

Равновесные и неравновесные состояния одномерных атомных структур

А. Г. Сыромятников^{+*1)}, А. М. Салецкий⁺, А. Л. Клавсюк⁺

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

* Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 2019 г.

После переработки 19 июля 2019 г.

Принята к публикации 19 июля 2019 г.

Формирование и эволюция одномерных атомных структур были исследованы кинетическим методом Монте-Карло. Обнаружено, что распределение длин таких структур зависит не только от внешних параметров, но и от времени проведения эксперимента. Выявлено, что переход из одного равновесного состояния в другое при нагреве или охлаждении происходит через неравновесное состояние, которое и наблюдается в большинстве экспериментов.

DOI: 10.1134/S0370274X19170089

В последние годы проблема анализа распределения длин одномерных атомных структур, формирующихся при эпитаксиальном росте [1–6], стала одной из актуальных задач теоретической физики. С одной стороны, одномерные атомные структуры привлекательны для создания новых и современных устройств. Для применения одномерных структур в электронных устройствах желательно, чтобы они были одинаковой длины и хорошо упорядочены. С другой стороны, формирование и свойства таких структур можно описать в рамках простых для понимания теоретических моделей. Поэтому одномерные структуры привлекают внимание как со стороны экспериментаторов, так и со стороны теоретиков [7–16].

Несмотря на существование большого числа теоретических моделей [2, 17–22], пытающихся описать распределение длин одномерных атомных структур, ни одна из них не дает количественного совпадения с экспериментом. Например, в работах [2, 6] были предприняты попытки сравнить экспериментальное распределение атомных цепочек с теоретическим:

$$q_l = \frac{q^2}{n_1} \left(1 - \frac{q}{n_1}\right)^{l-1}, \quad (1)$$

где q – количество цепочек, n_1 – количество атомов примеси, l – длина цепочек. Выражение (1) было получено путем минимизации полной свободной энергии одномерного решеточного газа [2, 17]. Однако удовлетворительного согласия между экспериментом и теорией найдено не было, поскольку в равно-

весном состоянии теоретическое и экспериментальное распределения существенно различаются. Теоретическое распределение длин одномерных атомных структур имеет максимум для одиночных атомов и монотонно убывает с увеличением длины, а экспериментальное – имеет максимум для цепочек длиной в несколько десятков атомов [2, 3] и хорошо аппроксимируется гамма-распределением.

Для объяснения расхождения между теорией и экспериментом было высказано несколько предположений. Например, в работе [2] утверждается, что сильная деформация коротких цепочек не учитывается в модели одномерного решеточного газа, поэтому модель плохо описывает их формирование. В другой работе утверждается, что отсутствие коротких цепочек обусловлено кулоновским и диполь-дипольным взаимодействиями [18]. В третьей работе [22] было сделано предположение, что именно наличие дефектов является причиной отсутствия коротких цепочек.

Вышеперечисленные примеры противоречат друг другу, в них приводятся разные факторы, влияющие на распределение длин одномерных атомных структур, поэтому они мотивировали нас при помощи моделирования определить истинную причину разногласия между теорией и экспериментом. Кроме того, необходимо заметить, что до сих пор при анализе экспериментальных данных не принимали в расчет тот факт, что формирование одномерных структур происходит при одной температуре, а измерения их длин – при другой, нередко сильно отличающейся от первой [2, 6].

¹⁾e-mail: ag.syromyatnikov@physics.msu.ru

Для исследования формирования одномерных атомных структур и их эволюции был использован кинетический метод Монте-Карло. Его основные положения звучат так: одновременно может происходить только одно событие, а частоты событий определяются энергетическими барьерами. Нами были рассмотрены две системы: Ag/Pt(997) и Co/Cu(775). Эти системы были выбраны по двум причинам. Во-первых, для них было экспериментально определено распределение длин одномерных атомных структур [2, 6]. Во-вторых, энергия связи атомных цепочек Ag на порядок меньше чем энергия связи цепочек Co (см. табл. 1). Диффузионные барьеры для Ag/Pt(997) и Co/Cu(775) были рассчитаны в рамках теории функционала электронной плотности с помощью программного пакета Vienna Ab initio Simulating Package (VASP) [23–25]. Детали этих вычислений были изложены в работах [20, 26]. Параметры численного эксперимента, такие, как поток напыляемых атомов, доза, температура, были взяты из экспериментальных работ [2, 6]. После того, как энергетические барьеры были найдены, частоты атомных процессов были определены из уравнения Аррениуса, а предэкспоненциальный множитель был положен равным 10^{12} Гц [27, 28]. Длина террас равна 220 нм. Наиболее значимые события в нашей модели показаны на рис. 1. К ним относятся: прыжок отдель-

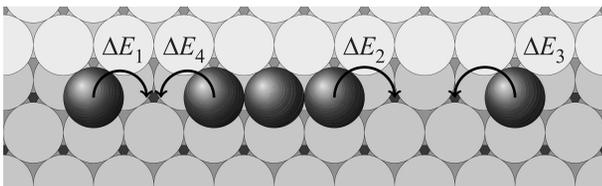


Рис. 1. Основные события, определяющие формирование и эволюцию атомных цепочек возле ступени

ного атома к цепочке с барьером ΔE_1 , прыжок атома от цепочки ΔE_2 , прыжок атома вдоль ступени ΔE_3 и блуждание вакансии по цепочке ΔE_4 . Величины барьеров ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 и ΔE_4 для Ag/Pt(997) и Co/Cu(775) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические барьеры, показанные на рис. 1 для Ag/Pt(997) и Co/Cu(775). 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

Прежде чем перейти к обсуждению эволюции одномерных атомных структур, необходимо описать сценарий их роста. 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 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. табл. 1). Таким образом, атомы примеси скапливаются возле ступени и в дальнейшем двигаются только в одном направлении, а именно, вдоль ступени.

Анализ результатов эксперимента [2, 6] и моделирования показывает, что при напылении малых концентраций примеси на поверхности Pt(997) и Cu(775) формируются атомные цепочки серебра и кобальта разной длины. Полученные нами распределения длин цепочек для Co/Cu(775) и Ag/Pt(997) при 160 и 190 К существенно отличаются друг от друга (см. рис. 2). Для Co/Cu(775) распределение длин цепочек похоже на экспериментальное, хорошо аппроксимируется распределением Гаусса и плохо описывается выражением (1). С ростом температуры средняя длина цепочек кобальта и ее среднеквадратическое отклонение увеличиваются. Для Ag/Pt(997) наблюдается иная ситуация. С увеличением температуры распределение длин цепочек изменяется незначительно и хорошо описывается выражением (1).

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 цепочек 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. 3, 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. 3). Стоит отметить, что при температуре ниже 105 К атомы серебра возле ступени становятся менее подвижными, поэтому атомные цепочки при низких температурах за время проведения эксперимента не

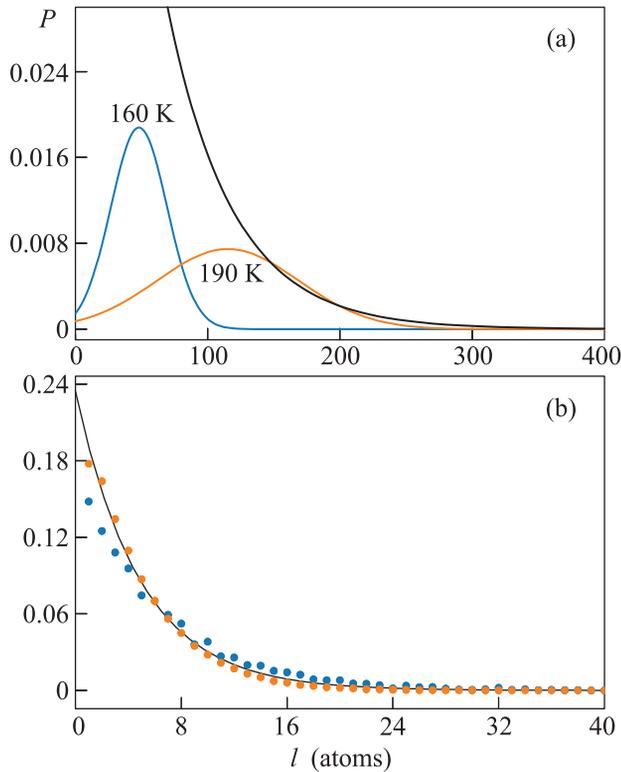


Рис. 2. (Цветной онлайн) Распределения длин атомных цепочек при двух разных температурах (160 К (синий), 190 К (оранжевый)). (а) – Co/Cu(775). (б) – Ag/Pt(997). Сплошной черной линией показана подгонка в рамках одномерной модели решеточного газа [17]

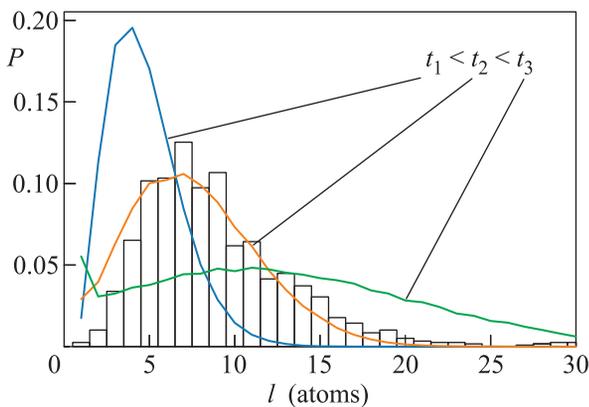


Рис. 3. (Цветной онлайн) Распределения длин цепочек для Ag/Pt(997) при $T = 100$ К в зависимости от времени эксперимента (час, десять часов, пять дней). Гистограмма взята из экспериментальной работы [2]

успевают прийти в равновесное состояние. Именно в неравновесном состоянии измеряются длины атомных структур, и из рис. 3 видно, что результаты мо-

делирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

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 цепочки находятся в равновесном состоянии (см. рис. 2b). В состоянии равновесия количество атомов, отсоединившихся от цепочки, равно количеству атомов, присоединившихся к ней. При уменьшении температуры уменьшается скорость движения одиночных атомов, и увеличивается время жизни цепочек (см. рис. 4). Поскольку среднее

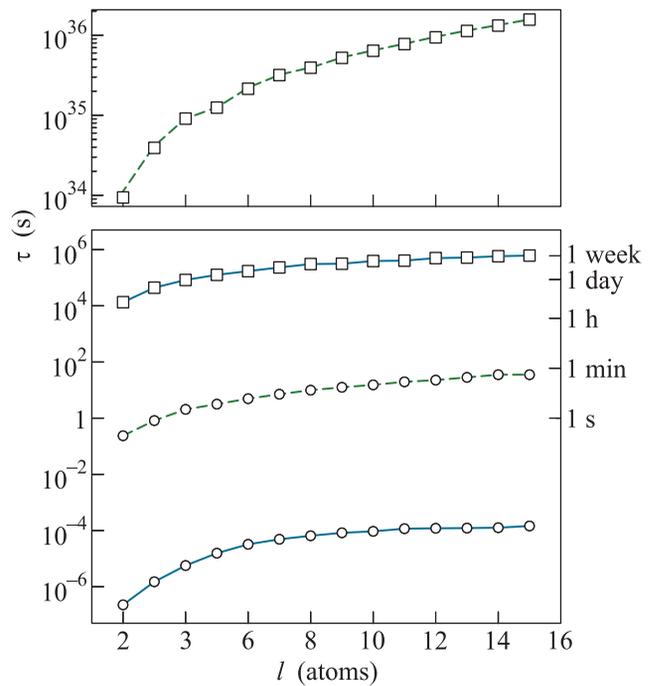


Рис. 4. (Цветной онлайн) Среднее время жизни цепочки в системах Ag/Pt(997) (сплошная синяя линия) и Co/Cu(775) (пунктирная зеленая линия) в зависимости от ее длины при температурах 160 К (квадраты) и 190 К (круги)

время жизни коротких цепочек значительно меньше, чем длинных, то они быстро распадаются. Таким образом, количество коротких цепочек уменьшается, а количество длинных цепочек увеличивается. В этот момент атомные цепочки находятся в неравновесном состоянии. Одновременно растет и расстояние между цепочками. Когда оно становится критическим, то атом, отсоединившийся от одной цепочки, не

успевают присоединиться к другой. В этом случае происходит рост количества одиночных атомов и коротких цепочек, расположенных между двумя длинными цепочками. Как следствие, в распределении длин цепочек 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. Мы надеемся, что наша работа окажется полезной при анализе экспериментальных данных и станет основой для создания теоретических моделей, описывающих неравновесное распределение длин одномерных структур.

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

Работа выполнена при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики "БАЗИС" и частично в рамках государственного задания (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, # АААА-А17-117040310008-5).

Авторы благодарны И. Д. Милютину за полезные советы и обсуждение результатов.

1. K. Kuhnke and K. Kern, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S3311 (2003).
2. P. Gambardella, H. Brune, K. Kern, and V. I. Marchenko, *Phys. Rev. B* **73**, 245425 (2006).
3. T. F. Mocking, P. Bampoulis, N. Oncel, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, *Nat. Commun.* **4**, 2387 (2013).

4. N. S. Kabanov, R. Heimbuch, H. J. W. Zandvliet, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, *Appl. Surf. Sci.* **404**, 12 (2017).
5. L. Zhang, N. Kabanov, P. Bampoulis, A. Saletsky, H. Zandvliet, and A. Klavsyuk, *Appl. Surf. Sci.* **439**, 101 (2018).
6. N. Zaki, D. Potapenko, P. D. Johnson, and R. M. Osgood, *Phys. Rev. B* **80**, 155419 (2009).
7. J. N. Crain and D. T. Pierce, *Science* **307**, 703 (2005).
8. S. C. Erwin and F. J. Himpsel, *Nat. Commun.* **1**, 1 (2010).
9. А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, *УФН* **185**, 1009 (2015).
10. P. C. Snijders and H. H. Weitering, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 307 (2010).
11. C. Blumenstein, J. Schäfer, S. Mietke, S. Meyer, A. Dollinger, M. Lochner, X. Y. Cui, L. Patthey, R. Matzdorf, and R. Claessen, *Nat. Phys.* **7**, 776 (2011).
12. J. Park, S. W. Jung, M.-C. Jung, H. Yamane, N. Kosugi, and H. W. Yeom, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 036801 (2013).
13. M. Czerner, A. Bagrets, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, and I. Mertig, *Phys. Rev. B* **74**, 115108 (2006).
14. P. A. Ignatiev, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk, W. Hergert, and P. Bruno, *Phys. Rev. B* **75**, 155428 (2007).
15. A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, *Mater. Lett.* **179**, 69 (2016).
16. S. V. Kolesnikov, I. N. Kolesnikova, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, *Europhys. Lett.* **103**, 48002 (2013).
17. M. B. Yilmaz and F. M. Zimmermann, *Phys. Rev. E* **71**, 026127 (2005).
18. V. I. Tokar and H. Dreyssé, *Phys. Rev. B* **76**, 073402 (2007).
19. P. Petrov, W. Miller, U. Rehse, and R. Fornari, *Appl. Math. Model.* **35**, 1331 (2011).
20. A. G. Syromyatnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, *Phys. Rev. B* **97**, 235444 (2018).
21. V. I. Tokar and H. Dreyssé, *Phys. Rev. E* **92**, 062407 (2015).
22. P. Kocán, P. Sobotík, I. Ošťádal, M. Setvín, and S. Haviar, *Phys. Rev. E* **80**, 061603 (2009).
23. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
24. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
25. Vienna ab initio simulation package, 2019.
26. S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, *J. Alloys Compd.* **763**, 719 (2018).
27. K. A. Fichtthorn and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **95**, 1090 (1991).
28. K. Bromann, H. Brune, H. Röder, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 677 (1995).