

УДК 538.913

## ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ РОСТА АТОМНЫХ ЦЕПОЧЕК ОТ ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ

© 2024 г. А. Г. Сыромятников<sup>a, b, \*</sup>, С. А. Кудряшов<sup>a</sup>, А. Л. Клавсюк<sup>a</sup>, А. М. Салецкий<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ag.syromyatnikov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Исследованы рост и эволюция одномерных наноструктур на металлических ступенчатых поверхностях кинетическим методом Монте-Карло. Показано, что при нагреве и охлаждении подложки распределение длин наноцепочек изменяется по-разному. Описаны закономерности, связывающие характер изменения распределения длин и относительные величины диффузионных барьеров для адатомов на поверхности, что позволит предсказать распределение длин, образующихся одномерных наноструктур.

**Ключевые слова:** наноструктуры, поверхность, рост наноструктур, кинетический метод Монте-Карло, одномерные наноструктуры, распределение длин.

### ВВЕДЕНИЕ

Одномерные наноструктуры привлекают внимание ученых и инженеров в разнообразных отраслях науки и промышленности уже не одно десятилетие. Во многом этот интерес определяется различными свойствами таких структур, благодаря которым их можно использовать в качестве элементов новых микроэлектронных устройств, химических катализаторов, сенсоров, элементов магнитной памяти [1].

Однако для того чтобы эти структуры смогли проявить свои уникальные свойства, их необходимо объединить в упорядоченный массив на поверхности [2]. Возможны два принципиально различающихся подхода к созданию одномерных наноструктур: “сверху вниз” и “снизу вверх”. В рамках первого подхода наноцепочки можно собирать по одному атому при помощи, например, иглы сканирующего туннельного микроскопа [3, 4]. Этот метод точен и обладает хорошей воспроизводимостью, тем не менее его критическим недостатком является малая скорость, даже при учете того, что скорость работы современной аппаратуры значительно возросла за последнее время [5, 6].

Второй подход использует явление самоорганизации атомов, осаждаемых на поверхность,

в наноструктуры согласно рельефу потенциальной энергии, на этой поверхности [7–13]. В процессе осаждения возможен одновременный рост наноструктур на всей поверхности, что существенно ускоряет создание необходимого упорядочения наноцепочек. Однако для эффективного использования этого подхода необходимо знание о характере взаимодействия атомов на подложке как между собой, так и с поверхностью.

Основной целью настоящей работы было определение соотношений характерных значений энергии взаимодействия между адатомами, при которых рост наноцепочек будет происходить с заданными параметрами. В качестве исследуемых систем были выбраны системы Ag на поверхности Pt (997) [9], а также Co на поверхности Cu (775) [8], формирование наноцепочек в которых было хорошо изучено экспериментально и объяснено теоретически.

### МЕТОДИКА

Моделирование формирования одномерных наноструктур на ступенчатых металлических поверхностях было проведено кинетическим методом Монте-Карло [14, 15]. Взаимодействия адатомов между собой и с поверхностью рассма-

тривали в рамках следующей модели. Основными событиями были: прыжок атома к сформированной цепочке (диффузионный барьер  $\Delta E_1$ ), отсоединение атома от цепочки ( $\Delta E_2$ ), движение адатома по поверхности вдоль ступени ( $\Delta E_3$ ), а также блуждание вакансии по цепочке ( $\Delta E_4$ ). Схематично перечисленные события изображены на рис. 1. Частоты переходов, соответствующие данным событиям, определяли, используя уравнение Аррениуса:

$$v = v_0 \exp(-E/kT),$$

где  $E$  – диффузионный барьер,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Предэкспоненциальный множитель считали равным  $10^{12}$  Гц. Ступенчатая поверхность имела в длину 1000 атомов и состояла из 10 террас, ширина каждой – семь атомных рядов. Расчеты показали, что качественный характер результатов не изменится при увеличении ширины террас на два атомных ряда, а значит сравнение результатов с экспериментальными распределениями длин цепочек в системах Ag/Pt (997) и Co/Cu (775) возможно.

Численный эксперимент проводили с помощью комплекса программ, разработанных под руководством проф. А.Л. Клавсюка, реализующих кинетический метод Монте-Карло. Каждый численный эксперимент состоял из нескольких этапов, в течение которых атомы последовательно напыляли на поверхность, и в дальнейшем температура подложки изменялась по линейному закону:

$$T(t) = T_1 + (T_2 - T_1)t/\Delta t,$$

где  $T_1$  – температура подложки в начале этапа,  $T_2$  – ее температура в конце этапа,  $\Delta t$  – характерное время охлаждения. Всего для каждого уникального набора параметров было осуществлено несколько тысяч индивидуальных расчетов, результаты которых были потом усреднены и проанализированы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В большинстве случаев одномерные наноструктуры формируют при высокой температуре, а их исследование, в том числе измерение их длин, проводят после их охлаждения [16, 17]. Так, например, напыление атомов серебра на поверхность платины происходило при температуре 400 К, а последующий анализ проводился при существенно более низкой температуре 77 К [9]. Вид получающегося распределения длин одномерных наноструктур определяется большим числом различных факторов, важнейший среди

них – температура подложки. Как уже было показано ранее, при высоких температурах напыленные атомы более подвижны, что позволяет системе быстро достичь состояния термодинамического равновесия и дает возможность аппроксимировать экспериментальное распределение длин цепочек равновесным выражением [18, 19]. При более низких температурах этот процесс может занять более продолжительное время.

С температурой поверхности вид равновесного распределения длин цепочек изменяется: при росте температуры средняя длина цепочки также возрастает, а относительная доля мономеров снижается по сравнению с состоянием при низкой температуре. В то же время характерный вид распределения сохраняется (рис. 2).

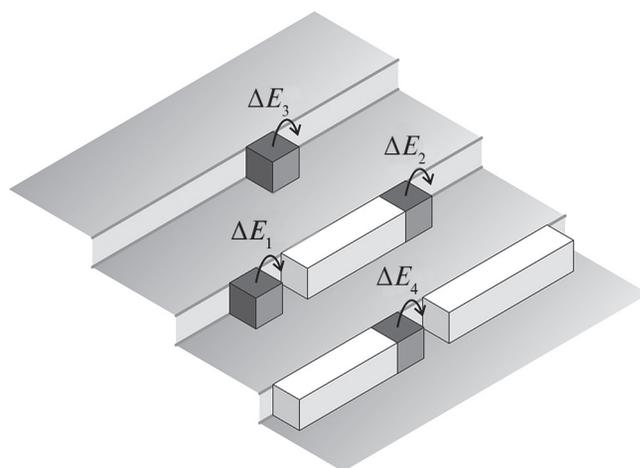


Рис. 1. Схематичное изображение основных событий в модели расчета и диффузионные барьеры для этих событий.

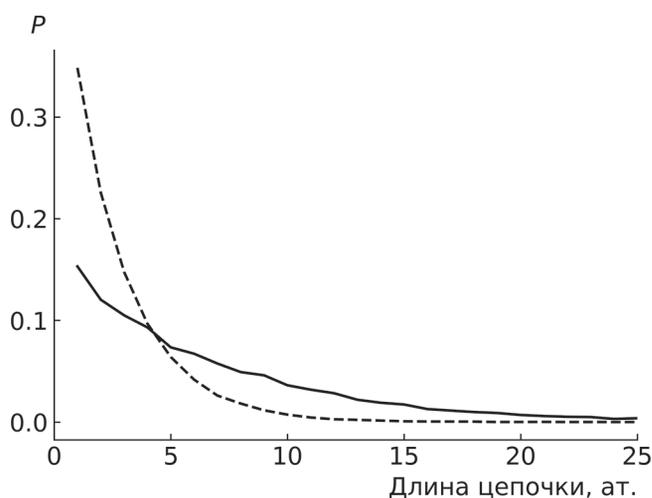


Рис. 2. Равновесные распределения длин цепочек в системе Ag/Pt(997) при низкой температуре (штриховая линия) и высокой температуре (сплошная линия).

При нагревании образца переход его из одного равновесного состояния в другое сопровождается увеличением средней длины цепочки (рис. 3). Если начальная и конечная температуры лежат по разные стороны от критической температуры, то неравновесное распределение в течение некоторого времени теряет монотонно убывающий вид (характерный для равновесного распределения) и обладает единственным пиком. Под критической температурой  $T_C$  подразумевается такая температура подложки, при которой подвижность атомов на краях цепочек существенно ниже, чем отдельных атомов, занимающих место вдоль края террасы. Тогда при нагреве образца атомы, отсоединяющиеся от краев более длинных цепочек, двигаются вдоль края ступени и образуют новые центры роста в тех местах, где промежуток между уже существующими цепочками достаточно велик. При охлаждении подложки, наоборот, отсоединение атомов от цепочек становится менее вероятным, что ведет к уменьшению средней длины образующихся цепочек.

В то же время полезно обратить внимание на зависимость поведения наночастиц на поверхности от выбора материалов системы. Рассмотрим системы Ag/Pt и Co/Cu, диффузионные барьеры для которых приведены в [20]. Расчеты, проведенные для различных комбинаций диффузионных барьеров  $\Delta E_1 - \Delta E_4$ , показали, что формирование наночастиц конечной длины будет происходить только в случае  $\Delta E_2 \geq \Delta E_1$ : атомам будет выгоднее присоединяться к уже образовавшейся цепочке, чем отсоединяться от нее и образовывать новую (рис. 4). Зависимость от высоты барьера  $\Delta E_3$  незначительна; однако если величина диффузионного барьера вдоль края ступени в отсутствие уже образовавшейся ступени превышает  $\Delta E_2$ , то удлинение уже существующей наночастицы также затруднено.

Необходимо отдельно отметить, что если температура подложки выше критической, то влиянием диффузионных барьеров можно пренебречь. В обратном случае проявляется зависимость от величины диффузионного барьера  $\Delta E_3$ . Чем он выше, тем короче образовавшиеся наноструктуры и тем больше отклонение их длин от среднего значения. Это можно объяснить тем, что в такой системе остальдовское созревание цепочек затрудняется, а атомы менее охотно движутся вдоль края ступени [21]. При больших значениях  $\Delta E_3$  пик распределения по длинам будет тем выше и уже, чем больше значение  $\Delta E_4$ . Это объясняется затрудненным движением вакансий внутри уже образовавшихся цепочек.

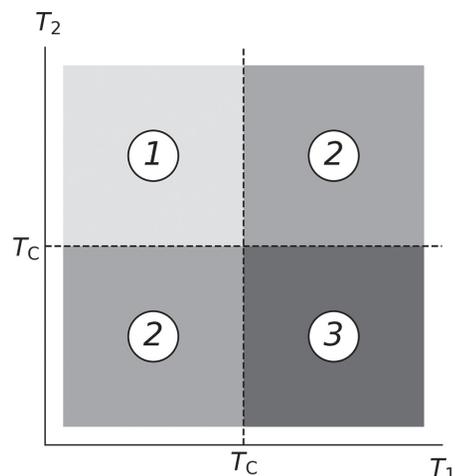


Рис. 3. Диаграмма распределения длин наночастиц в зависимости от начальной ( $T_1$ ) и конечной ( $T_2$ ) температуры: 1 – нагрев образца, средняя длина увеличивается; 2 – распределение не изменяется; 3 – охлаждение образца, средняя длина наноструктур уменьшается.  $T_C$  – критическая температура.

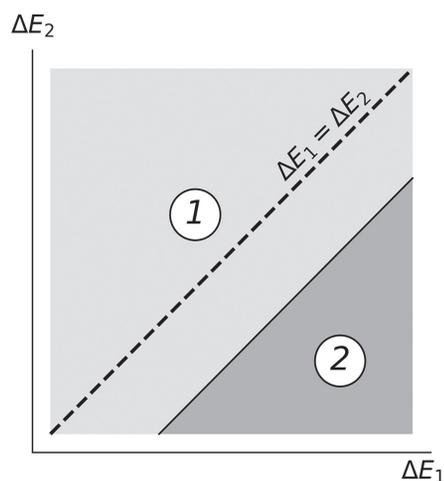


Рис. 4. Диаграмма морфологии роста наночастиц на ступенчатой поверхности в зависимости от отношения диффузионных барьеров  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$ : 1 – идет рост цепочек конечной длины; 2 – образуются мономеры вместо цепочек.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-20034), а также частично в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Клавсюк А.Л., Салецкий А.М.* // Успехи физических наук. 2015. Т. 185. № 10. С. 1009. DOI: 10.3367/UFNr.0185.201510a.1009
2. *Сыромятников А.Г., Колесников С.В., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л.* // Успехи физических наук. 2021. Т. 191. № 07. С. 705. DOI: 10.3367/UFNr.2020.06.038789
3. *Loth S., Baumann S., Lutz C.P., Eigler D.M., Heinrich A.J.* // Science. 2012. V. 335. № 6065. P. 196. DOI: 10.1126/science.1214131
4. *Fölsch S., Hyldgaard P., Koch R., Ploog K.H.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 5. P. 056803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.056803
5. *Vu Q.H., Morgenstern K.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 12. P. 125423. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.125423
6. *Frenken J.W.M., Groot I.M.N.* // MRS Bull. 2017. V. 42. № 11. P. 834. DOI: 10.1557/mrs.2017.239
7. *Ferstl P., Hammer L., Sobel C., Gubo M., Heinz K., Schneider M. A., Mittendorfer F., Redinger J.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. № 4. P. 046101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.046101
8. *Zaki N., Potapenko D., Johnson P. D., Osgood R. M.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 15. P. 155419. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.155419
9. *Gambardella P., Brune H., Kern K., Marchenko V. I.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 24. P. 245425. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.245425
10. *Kuhnke K., Kern K.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. № 47. P. S3311. DOI: 10.1088/0953-8984/15/47/007
11. *Tonhäuser J., Atiawotse E., Kürpick U., Matzdorf R.* // Surf. Sci. 2022. V. 720. P. 122053. DOI: 10.1016/j.susc.2022.122053
12. *Kabanov N.S., Heimbuch R., Zandyliet H.J.W., Saletsky A.M., Klavsyuk A.L.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 404. P. 12. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.206
13. *Schiel C., Vogtland M., Bechstein R., Kühnle A., Maass P.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 39. P. 21583. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06676
14. *Syromyatnikov A.G., Saletsky A.M., Klavsyuk A.L.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 23. P. 235444. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.235444
15. *Сыромятников А.Г., Кудряшов С.А., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л.* // ЖЭТФ. 2021. Т. 160. Вып. 3. С. 410. DOI: 10.31857/S0044451021090078
16. *Mocking T.F., Vampoulis P., Oncel N., Poelsema B., Zandyliet H.J.W.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2387. DOI: 10.1038/ncomms3387
17. *Sánchez J.A., González D.L., Einstein T.L.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 5. P. 052805. DOI: 10.1103/PhysRevE.100.052805
18. *Syromyatnikov A.G., Guseynova M.R., Saletsky A.M., Klavsyuk A.L.* // J. Stat. Mech. 2020. V. 2020. № 9. P. 093202. DOI: 10.1088/1742-5468/abacb1
19. *Yılmaz M.B., Zimmermann F.M.* // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. № 2. P. 026127. DOI: 10.1103/PhysRevE.71.026127
20. *Сыромятников А.Г., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л.* // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. Вып. 5. С. 331. DOI: 10.1134/S0370274X19170089
21. *Tokar V.I., Dreyssé H.* // Surf. Sci. 2015. V. 637–638. P. 116. DOI: 10.1016/j.susc.2015.03.029

## Dependence of Growth Parameters of Atomic Chains on Changes in the Substrate Temperature

A. G. Syromyatnikov<sup>1,2,\*</sup>, S. A. Kudryashov<sup>1</sup>, A. L. Klavsyuk<sup>1</sup>, A. M. Saletsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: ag.syromyatnikov@physics.msu.ru

The growth and evolution of one-dimensional nanostructures on metal stepped surfaces were studied using the kinetic Monte Carlo method. The distribution of nanochain lengths was shown to change differently when the substrate was heated and cooled. Regularities are described that connect the nature of changes in the length distribution and the relative values of diffusion barriers for adatoms on the surface, which will make it possible to predict the length distribution of the resulting one-dimensional nanostructures.

**Keywords:** nanostructures, surface, nanostructure growth, kinetic Monte Carlo method, one-dimensional nanostructures, length distribution.