

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В АТОМНЫХ ЦЕПОЧКАХ Co НА ПОВЕРХНОСТИ Cu(775)

*А. Г. Сыромятников, Н. С. Кабанов, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк**

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

Поступила в редакцию 3 июня 2016 г.

Кинетическим методом Монте-Карло исследовано формирование атомных цепочек Co на поверхности Cu(775). Выявлено, что длина атомных цепочек Co, формирующихся в результате самоорганизации при эпитаксиальном росте, — величина случайная, а ее среднее значение зависит от параметров эксперимента. В рамках теории функционала плотности обнаружено наличие двух структурных фаз в атомных цепочках. В первой фазе расстояния между атомом и двумя ближайшими соседями в цепочке равны 0.230 нм и 0.280 нм. Во второй фазе атомная цепочка имеет одинаковые межатомные расстояния 0.255 нм. Показано, что температура структурного фазового перехода зависит от длины атомной цепочки.

DOI: 10.7868/S004445101701014X

В последнее время особое внимание исследователей было приковано к изучению свойств одномерных атомных структур. Повышенный интерес связан с тем, что эти структуры обладают уникальными свойствами, такими как эффект гигантского магнитосопротивления [1, 2], квантование проводимости [3], квантово-размерные эффекты [4–6]. Однако не менее важными являются вопросы об атомистической диффузии, эпитаксиальном росте одномерных атомных структур и их стабильности [7–9]. Наиболее простым способом формирования атомных проводников является использование ступенчатых поверхностей в качестве подложек, поскольку на них одномерные упорядоченные структуры формируются вследствие самоорганизации при эпитаксиальном росте [10–12].

Одномерные атомные структуры привлекательны еще тем, что экспериментальные данные могут быть объяснены в рамках простых теоретических моделей либо при помощи расчетов в рамках теории функционала плотности. Теория функционала плотности [13] стала на сегодняшний день одним из мощных инструментов в исследовании свойств наноструктур, в частности металлических. Тем удивительней стал тот факт, что расчеты в рамках теории функционала плотности дают значительно завышенные значения энергии связи для атомных це-

почек на металлических поверхностях по сравнению с экспериментальными. Например, для атомных цепочек Co на поверхности Cu(775) экспериментальное значение энергии связи составляет 0.13 эВ [10], в то время как наши расчеты дают 0.56 эВ. Кроме того, авторы работы [11] утверждают, что в рамках теории функционала плотности невозможно найти димеризованную структуру атомных цепочек Co на ступенчатых поверхностях Cu(111) [11].

Настоящая работа мотивирована перечисленным выше различием экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов и сомнениями в том, что теория функционала плотности способна корректно описывать свойства атомных цепочек на металлических поверхностях. Ее целью является исследование процесса формирования и структурного фазового перехода в атомных цепочках Co на поверхности Cu(775).

Для моделирования самоорганизации атомных цепочек Co на поверхности Cu(775) был использован кинетический метод Монте-Карло [14]. При использовании этого метода мы постулировали следующие утверждения. Во-первых, предполагается, что в системе в каждый момент может происходить только одно событие. Во-вторых, диффузионные барьеры для атома определяются только его локальным окружением. К наиболее значимым событиям в нашей модели можно отнести следующие: появление атома Co на поверхности Cu(775), вероятность которого определяется скоростью напыления; пры-

* E-mail: klavsyuk@physics.msu.ru

жок атома Co вдоль ступени, диффузионный барьер которого $\Delta E_1 = 0.3$ эВ; прыжок атома Co к атому Co возле ступени, $\Delta E_2 = 0.2$ эВ; прыжок атома Co от атома Co, $\Delta E_3 = 0.8$ эВ. Параметры моделирования, такие как скорость напыления $F = 0.01$ МС/мин¹⁾; степень покрытия $D = 0.12$ МС и температура поверхности $T = 150$ К были взяты из экспериментальной работы [10].

Для моделирования фазового перехода в атомных цепочках Co на поверхности Cu(775) был использован алгоритм Метрополиса [15]. Состояние атомной цепочки Co можно охарактеризовать параметром порядка η , который в нашей модели определяется как

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

где N — число атомов в цепочке, s_i — параметр, определяющий положение i -го атома относительно идеального расположения: $s_i = 0$ для атома в идеальной позиции, $s_i = -1$ для атома, смещенного влево, и $s_i = 1$ для атома, смещенного вправо. На каждом шаге случайно [16] 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 $s_{i+\Delta s} = -\Delta s$, т.е. происходит образование димера из i -го и $(i + \Delta s)$ -го атомов, ведущее к понижению общей энергии системы на $2\Delta E$, где $2\Delta E$ — разность 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 $\exp(-2\Delta E/kT)$, где k — 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 $2\Delta E$.

Энергия димеризации ΔE и энергия связи были рассчитаны при помощи программного пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [17], в котором реализована схема самосогласованного решения системы уравнений Кона–Шэма в базе плоских волн. При вычислениях были использованы приближение обобщенных градиентов для функционала обменно-корреляционной энергии [18, 19] и PAW-потенциалы (Projector Augmented-Wave) [20, 21]. Поверхность Cu(775) была смоделирована в виде периодически повторяющихся слоев, состоящих из 60 атомных слоев.

¹⁾ МС — монослой.

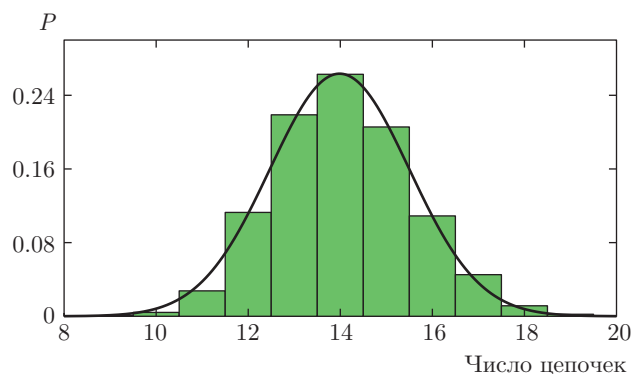


Рис. 1. Распределение относительного числа цепочек возле ступени (гистограмма) для 3000 численных экспериментов. Линией показано распределение Гаусса

Поверхность Cu(775) представляет собой ступенчатую поверхность с террасами (111), состоящими из 7 атомных рядов. Наличие ступени приводит к рассеянию на них поверхностных состояний, что вызывает осцилляции зарядовой плотности возле ступени. Перераспределение заряда на краю ступени приводит к тому, что значение отталкивающего барьера ступени для адатома Co на верхней террасе больше, чем на нижней [22]. Поэтому при температурах порядка 100 К формирование наноструктур будет происходить с нижней части ступени. Принимая это во внимание, мы смоделировали процесс роста атомных цепочек Co на поверхности Cu(775). Формирование атомных цепочек Co возле ступени происходит следующим образом.

Поскольку диффузионный барьер для прыжка атома Co по террасе ($\Delta E_1 = 30$ мэВ) и скорость напыления ($F = 0.01$ МС/мин) малы, до напыления следующего атома Co успевает подойти к ступени со стороны нижней террасы. Вероятность отпрыгнуть от ступени для атомов Co мала, поскольку диффузионный барьер для этого события равен 0.8 эВ. Поэтому далее они случайным образом будут двигаться вдоль ступени с барьером, равным 0.3 эВ. При встрече двух атомов Co возле ступени образуется димер, который впоследствии становится центром роста атомной цепочки. Количество центров роста зависит от скорости напыления, степени покрытия, температуры и значения диффузионного барьера одиночного атома [23, 24]. На рис. 1 изображено распределение относительного числа цепочек. Анализ результатов моделирования при разных температурах поверхности показывает, что с увеличением температуры число атомных цепочек уменьшается.

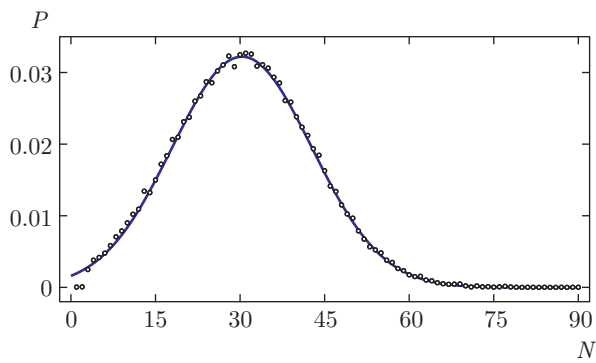


Рис. 2. Распределение длин цепочек без одиночных атомов (точки) для 3000 численных экспериментов. Линией показано распределение Гаусса

После образования димера (центра роста) происходит рост атомной цепочки. Из рис. 2 видно, что распределение по длинам цепочек хорошо аппроксимируется распределением Гаусса. Среднее значение в распределении Гаусса определяется распределением относительного числа цепочек и степени покрытия. Для параметров моделирования средняя длина цепочки составила 30 атомов или 7.4 нм. Таким образом, распределение по длинам для атомных цепочек носит чисто случайный характер. Поэтому определение энергии связи из распределения, как это было сделано в работе [10], ошибочно.

В экспериментальной работе [11] было показано, что при низких температурах расстояния между атомом Со в цепочке и его двумя ближайшими соседями равны 0.20 нм и 0.31 нм. Кроме того, было показано, что чем больше разность потенциалов между иглой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и поверхностью, тем выше температура, при которой наблюдается димеризация атомной цепочки. Димеризация атомной цепочки в эксперименте наблюдалась, когда расстояние между СТМ-иглой и цепочкой было больше 0.5 нм [11]. Это связано с тем, что острие СТМ не бывает гладким из-за конечного размера атомов, поэтому на поверхности основного острия существует миниострия (один или несколько атомов), которое и сканирует поверхность [25]. Если расстояние между СТМ и цепочкой будет достаточно малым, то существенная деформация атомной цепочки под действием электрического поля должна возникать только вблизи миниострия, т. е. только для нескольких атомов цепочки. В этом случае при сканировании вдоль цепочки распределение длин связей будет размыто, поскольку при движении СТМ будет меняться и область деформации. При увеличении

расстояния между цепочкой и СТМ влияние миниострия становится несущественным, в этом случае область деформации будет составлять не несколько атомов, а несколько нанометров [26]. Радиус кривизны СТМ-иглы равен 2–30 нм [27], что соизмеримо со средней длиной рассматриваемых цепочек. Поэтому СТМ-игла будет изменять свойства целой цепочки при взаимодействии с ней. Если исключить влияние миниострия, то эффект димеризации цепочек зависит только от разности потенциалов между иглой и цепочкой [26].

Деформация цепочки и поверхности может быть смоделирована при помощи кластера, расположенного над ними [28–30]. Расчеты в рамках теории функционала плотности показывают, что энергия димеризации цепочки при взаимодействии с иглой СТМ изменяется от 4 мэВ до 18 мэВ. Межатомные расстояния в димеризованной цепочке равны 0.23 нм и 0.28 нм. Подобное поведение характерно и для других ступенчатых поверхностей Cu(111). Однако энергия димеризации цепочки Со на поверхности Cu(775) без влияния СТМ-иглы значительно выше (6 мэВ), чем на поверхности Cu(111) (2 мэВ) [15]. Межатомные расстояния в димерах для Cu(775) и Cu(111) равны соответственно 0.23 нм и 0.24 нм [15]. Во всех перечисленных случаях ступенчатая поверхность состоит из небольших террас, и атомные цепочки Со, расположенные возле соседних ступеней, взаимодействуют друг с другом. Таким образом, энергия димеризации цепочек зависит и от ширины террас поверхности.

Рассмотрим теперь структурный фазовый переход в атомных цепочках Со на поверхности Cu(775). На рис. 3а показана зависимость усредненного параметра порядка $\bar{\eta}$ цепочки, состоящей из 32 атомов Со, от температуры. При нулевой температуре все атомы цепочки образуют димеры, таким образом, $\bar{\eta} = 1$. С увеличением температуры симметрия цепочки нарушается, 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, $-d\bar{\eta}/dT$ (рис. 3б). Для цепочки длиной 32 атома с энергией димеризации 16 мэВ температура фазового перехода равна 71 К.

Для исследования размерного эффекта температура фазового перехода была определена и для цепочек, состоящих из 64, 128, 256 и 512 атомов. На рис. 4 изображена зависимость температуры фазового перехода от обратной величины натурально-

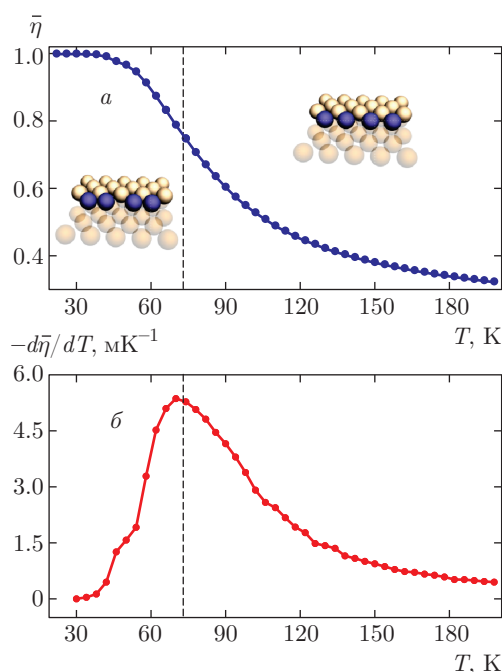


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимости усредненного по результатам 2000 численных экспериментов параметра порядка $\bar{\eta}$ (а) и его производной $d\bar{\eta}/dT$ (б) от температуры. Длина цепочки Co — 32 атома, $\Delta E = 16$ мэВ

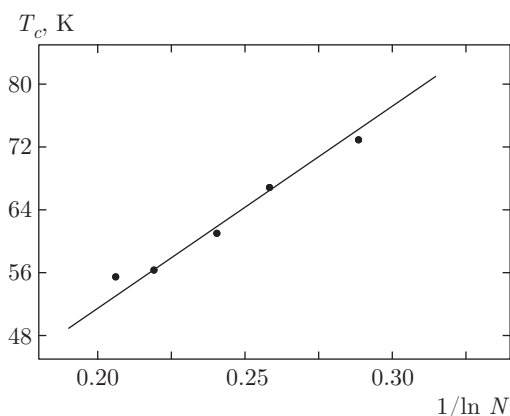


Рис. 4. Зависимость температуры фазового перехода (точки) T_c от $1/\ln N$, где N — длина цепочки. Линией показана аппроксимация по формуле (2)

го логарифма длины цепочки. Эта зависимость аппроксимируется формулой

$$T_c = A \frac{\Delta E}{\ln N}, \quad (2)$$

где $A = 20.16$ К/мэВ. Как видно из рис. 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 [31].

Таким образом, в результате моделирования эпитаксиального роста атомных цепочек Co на поверхности Cu(775) было показано, что распределение по длинам атомных цепочек носит чисто случайный характер и описывается распределением Гаусса, а средняя длина атомной цепочки определяется количеством атомов, участвующих в формировании атомных цепочек и количеством центров роста.

Поэтому использовать распределение по длинам атомных цепочек для экспериментального определения энергии связи некорректно.

Также в рамках теории функционала плотности было показано наличие двух структурных фаз атомных цепочек, наблюдаемых экспериментально [11].

Показано, что температура фазового перехода при взаимодействии с СТМ увеличивается в четыре раза и существенно зависит от длины атомной цепочки. Кроме того, сопоставление результатов, полученных для ступенчатых поверхностей Cu(775) и Cu(111) [15], позволяет утверждать, что энергия димеризации цепочек зависит и от ширины террас поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-32-20560). При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НИВЦ МГУ). Авторы благодарны С. В. Колесникову за полезные советы и обсуждения результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. D. Chopra, M. R. Sullivan, J. N. Armstrong, and S. Z. Hua, *Nat. Mater.* **4**, 832 (2005).
2. A. Sokolov, C. Zhang, E. Y. Tsymlal et al., *Nature Nanotechn.* **2**, 171 (2007).
3. А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, *УФН* **185**, 1009 (2015).
4. N. Nilius, T. M. Wallis, and W. Ho, *Science* **297**, 1853 (2002).
5. J. N. Crain and D. T. Pierce, *Science* **307**, 703 (2005).
6. M. Czerner, A. Bagrets, V. S. Stepanyuk et al., *Phys. Rev. B* **74**, 115108 (2006).
7. S. Y. Kim, I. H. Lee, and S. Jun, *Phys. Rev. B* **76**, 245408 (2007).
8. W. Essolaani, F. Picaud, C. Ramseyer et al., *Surf. Sci.* **605**, 917 (2011).

9. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, *Surf. Sci.* **612**, 48 (2013).
10. N. Zaki, D. Potapenko, P. D. Johnson, and R. M. Os-good, *Phys. Rev. B* **80**, 155419 (2009).
11. N. Zaki, C. A. Marianetti, D. P. Acharya et al., *Phys. Rev. B* **87**, 161406 (2013).
12. P. Gambardella, H. Brune, K. Kern, and V. I. Marchenko, *Phys. Rev. B* **73**, 245425 (2006).
13. В. Кон, УФН **172**, 336 (2002).
14. A. F. Voter, *Phys. Rev. B* **34**, 6819 (1986).
15. A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, *Mater. Lett.* **179**, 69 (2016).
16. M. Saito and M. Matsumoto, in *Monte Carlo and Quasi-Monte Carlo Methods 2008*, Springer (2009), pp. 589–602.
17. <http://www.vasp.at/>.
18. Y. Wang and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **44**, 13298 (1991).
19. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
20. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
21. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
22. А. Г. Сыромятников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 26 (2014).
23. J. A. Venables, G. D. Spiller, and M. Hanbucken, *Rep. Progr. Phys.* **47**, 399 (1984).
24. H. Brune, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 125 (1998).
25. Г. Бинниг, Г. Рорер, УФН **154**, 261 (1988).
26. O. Hansen, J. T. Ravnkilde, U. Quaade et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5572 (1998).
27. A. N. Chaika, N. N. Orlova, V. N. Semenov et al., *Sci. Rep.* **4**, 3742 (2014).
28. J. H. A. Hagelaar, C. F. J. Flipse, and J. I. Cerda, *Phys. Rev. B* **78**, 161405 (2008).
29. S. V. Kolesnikov, A. L. Klavsyuk, and A. M. Saletsky, *Phys. Rev. B* **80**, 245412 (2009).
30. С. В. Колесников, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 560 (2009).
31. E. Ising, *Z. Phys.* **31**, 253 (1925).