учётом выражения (2) полная энергия подложки с адатомами, взаимодействующими через электронный газ, может быть записана как:

$$E_C^* = E_C + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\Delta E^{SR}(r_{ij}) + \Delta E^{AS}(r_{ij})) \Theta(i, j), \quad (3)$$

где E_C - суммарная энергия взаимодействия атомов в модели сильной связи, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ - расстояние между атомами i и j , $\Theta(i, j) = 1$, если i и j адатомы и $\Theta(i, j) = 0$ в остальных случаях. Формула (3) применима в случае разреженного массива адатомов, когда взаимодействия вида (1) можно считать парными и сумма в (3) правильно описывает вклад таких взаимодействий в полную энергию E_C^* .

Сила, действующая на атом i со стороны атома j , в соответствии с (3) определяется выражением:

$$\vec{f}_{ij} = \vec{f}_{ij} - \left[\frac{d}{dr_{ij}} (\Delta E^{SR}(r_{ij}) + \Delta E^{AS}(r_{ij})) \right] \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} \Theta(i, j), \quad (4)$$

где \vec{f}_{ij} - межатомная сила в модели сильной связи. Как видно из выражений (3) и (4), дальнедействующее взаимодействие адатомов может быть учтено простым добавлением новых слагаемых в операции вычисления межатомных сил и полной энергии.

В *третьей главе* проводится моделирование поверхностной диффузии адатомов кобальта при наличии дальнедействующего электронного взаимодействия между ними; исследуется микроскопический механизм когерентного погружения кластеров кобальта в подложку меди; анализируется влияние мезоскопической релаксации на атомную диффузию в системе Co/Cu(111).

Согласно известным данным *ab initio* расчётов, дальнедействующее электронное взаимодействие адатомов кобальта на поверхности Cu(111) является

отталкивающим для расстояния вторых соседей (4.4 Å). Для описания этого эффекта в выражении (2) нами был выбран следующий вид модельного потенциала $\Delta E^{SR}(d)$:

$$\Delta E^{SR}(d) = A_0^{SR} \exp\left\{-\gamma^{SR} \left(\frac{d - r_0^{SR}}{r_0^{SR}}\right)^2\right\}, \quad (5)$$

где r_0^{SR} , A_0^{SR} , γ_0^{SR} - параметры модели. Функция (5) имеет максимум при $d = r_0^{SR}$ и быстро спадает при удалении от максимума. Такой выбор $\Delta E^{SR}(d)$ позволяет описать отталкивающий характер потенциала взаимодействия адатомов в предасимптотической области $3 \text{ \AA} < d < 6 \text{ \AA}$. Асимптотический вид потенциала $\Delta E(d)$, даваемый формулой (1), определяет взаимодействие адатомов на больших расстояниях $d > \lambda_F/2$. При меньших расстояниях формула (1) не имеет физического смысла. Для того, чтобы корректно учесть взаимодействие адатомов на всей шкале расстояний, была предложена следующая форма слагаемого $\Delta E^{AS}(d)$ в формуле (2):

$$\Delta E^{AS}(d) = \begin{cases} U_0^{AS} \frac{\cos(k^{AS} d + \delta^{AS})}{d^2} \exp\left\{-\frac{A^{AS}}{(d - r_c^{AS})^2}\right\}, & d > r_c^{AS} \\ 0, & d \leq r_c^{AS} \end{cases} \quad (6)$$

Экспоненциальный множитель в формуле (6) зануляет величину энергии $\Delta E^{AS}(d)$ в предасимптотической области значений d . Можно показать, что функция (6) непрерывно дифференцируема в области определения, что обеспечивает устойчивость численного решения уравнений движения для адатомов.

Для получения окончательного вида потенциала взаимодействия адатомов Со на поверхности Cu(111) параметры функций (5) и (6) оптимизировались с помощью метода Гаусса-Ньютона, как было описано выше. Результирующие значения параметров даны в таблице 1.

Таблица 1. Параметры дальнедействующего взаимодействия адатомов Со на поверхности Cu(111).

Параметры $\Delta E^{SR}(d)$		Параметры $\Delta E^{AS}(d)$			
A_0^{SR} , мэВ	85.0	U_0^{AS} , мэВ	293	A^{AS} , Å ²	0.1
r_0^{SR} , Å	4.43	k^{AS} , Å ⁻¹	0.452	r_c^{AS} , Å	5.0
γ^{SR}	40.2	δ^{AS} , рад	-2.5		

С использованием полученных параметров потенциала (2) нами было проведено моделирование диффузии адатома Co вблизи адатома и цепочки Co на поверхности Cu(111).

На рис. 2 представлен график зависимости диффузионного барьера от расстояния до одиночного фиксированного адатома кобальта. Расчёты диффузионного барьера были проведены как с учётом потенциала (2) (заполненные кружки) так и в рамках

стандартного метода РЖЛ (пустые кружки). Как видно из сравнения двух графиков, взаимодействие адатомов Co через электроны поверхности приводит к резкому повышению диффузионного барьера при уменьшении расстояния между адатомами. Интересно, что для ближайших расстояний между адатомами диффузионный барьер более чем на 40 % превышает значение для одиночного адатома. Полученные результаты можно интерпретировать как образование отталкивающего кольца вблизи адатома, которое препятствует нуклеации в системе.

Для построения кинетической модели спонтанного формирования одномерных структур в системе дальнедействующих адатомов (рис. 3(а)) были проведены расчёты энергетических барьеров диффузии адатома Co вблизи атомной цепочки Co. На рис. 3(б) схематически представлена конфигурация атомной цепочки, использованная при расчётах и начальное положение адатома. Кратчайший возможный диффузионный путь адатома Co соответствует формированию димера с ближайшим атомом цепочки. Подобный механизм диффузии ведёт к росту компактного острова адатомов. Траектория адатома

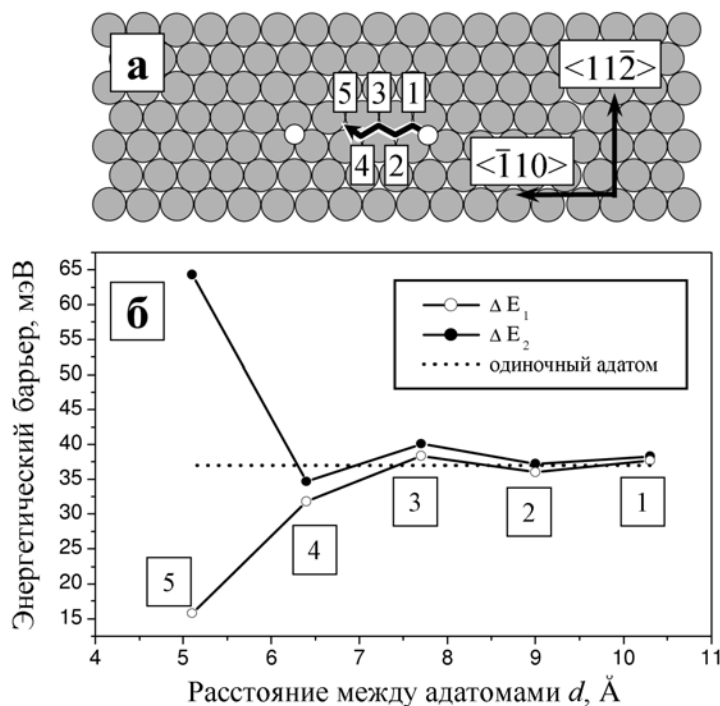
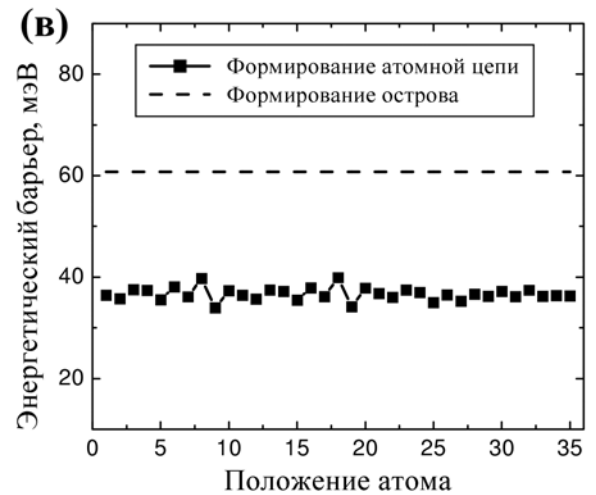
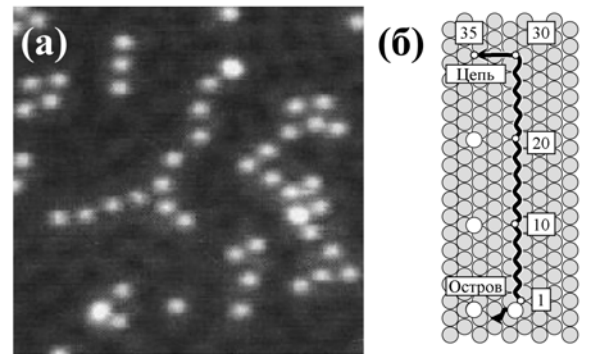


Рис. 2. (а) Схема диффузионного пути адатома Co по направлению ко второму адатому Co. Цифры обозначают прыжки адатома. (б) Энергетические барьеры диффузии адатома Co вблизи второго (фиксированного) адатома Co на поверхности Cu(111). Показаны результаты расчёта с учётом дальнедействующего взаимодействия адатомов (заполненные кружки) и контрольного расчёта без учёта такого взаимодействия (полые кружки). Пунктир указывает значение энергетического барьера для одиночного адатома.

указана на рис. 3(б) короткой стрелкой с пометкой "остров". Альтернативный диффузионный путь соответствует движению параллельно атомной цепочке. При таком механизме диффузии адатом занимает положение у конца цепочки, тем самым удлиняя её (траектория с пометкой "цепь"). Для каждой из двух описанных траекторий были рассчитаны диффузионные барьеры с учётом потенциала дальнедействующего взаимодействия адатомов. Результаты расчётов графически представлены на рис. 3(в). Отталкивающее взаимодействие адатомов на коротких расстояниях приводит к высокому диффузионному барьеру для первой траектории (рис. 3(в), пунктир). Напротив, для второй траектории энергетический барьер

Рис. 3. Формирование атомных цепочек Co на поверхности Cu(111). (а) Фрагмент СТМ снимка $2.1 \cdot 10^{-2}$ монослоя Co при температуре $T=19$ К. В средней и верхней части снимка выделяются три атомные цепочки. Эксперимент: К. Керн, Phys. Rev. B **65**, 115420 (2002). (б) Схема атомной конфигурации, использованной в расчётах энергетических барьеров диффузии адатома Co. Числа обозначают положения адатома Co. (в) График диффузионного барьера для адатома Co, как функции положения адатома. Для траектории формирования компактного острова указано только максимальное значение барьера (пунктир).



слабо зависит от дальнедействующего взаимодействия между адатомами (рис. 3(в), сплошная линия). Это обусловлено тем, что в случае движения параллельно атомной цепочке смещения адатома практически перпендикулярны направлению на ближайший к нему атом цепочки. В результате вклад энергии дальнедействующего взаимодействия адатомов в полную энергию остается приблизительно постоянным вдоль всего диффузионного пути. Следовательно, при низкой температуре движение адатома параллельно атомной цепочке значительно более вероятно, чем по направлению к цепочке. Адатом быстрее достигает конца цепочки, чем её центральной части, что приводит к росту цепочек, наблюдаемому экспериментально.

В работе было исследовано когерентное погружение плоских кластеров кобальта в поверхность Cu(001). Были рассчитаны изменения энергии системы при погружении кластеров различного размера в первый, второй и третий слой

подложки. Показано, что для всех размеров кластера погружение вплоть до третьего слоя является энергетически выгодным. Дальнейшее погружение приводит к пренебрежимо малым изменениям энергии. Также было показано, что покрытие кластеров кобальта атомами меди приводит к понижению энергии системы.

Экспериментальные наблюдения указывают на то, что под частицами кобальта существует значительное давление, которое сопоставимо с теоретическим пределом прочности меди. Для количественной проверки этого предположения нами было рассчитано распределение гидростатического напряжения в кластере Co_{36} и в подложке под ним (рис. 4). Подложка под кластером испытывает сжатие, а за его границами - сильное растяжение. Средняя величина давления под кластером составляет 10 ГПа, т.е. 7% от значения модуля всестороннего сжатия меди (142 ГПа). Также было проведено сравнение величины давления, которое оказывают на поверхность кластеры кобальта, покрытые атомами меди, и кластеры без покрытия. Показано, что покрытие кластеров слоем атомов меди в ≈ 2 раза увеличивает давление под кластером. Полученные результаты позволяют заключить, что покрытие кластеров кобальта атомами меди способствует их когерентному погружению в подложку.

Когерентное погружение кластеров должно сопровождаться значительными структурными изменениями в подложке. В настоящей работе проведено исследование микроскопического механизма погружения атомов и кластеров кобальта в поверхность $Cu(001)$. Для погружения отдельного атома Co было выявлено два различных механизма. Первый механизм соответствует известной деформационной модели. Атом Co внедряется в верхний слой подложки и локально создаёт деформацию сжатия. Образовавшаяся деформация легко распространяется по поверхности за счёт коллективного смещения атомов вдоль рядов с плотной упаковкой. Снятие деформации происходит, когда один из удалённых атомов подложки выходит на поверхность. Альтернативный механизм погружения атома Co основан на образовании вакансий в верхнем слое поверхности. Атом Co попадает в поверхность, заполняя собой вакансию.

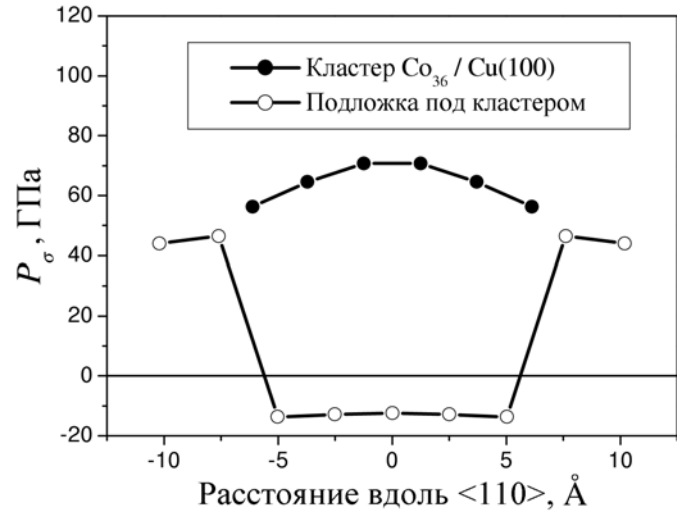


Рис. 4. Распределение гидростатического напряжения в кластере Co_{36} и в подложке под ним.

Погружение во второй и более глубокие слои становится возможным благодаря образованию в подложке вакансионных кластеров из нескольких слоёв. Вакансии в поверхности Cu(001) могут легко образовываться возле адсорбированных кластеров. Так, были рассчитаны энергетические барьеры образования вакансий в чистой поверхности Cu(001) и в поверхности у края кластера Co₃₆ (рис. 5). Значение барьера у края кластера оказалось на ≈30 % меньше, чем на чистой поверхности. Этот результат объясняется совместным влиянием двух факторов: деформацией подложки и притягивающим потенциалом атомов кластера. Подложка у границ кластера испытывает растяжение. Это приводит к уменьшению барьера атомного обмена, который аналогичен замещению атома вакансией. С другой стороны, взаимодействие с атомами кластера эффективно увеличивает координационное число для атома подложки в процессе его выхода на поверхность и также приводит к более низкому значению барьера. Проведённые МД эксперименты для подложки с вакансиями позволяют заключить, что одиночные вакансии свободно мигрируют по поверхности и образуют вакансионные кластеры. На основании полученных результатов был сделан вывод о вакансионном механизме погружения кластеров кобальта в поверхность меди.

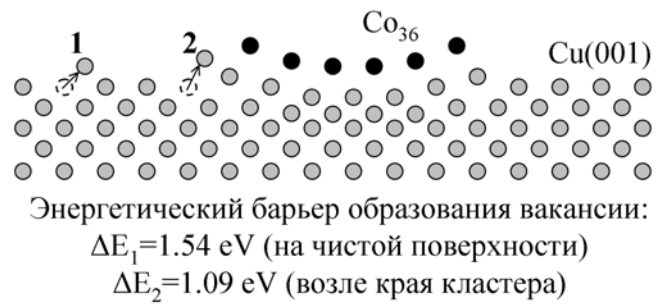


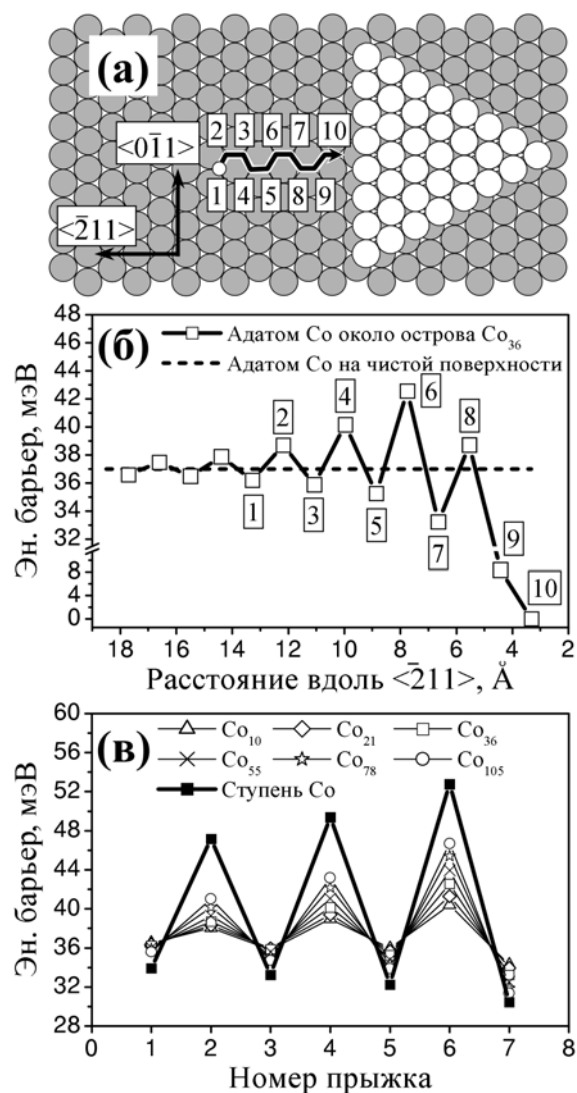
Рис. 5. Образование вакансий в подложке у границ кластера Co₃₆.

В работе было проведено исследование прыжковой диффузии адатома кобальта на поверхности Cu(111). С помощью разработанного алгоритма вычисления динамической матрицы были рассчитаны частоты собственных колебаний адатома в каждой точке его траектории. На основании полученных данных определено значение предэкспоненциального фактора коэффициента диффузии $\nu_0^{Co/Cu(111)} = 2.3 \cdot 10^{12}$ Гц, а также энергетического барьера диффузии $\Delta E_d^{Co/Cu(111)} = 37$ мэВ. Столь низкое значение диффузионного барьера обуславливает различный характер диффузии на чистой поверхности и вблизи адсорбированных островов. Для определения влияния мезоскопических релаксаций на атомную диффузию были рассчитаны диффузионные барьеры для адатома Co вблизи островов и ступеней Co на поверхности Cu(111). На рис. 6(a) схематически представлен диффузионный путь адатома, который использовался при расчётах. Найденные значения энергетического барьера диффузии вблизи острова Co₃₆ графически представлены на рис. 6(б). По мере приближения адатома к границе острова возникают значительные осцилляции диффузионного барьера. Данные осцилляции обусловлены анизотропией диффузии вблизи границы

Рис. 6. Схема диффузионного пути адатома Со по направлению к острову Со₃₆ (белые кружки). Числа 1-10 обозначают прыжки адатома. (б) График диффузионного барьера для адатома Со возле острова Со₃₆. (в) Сравнение диффузионных барьеров для адатома Со возле треугольных островов Со различного размера и возле ступени Со.

острова. Подложка возле острова испытывает растяжение вдоль направления нормали к его границе. Значения диффузионного барьера, соответствующее данному направлению, увеличено. Межатомные расстояния вдоль границы острова уменьшены, и движение адатома в этом направлении характеризуется низким диффузионным барьером. С ростом размера острова Со деформация поверхности у его границы увеличивается, что приводит к большей амплитуде осцилляций диффузионного барьера (рис. 6(в)). В предельном случае ступени Со барьер принимает значения в интервале от 30 мэВ до 52 мэВ. Изменения, таким образом, составляют 60 % от значения барьера на чистой поверхности. Также были рассмотрены диффузионные барьеры для адатома Со возле треугольных островов Со с противоположной, чем на рис. 6(а), ориентацией, и вблизи островов из нескольких атомных слоёв. Во всех случаях было получено осциллирующее изменение значения барьера при приближении к острову. Интересно, что амплитуда осцилляций барьера возле трёхслойного острова, частично погружённого в подложку, оказывается в ≈ 2 раза больше, чем возле адсорбированного острова того же размера (ср. с рис. 6(б)). Этот результат обусловлен более сильной деформацией поверхности, вызываемой погружённым островом.

В *четвёртой главе* исследовано упругое взаимодействие адатомов, кластеров и атомных ступеней кобальта на поверхности меди. Показано, что два адатома Со на поверхности Cu(111), расположенные вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, отталкиваются с энергией $U(d) \cong U_0 d^{-3}$, где $U_0 = 0.26 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^3$, d - расстояние между



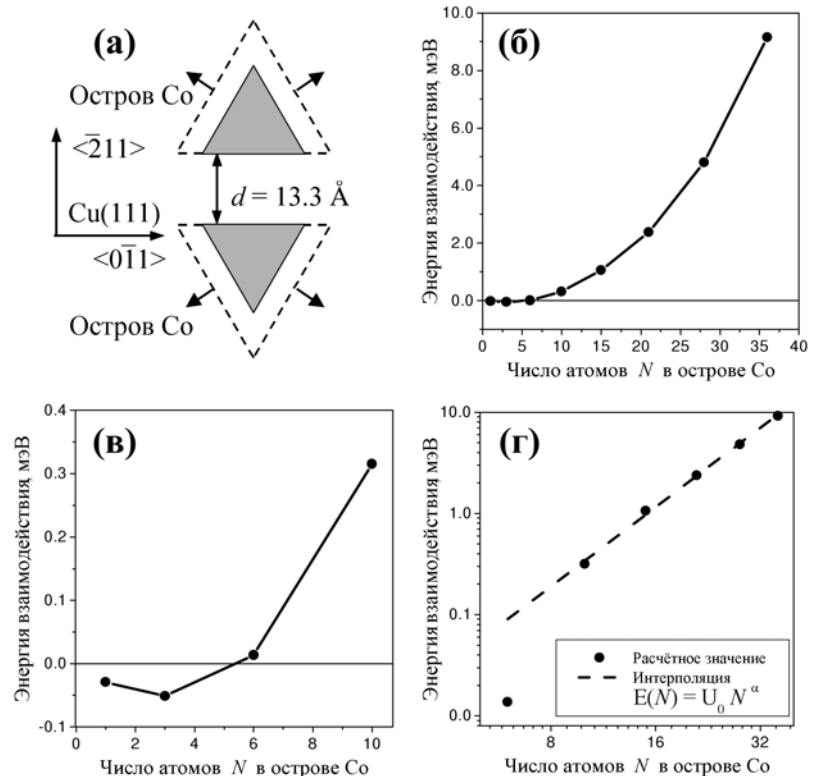
адатомами. Взаимодействие адатомов в направлении $\langle \bar{2}11 \rangle$ является притягивающим. На основании проведённых расчётов выполнена оценка максимальной температуры эпитаксиальной системы, при которой упругое взаимодействие адатомов оказывает влияние на процесс нуклеации:

$$T_{\max} = \frac{U_0}{k_B (r_{NN})^3} \approx 100 \text{ K}. \quad (7)$$

В выражении (7) $r_{NN} = 2.56 \text{ \AA}$ - межатомное расстояние на поверхности Cu(111), k_B - постоянная Больцмана. Приведённые численные результаты являются первой количественной оценкой величины упругого взаимодействия в системе магнитных адатомов.

Для моделирования упругого взаимодействия кластеров были рассмотрены треугольные кластеры кобальта на поверхности Cu(111) со взаимной ориентацией вдоль направления $\langle \bar{2}11 \rangle$ (рис. 7(a)). Как было указано выше, взаимодействие адатомов в данном направлении является притягивающим (энергия взаимодействия отрицательна). Тем не менее, с ростом размера кластеров

Рис. 7. Энергия взаимодействия треугольных островов Co на поверхности Cu(111). (а) Схема конфигурации островов, расстояние между противоположными сторонами островов равно 13.3 \AA для всех размеров острова; (б,в) энергия взаимодействия островов, как функция числа атомов в острове N ; (в) увеличенный фрагмент графика (б); (г) интерполяция значений энергии взаимодействия степенным законом $E = U_0 N^\alpha$.



взаимодействие становится отталкивающим. График зависимости энергии взаимодействия от размера кластера показан на рис. 7(б), а его увеличенный фрагмент - на рис. 7(в).

Как следует из проведённых расчётов, для кластеров, состоящих из шести атомов, энергия взаимодействия меняет знак. Данный эффект обусловлен различным характером распределения поверхностных сил вблизи адатома и большого кластера. Из-за дискретной структуры поверхности распределение сил

вблизи адатома является существенно анизотропным, что приводит к смене знака взаимодействия для различных направлений. По мере роста кластера влияние атомной структуры поверхности уменьшается, и для больших кластеров становится применимой модель дефектов на изотропной поверхности, которая описывает исключительно отталкивающий характер взаимодействия. Для определения общего вида зависимости энергии от числа атомов в кластере была проведена интерполяция полученных значений степенной функцией $E = E_0 N^\alpha$. Соответствующий график представлен на рис. 7(г) в двойном логарифмическом масштабе. Для кластеров из $N=16-36$ атомов энергия взаимодействия хорошо описывается степенным законом с показателем $\alpha=2.6$. Данное значение отличается от квадратичного закона, предсказываемого макроскопической теорией. Различие обусловлено малостью расстояния между кластерами по сравнению с их размером. Полученные результаты являются первым количественным описанием упругого взаимодействия между магнитными наноструктурами на поверхности металла. Обнаруженное изменение знака упругого взаимодействия малых кластеров кобальта с увеличением их размера имеет большое значение для эффектов самоорганизации при эпитаксиальном росте.

В *заключении* сформулированы основные результаты и выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод моделирования диффузии адатомов на поверхности металлов, позволяющий определять значение диффузионного барьера с учётом дальнедействующего электронного взаимодействия между адатомами. Выявлен механизм формирования линейных атомных цепочек кобальта на поверхности меди, основанный на возникновении энергетического барьера для образования компактных кластеров.
2. Разработан быстродействующий алгоритм вычисления силовой матрицы для наноструктур на поверхности металлов. Рассчитан диффузионный барьер и предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии для адатома кобальта на поверхности меди.
3. Выявлены осциллирующие изменения энергетического барьера диффузии адатома кобальта на поверхности Cu(111) вблизи адсорбированных островов. Показано, что деформация поверхности вблизи края острова препятствует присоединению к нему новых адатомов.
4. Показано, что малые кластеры кобальта на поверхности Cu(001) оказывают значительное давление на подложку, приводящее к деформации поверхности.

Выявлен механизм когерентного погружения кластеров, основанный на образовании вакансий в подложке у края кластера.

5. Получены параметры ускоряющего потенциала для моделирования диффузии адатома кобальта на поверхности Cu(001), позволяющие существенно (в 40 и более раз) увеличить временной масштаб моделирования.
6. Получена зависимость энергии упругого взаимодействия адатомов кобальта на поверхности меди от расстояния между адатомами. Проведена оценка диапазона температур, для которого упругое взаимодействие адатомов кобальта существенно влияет на процесс роста островов.
7. Показано, что упругое взаимодействие между малыми кластерами кобальта на поверхности Cu(111) может менять знак с увеличением размеров кластера. Получена зависимость энергии взаимодействия кластеров кобальта от их размера, которая в пределе больших кластеров согласуется с известным результатом макроскопической теории упругости.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. V.S. Stepanyuk, D.V. Tsvilin, D. Sander, W. Hergert, J. Kirschner, Mesoscopic scenario of strain-relief at metal interfaces, Thin Solid Films 428, 1 (2003).
2. V.S. Stepanyuk, D.V. Tsviline, D.I. Bazhanov, W. Hergert, A.A. Katsnelson, Burrowing of Co clusters on the Cu(001) surface: Atomic-scale calculations, Phys. Rev. B 63, 235406 (2001).
3. Д.В. Цивлин, В.С. Степанюк, Н.А. Леванов, В. Хергер, А.А. Кацнельсон, Корреляция между энергиями связи и межатомными расстояниями в кристаллах и атомных кластерах, Вестник Московского Университета, серия 3, физика, астрономия, N3, 73 (1999).
4. D.V. Tsvilin, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirschner, Effect of mesoscopic relaxation on diffusion of Co adatom on Cu(111) surface, Proceedings of the Spring Meeting of German Physical Society, Dresden, 2003, p. 346.
5. D.V. Tsvilin, Modeling of Co nanostructures on Cu surface, Proceedings of German Academic Exchange Service, Berlin, 2003, p. 99.
6. V.S. Stepanyuk, D.I. Bazhanov, W. Hergert, D.V. Tsviline, A.A. Katsnelson, Burrowing of Co clusters on Cu surface: energetics and capillarity phenomena, Proceedings of European Conference on Surface Science, Madrid, 2000.
7. Д.В. Цивлин, тезисы докладов Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-99", секция "Физика", Москва, 1999, с. 136.

8. D.V. Tsivline, V.S. Stepanyuk, N. Levanov, W. Hergert, A.A. Katsnelson, C. Massobrio, P.H. Dederichs, Structural Characteristics and Magnetic Properties of Small Supported Clusters and Thin Films of Co on Cu(001), Proceedings of Moscow International Symposium on Magnetism MISM-1999, Moscow, 1999, p. 221.
9. D. Tsivline, V.S. Stepanyuk, N. Levanov, W. Hergert, A.A. Katsnelson, Bonding Trends in Free and Supported Metal Clusters, Proceedings of Conference on Computational Physics CCP-1998, Granada, Spain, 1998, p. 327.
10. V.S. Stepanyuk, A.N. Baranov, D.V. Tsivlin, W. Hergert, P. Bruno, N. Knorr, M.A. Schneider, K. Kern, Quantum interference and long-range adsorbate-adsorbate interaction, Phys. Rev. B, в печати.
11. D.V. Tsivlin, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, J. Kirschner, Effect of mesoscopic relaxations on diffusion of Co adatoms on Cu(111), Phys. Rev. B, в печати.