

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Дипломная работа

**«Теоретическое исследование формирования
поверхностного сплава платина-медь»**

Выполнил студент

605 группы:

Докукин Сергей Александрович

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. С. В. Колесников

Допущен к защите

Зав. кафедрой _____

МОСКВА

2015

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Исследования свойств сплава платина-медь	4
Постановка задачи	8
Глава 2. Методика компьютерного моделирования системы атомов и поиска параметров потенциалов	9
2.1 Метод сильной связи	9
2.2 Метод молекулярной статики	12
2.3 Вычисление постоянной решетки, энергии связи и упругих модулей .	13
2.4 Вычисление энергий связи атомов и димеров на поверхности меди .	15
2.5 Метод покоординатного спуска	17
2.6 Метод золотого сечения	18
2.7 Метод упругой ленты	18
Глава 3. Формирование поверхностного сплава платина-медь	22
3.1 Диффузия одиночного атома платины на поверхности меди	24
3.2 Димеризация, тримеризация и образование структур $p(2 \times 2)$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	29
3.3 Исследование роста пальцеобразных структур на ступенях	35
Результаты и выводы	39
Литература	40

Введение

В конце 60-х годов прошлого века была разработана технология молекулярно-лучевой эпитаксии. Это открытие стимулировало использование поверхностных сплавов в промышленности и их научные исследования. Они применяются для защиты поверхностей от коррозии, улучшения механических свойств веществ, для поверхностного катализа реакций, в электрохимии и для записи информации. С появлением сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) появилась возможность исследовать поверхностные сплавы экспериментально не только качественно, но и количественно. К сожалению, такие исследования дороги и трудоемки. При любом изменении параметров системы требуется проведение нового эксперимента. Кроме того, они не выявляют динамику процесса, а только представляют результат формирования структур. Поэтому возникает необходимость в теоретическом исследовании формирования наноструктур. Существуют два основных подхода: квантово-механическое описание и классическое. Первое является более точным и корректным, но современные вычислительные системы не позволяют рассматривать продолжительную эволюцию структуры, состоящей из более чем нескольких сотен атомов. Поэтому приходится использовать классическое описание, в рамках которого атомы моделируются материальными точками, а их взаимодействие – в виде классического потенциала. Для корректного описания системы параметры этих потенциалов подбираются таким образом, чтобы характерные свойства простых модельных систем совпадали с вычисленными с помощью первопринципных методов.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению формирования поверхностного сплава, состоящего из атомов платины и меди. Для этого вычисляются параметры потенциалов взаимодействия этих металлов и величина диффузионных барьеров, соответствующих характерным событиям, возникающим при напылении атомов платины на поверхность меди (111).

Глава 1

Исследования свойств сплава платина-медь

Интерес к свойствам сплава Pt-Cu связан с тем, что данный сплав может применяться в промышленности для поверхностного катализа химических реакций. При исследовании взаимодействия молекулярного водорода H_2 с поверхностью $Cu_3Pt(111)$ с помощью Оже спектроскопии, дифракции низкоэнергетических электронов, температурно программируемой десорбционной спектроскопии и ультрафиолетовой электронной спектроскопии было показано [1], что атомы водорода адсорбируются на атомах платины. Так как поверхность $Cu_3Pt(111)$ представляет собой структуру $p(2 \times 2)$ (Рис. 1а), то это приводит к диссоциации водорода. При изучении свойств обработанного медью катализатора Pt- Al_2O_3 была обнаружена способность сплава Pt-Cu катализировать реакции окисления монооксида углерода CO и этилена C_2H_4 [2]. Также данный сплав способен катализировать реакции гидрогенолиза углеводородов [3] и дехлорирования 1,2-дихлорэтана [4]. Эффективность катализа зависит от структуры поверхности и относительной концентрации платины в ней. Поэтому нам важно знать структуру этого сплава и механизм его формирования.

При изучении объемных свойств сплава было обнаружено, что возможно несколько типов упорядоченных фаз: Cu_3Pt , $CuPt_3$, $CuPt$, $CuPt_7$ [5]. Фазы $CuPt_3$, $CuPt$, $CuPt_7$ образуются от 0 до 1100 К при больших концентрациях платины. Они непрерывно переходят друг в друга. Фаза Cu_3Pt образуется при температурах от 0 до 900 К. Она имеет структуру $L1_2$ (Рис. 1б) и является термодинамически стабильной [6]. Этот сплав имеет кубическую гранецентрированную (ГЦК) структуру с атомами платины в вершинах элементарной ячейки и атомами меди в центрах граней.

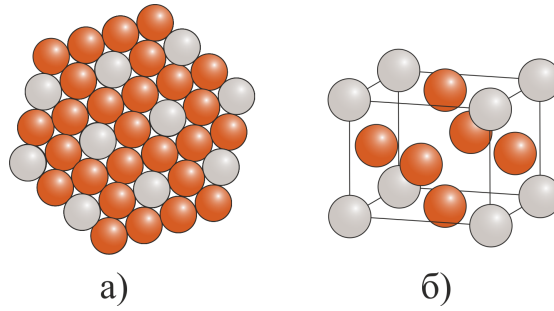


Рис. 1: Структура а) $p(2 \times 2)$ поверхности $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ б) $L1_2$ объемного сплава $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины.

В исследованиях с помощью Оже спектроскопии, спектроскопии электронов внутренних оболочек, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифракции низкоэнергетических электронов было показано [7], что на поверхности меди (111) платина растет согласно модели Франка Ван-дер Мерве [9], то есть послойно при концентрациях до трех монослоев (МС) при комнатной температуре. Были выявлены отклонения от модели при концентрации напыляемой платины кратных половине монослоя. Авторы связывают это с тем, что до этой концентрации координационные числа атомов платины меньше, чем на поверхности $\text{Pt}(111)$. Причем для каждого последующего слоя такой механизм роста повторяется. С помощью рассеяния низкоэнергетических ионов было показано, что такой режим роста возможен как минимум до пяти монослоев [8]. При прокаливании при температуре 573 К образуется метастабильный сплав, состоящий как минимум из трех слоев Cu_3Pt . Структура сплава стабильна при температурах 550-650 К при трех МС платины. Область стабильности изменяется до 520-620 К при одном МС платины.

В исследованиях с помощью Оже спектроскопии, дифракции быстрых электронов, температурно программируемой десорбции и фотоэмиссии адсорбированного ксенона было показано [10], что перемешивание платины с верхним слоем поверхности меди происходит при температурах выше 330 К.

В работе [11] при исследовании с помощью рассеяния ионов средних энергий было обнаружено, что при концентрациях напыляемой платины меньших одного монослоя ступени на поверхности $\text{Cu}(111)$ значительно ускоряют перемешивание атомов.

В работах [12–15] система $\text{Pt}/\text{Cu}(111)$ исследовалась теоретически. Исследования [12] с помощью сочетания первопринципных методов [16], метода кластерного разложения [17] и метода Монте-Карло [18] показали отсутствие дальнего порядка в сплаве Pt/Cu , но, в то же время, наличие ближнего порядка. Авторы предполагают, что поверхность сочетает в себе структуры платины $p(2 \times 2)$ и хаотически расположенных атомов. Кроме этого, показано, что отрицательная энтальпия смешения веществ является основной причиной формирования сплава.

В работе [19] были проведены исследования с помощью СТМ поверхностного сплава, состоящего из платины на ступенчатой поверхности меди (111). В результате были получены данные о форме образующихся структур при различных условиях. Было показано, что при комнатной температуре и небольших концентрациях напыляемой платины она погружается в ступени на поверхности меди (Рис. 2а,б). При этом большая часть атомов платины располагается на краю ступени.

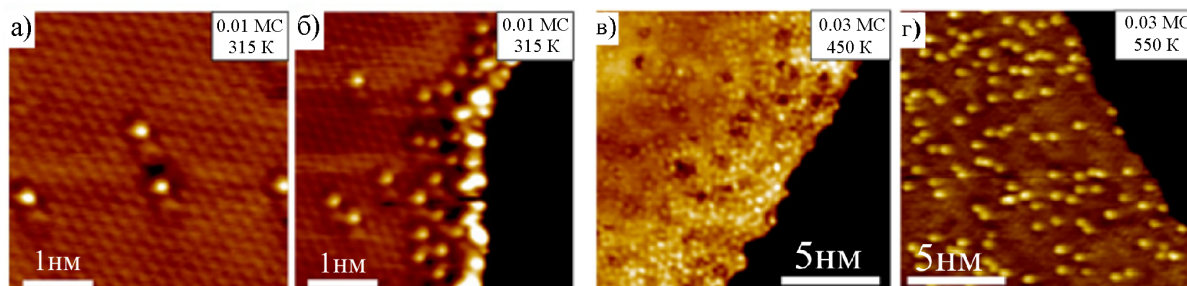


Рис. 2: СТМ изображение сплава Pt-Cu при различных условиях. Светлый цвет соответствует атомам платины, темный – меди.

Был предложен механизм образования таких структур (Рис. 3). Он заключается в том, что существует два конкурирующих процесса: 1) после напыления атом платины почти свободно перемещается по поверхности меди, приближается к ступени снизу и погружается в неё; 2) после напыления атом платины может напрямую погрузиться в поверхность меди. Как видно из Рис. 2 при температуре 315 К доминирующим является первый процесс, однако при более высоких температурах кинетика может измениться в сторону увеличения влияния второго процесса (Рис. 2в,г).



Рис. 3: Предполагаемый механизм образования поверхностного сплава Pt/Cu(111).

При бóльших концентрациях напыляемой платины появляются пальцеобразные выросты из смеси атомов меди и платины около ступеней на поверхности меди (Рис. 4а,б). На Рис. 4в,г,д представлена структура пальцеобразного выроста. Авторы утверждают, что они не обнаружили дальнего порядка, но обнаружили ближний порядок, сочетающий в себе структуры $p(2 \times 2)$ (Рис. 4г) и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рис. 4д).

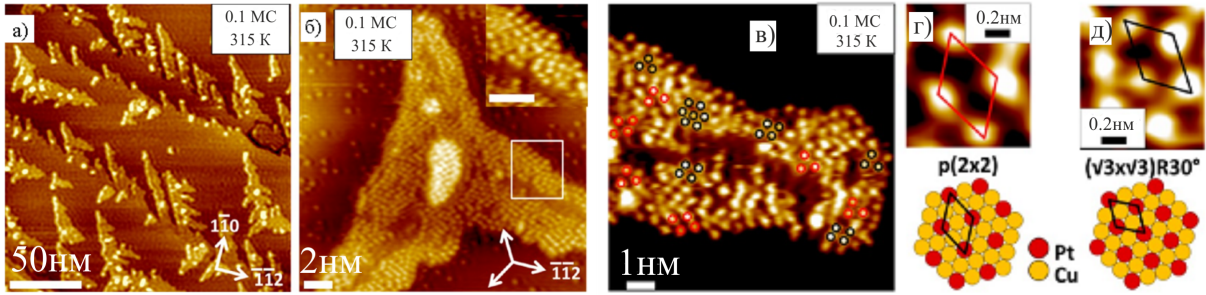


Рис. 4: СТМ изображение пальцеобразных выростов и кластеров из платины и меди на поверхности Cu(111). Светлый цвет соответствует атомам платины, темный – меди.

Была получена зависимость концентрации погруженных в поверхность атомов платины от расстояния до края ступени при температурах 450 и 550 К (Рис. 5). Из этого рисунка можно сделать вывод, что платина начинает активно погружаться в поверхность при температуре ~ 550 К.

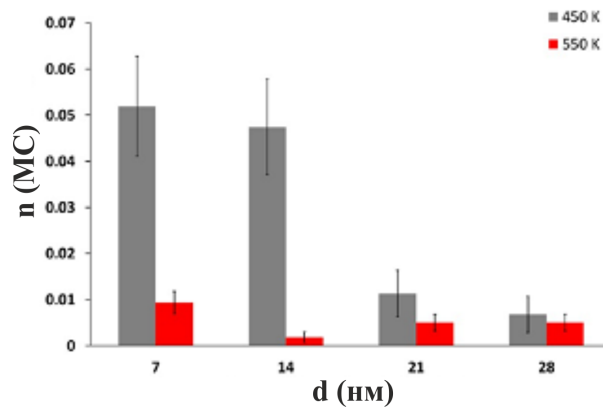


Рис. 5: Концентрация n погруженных в поверхность атомов платины в зависимости от расстояния d до края ступени при температурах 450 и 550 К.

Постановка задачи

Основной целью данной работы является теоретическое исследование структур, образующихся при напылении атомов платины на поверхность меди (111), и анализ кинетики их формирования. Моделирование взаимодействия атомов предполагается проводить с помощью межатомных потенциалов в форме, предложенной Клери и Розато [20]. Были поставлены следующие задачи:

1. Найти такие параметры потенциалов Pt-Cu и Pt-Pt при использовании которых наиболее точно воспроизводятся параметры системы, найденные экспериментально и с помощью *ab initio* расчетов.

2. Вычислить характерные диффузионные барьеры событий, происходящих на ступенчатой поверхности Cu(111) при напылении на неё атомов Pt и проанализировать их. Объяснить кинетику эволюции системы на основе произведенных расчетов.

Глава 2

Методика компьютерного моделирования системы атомов и поиска параметров потенциалов

Данная глава будет посвящена описанию физических и математических методов, использованных в работе для реализации поставленных задач. Для оптимизации параметров потенциалов вычислялась квадратичная невязка между значениями постоянной решетки, энергии связи, констант упругой жесткости и характерных энергий, вычисленными теоретически с использованием потенциалов взаимодействия и их экспериментальными значениями или полученными с помощью *ab initio* методов. Для минимизации квадратичной невязки использовались методы покоординатного спуска и золотого сечения. Выбор математических методов связан с простотой их компьютерной реализации. Также в данных методах отсутствует необходимость правильного выбора шага, что было бы проблематично в силу сильной немонотонности профиля функции. Для вычисления диффузионных барьеров использовался метод упругой ленты. Важным достоинством этого метода является возможность рассматривать с его помощью процессы, связанные с диффузией кластеров, таких как димеры, тримеры и т.д.

2.1 Метод сильной связи

В данной работе вычисляются параметры межатомных потенциалов [20], полученные в приближении сильной связи [21]. Оно наиболее удобно для описания энергетических зон, возникающих из частично заполненных d-оболочек атомов переходных металлов.

При построении приближения сильной связи будем предполагать, что в окрестности каждой точки решетки полный гамильтониан \hat{H} периодического кристалла

можно аппроксимировать гамильтонианом \hat{H}_{at} отдельного атома, расположенного в этой точке решетки. Будем также предполагать, что связанные уровни атомного гамильтониана хорошо локализованы; иными словами, если ψ_n – волновая функция связанного уровня гамильтониана \hat{H}_{at} для атома в начале координат, то функция $\psi_n(\mathbf{r})$ становится очень малой, когда r превышает определенное расстояние, имеющее порядок длины постоянной решетки.

Будем искать волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ в виде разложения по относительно малому числу локализованных атомных волновых функций

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

После некоторых преобразований приходим к задаче на собственные значения, позволяющей определить амплитуды вероятности $b_n(\mathbf{k})$ и энергии $\varepsilon(\mathbf{k})$:

$$[\varepsilon(\mathbf{k}) + E_m] \left[b_m + \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha_{mn}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right] + \sum_n b_n \beta_{mn} + \sum_n b_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma_{mn}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 0, \quad (2)$$

где

$$\begin{cases} \alpha_{mn}(\mathbf{R}) \equiv \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \\ \beta_{mn} \equiv \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ \gamma_{mn}(\mathbf{R}) \equiv - \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \end{cases} \quad (3)$$

E_m – собственные значения гамильтониана \hat{H}_{at} , \mathbf{R} – радиус-векторы атомов решетки, \mathbf{k} – волновые векторы, $\Delta U(\mathbf{r})$ – поправка к атомному гамильтониану.

Экспериментальные данные показывают, что энергия связи атомов в переходных металлах пропорциональна ширине незаполненной d-зоны, т.е.

$$E_i^{\text{прит}} = -A\sigma, \quad (4)$$

где σ – ширина d-зоны; $A = \text{const}$.

Если под шириной зоны понимать среднеквадратичное отклонение $\varepsilon(\mathbf{k})$ от $\bar{\varepsilon}$, то

$$\sigma = \sqrt{\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma^2(\mathbf{R})} \quad (5)$$

Поскольку d-электроны локализованы вблизи узлов кристаллической решетки, то интеграл перекрытия $\gamma(\mathbf{R})$ быстро спадает с расстоянием $\lim_{\mathbf{R} \rightarrow \infty} \gamma(\mathbf{R}) = 0$. Можно предположить, что $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma_0 e^{-qR}$ где γ_0 и q – некоторые константы. Переопределив

их, получим

$$\gamma(\mathbf{R}) = \gamma_0 e^{-q\left(\frac{R}{R_0}-1\right)} \quad (6)$$

Подставляя (6) в выражение для $E_i^{\text{прит}}$ (4) и переобозначив константы, получим

$$E_i^{\text{прит}} = -\sqrt{\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left[-2q_{\alpha\beta}\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}}-1\right)\right]}, \quad (7)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , α и β – типы атомов, $r_0^{\alpha\beta}$ – расстояние между ближайшими соседями в объеме вещества, $q_{\alpha\beta}$ – параметр, описывающий затухание энергии притягивающего взаимодействия с расстоянием, $\xi_{\alpha\beta}$ – эффективный интеграл перескока метода сильной связи.

Согласно принципу запрета Паули энергия отталкивания должна возрастать при сближении частиц и становиться меньше энергии притяжения при $\mathbf{R} \rightarrow \infty$. Ее удобно представить в экспоненциальной форме

$$E_i^{\text{отгальк}} = \sum_j \left[A_{\alpha\beta}^1 \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) + A_{\alpha\beta}^0 \right] \exp\left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)\right], \quad (8)$$

где $p_{\alpha\beta}$ – параметр, описывающий затухание энергии отталкивающего взаимодействия с расстоянием, $A_{\alpha\beta}^0$ и $A_{\alpha\beta}^1$ – предэкспоненциальные множители.

В силу ограниченности вычислительных мощностей компьютеров для получения приемлемого времени расчета структур, содержащих более ~ 100 атомов, используется радиус обрезания [18] R_{off} . При его использовании для каждого атома учитывается влияние только его соседей, попавших в сферу радиуса R_{off} с центром в рассматриваемом атоме. Это приводит к тому, что на расстоянии R_{off} от атома потенциал резко обрывается. Введение радиуса обрезания согласуется с предположением о близкодействующем взаимодействии между атомами. Для того, чтобы сгладить получившийся разрыв потенциала, применяется функция обрезания, которая домножается на каждое слагаемое в суммах, входящих в выражения для энергий отталкивания и притяжения. Она имеет следующий вид:

$$w(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & , \quad r_{ij} \leq R_{on} \\ \frac{(R_{off}^2 - r_{ij}^2)^2 (R_{off}^2 - 3R_{on}^2 + 2r_{ij}^2)}{(R_{off}^2 - R_{on}^2)^3} & , \quad R_{on} < r_{ij} < R_{off} \\ 0 & , \quad r_{ij} \geq R_{off} \end{cases} \quad (9)$$

где R_{on} – параметр функции обрезания, r_{ij} – расстояние между рассматриваемыми атомами с индексами i и j .

Потенциалы в такой форме успешно используются при моделировании формирования наноструктур. При расчетах с помощью методов молекулярной динамики [18]

и кинетического метода Монте-Карло (КМК) [22] с хорошо подогнанными параметрами потенциалов результаты теоретического исследования хорошо согласуются с экспериментами. Например, была предложена модель роста железных нанопроводов на ступенчатой поверхности меди (111) [23], которая при различных внешних параметрах (скорость напыления атомов, температура подложки, концентрация напыляемых атомов) хорошо описывает экспериментальные результаты [24, 25]. При теоретическом исследовании деформации поверхности Cu(100) под действием кластеров Co [26] были получены результаты качественно и количественно согласующиеся с экспериментальными исследованиями [27]. На основании этих данных был предложен механизм образования вакансий, который адекватно объясняет погружение атомов кобальта в поверхность, обнаруженное экспериментально [28]. При исследовании формирования кластеров Co на поверхности Cu(111) были обнаружены процессы, отвечающие за формирование треугольных кластеров высотой 2 МС. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными [22]. Также было доказано, что релаксации поверхности меди при наличии избыточного механического напряжения играют важную роль при формировании кластеров из атомов кобальта.

2.2 Метод молекулярной статики

Для поиска равновесного состояния системы в данной работе применялся метод молекулярной статики [18]. Чтобы проследить эволюцию системы во времени, необходимо провести интегрирование уравнений движения каждого атома. Потенциальную энергию взаимодействия атомов можно найти по формуле $E = \sum_{i=1}^N (E_i^{\text{отгальк}} + E_i^{\text{прит}})$, где N - число атомов, $E_i^{\text{прит}}$ и $E_i^{\text{отгальк}}$ вычисляются по формулам (7) и (8). Вычисление градиента потенциальной энергии дает нам взятую с обратным знаком силу, действующую на каждый атом. Далее происходит интегрирование уравнений движения с помощью метода Эйлера. Для наиболее быстрого нахождения положения равновесия компоненты скорости частицы, ортогональные действующей на частицу силе или противоположные ей, обнуляются:

$$\begin{cases} \mathbf{v} = \frac{(\mathbf{F}\mathbf{v})}{F^2} \mathbf{F} & , \quad (\mathbf{F}\mathbf{v}) > 0 \\ \mathbf{v} = 0 & , \quad (\mathbf{F}\mathbf{v}) \leq 0 \end{cases} \quad (10)$$

где \mathbf{v} – скорость атома, \mathbf{F} – сила, действующая на него.

Применимость метода Эйлера в рамках молекулярной статики обусловлена относительно малым числом шагов, необходимых для нахождения равновесия системы, и частым обнулением скоростей атомов.

2.3 Вычисление постоянной решетки, энергии связи и упругих модулей

Рассмотрим малые однородные деформации твердого тела [29]. Пусть внутри недеформированного твердого тела помещены три ортогональные оси, определяющиеся единичными векторами \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y , \mathbf{e}_z . Пусть в результате малой однородной деформации данная тройка векторов изменила свою ориентацию, а каждый из векторов – свою длину. Выражение для вектора смещения можно записать в виде

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})\mathbf{e}_x + v(\mathbf{r})\mathbf{e}_y + w(\mathbf{r})\mathbf{e}_z \quad (11)$$

Компоненты тензора деформаций можно определить как

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &\equiv \frac{\partial u}{\partial x}, & \varepsilon_{xy} &\equiv \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ \varepsilon_{yy} &\equiv \frac{\partial v}{\partial y}, & \varepsilon_{yz} &\equiv \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ \varepsilon_{zz} &\equiv \frac{\partial w}{\partial z}, & \varepsilon_{zx} &\equiv \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned} \quad (12)$$

Имеется девять компонент тензора напряжения.

$$X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z \quad (13)$$

На Рис. 6 показаны нормальная X_x и касательная X_y компонента тензора напряжений.

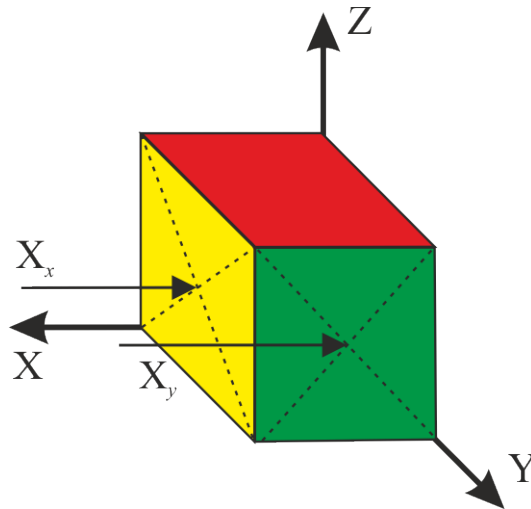


Рис. 6: Схематическое изображение компонент напряжения в твердом теле.

Из условия отсутствия углового ускорения следует, что полный момент силы, действующей на элементарный объем, равен нулю, следовательно

$$Y_z = Z_y, Z_x = X_z, X_y = Y_x \quad (14)$$

Если деформации достаточно малы, то они пропорциональны напряжениям, т.е. компоненты деформаций являются линейными функциями компонент напряжений и обратно

$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_x \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (15)$$

Величины $C_{\lambda\mu}$ называют постоянными упругой жесткости.

Плотность упругой энергии задается выражением

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} \varepsilon_{\lambda} \varepsilon_{\mu} \quad (16)$$

где индексы от 1 до 6 определяются как $1 \equiv xx$, $2 \equiv yy$, $3 \equiv zz$, $4 \equiv yz$, $5 \equiv zx$, $6 \equiv xy$.

Из симметрии относительно перестановки индексов $\lambda \leftrightarrow \mu$ констант упругой жесткости следует, что

$$C_{\lambda\mu} = C_{\mu\lambda} \quad (17)$$

Платина и медь имеют кубическую гранецентрированную (ГЦК) решетку. Плотность энергии такого кристалла можно записать в виде

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + \frac{1}{4} C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2) + C_{12} (\varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy}) \quad (18)$$

Таким образом для кубического кристалла тензор жесткости имеет три независимые компоненты.

Для того, чтобы рассчитать постоянную решетки, энергию связи и объемный модуль упругости, рассматривается деформация однородного расширения $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \frac{\delta}{3}$ (Рис. 7а). Зависимость $U(\delta)$ аппроксимируется параболой. Положение минимума параболы соответствует расстоянию между ближайшими соседями в ГЦК кристалле $r_0 = \frac{a}{\sqrt{2}}$, где a – постоянная решетки. Энергия связи равна средней энергии $U(r_0)$, приходящейся на один атом. При деформации однородного расширения

ГЦК кристалла объемная плотность энергии равна

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 = \frac{1}{2}B\delta^2 \quad (19)$$

где B – объемный модуль упругости.

Из формулы (19) вычисляется B . Чтобы найти C_{11} рассматривается деформация $\varepsilon_{xx} = \delta$ (Рис. 7б) и C_{11} находится из формулы $U = \frac{1}{2}C_{11}\delta^2$. Для вычисления C_{12} используется формула (19). Чтобы найти C_{44} рассматривается деформация сдвига в плоскости xy : $\varepsilon_{xy} = \delta$ (Рис. 7в) и C_{44} вычисляется из формулы $U = \frac{1}{4}C_{44}\delta^2$.

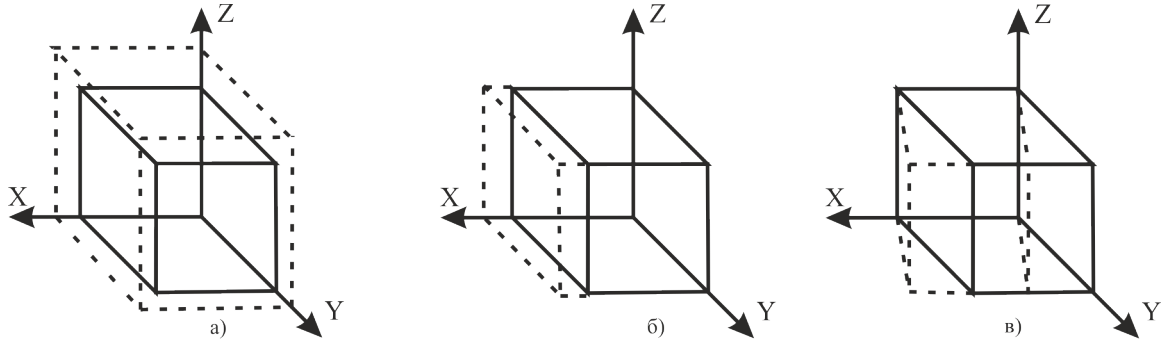


Рис. 7: Различные типы деформации решетки. (а) деформация однородного расширения, (б) деформация расширения вдоль оси x , (в) деформация сдвига в плоскости xy .

После этого значения упругих констант сравниваются с экспериментальными данными: $a_{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$, $E_c^{Cu} = -3.544 \text{ эВ}$, $C_{Cu}^{11} = 1.76$, $C_{Cu}^{12} = 1.25$, $C_{Cu}^{44} = 0.82$, $B_{Cu} = 1.42$, $a_{Pt} = 3.924 \text{ \AA}$, $E_c^{Pt} = -5.853 \text{ эВ}$, $C_{Pt}^{11} = 3.41$, $C_{Pt}^{12} = 2.73$, $C_{Pt}^{44} = 0.91$, $B_{Pt} = 2.96$ [29,30].

2.4 Вычисление энергий связи атомов и димеров на поверхности меди

Для вычисления параметров потенциалов системы Pt-Cu использовались следующие энергетические характеристики: энергия связи атома платины на поверхности меди (100) (Рис. 8б) и на поверхности (111) (Рис. 8д), энергия связи димера из платины на поверхности меди (100) (Рис. 8в) и на поверхности (111) (Рис. 8е), энергия связи атома платины в поверхности меди (111) (Рис. 8ж), энергии связи двух атомов платины в поверхности меди (111) в положении ближайших соседей (Рис. 8з), вторых ближайших соседей (Рис. 8и) и третьих ближайших соседей (Рис. 8к)

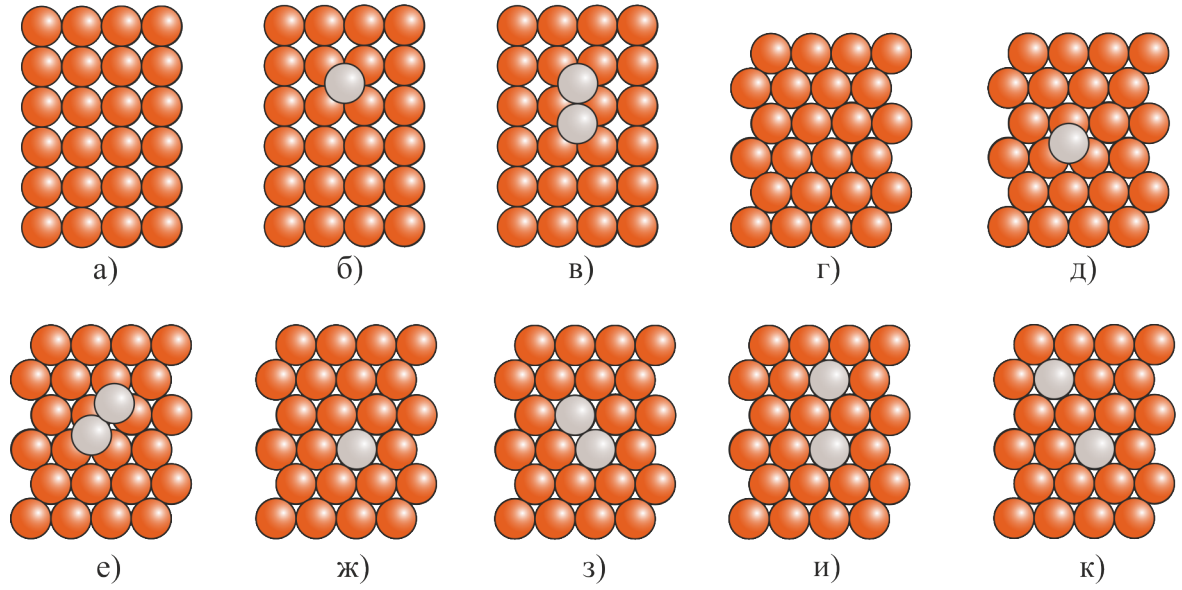


Рис. 8: Конфигурации атомов платины на поверхности меди, используемые при определении параметров потенциалов. Серым цветом изображены атомы Pt, оранжевым – атомы Cu. (а) поверхность меди (100), (б) атом платины на поверхности (100), (в) два атома платины на поверхности (100) в положении ближайших соседей, (г) поверхность меди (111), (д) атом платины на поверхности (111), (е) два атома платины на поверхности (111) в положении ближайших соседей, (ж) атом платины в верхнем слое поверхности (111), (з) два атома платины в верхнем слое поверхности (111) в положении ближайших соседей, (и) два атома платины в верхнем слое поверхности (111) в положении вторых ближайших соседей, (к) два атома платины в верхнем слое поверхности (111) в положении третьих ближайших соседей. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины.

$$E_{(001)}^{1on} = E_2 - E_1, \quad (20)$$

$$E_{(001)}^{2on1} = E_3 - 2 \cdot E_2 + E_1, \quad (21)$$

$$E_{(111)}^{1on} = E_5 - E_4, \quad (22)$$

$$E_{(111)}^{2on1} = E_6 - 2 \cdot E_5 + E_4, \quad (23)$$

$$E_{(111)}^{1in} = E_7 - E_4, \quad (24)$$

$$E_{(111)}^{2in1} = E_8 - 2 \cdot E_7 + E_4, \quad (25)$$

$$E_{(111)}^{2in2} = E_9 - 2 \cdot E_7 + E_4, \quad (26)$$

$$E_{(111)}^{2in3} = E_{10} - 2 \cdot E_7 + E_4, \quad (27)$$

где энергии E_1, \dots, E_{10} соответствуют рисунку 8 а-к.

Далее значения характерных энергий сравниваются со значениями, полученными

ми в программном комплексе VASP [31, 32], в основе работы которого лежит теория функционала электронной плотности (ТФЭП) [16]: $E_{(001)}^{1on} = -5.509$ эВ, $E_{(001)}^{2on1} = -0.221$ эВ, $E_{(111)}^{1on} = -4.930$ эВ, $E_{(111)}^{2on1} = -0.365$ эВ, $E_{(111)}^{1in} = -2.991$ эВ, $E_{(111)}^{2in1} = -0.031$ эВ, $E_{(111)}^{2in2} = -0.109$ эВ, $E_{(111)}^{2in3} = -0.075$ эВ.

При моделировании использовалась система, состоящая из пяти атомных слоев с 24 атомами в каждом слое. Размер ячейки выбирался таким же, как в первопринципных расчетах. При их использовании нет возможности рассматривать системы, состоящие из большего числа атомов. Два нижних слоя были статическими. В плоскости, параллельной поверхности подложки, использовались периодические граничные условия для имитации бесконечно большой поверхности. В работе использовались следующие параметры функции обрезания: $R_{on} = 6.0$ Å, $R_{off} = 6.5$ Å.

2.5 Метод покоординатного спуска

Одной из целей данной работы является поиск параметров потенциалов, наилучшим образом описывающих основные свойства системы. Это можно сделать минимизируя квадратичную невязку между значениями постоянной решетки, энергии связи, констант упругой жесткости и характерных энергий, вычисленных теоретически с использованием потенциалов взаимодействия и их экспериментальными значениями или значениями, полученными с помощью *ab initio* методов. Минимум невязки как функции нескольких переменных ищется с помощью метода покоординатного спуска [33].

Построение траектории спуска $\{M_k\}$, вдоль которой минимизируется невязка $S(M_k)$, в рамках данного метода происходит следующим образом. Выбирается нулевое приближение $M_0 = \{x_1^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$, где переменные x_1, x_2, \dots – это параметры потенциалов $A_{CuCu}^0, A_{CuCu}^1, \xi_{CuCu}, p_{CuCu}, q_{CuCu}, r_0^{CuCu}, A_{CuPt}^0, A_{CuPt}^1, \xi_{CuPt}, p_{CuPt}, q_{CuPt}, r_0^{CuPt}, A_{PtPt}^0, A_{PtPt}^1, \xi_{PtPt}, p_{PtPt}, q_{PtPt}, r_0^{PtPt}$. Фиксируются все значения координат, кроме первой. Тогда $S(\mathbf{x})$ становится функцией одного переменного.

$$S(x_1, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}) \equiv s_1(x_1) \quad (28)$$

Используя методы минимизации функции одного переменного, находим точку её минимума $x_1^{(1)}$ и переходим из точки M_0 в точку $M_0^{(1)} = \{x_1^{(1)}, x_2^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$ n -мерного пространства параметров

На k -м шаге из точки $M_0^{(k-1)} = \{x_1^{(1)}, \dots, x_{k-1}^{(1)}, x_k^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}$ переходим вдоль переменной x_k в точку

$$M_0^k = \{x_1^{(1)}, \dots, x_k^{(1)}, x_{k+1}^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}\}, \quad (29)$$

минимизируя

$$s_k(x_k) \equiv S(x_1^{(1)}, \dots, x_{k-1}^{(1)}, x_k^{(0)}, \dots, x_n^{(0)}) \quad (30)$$

Описанная процедура продолжается до выполнения полного цикла спуска по всем n координатам. Последнюю точку назовем $M_1 = \{x_1^{(1)}, \dots, x_n^{(1)}\}$. Далее этот цикл повторяется до достижения необходимой точности минимизации. Используемый при расчетах критерий точности минимизации: $\Delta S \equiv S_l - S_{l-1} = 10^{-3} \cdot S_l$, где S_l – значение невязки после l -го цикла.

2.6 Метод золотого сечения

Для поиска минимума функции одного переменного на отрезке $[a, b]$ в данной работе используется метод золотого сечения [33]. По определению точка C делит отрезок AB по правилу золотого сечения, если отношение длины всего отрезка к его большей доле такое же, как и отношение его большей доли к его меньшей доле, то есть $\frac{AB}{BC} = \frac{BC}{AC}$. Нетрудно получить, что это отношение равно $\frac{AB}{BC} = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1,618$. Тогда $\frac{AC}{AB} \approx 0,382$. Таким образом на отрезке $[a, b]$ выбираются точки x_1 и x_2 по формулам $x_1 = a + 0,382 \cdot (b - a)$, $x_2 = b - 0,382 \cdot (b - a)$ (Рис. 9).

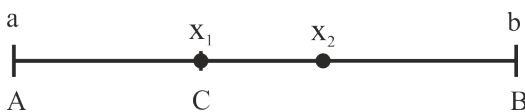


Рис. 9: Точка C делит отрезок AB в отношении золотого сечения.

Сравниваются значения функции в точках a, x_1, x_2, b . Дальний отрезок от точки с минимальным значением отбрасывается, а на оставшемся процедура повторяется до достижения необходимой точности. Используемый при расчетах критерий точности минимизации: $(b_i - a_i) = 10^{-3} \cdot (b - a)$, где a_i и b_i – границы рассматриваемого отрезка на после шага i . При условии, что максимальное и минимальное значение функции в точках a, x_1, x_2, b отличаются больше, чем на 10%, процедура повторялась до тех пор, пока условие не начинало выполняться.

2.7 Метод упругой ленты

Одной из важнейших характеристик, определяющих эволюцию системы, является значение диффузионных барьеров перехода между квазиравновесными состояниями. Предполагается, что при таком переходе система следует по диффузионному пути с наименьшей энергией и для перехода в конечное состояние ей необходимо преодолеть энергетический барьер, равный разности между энергией в седловой точке

и энергией в начальном состоянии. В данной работе для поиска энергетических барьеров использовался метод упругой ленты (МУЛ) [34]. Важным преимуществом данного метода является то, что рассматривается одновременно весь путь движения системы из начального положения в конечное. При этом система не может сильно отклониться от пути с наименьшей энергией. Кроме этого, с помощью данного метода можно рассматривать процессы, связанные с диффузией кластеров, таких как димеры, тримеры и т.д.

Для поиска пути с наименьшей энергией в рамках МУЛ применяется следующая процедура. В первую очередь находятся начальное и конечное состояние системы с помощью метода молекулярной статики. После этого каждый из отрезков, соединяющих начальное и конечное положение одного и того же атома, разбиваются на N частей. В результате получается $N+1$ состояние каждого атома: начальное, $N-1$ промежуточных и конечное. Совокупность атомов в каждом из $N+1$ состояний называют копией системы. Соседние копии каждого атома соединяют воображаемыми пружинами. После этого производится структурная релаксация синхронно всех копий системы, причем начальное и конечное положение больше не изменяются. Если вычислять диффузионный барьер таким образом, то копии будут преимущественно располагаться в областях с меньшей энергией (Рис. 11в). В результате плохо аппроксимируется седловая точка и точность вычисления диффузионного барьера падает. Чтобы избежать этого, силы, действующие на атомы, проецируются на траекторию следующим образом. Рассмотрим копию системы с номером k . Каждый атом связан воображаемыми пружинками с двумя своими состояниями в соседних копиях системы. Соединим атом в $k-1$ и $k+1$ копиях вектором \mathbf{AB} (Рис. 10). На частицу действует равнодействующая сила \mathbf{F} межатомных сил взаимодействия с другими атомами данной копии системы и сил упругости со стороны пружин. Для того, чтобы избежать скопления копий системы в областях с меньшей энергией, проекцию равнодействующей силы на направление \mathbf{AB} (\mathbf{F}_{\parallel}) приравняем к нулю. В результате атом движет-

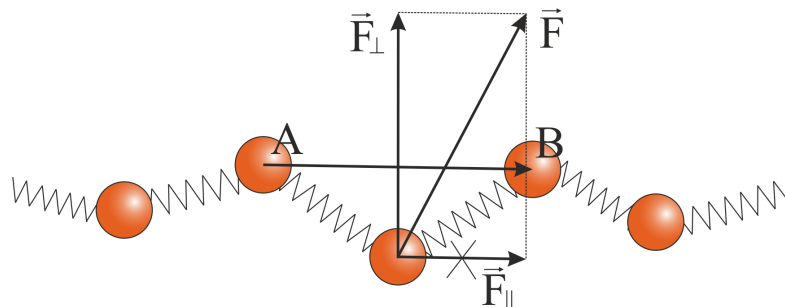


Рис. 10: Положения одного и того же атома в пяти соседних копиях системы, связывающие их воображаемые пружины и действующие на атом в копии k силы.

ся под действием только перпендикулярной к \mathbf{AB} компоненте силы \mathbf{F} (на Рис. 10 это сила \mathbf{F}_\perp). После окончания процесса структурной релаксации всех копий системы строится зависимость её потенциальной энергии без учета упругой энергии воображаемых пружин от номера копии или от координаты движущегося атома, находится энергия системы в седловой точке и вычисляется величина диффузионного барьера.

На Рис. 11 представлен результат расчета диффузионного барьера для диффузии вакансии (Рис. 11а) в поверхности Cu(111) при проецировании сил на траекторию и без проецирования. Точками обозначены положения копий системы на энергетической кривой. Пунктирная кривая соответствует интерполяции с помощью кубического сплайна [33] энергетической кривой, полученной при расчете диффузионного барьера с помощью метода упругой ленты с использованием проецирования сил на траекторию. В обоих случаях использовалось одинаковое число копий системы. При использовании проецирования сил на траекторию (Рис. 11б) копии располагаются равномерно по диффузионному пути. При вычислении диффузионного барьера без использования проецирования сил на траекторию (Рис. 11в) большая часть копий системы оказывается в областях с меньшей энергией и лишь малая их часть располагается в районе седловой точки, в результате чего уменьшается точность вычисления диффузионного барьера. При рассмотрении более сложных событий без проецирования сил на траекторию может быть потеряна часть информации о метастабильных состояниях.

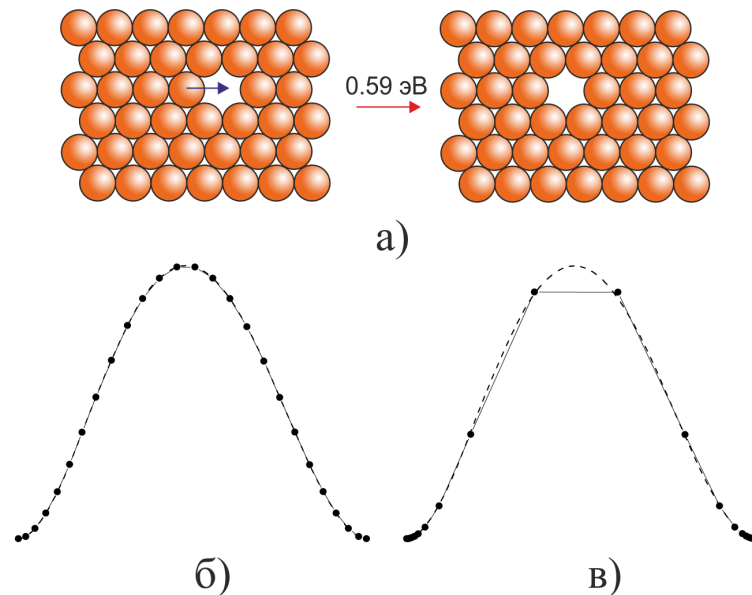


Рис. 11: а) диффузия вакансии в поверхности Cu(111); б), в) конечное расположение копий системы на пути наименьшей энергии с проецированием сил на траекторию (б) и без проецирования (в).

При вычислении диффузионных барьеров использовалась система, состоящая из

девяти атомных слоев с 256 атомами в каждом слое. Два нижних слоя были статическими. В плоскости, параллельной поверхности подложки, использовались периодические граничные условия для имитации бесконечно большой поверхности. Параметры функции обрезания не менялись.

Глава 3

Формирование поверхностного сплава платина-медь

Данная глава будет посвящена исследованию формирования структур, образующихся при напылении атомов платины на поверхность меди (111). Для этой цели вычисляются диффузионные барьеры характерных событий, происходящих в исследуемой системе. В результате их сравнения делается вывод о наиболее вероятных событиях, управляющих формированием структур.

С помощью методов, представленных в Главе 2 найдены параметры потенциалов. Они представлены в таблице 1. Рассчитанные с их помощью характерные значения упругих констант и характерных энергий представлены в таблице 2.

Таблица 1: Параметры потенциалов межатомного взаимодействия.

Параметр	Cu-Cu	Cu-Pt	Pt-Pt
A^1 (эВ)	0.000	-1.375	-0.989
A^0 (эВ)	0.086	0.082	0.542
ξ (эВ)	1.224	1.364	1.882
p	10.96	6.407	15.577
q	2.278	2.894	1.360
r_0 (Å)	2.556	2.449	2.442

Таблица 2: Упругие константы и характерные энергии межатомного взаимодействия.

	Величина	Значение, вычисленное по полученным потенциалам
Cu (ГЦК)	a	3.614 Å
	E_c	3.544 эВ
	B	1.42 Мбар
	C_{11}	1.76 Мбар
	C_{12}	1.25 Мбар
	C_{44}	0.81 Мбар
Pt (ГЦК)	a	3.923 Å
	E_c	5.872 эВ
	B	2.54 Мбар
	C_{11}	3.48 Мбар
	C_{12}	2.07 Мбар
	C_{44}	1.84 Мбар
Cu-Pt	$E_{(001)}^{1on}$	-3.456 эВ
	$E_{(001)}^{2on1}$	-0.686 эВ
	$E_{(111)}^{1on}$	-3.153 эВ
	$E_{(111)}^{2on1}$	-0.795 эВ
	$E_{(111)}^{1in}$	-1.255 эВ
	$E_{(111)}^{2in1}$	-0.034 эВ
	$E_{(111)}^{2in2}$	-0.084 эВ
	$E_{(111)}^{2in3}$	-0.045 эВ

На ступенчатой поверхности (111) возможно наличие ступеней двух типов: А и Б (Рис. 12). Произведенные вычисления показали качественное совпадение эффектов для обеих ступеней в подавляющем большинстве случаев. Поэтому далее будут обсуждаться результаты для ступени типа А. Если, в силу структурных различий, наблюдается существенное отличие диффузионных барьеров для двух типов ступе-

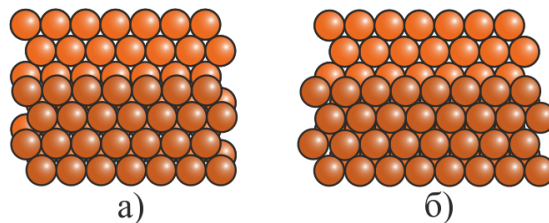


Рис. 12: а) ступень типа А б) ступень типа Б на поверхности Cu(111).

ней, то об этом будет упоминаться дополнительно.

Согласно теории переходного состояния [18] частота перехода между начальным и конечным состоянием связана с диффузионным барьером, соответствующим этому переходу, следующим выражением [35, 36]:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (31)$$

где ν_0 – частотный префактор, E_d – величина диффузионного барьера, k – постоянная Больцмана, T – температура подложки.

Согласно работе [37], величина частотного префактора и диффузионного барьера слабо зависит от температуры в диапазоне 200-600 К. Кроме этого, в данной статье показано, что диффузионный барьер при температурах ниже 600 К отличается от диффузионного барьера при температуре 0 К не более, чем на 10%. Поэтому для всех рассматриваемых процессов диффузионные барьеры будут вычисляться при 0 К, а частотный префактор выберем равным $\nu_0 = 6 \cdot 10^{12}$ Гц [39] для всех событий, кроме диффузии атома платины по поверхности. Согласно закону Мейера-Нельделя событиям с малыми диффузионными барьерами соответствуют меньшие частоты [38]. Диффузионный барьер, связанный с прыжком атома по поверхности, очень мал, он равен 0.02 эВ. Поэтому для такого события мы будем использовать частотный префактор $\nu_0 = 10^9$ Гц [22].

3.1 Диффузия одиночного атома платины на поверхности меди

Рассмотрим поведение атома платины после его напыления на поверхность меди (111). Частота прыжка атома по поверхности $\sim 10^9$ Гц, при температурах 300-600 К. Это означает, что атом свободно перемещается по подложке. Если он подходит снизу к ступени, то может произойти безбарьерный переход, при котором рассматриваемый атом присоединяется к ней. После этого он может перемещаться вдоль ступени

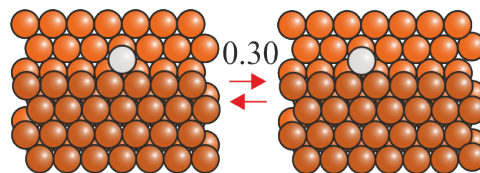


Рис. 13: Диффузия атома платины вдоль ступени. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

(Рис. 13) с диффузионным барьером 0.30 эВ. Ему соответствуют частоты $1.1 \cdot 10^8$ Гц при 315 К и $1.2 \cdot 10^{10}$ Гц при 550 К. Вероятность такого события очень велика и атомы платины будут активно перемещаться вдоль ступени.

Во время своей диффузии вдоль ступени атом платины может погрузиться в нее (Рис. 14). Соответствующий диффузионный барьер равен 0.77 эВ. Ему соответствуют частоты 3.2 Гц при 315 К и $5.6 \cdot 10^5$ Гц при 550 К.

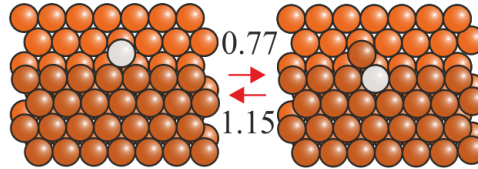


Рис. 14: Погружение атома платины в ступень. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Вероятность события $p_{\text{соб}}$, связанного с перемещением одного атома или вакансии на поверхности (111) вычисляется по формуле

$$p_{\text{соб}} = \frac{\nu_{\text{соб}}}{\sum_{i=1}^m \nu_i}, \quad (32)$$

где $\nu_{\text{соб}}$ – частота рассматриваемого события, m – число всех возможных событий, связанных с перемещением рассматриваемого атома или вакансии, ν_i – частоты этих событий.

Тогда вероятность погружения атома платины в ступень на поверхности меди во время его движения вдоль ступени равна $2.7 \cdot 10^{-8}$ при 315 К и $4.7 \cdot 10^{-5}$ при 550 К. Эта вероятность очень мала и такие события будут происходить достаточно редко.

Если же атом платины подходит к ступени сверху, то возможны два события: 1) присоединение к нижней ступени или 2) погружение в край нижней ступени с выталкиванием атома меди (Рис. 15). Первому событию соответствует диффузионный

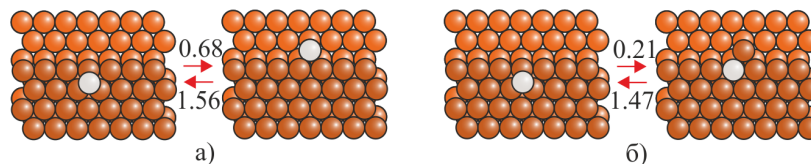


Рис. 15: Диффузионные барьеры, связанные с а) присоединением атома платины к нижней ступени б) погружением атома платины в нижнюю ступень. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

барьер 0.68 эВ, второму – диффузионный барьер 0.21 эВ. При температуре 315 К им соответствуют частоты 79 Гц и $3 \cdot 10^9$ Гц, соответственно, а при температуре 550 К – частоты $3.5 \cdot 10^6$ Гц и $7.9 \cdot 10^{10}$ Гц.

Тогда вероятность первого события равна $\sim 10^{-9}$ при 315 К и $\sim 10^{-3}$ 550 К. Вероятность второго события равна 0.38 при 315 К и ≈ 1 при 550 К. Следовательно, первое событие даже при температуре 550 К происходит достаточно редко, а второе событие вполне вероятно уже при комнатной температуре.

Из анализа событий, связанных с безбарьерным присоединением к ступени снизу и погружением с высокой вероятностью в ступень сверху, можно предположить, что атомы платины будут скапливаться у краев ступени. Этот вывод согласуется с экспериментом (Рис. 2б). Также можно сделать вывод, что после напыления на поверхность меди атомов платины при температуре 315 К наиболее вероятны два сценария: 1) они будут присоединяться к ступени снизу и перемещаться вдоль ступени или 2) они будут погружаться в ступень сверху. Отметим, что в модели, предложенной в работе [19], предполагалось, что атомы платины будут присоединяться к ступени только снизу и после этого погружаться в нее (Рис. 3). Таким образом, мы показали, что на самом деле возможно присоединение атомов платины к ступени не только снизу, но и сверху.

Рассмотрим процессы, отвечающие за диффузию атома платины в поверхности. Существует два основных способа безвакансионной диффузии атома в поверхности (111): 1) прямой обмен местами с атомом меди (Рис. 16а), 2) поворот тримера, состоящего из атома платины и двух атомов меди на 120° (Рис. 16б). Так как их диффузионные барьеры более 2 эВ, чему соответствуют частоты менее 10^{-9} Гц при температуре 550 К, то такие события практически невероятны.

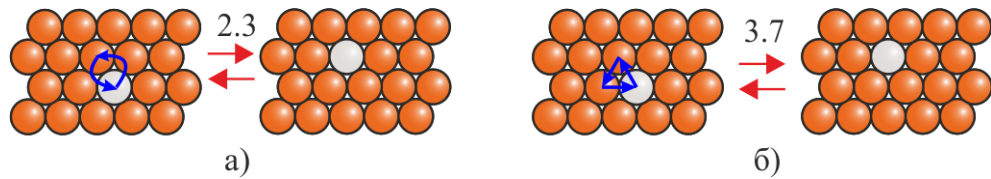


Рис. 16: Безвакансионная диффузия атома платины в поверхности а) прямой обмен местами с атомом меди б) поворот тримера, состоящего из атома платины и двух атомов меди на 120° . Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Рассмотрим вакансионный механизм диффузии атома платины в поверхности. Диффузионный барьер для диффузии вакансии равен 0.59 эВ, что соответствует частотам $2 \cdot 10^3$ Гц при 315 К и $3 \cdot 10^7$ Гц при 550 К. При температуре 315 К вакансия может свободно перемещаться в поверхности. Для того, чтобы произошла диффузия атома платины в поверхности, необходимо, чтобы к нему подошла вакансия и чтобы

он переместился на её место (Рис. 17). Диффузионный барьер для приближения вакансии к платине равен 0.71 эВ. Диффузионный барьер для перестановки вакансии и атома платины равен 0.76 эВ. Частота процесса, соответствующего прыжку вакансии к платине равна 26 Гц при 315 К и $2 \cdot 10^6$ Гц при 550 К, а для перестановки атома платины и вакансии частота равна 4 Гц при 315 К и $6 \cdot 10^5$ Гц при 550 К.

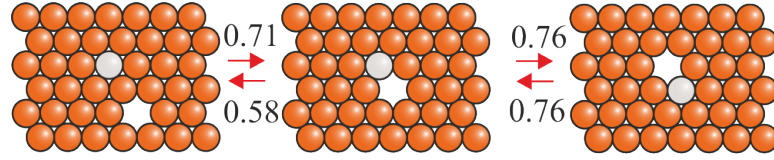


Рис. 17: Диффузия атома платины в поверхности меди (111). Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Частота коллективного события, состоящего из присоединения вакансии к атому платины и их последующего обмена местами равна произведению вероятности присоединения вакансии к атому платины, вычисленной по формуле (32), на частоту события, связанного с диффузией атома платины. Тогда частота коллективного события равна 10^{-2} Гц при 315 К и $8 \cdot 10^5$ Гц при 550 К. Характерное время эксперимента после напыления платины составляет ~ 10 минут [19]. За это время атом платины в поверхности меди за счет вакансионного механизма диффузии успевает совершить в среднем 6 прыжков при температуре 315 К. Значит, максимальное расстояние, на которое атом платины может диффундировать вглубь ступени равно $6 \cdot a_{Cu}/\sqrt{2} = 15 \text{ \AA}$. Этот результат хорошо согласуется с экспериментом (Рис. 26).

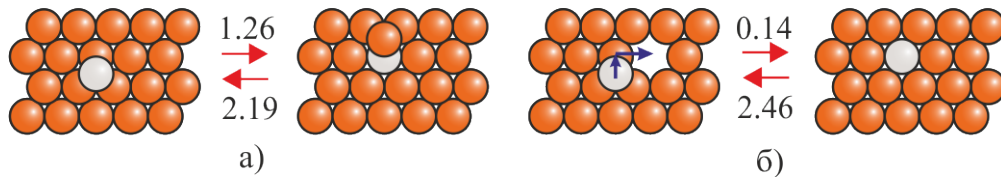


Рис. 18: Диффузионные барьеры, связанные с погружением атома платины в поверхность меди (111): а) без вакансии б) при наличии вакансии. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Не дойдя до края ступени, атом платины может погрузиться в поверхность. В зависимости от наличия вакансий в поверхности, возможно два типа событий, связанных с погружением атома платины в поверхность меди (111): 1) погружение с выталкиванием атома меди на поверхность (Рис. 18а); 2) погружение на место вакансии (Рис. 18б). Первому событию соответствует диффузионный барьер 1.26 эВ. Частота

такого события равна $4 \cdot 10^{-8}$ Гц при температуре 315 К и 20 Гц при температуре 550 К. Из этого можно сделать вывод, что при температуре ~ 550 К активируется процесс погружения атомов платины в поверхность с выталкиванием атома меди на поверхность.

Для того, чтобы понять насколько вероятен процесс погружения в поверхность при наличии вакансии, необходимо знать концентрацию вакансий. Согласно экспериментальным данным [40], энергия формирования вакансии в объеме равна 1.27 эВ. С помощью метода молекулярной статики можно вычислить разницу между энергией формирования в поверхности и в объеме. Согласно нашим расчетам, энергия формирования вакансии в поверхности меди (111) равна 0.66 эВ. Концентрацию вакансий можно оценить из выражения

$$n = \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right), \quad (33)$$

где E_f – энергия формирования вакансии.

Из этого следует, что при температуре 315 К концентрация вакансий равна $n = 3 \cdot 10^{-11}$ на узел, а при 550 К она возрастает до $n = 9 \cdot 10^{-7}$ на узел. Диффузионный барьер события, связанного с погружением атома платины в поверхность при наличии вакансии равен 0.14 эВ. Частота такого события равна произведению частоты, связанной с соответствующим диффузионным барьером формулой (31), умноженной на концентрацию вакансий при данной температуре. Значит частота данного события при температуре 315 К равна 1 Гц, а при температуре 550 К частота равна $3 \cdot 10^5$ Гц. Из Рис. 4а видно, что ширина ступени в эксперименте составляет примерно 50 нм. Тогда после напыления на подложку атому платины нужно совершить в среднем $\left(\frac{50 \text{ нм.}}{a_{Cu}/\sqrt{2}}\right)^2 \approx 4 \cdot 10^4$ прыжков, чтобы присоединиться к верхней или нижней ступени. Учитывая безбарьерный механизм присоединения атома платины к ступени, частота такого события будет равна $\nu_0/(4 \cdot 10^4) = 2.5 \cdot 10^4$ Гц. Поскольку эта частота на несколько порядков больше частоты погружения атома в поверхность при 315 К, то можно сделать вывод, что при данной температуре события, связанные с погружением атома платины в поверхность, будут происходить крайне редко и атомы платины будут скапливаться у краев ступеней. В то же время, частота присоединения атома к ступени на порядок меньше частоты погружения атома в поверхность при 550 К. Следовательно, при таких температурах происходит переход к равномерному распределению атомов платины по поверхности, который наблюдается в эксперименте (Рис. 5).

3.2 Димеризация, тримеризация и образование структур $p(2 \times 2)$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

Теперь перейдем к рассмотрению процессов димеризации и сближения атомов платины в поверхности меди (111). Назовем «процессом $n \rightarrow m$ » событие, при котором вакансия становится между атомами платины, находящимися в первом слое поверхности в положении n -х соседей и происходит диффузия одного из атомов платины таким образом, что они оказываются в положении m -х соседей.

Рассмотрим димеризацию платины (процесс $2 \rightarrow 1$) по схеме, аналогичной расчету частоты коллективного события для диффузии одиночного атома платины. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 19. Они равны 0.77 эВ и 0.65 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события прыжка вакансии в положение между двумя атомами платины и последующей димеризации (процесса $2 \rightarrow 1$) равна $8.5 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $4 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Рассмотрим распад димера (процесс $1 \rightarrow 2$) по аналогии с процессом $2 \rightarrow 1$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 19. Они равны 0.69 эВ и 0.73 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события прыжка вакансии и последующего распада димера равна $7.5 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $3.2 \cdot 10^4$ Гц при 550 К.

Из анализа частот событий можно сделать вывод, что события происходят уже при комнатной температуре, однако реже, чем связанные с поверхностной диффузией. Частота димеризации в 1.1 раза больше частоты распада димера при температуре 315 К и в 1.3 раза больше при 550 К.

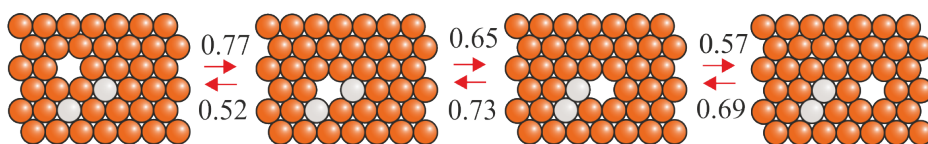


Рис. 19: Формирование и распад димера из атомов платины в первом слое поверхности меди (111) (процессы $2 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 2$). Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электрон-вольтах.

По аналогии с процессом $2 \rightarrow 1$ рассмотрим процесс $3 \rightarrow 1$ (Рис. 20). Важным отличием процесса $3 \rightarrow 1$ от $2 \rightarrow 1$ является необходимость для вакансии совершить последовательно два перемещения: сначала подойти к одному из атомов платины, а затем встать между двумя атомами. Диффузионные барьеры для этих событий равны 0.69 эВ и 0.73 эВ. Диффузионный барьер для последующей димеризации атомов платины равен 0.65 эВ. Тогда частота коллективного события, связанного с прыжком

вакансии в положение между двумя атомами платины и последующей димеризацией, равна $1.1 \cdot 10^{-3}$ Гц при 315 К и $7.3 \cdot 10^2$ Гц при 550 К. Рассмотрим процесс распада димера $1 \rightarrow 3$ по аналогии с процессом $1 \rightarrow 2$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 20. Они равны 0.68 эВ и 0.79 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события прыжка вакансии и последующего распада димера равна $1.4 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $1.1 \cdot 10^4$ Гц при 550 К.

Частота димеризации в 13 раз меньше частоты распада димера при температуре 315 К и в 15 раз меньше при 550 К. Полная частота образования димера равна сумме частот процессов димеризации $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$. Она равна $8.6 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $4.1 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Полная частота распада димера равна сумме частот процессов распада $1 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 3$. Она равна $8.9 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $4.3 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Видно, что полная частота распада димера в 1.03 раза при температуре 315 К и в 1.05 раза при 550 К превышает частоту его образования. Следовательно, образующиеся димеры при рассматриваемых температурах с высокой вероятностью будут распадаться и их количество будет мало.

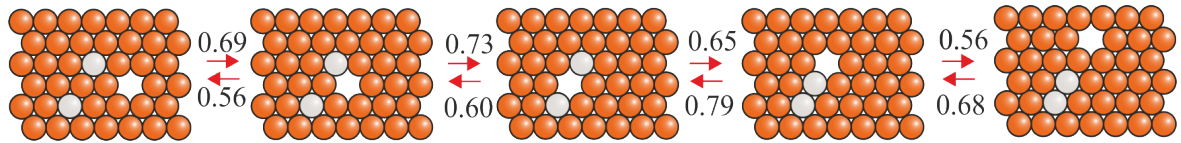


Рис. 20: Формирование и распад димера из атомов платины в первом слое поверхности меди (111) (процессы $3 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 3$). Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Рассмотрим процесс сближения атомов платины $3 \rightarrow 2$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 21. Они равны 0.69 эВ и 0.74 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного равна $5.8 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $3 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Рассмотрим процесс отдаления атомов платины $2 \rightarrow 3$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 21. Они равны 0.69 эВ и 0.78 эВ,

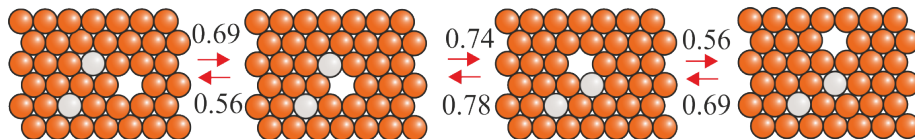


Рис. 21: Сближение и отдаление атомов платины в первом слое поверхности меди (111) (процессы $3 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$). Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

соответственно. Тогда частота коллективного события равна $1.1 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $1.2 \cdot 10^4$ Гц при 550 К.

Частота процесса $3 \rightarrow 2$ в 5.3 раза больше частоты процесса $2 \rightarrow 3$ при температуре 315 К и в 2.5 раза больше при 550 К.

Теперь рассмотрим процесс сближения атомов платины $4 \rightarrow 2$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 22. Они равны 0.69 эВ и 0.74 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $4.4 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $2.6 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Рассмотрим процесс отдаления атомов платины $2 \rightarrow 4$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 22. Они равны 0.69 эВ и 0.83 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $1.6 \cdot 10^{-3}$ Гц при 315 К и $3.6 \cdot 10^3$ Гц при 550 К. Данное событие является значительно более редким, чем $2 \rightarrow 3$ и им можно пренебречь

Частота процесса $4 \rightarrow 2$ в 28 раз больше частоты процесса $2 \rightarrow 4$ при температуре 315 К и в 7 раз больше при 550 К. Полная частота образования структуры из атомов платины на вторых соседях равна сумме частот процессов $1 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 2$ и $4 \rightarrow 2$. Полная частота распада структуры из атомов платины на вторых соседях равна сумме частот процессов $2 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 3$ и $2 \rightarrow 4$. Тогда полная частота образования структуры из атомов платины на вторых соседях равна 0.2 Гц при 315 К и $7.8 \cdot 10^5$ Гц при 550 К, а частота ее распада равна $9.8 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $5.6 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Частота образования структуры в 2 раза больше частоты распада при температуре 315 К и в 14 раз больше при 550 К. Следовательно, при рассматриваемых температурах такая структура будет стабильной.

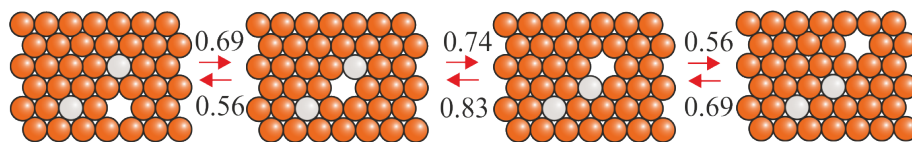


Рис. 22: Сближение и отдаление атомов платины в первом слое поверхности меди (111) (процессы $4 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 4$). Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Перейдем к рассмотрению процесса сближения атомов платины $4 \rightarrow 3$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 23. Они равны 0.69 эВ и 0.74 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $4.4 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $2.6 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Рассмотрим процесс отдаления атомов платины $3 \rightarrow 4$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 23. Они равны 0.71 эВ и 0.79 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного

события равна $3.2 \cdot 10^{-3}$ Гц при 315 К и $5.3 \cdot 10^3$ Гц при 550 К.

Частота процесса $4 \rightarrow 3$ в 14 раз больше частоты процесса $3 \rightarrow 4$ при температуре 315 К и в 5 раз больше при 550 К.

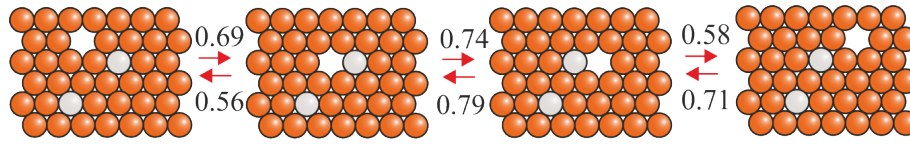


Рис. 23: Сближение и отдаление атомов платины в первом слое поверхности меди (111) (процессы $4 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 4$). Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Рассмотрим процесс сближения атомов платины $5 \rightarrow 3$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 24. Они равны 0.68 эВ и 0.75 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события $3.3 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $2.1 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Рассмотрим процесс отдаления атомов платины $3 \rightarrow 5$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 24. Они равны 0.71 эВ и 0.80 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $1.8 \cdot 10^{-3}$ Гц при 315 К и $3.8 \cdot 10^3$ Гц при 550 К.

Частота процесса $5 \rightarrow 3$ в 18 раз больше частоты процесса $3 \rightarrow 5$ при температуре 315 К и в 6 раз больше при 550 К. Полная частота образования структуры из атомов платины на третьих соседях равна сумме частот процессов $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 3$ и $5 \rightarrow 3$. Полная частота распада структуры из атомов платины на третьих соседях равна сумме частот процессов $3 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 4$ и $3 \rightarrow 5$. Следовательно, полная частота образования структуры из атомов платины на третьих соседях равна 0.1 Гц при 315 К и 10^5 Гц при 550 К, а частота ее распада равна $6.4 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $4.6 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Частота образования структуры в 1.6 раза больше частоты распада при температуре 315 К и в 2.2 раз больше при 550 К. Следовательно, при рассматриваемых температурах такая структура будет стабильной.

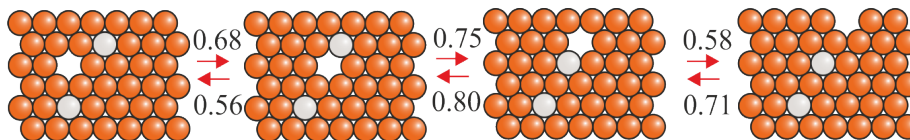


Рис. 24: Сближение и отдаление атомов платины в первом слое поверхности меди (111) (процессы $5 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 5$). Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

В итоге, при рассматриваемых температурах образованные димеры не являются

стабильными. В то же время, образование структур из атомов платины на вторых и третьих соседях оказывается более вероятным, чем их распад. Поэтому мы ожидаем рост наноструктур, в которых атомы платины находятся в положении вторых или третьих ближайших соседей.

Рассмотрим образование тримера на вторых соседях. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 25. Они равны 0.69 эВ и 0.71 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна 0.14 Гц при 315 К и $5.5 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Рассмотрим распад тримера на вторых соседях. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 25. Они равны 0.71 эВ и 0.84 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $4 \cdot 10^{-4}$ Гц при 315 К и $1.5 \cdot 10^3$ Гц при 550 К.

Если учесть, что для образования тримера вакансия и новый атом платины должны подойти с одной и той же стороны, в то время как при распаде вакансия может подойти с любой стороны, то частоты образования тримеров нужно уменьшить в три раза. Частота образования тримера на вторых соседях в 117 раз больше частоты его распада при температуре 315 К и в 12 раз больше при 550 К.

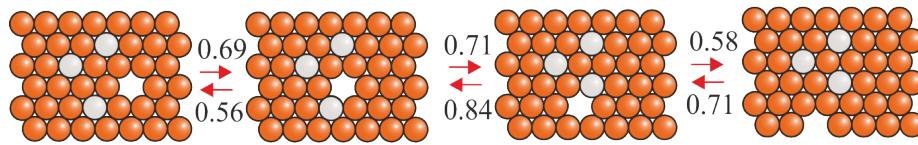


Рис. 25: Образование и распад тримера на вторых соседях. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Рассмотрим образование тримера на третьих соседях. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 26. Они равны 0.69 эВ и 0.73 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $5.5 \cdot 10^{-2}$ Гц при 315 К и $3.8 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Рассмотрим распад тримера на третьих соседях. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей

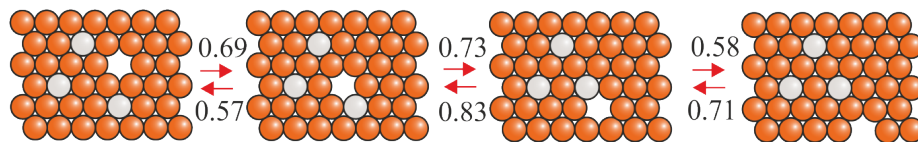


Рис. 26: образование и распад тримера на третьих соседях. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

диффузии атома платины представлены на Рис. 26. Они равны 0.71 эВ и 0.83 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $8 \cdot 10^{-4}$ Гц при 315 К и $2 \cdot 10^3$ Гц при 550 К.

Частота образования тримера на третьих соседях в 23 раза больше частоты его распада при температуре 315 К и в 6 раз больше при 550 К.

Видно, что частота образования тримера на вторых соседях больше, чем на третьих. Также тримеры с атомами платины на вторых соседях являются более устойчивыми.

Рассмотрим образование структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рис. 27). В данном процессе вакансии необходимо совершить последовательно два перемещения: сначала подойти к одному из атомов платины, а затем встроиться внутрь структуры. Диффузионные барьеры для этих событий равны 0.71 эВ и 0.61 эВ. Диффузионный барьер для последующего прыжка атома платины равен 0.67 эВ. Тогда частота коллективного события равна 0.16 Гц при 315 К и $5 \cdot 10^3$ Гц при 550 К. Рассмотрим распад структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (Рис. 27). Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 26. Они равны 0.71 эВ и 0.83 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна $5.3 \cdot 10^{-4}$ Гц при 315 К и $3.6 \cdot 10^2$ Гц при 550 К.

Если учесть, что для образования структуры из семи атомов вакансии и новый атом платины должны подойти с одной и той же стороны, в то время как при распаде вакансии может подойти с любой стороны, то частоты образования тримеров нужно уменьшить в шесть раз. Частота образования структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ в 50 раз больше частоты ее распада при температуре 315 К и в 2 раза больше при 550 К.

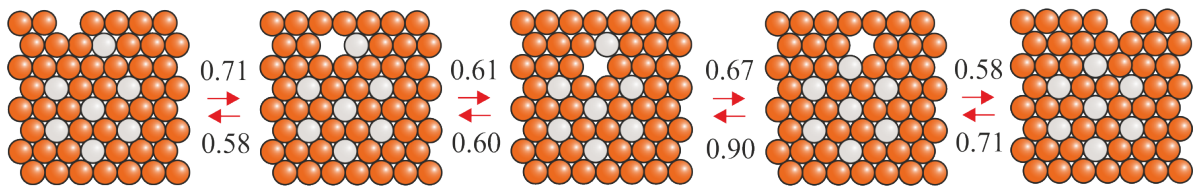


Рис. 27: Образование и распад структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Рассмотрим образование структуры $p(2 \times 2)$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 28. Они равны 0.59 эВ и 0.71 эВ, соответственно. Тогда частота коллективного события равна 45 Гц при 315 К и $3 \cdot 10^5$ Гц при 550 К. Рассмотрим распад структуры $p(2 \times 2)$. Диффузионный барьер для прыжка вакансии и последующей диффузии атома платины представлены на Рис. 28. Они равны 0.71 эВ и 0.85 эВ, соответственно. Тогда частота

коллективного события равна 0.09 Гц при 315 К и $1.4 \cdot 10^4$ Гц при 550 К.

Частота образования структуры $p(2 \times 2)$ в 83 раза больше частоты ее распада при температуре 315 К и в 4 раза больше при 550 К.

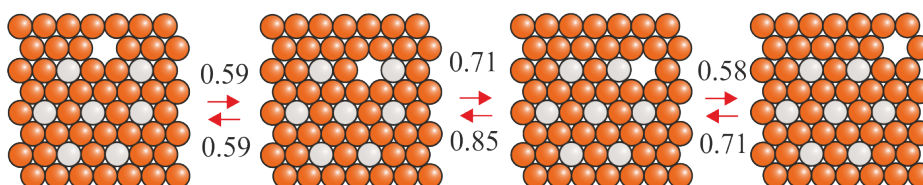


Рис. 28: Образование и распад структуры $p(2 \times 2)$. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Анализ частот рассмотренных событий показывает, что интенсивность образования структур $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и $p(2 \times 2)$ существенно снижается при повышении температуры, однако их полного исчезновения не происходит. Это связано с тем, что данный подход не позволяет в полной мере учесть все факторы, связанные с ростом рассматриваемых структур.

3.3 Исследование роста пальцеобразных структур на ступенях

На ступени на поверхности меди (111) возможны три типа димеризации: объединение двух атомов меди (Рис. 29а), двух атомов платины (Рис. 29б) или атома меди с атомом платины (Рис. 29в). Диффузионные барьеры этих событий равны 0.18 эВ, 0.13 эВ и 0.25 эВ, соответственно. Им соответствуют частоты больше 10^8 Гц при комнатной температуре и такие процессы происходят очень часто. Значит, при наличии атомов платины и меди на поверхности ступени будет образовываться новый ряд.

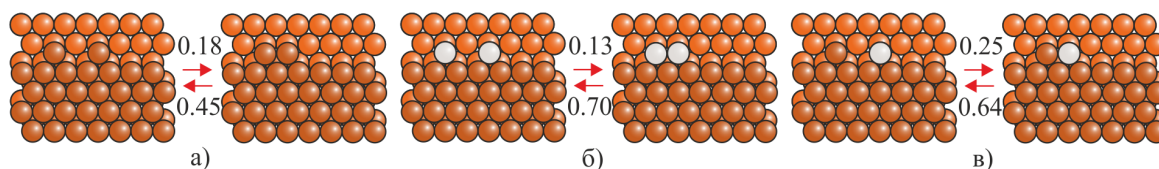


Рис. 29: Образование димеров из а) атомов меди б) атомов платины в) атома меди и атома платины на поверхности ступени. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Атомы меди и платины во время диффузии по ступени могут перемещаться в новый ряд атомов. Это может происходить 1) напрямую через метастабильное состо-

яние¹ или 2) с помощью сдвига димера. Если частоты таких событий будут одного порядка, то далее будет приводиться суммарная частота без дополнительных уточнений. Если же частота одного из событий значительно меньше, то в дальнейшем ей будем пренебрегать.

Проиллюстрируем это на примере. На Рис. 30 представлены два варианта события, при котором атом меди оказывается на новом ряду ступени. Для вычисления частоты прямого и обратного события при движении через метастабильное состояние, нужно умножить частоту перехода в метастабильное состояние на вероятность перехода из метастабильного состояния в конечное, вычисленную по формуле (32). Частота прямого события равна $4.3 \cdot 10^2$ Гц при 315 К и $9.3 \cdot 10^6$ Гц при 550 К. Частота обратного события равна $5.6 \cdot 10^6$ Гц при 315 К и $1.8 \cdot 10^9$ Гц при 550 К. Для события, связанного со сдвигом димера диффузионные барьеры прямого и обратного событий равны 0.80 эВ и 0.54 эВ, соответственно. Частоты таких событий вычисляются стандартным образом по формуле (31). Частота прямого события равна 95 Гц при 315 К и $2.8 \cdot 10^5$ Гц при 550 К. Частота обратного события равна $1.3 \cdot 10^4$ Гц при 315 К и $6.5 \cdot 10^7$ Гц при 550 К. Отсюда видим, что частоты событий, связанных со сдвигом димера немного ниже частот событий движения напрямую через метастабильное состояние. Тогда суммарная частота прямого события равна $5.3 \cdot 10^2$ Гц при 315 К и $9.6 \cdot 10^6$ Гц при 550 К. Частота обратного события, связанного со сдвигом димера на порядок меньше частоты события, связанного с перемещением атома через метастабильное состояние, и вкладом события, связанного с перемещением димера можно пренебречь. Частоты обратных событий значительно выше частот прямых событий и атомы меди будут задерживаться у краев нового ряда.

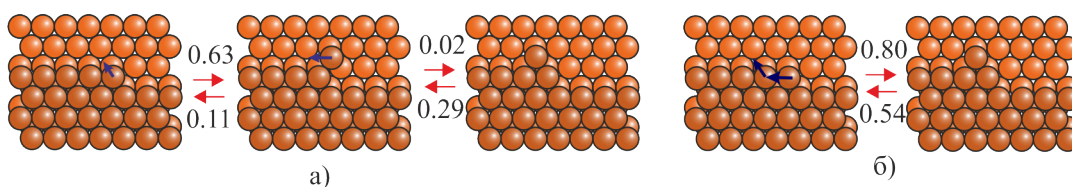


Рис. 30: Переход атома меди в новый ряд: а) через метастабильное положение (средний рисунок) б) за счет сдвига димера. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Теперь рассмотрим аналогичное перемещение атома платины (Рис. 31). Диффузионный барьер для прыжка одного атома (Рис. 31а) равен 0.85 эВ. Его частота равна 0.13 Гц при 315 К и $9.2 \cdot 10^4$ Гц при 550 К. Диффузионный барьер обратного события равен 0.47 эВ. Его частота равна $2 \cdot 10^5$ Гц при 315 К и $3.2 \cdot 10^8$ Гц при 550 К. При сдвиге димера с атомом платины диффузионные барьеры прямого и обратного

¹см., например, Рис. 30а, где положение атома, изображенное на среднем рисунке, является метастабильным

событий равны 1.02 эВ и 0.5 эВ, соответственно. Тогда частота прямого события равна $2.8 \cdot 10^{-4}$ Гц при 315 К и $2.7 \cdot 10^3$ Гц при 550 К. Частота обратного события равна $5.4 \cdot 10^4$ Гц при 315 К и $1.5 \cdot 10^8$ Гц при 550 К. Частота прямого события со сдвигом димера пренебрежимо мала, поэтому суммарная частота прямого события равна частоте прыжка одиночного атома платины. Частоты обратных событий одинакового порядка и их нужно сложить. Суммарная частота обратного события равна $2.5 \cdot 10^5$ Гц при 315 К и $4.7 \cdot 10^8$ Гц при 550 К. Также, как и атомы меди, атомы платины задерживаются у краев нового ряда. Как показало дальнейшее исследование, даже при наличии свободных атомов меди или платины вблизи края нового ряда, атомы платины с трудом совершают такое перемещение.

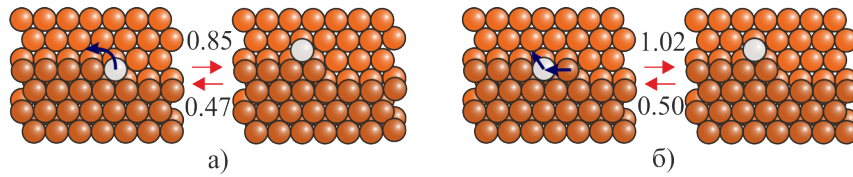


Рис. 31: Переход атома платины в новый ряд: а) прыжок одиночного атома платины б) сдвиг димера Pt-Cu. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Теперь рассмотрим различные процессы, при которых атом меди перемещается в новый ряд атомов ступени. Один из таких процессов уже рассматривался (Рис. 30). Возможны процессы еще трех типов: 1) с участием дополнительного атома меди, стоящим в новом ряду ступени, 2) с участием погруженного атома платины, 3) с участием атома платины в новом ряду.

Начнем с рассмотрения события, представленного на Рис. 32. Частота прямого события равна $4.1 \cdot 10^2$ Гц при 315 К и 10^7 Гц при 550 К. Частота обратного события равна $2.9 \cdot 10^2$ Гц при 315 К и $8.3 \cdot 10^6$ Гц при 550 К. Частота прямого события не на много выше частоты обратного. Поэтому не стоит ожидать роста новых рядов без появления атомов платины на краю ступеней. Этот результат согласуется с экспериментом.

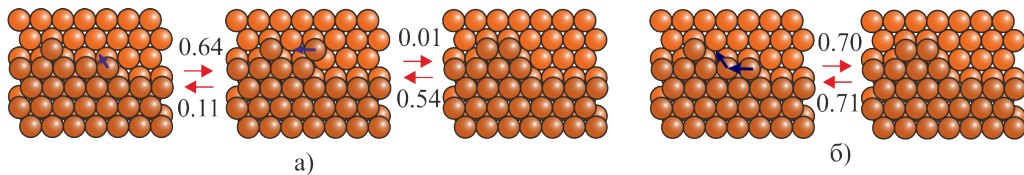


Рис. 32: Переход атома меди в новый ряд при наличии свободного атома меди в новом ряду а) через метастабильное положение б) за счет сдвига димера. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Теперь рассмотрим второе событие (Рис. 33). Частота прямого события равна $4.3 \cdot 10^2$ Гц при 315 К и $9.5 \cdot 10^6$ Гц при 550 К. Частота обратного события равна $4.5 \cdot 10^4$ Гц при 315 К и $1.2 \cdot 10^8$ Гц при 550 К. Частоты обратных событий на несколько порядков больше частот прямых событий. Погруженные атомы платины практически не оказывают влияния на образование новых рядов.²

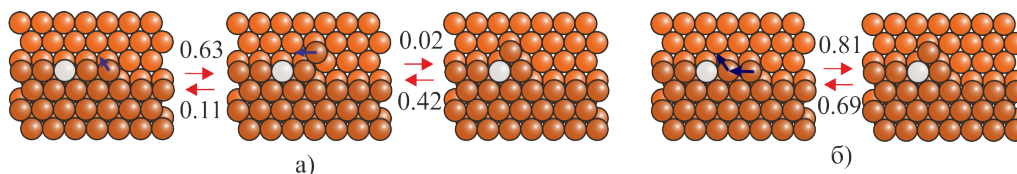


Рис. 33: Переход атома меди в новый ряд при наличии погруженного атома платины а) через метастабильное положение б) за счет сдвига димера. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

Рассмотрим третье событие (Рис. 34). Частота прямого события равна $6.7 \cdot 10^2$ Гц при 315 К и $1.6 \cdot 10^7$ Гц при 550 К. Частота обратного события равна 4.2 Гц при 315 К и $8.6 \cdot 10^5$ Гц при 550 К. Частоты прямых событий на несколько порядков превосходят частоты обратных. Это показывает, что наличие атомов платины активизирует появление новых рядов на ступени и, как следствие, образование пальцеобразных структур, что согласуется с экспериментом (Рис. 4). При дальнейшем напылении платины новые атомы будут присоединяться к краям пальцеобразных выростов. В результате чего на поверхности образуются пальцеобразные выросты, декорированные атомами платины.

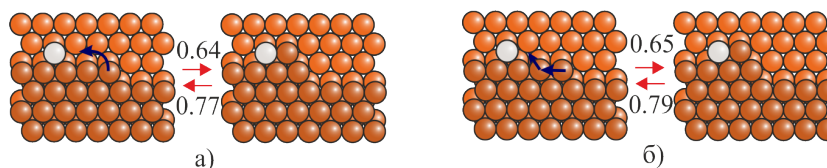


Рис. 34: Переход атома меди в новый ряд при наличии свободного атома платины в новом ряду а) прыжок одиночного атома меди б) за счет сдвига димера. Оранжевым цветом обозначены атомы меди, серым – платины. Значения диффузионных барьеров приведены в электронвольтах.

²Так как событие 2 маловероятно, то необходимо проверить, может ли погруженный атом платины «зарости» атомами меди. Диффузионный барьер события, связанного с присоединением атома меди на поверхности ступени к погруженному атому платины равен 0.2 эВ. Ему соответствуют частоты $3.5 \cdot 10^9$ при 315 К и $8.5 \cdot 10^{10}$ при 550 К. Значит погруженный атом платины не создает проблем при образовании новых рядов.

Результаты и выводы

1. Разработана программа для поиска параметров потенциалов взаимодействия переходных металлов с ГЦК решеткой. С ее помощью найдены параметры потенциалов, описывающих взаимодействие атомов платины и меди.
2. С помощью полученных потенциалов были вычислены диффузионные барьеры, соответствующие наиболее вероятным событиям, наблюдаемым на ступенчатой поверхности Cu(111) при напылении на нее атомов Pt.
3. В результате анализа полученных диффузионных барьеров было предложено теоретическое обоснование таких экспериментально наблюдаемых эффектов, как:
 - (a) формирование пальцеобразных выростов, декорированных атомами платины, на границах ступени и образование внутри них структуры, сочетающей в себе элементы типа $p(2 \times 2)$ и $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при комнатной температуре.
 - (b) равномерное распределение атомов платины в первом слое поверхности меди (111) при температурах выше 500 К.

Литература

- [1] R. Linke, U. Schneider, H. Busse, C. Becker, U. Schröder, G. R. Castro, K. Wandelt, Interaction of Hydrogen with $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$: Dissociation via Isolated Platinum Atoms, *Surf. Sci.* **308-309**, A, 407, (1994).
- [2] J. T. Kummer, Laboratory Experiments Evaluating the Effects of S and Cu on Pt- Al_2O_3 Auto Exhaust Oxidation Catalysts, *J. Catal.* **38**, 166, (1975).
- [3] H. C. de Jongste, V. Ponec, Role of Cu in the Hydrogenolysis of Pentane on Cu Alloy Catalysts, *J. Catal.* **63**, 389, (1980).
- [4] L. S. Vadlamannati, V. I. Kovalchuk, J. L. Itri, Dechlorination of 1,2-Dichloroethane Catalyzed by Pt-Cu/C: Unraveling the Role of Each Metal, *Catal. Lett.* **58**, 173, (1999).
- [5] Н. М. Матвеева, Э. В. Козлов, Ю. К. Ковнеристый, Упорядоченные фазы в металлических системах, М.: Наука, 1989.
- [6] S. Miura, K. Mitsui, Y. Tanaka, T. Suzuki, Positive Temperature Dependence of Strength Observed in Ordered Cu_3Pt Single Crystals, *Philos. Mag. A* **65**, 737, (1992).
- [7] R. Belkou, N. T. Barrett, C. Guillot, A. Barbier, J. Eugène, B. Carrière, D. Naumovi, J. Osterwalder, Growth of Pt/Cu(111) Characterized by Auger Electron Spectroscopy, Core Level Photoemission and X-ray photoelectron Diffraction, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 63, (1993).
- [8] Y. G. Shen, D. J. O'Connor, K. Wandelt, R. J. MacDonald, Thin film growth of Pt on Cu(111): a LEIS study, *Surf. Sci.* **357-358**, 921 (1996).

- [9] К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма, Введение в физику поверхности, М.: Наука, 2006.
- [10] J. Fusy, J. Menaucourt, M. Alnot, C. Huguet, J. J. Ehrhardt, Growth and reactivity of evaporated platinum films on Cu(111): a study by AES, RHEED and adsorption of carbon monoxide and xenon, *Surf. Sci.* **93**, 211 (1996).
- [11] P. C. Dastoor, D. J. O'Connor, D. A. MacLaren, W. Allison, T. C. Q. Noakes, P. Bailey, Step Mediated Surface Alloy Formation of Pt/Cu(111), *Surf. Sci.* **588**, 101, (2005).
- [12] K. Yuge, A. Seko, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanaka, Ordering and segregation of a Cu₇₅Pt₂₅(111) surface: A first-principles cluster expansion study, *Phys. Rev. B* **76**, 045407 (2007).
- [13] A. Canzian, H. O. Mosca, G. Bozzolo, Atomistic Modeling of Pt Deposition on Cu(111) and Cu Deposition on Pt(111), *Surf. Rev. Lett.* **11**, 235-243 (2004).
- [14] J. Luyten, M. Schurmans, C. Creemers, B. S. Bunnik, G. J. Kramer, Construction of Modified Embedded Atom Method Potentials for Cu, Pt and Cu-Pt and Modeling Surface Segregation in Cu₃Pt Alloys, *Surf. Sci.* **601**, 2952-2961 (2007).
- [15] M. Schurmans, J. Luyten, C. Creemers, R. Declerck, M. Waroquier, Surface Segregation in CuPt by Means of an Improved Modified Embedded Atom Method, *Phys. Rev. B* **76**, 174208 (2007).
- [16] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253, (1999).
- [17] J. M. Sanchez, F. Ducastelle, D. Gratiaz, Generalized Cluster Description of Multicomponent Systems, *Physica A* **128**, 334 (1984).

- [18] Ellad B. Tadmor, Ronald E. Miller, Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques, Cambridge: University Press, 2011.
- [19] R. L. Felicia, J. L. Timothy, A. Pronschinske, E. Charles H. Skyes, Atomic Scale Surface Structure of Pt/Cu(111) Surface Alloys, *J. Phys. Chem. C* **118**, 3015, (2014).
- [20] F. Cleri, V. Rosato, Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [21] Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, М.: Мир, 1979.
- [22] N. N. Negulaev, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, L. Diekhoner, P. Wahl, K. Kern, Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111), *Phys. Rev. B* **77**, 125437 (2008).
- [23] N. N. Negulaev, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Bruno, J. Kirschner, Atomic scale self-organization of Fe nanostripes on stepped Cu(111) surfaces: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B* **77**, 085430 (2008).
- [24] J. Shen, R. Skomski, M. Klaua, H. Jenniches, S. Sundar Manoharan, J. Kirschner, Magnetism in one dimension: Fe on Cu(111), *Phys. Rev. B* **56**, 2340,(1997).
- [25] J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, Ch. V. Mohan, J. Kirschner, Structural and magnetic phase transitions of Fe on stepped Cu(111), *Phys. Rev. B* **56**, 11134 (1997).
- [26] V. S. Stepanyuk, D. I. Bazhanov, A. N. Baranov, W. Hergert, P. H. Dederichs, J. Kirschner, Strain relief and island shape evolution in heteroepitaxial metal growth, *Phys. Rev. B* **62**, 15398 (2000).
- [27] O. Mironets, H. L. Meyerheim, C. Tusche, V. S. Stepanyuk, E. Soyka, P. Zschack, H. Hong, N. Jeutter, R. Felici, J. Kirschner, Direct Evidence for

- Mesoscopic Relaxations in Cobalt Nanoislands on Cu(111), *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096103 (2008).
- [28] C. G. Zimmermann, M. Yeadon, K. Nordlund, J. M. Gibson, R. S. Averback, Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1163 (1999).
- [29] Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М.: Наука, 1978.
- [30] G. Simmons, H. Wang, Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties, Cambridge: MIT Press, 1971.
- [31] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [32] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [33] В. И. Приклонский, Численные методы, М.: МГУ, 1999.
- [34] H. Jonsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, Nudged elastic band method for finding minimum energy path of transitions. In Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, Edition B (eds. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker, Singapore: World Scientific, 1998, pp. 385-404).
- [35] A. F. Voter, A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events, *J. Chem. Phys.* **106**, 4665 (1997).
- [36] A. F. Voter, Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on Rh(100), *Phys. Rev. B* **34**, 6819 (1986).
- [37] U. Kürpick, Self-diffusion on (100), (110), and (111) surfaces of Ni and Cu: A detailed study of prefactors and activation energies, *Phys. Rev. B* **64**, 075418 (2001).

- [38] J. Boisvert, L. J. Lewis, A. Yelon, Many-Body Nature of the Meyer-Neldel Compensation Law for Diffusion, *Phys. Rev. Let.* **75**, 469 (1995).
- [39] S. Ovesson, A. Bogicevic, B. I. Lundqvist, Origin of Compact Triangular Islands in Metal-on-Metal Growth, *Phys. Rev. Let.* **83**, 2608 (1999).
- [40] P. A. Varotsos, K. D. Alexopoulos, Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties, Netherlands: Elsevier, 1986.

Благодарности

В первую очередь я хотел бы поблагодарить моего научного руководителя к.ф.–м.н. Колесникова Сергея Владимировича за предложенную мне научную тему, всестороннюю помощь по изучению физики конденсированного состояния и подготовке к защите курсовых работ и диплома.

Также я благодарен к.ф.–м.н. Клавсюку Андрею Леонидовичу за полученные им результаты первопринципных расчетов и важные советы по проведению исследований. Хочу поблагодарить проф. Салецкого Александра Михайловича за плодотворные обсуждения моих результатов, дачу важных рекомендаций по дальнейшим действиям и предоставленную возможность выполнять расчеты на кафедральном суперкомпьютере.