

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

---

**Структурный фазовый переход в  
атомных цепочках кобальта на  
вицинальной поверхности меди**

---

Выполнил  
студент 205м группы  
Алексей Геральдович  
СЫРОМЯТНИКОВ

---

*Допущен к защите:*  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 года

*Заведующий кафедрой:*  
д.ф.-м.н., проф.  
Александр Михайлович  
САЛЕЦКИЙ

---

*Научный руководитель:*  
к.ф.-м.н.  
Андрей Леонидович  
КЛАВСЮК

---

Москва  
2017

# Оглавление

|   |           |
|---|-----------|
| Введение  | 1         |
| <b>1 Формирование и свойства одномерных атомных структур (обзор литературы)</b>                           | <b>3</b>  |
| 1.1 Дальнее взаимодействие примесей через электронный газ . . . . .                                       | 3         |
| 1.2 Формирование наноструктур кобальта на вицинальной поверхности меди .                                  | 7         |
| 1.2.1 Эпитаксиальный рост атомных цепочек кобальта на вицинальной поверхности меди . . . . .              | 7         |
| 1.2.2 Теоретические исследования формирования металлических атомных цепочек на поверхности меди . . . . . | 11        |
| 1.3 Структурный фазовый переход . . . . .   | 15        |
| <b>Постановка задачи</b>  | <b>18</b> |
| <b>2 Теоретические методы исследования свойств атомных структур</b>                                       | <b>19</b> |
| 2.1 Теория функционала электронной плотности . . . . .  | 20        |
| 2.2 Методы Монте-Карло . . . . .  | 23        |
| 2.2.1 Алгоритм Метрополиса . . . . .  | 25        |
| 2.2.2 Кинетический метод Монте-Карло . . . . .  | 26        |
| <b>3 Структурный фазовый переход в атомных цепочках кобальта</b>  | <b>29</b> |
| <b>Основные результаты и выводы</b>   | <b>35</b> |
| <b>Заключение</b>   | <b>36</b> |
| <b>Литература</b>   | <b>37</b> |
| <b>Список опубликованных статей</b>   | <b>45</b> |
| <b>Список тезисов докладов по теме магистерской диссертации</b>   | <b>46</b> |

# Введение

Now these points of data  
make a beautiful line.  
And we're out of beta.  
We're releasing on time.

---

GLADOS

С 1961 года, с момента появления на рынке первых микросхем, имеется тенденция к уменьшению линейных размеров транзисторов, их образующих, и, как следствие, к увеличению числа транзисторов в одном чипе. Впоследствии эта зависимость получила название закона Мура — количество транзисторов, размещаемых на кристалле интегральной схемы, удваивается каждые 24 месяца. Стоит отметить, что эта закономерность с некоторой точностью сохраняется уже более полувека, а линейный размер транзистора стремится к 7 нм в ближайшие годы [1].

Схожим образом идет развитие магнитных носителей данных. За последние 60 лет плотность записи информации на них выросла в сотни миллионов раз [2–4]; твердотельные накопители имеют сравнимую плотность записи информации [5]. Кроме того, существуют некоторые другие экзотические виды хранителей информации, среди которых носители на основе голографии или молекул полимеров, однако на сегодняшний день они существуют исключительно в виде лабораторных образцов [6] и их разработка продолжается.

Несмотря на выдающиеся успехи разработчиков памяти на основе эффекта гигантского магнитного сопротивления (плотность записи на HDD достигает 1 Тбит/дюйм<sup>2</sup> [3]), в настоящее время существует постоянно растущая потребность в постоянной миниатюризации носителей информации. Плотность размещения информации возможно увеличить, используя в качестве носителей магнитные атомные провода, расположенные на вицинальных металлических поверхностях. Главным преимуществом использования ступенчатых поверхностей в качестве подложек является тот факт, что на них одномерные

упорядоченные структуры формируются вследствие самоорганизации при эпитаксиальном росте. Такой подход является более экономным, чем метод литографии.

Кроме того, атомные цепочки Co интересны для фундаментальных исследований, поскольку обладают уникальными свойствами [7–11], среди которых эффект гигантского магнитосопротивления [12, 13], квантование проводимости [14], квантово-размерные эффекты [15–17]. В то же время важными остаются вопросы об атомистической диффузии, эпитаксиальном росте одномерных атомных структур и их стабильности [18–20]. Наиболее простым способом формирования атомных проводов является использование ступенчатых поверхностей в качестве подложек, поскольку на них одномерные упорядоченные структуры формируются вследствие самоорганизации при эпитаксиальном росте [21–23].

При изучении свойств атомных цепочек одним из главных направлений является вопрос исследования взаимодействия адатомов между собой и с подложкой, поскольку взаимодействие между адатомами играет важную роль во всех явлениях на поверхности. Оно оказывает существенное влияние практически на все свойства наноструктур — их структуру, термическую устойчивость, миграцию адатомов по поверхности, реакции на поверхности. Немаловажными являются и исследования фазовых переходов в наноструктурах, поскольку вопрос об их стабильности является одним из ключевых в физике наноструктур.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия адатомов Co на вицинальной поверхности меди. Кроме того, исследован структурный фазовый переход в атомных цепочках Co, формирующихся на вицинальной поверхности меди.

# Глава 1

## Формирование и свойства одномерных атомных структур (обзор литературы)

### 1.1 Дальнее взаимодействие примесей через электронный газ

При адсорбции чужеродных атомов или молекул на поверхность твердого тела основное изменение большинства свойств поверхности происходит при заполнении тончайшего (толщиной в один атом или молекулу) слоя. Это обстоятельство предопределяет повышенный интерес к изучению свойств субмонослойных (более разреженных, чем монослой) покрытий [24].

Во всех явлениях на поверхности важную роль играет взаимодействие между адсорбированными частицами, оказывая существенное влияние практически на все свойства адсорбированного слоя — его структуру, термическую устойчивость, спектры колебаний адатомов, миграцию частиц по поверхности, реакции на поверхности и т. д. Это взаимодействие также влияет на закономерности изменения различных свойств поверхности (работы выхода, каталитической активности и т. д.) под воздействием адсорбированного слоя.

Различные механизмы взаимодействия адатомов удобно рассматривать, классифицируя их по природе виртуальных квазичастиц, которыми обмениваются адсорбированные атомы. Так, согласно сложившейся в теории хемосорбции терминологии, взаимодействие, обусловленное непосредственным обменом электронами между адатомами называется прямым, а взаимодействие, обусловленное обменом электронами через зону проводимости под-

ложки, — непрямым. Электростатическое взаимодействие между заряженными адатомами возникает из-за обмена фотонами и поверхностными плазмонами, упругое — из-за обмена фононами и т. д. Очевидно, однако, что такое деление механизмов строго лишь постольку, поскольку строго рассмотрение подложки как системы, состоящей из невзаимодействующих квазичастиц. Отметим также условность принятой терминологии, так как, строго говоря, любое взаимодействие адатомов является непрямым, поскольку в нем принимает участие подложка.

Рассмотрим некоторые явления и наноструктуры, образующиеся на поверхности (111) благородных металлов и меди благодаря наличию дальнего взаимодействия между примесями, а именно квантовые кораллы, миражи и стоячие волны.

Образование и передача изображений основана на классической механике волн и на использовании таких природных или искусственных структур, как линзы или резонаторы. Хорошо известные примеры включают в себя искривление лучей света при образовании миражей в атмосфере (рефракция) или фокусирование звуковой волны в так называемых “шепчущих” галереях. Однако одно из современных исследований включает в себя наблюдение подобных явлений и в конденсированных системах, что стало возможно благодаря успехам в создании наноструктур. Один из способов организации атомов на поверхности — манипуляция ими с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа. Это делается посредством подвода кончика иглы достаточно близко к атому, чтобы сила связи между иглой и атомом, оказалась больше, чем взаимодействие между адсорбированным атомом и поверхностью. В результате атом будет следовать за иглой СТМ по поверхности. Такая техника позволяет формировать на кристаллических поверхностях практически любые структуры из отдельных атомов. Далее будут рассмотрены некоторые примеры, в которых Фриделевские осцилляции плотности состояний играют доминирующую роль.

Наблюдение квантовой интерференции в искусственно созданных структурах стало возможным благодаря точному расположению атомов железа по окружности на поверхности Cu(111). Атомы располагались, по одному за раз, с помощью иглы СТМ. Такая манипуляция атомами была выполнена при температуре 4 К. На рисунке 1.1 показано

кольцо радиусом  $71.3 \text{ \AA}$ , состоящее из 48 атомов железа. Внутри кольца дефекты отсутствуют, хотя видно несколько снаружи. Сильное возмущение внутри 48-атомного кольца возникает из-за квантовой интерференции электронов, рассеивающихся на “стенках” кольца [27].

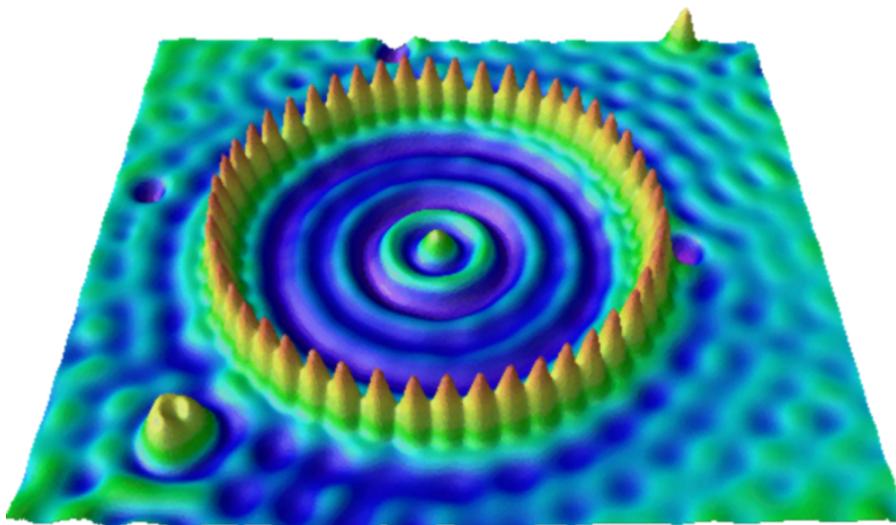


Рисунок 1.1. Круговой квантовый загон, состоящий из 48 атомов железа, на поверхности  $\text{Cu}(111)$  [27]. Средний диаметр кольца (от центра атома до центра атома) равен  $142.6 \text{ \AA}$ . Внутри кольца виден узор квантовой интерференции. (изображение получено с помощью СТМ).

Более сложный случай был реализован в работе [28]. На поверхности из атомов  $\text{Co}$  при температуре  $4\text{K}$  были выложены два эллипса с разным эксцентриситетом, и большой полуосью  $a = 71.3 \text{ \AA}$ . СТМ изображения  $dI/dV$  этих эллипсов показаны на рис. 1.2, на них отчетливо видны стоячие волны (или, что эквивалентно, Фриделевские осцилляции). Далее, в один из фокусов каждого из эллипсов был помещен еще один атом кобальта. Как известно из курса аналитической геометрии, свет от находящегося в одном из фокусов источника, будет отражен эллипсом так, что отраженные лучи пересекутся во втором фокусе, то есть возникнет энергетическое сгущение. Анализ СТМ изображений показал, что во втором фокусе эллипса возникает “мираж”: СТМ регистрирует наличие атома, которого на самом деле там нет (рис. 1.2). Как видно из рис. 1.2, при расположении атома внутри эллипса не в фокусе мираж не возникает.

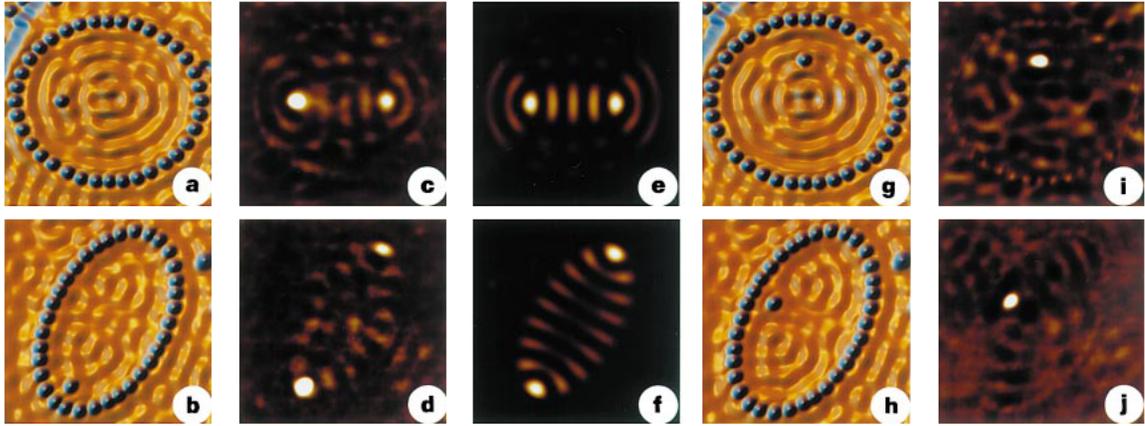


Рисунок 1.2. Визуализация квантового миража [28]. (a) и (b): Топография поверхности с эллипсами с эксцентриситетами  $e = 1/2$  (a) и  $e = 0.786$  (b) с атомом Co, расположенным в левом фокусе. (c) и (d): Связанные с ними  $dI/dV$  изображения, демонстрирующие спроецированный в пустой правый фокус эффект Кондо, что привело к появлению миража. (e) и (f): Вычисленные стоячие волны на уровне Ферми (изображена амплитуда волновой функции). Если внутренний атом Co убрать из фокуса ((g) и (h)), то мираж пропадает ((i) и (j)).

Другой пример квантовой интерференции — это интерференция поверхностных электронов на вицинальных поверхностях благородных металлов и меди. Известно, что поверхностные электроны плотноупакованной поверхности благородных металлов формируют двумерный почти свободный электронный газ. Эти состояния можно исследовать посредством СТМ, что дает уникальную возможность изучать локальные свойства электронов в низкоразмерных системах. Однако подобные наблюдения можно проводить и на переходных металлах. В случае ступенчатой поверхности падающая и отраженная волны интерферируют, таким образом, образуются стоячие волны, и локальная плотность поверхностных состояний осциллирует. Такие стоячие волны неоднократно наблюдались экспериментальными группами с помощью СТМ [29–36]. Квантовая интерференция, видимая в центре кольца или на ступенчатой поверхности, может быть качественно объяснена как суперпозиция возмущений каждого атома, составляющего кольцо или ступень поверхности. На рисунке 1.3 изображены пространственные осцилляции локальной плотности состояний. Осцилляции затухают в направлении от краев ступени и одиночных дефектов на террасах и имеют характерный период  $\sim 15 \text{ \AA}$ .

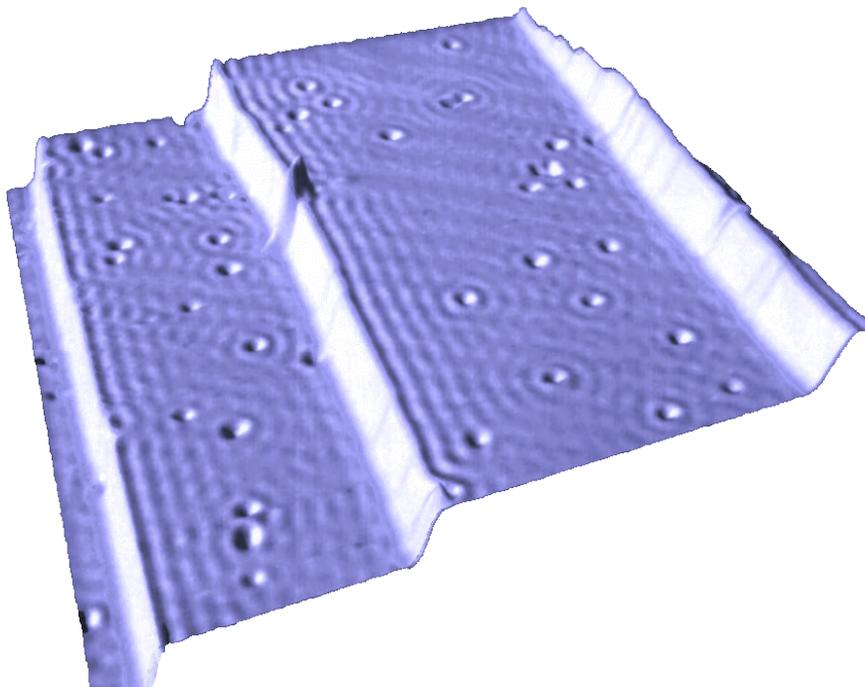


Рисунок 1.3. СТМ изображение области поверхности Cu(111) размером  $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$  [29]. Видны три ступени одноатомной высоты и порядка 50 дефектов на них. Отчетливо заметны пространственные осцилляции с периодом около  $15 \text{ \AA}$ . Для наглядности масштаб в вертикальном направлении сильно увеличен.

## 1.2 Формирование наноструктур кобальта на вицинальной поверхности меди

### 1.2.1 Эпитаксиальный рост атомных цепочек кобальта на вицинальной поверхности меди

Эпитаксиальный рост тонких металлических пленок на поверхности металлов представляет интерес для исследовательских групп уже более полувека — рост кобальта на меди впервые описан в 1936 году [37]. С тех пор исследования системы Co/Cu(111) интенсивно проводились и проводятся различными научными группами [7–10, 21, 22, 38–41].

В большинстве работ осаждение кобальта на медь происходило при комнатной температуре. При низком значении покрытия  $D \sim 0.1$  монослоя (МС), на поверхности Cu(111)

наблюдаются два основных явления: во-первых, границы террас декорируются островками кобальта, как с верхней, так и с нижней стороны ступени, в результате край террасы становится “рваной” формы. Во-вторых, практически непрерывно, однако нерегулярно, вдоль края ступени формируется структура, состоящая из перемешанных атомов меди и кобальта [10]; и ее ширина составляет  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Наноструктуры формируются внизу ступени и имеют высоту, вдвое большую высоты ступени подложки [8]. При повышении покрытия адатомы на поверхности террасы начинают образовывать острова, которые имеют высоту в два атома. Однослойные острова обнаружены не были [38]. Когда самые маленькие острова имеют неправильную форму [39], бóльшие (размером около  $40 \text{ \AA}$ ) имеют ярко выраженную треугольную форму; причем на одной поверхности сосуществуют острова, повернутые друг относительно друга на  $180$  градусов, что видно на рис. 1.4 [7]. Отмечается, что островов, повернутых в одну сторону в два раза больше, чем повернутых в другую. Подобные острова начинают формироваться при увеличении значения покрытия до  $D \sim 0.6 \text{ MC}$  и более.

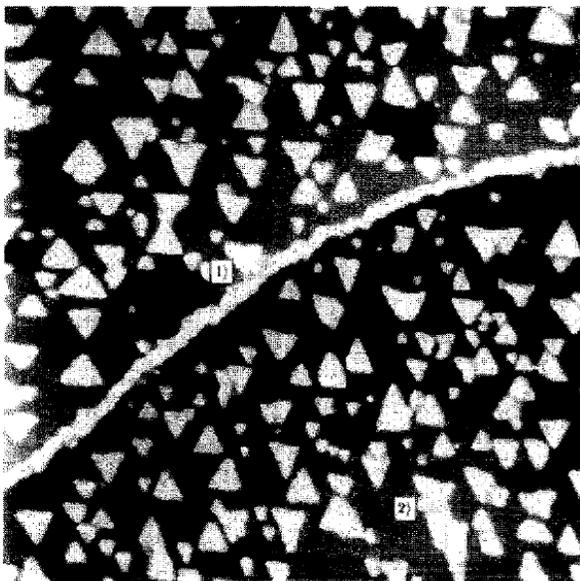


Рисунок 1.4. Изображение двухслойных островов кобальта, сформировавшихся на террасе при  $D = 0.6 \text{ MC}$  [7].

При покрытии  $D \sim 1.3 \text{ MC}$  рост структур кобальта на медной подложке происходит главным образом у ступеней. Цепочки, образованные таким путем, не распределены рав-

номерно, в силу неоднородного распределения самих ступеней на поверхности [8].

При значении  $D \sim 1.54$  МС на террасах начинают формироваться отдельные острова больших размеров. Острова у края террасы, растут и увеличиваются в сторону террасы [10].

Далее, при значениях покрытия  $D \leq 2$  МС двухслойные острова кобальта продолжают расти и они не коалесцируют — подложка еще видима. При покрытии  $D$ , равном 2 МС, сверху двухслойных кристаллитов нарастает третий слой, высотой в один атом. Преимущественно он вырастает на островах, декорирующих край террасы, что делает его положение все еще различимым. С другой стороны, третий слой, образующийся на двухслойных островах более не демонстрирует треугольной формы; он показывает тенденцию к росту в форме шестиугольников, покрывающих некоторую часть двухслойных кристаллитов, которые, предположительно, срослись [7].

При значениях покрытия  $D \sim 5$  МС морфология роста островов сохраняется: наблюдаются многослойные острова; пленка состоит из плоских кристаллитов, чей размер практически не отличается от размера островов при значении  $D \sim 0.6$  МС. Рост островов не происходит слой за слоем; фактически, первый слой не покрывает всю поверхность. Острова растут в высоту и формируют сначала двухслойные, а потом и многослойные острова, т.е. хотя эпитаксиальная пленка и образуется, она не ровная и однородная, а гранулированная, зернистая [40].

Отдельно стоит рассмотреть исследование низкотемпературного осаждения атомов кобальта на поверхность Cu(111), которое было представлено в работе [9]. Рост структур происходил при температуре 150 К, с величиной потока адатомов  $F = 0.072$  МС/мин; в результате на поверхности образовывались случайно ветвистые острова со средней шириной ветви около  $30 \text{ \AA}$  и высотой  $3.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Анализ экспериментов по осаждению адатомов кобальта при температурах 170, 225 и 300 К показал, что при увеличении температуры осаждения дендритная форма островов утрачивалась, уступая место треугольной.

Результаты рассмотренных выше экспериментальных работ показывают, что атомные цепочки из кобальта на поверхности Cu(111) при комнатной температуре не формируются. Подобное поведение характерно и для системы Fe/Cu(111) [41].

Иная морфология роста структур адатомов кобальта возникает при напылении при температуре  $\sim 150$  К без последующего нагрева до комнатной температуры [21]. Чистая поверхность меди демонстрирует нестабильность краев террас, в результате чего на изображении, полученном с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), вдоль них получается дрожание, что видно на рисунке 1.5(a). При напылении кобальта с потоком  $F = 0.01$  МС/мин при значении покрытия  $D \sim 0.09$  МС на поверхности образуются атомные цепочки с ровными краями ступени (рис. 1.5(b)). Такие ровные края, в сравнении с дрожанием чистого края, образуются из-за того, что цепочки имеют свойство закреплять атомы поверхности на своем месте на краю ступени. При немного большем значении покрытия  $D \sim 0.12$  МС наблюдаются атомные провода двухатомной ширины; они имеют ширину  $\sim 5.4$  Å (рис. 1.5(c)). В дополнение к цепочкам, на террасах наблюдаются впадины (рис. 1.5(d)). Согласно нескольким наблюдениям, эти низины относятся к атомам Со, локально погруженным в террасу.

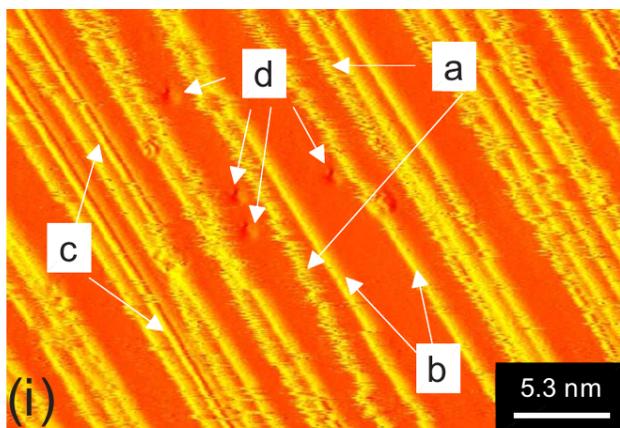


Рисунок 1.5. Различные фазы роста кобальтовых структур с увеличением значения покрытия  $D$ . На изображении, снятом при  $D \sim 0.12$  МС: (a) дрожание чистого края ступени, проволоки шириной в один (b) и в два (c) атома, а также погруженные в террасу атомы Со (d) [21].

В более поздней работе, опубликованной Заки и др. [22] при использовании СТМ

при низкой температуре была показана димеризация атомных цепочек. Как видно из рисунка 1.6, при 5 К атомные цепочки не являются равномерными, а состоят из димеров, расстояние между центрами которых составляет  $5.1 \text{ \AA}$ , что равно двойному расстоянию между ближайшими соседями на поверхности Cu(111),  $2 \times 2.556 \text{ \AA}$ .

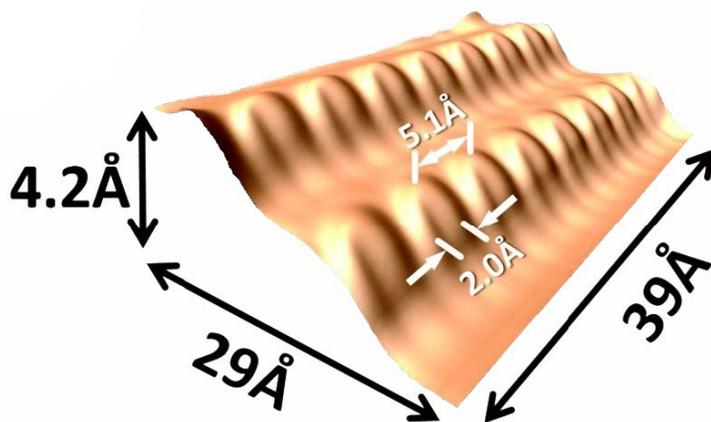


Рисунок 1.6. СТМ-изображение димеризованной цепочки кобальта на вицинальной поверхности меди [22].

## 1.2.2 Теоретические исследования формирования металлических атомных цепочек на поверхности меди

В 2005 году Мо и др. [42] провели теоретическое исследование систем Fe/Cu(111) и Co/Cu(111) с помощью расчетов, основанных на теории функционала плотности. Согласно их работе, логично разделять процесс формирования атомных цепочек у края ступени на две фазы: подход атома к чистой границе террасы и подход атома к уже сформировавшейся цепочке.

В первой фазе атомы железа и кобальта обладают схожим поведением. В работе [42] подробно описывается первая фаза только для атома железа, который предпочитает занимать ГЦК узел на ступенчатой поверхности независимо от своего расположения на ней, в середине террасы либо на ее краю рядом со ступенью. Для террасы диффузионный барьер для прыжка составляет  $\sim 0.025 \text{ эВ}$ , поэтому если терраса небольшая, то адатом довольно быстро оказывается возле ступени. На краю ступени, при движении с верхней ее части, механизм движения адатома гораздо сложнее. Адатом железа, вместо того, чтобы перескочить на нижнюю террасу с энергетическим барьером  $1 \text{ эВ}$  (рис. 1.7,  $A_1 \rightarrow B_1$ ), по-

гружается в ступень, через обмен с атомом меди (рис. 1.7,  $A_1 \rightarrow D_1$ ), где энергетический барьер всего лишь  $\sim 0.07$  эВ. Далее вытесненный атом меди предпочитает остаться внизу ступени, соседним по отношению к адатому железа.

Рассмотрим аналогичную ситуацию снизу ступени. В этом случае адатом железа сначала должен будет выдавить атом меди из ступени (рис. 1.7,  $B_1 \rightarrow C_1$ ), преодолев при этом барьер высотой  $0.66$  эВ; потом атом меди прыгнет на террасу вниз, для этого процесса энергетический барьер составит  $0.34$  эВ (рис. 1.7,  $C_1 \rightarrow D_1$ ). Таким образом, независимо от того, откуда, сверху или снизу, к краю ступени придет адатом железа, конечная конфигурация для обоих случаев будет одна и та же.

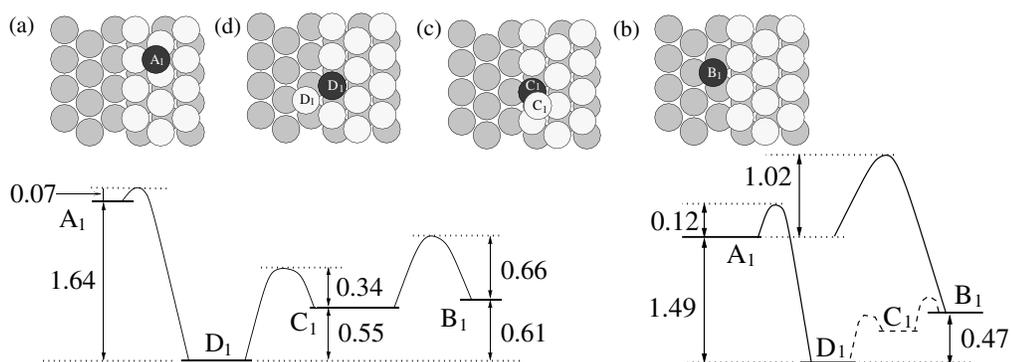


Рисунок 1.7. Первая фаза формирования проволоки на краю медной ступени: вид сверху и энергетические диаграммы для железа и кобальта (слева и справа соответственно). Белые и серые атомы отображают атомы меди на верхнем и следующем слое соответственно; черные — адатомы. Относительные энергии и энергии активации для переходов между состояниями указаны рядом с вертикальными стрелками, их соединяющими [42].

При приближении второго адатома железа к краю террасы, уже содержащему погруженный атом железа, он, скорее всего, продолжит формирование погруженной структуры длиной в два атома. Следующие адатомы железа будут так же погружаться рядом, что приведет к появлению погруженного ряда атомов железа на краю ступени медной поверхности.

В случае приближения адатома железа к границе ступени, уже содержащей железную проволоку, стабильной конфигурацией является второй ряд атомов железа прямо сверху над первым; следовательно дополнительное расположение адатомов железа на вициналь-

ной поверхности меди приведет к появлению железной проволоки с видимой шириной в один атом. Дальнейший рост приведет к росту ширины проволоки, однако самая узкая стабильная железная проволока имеет в ширину один атом и располагается на верхнем краю ступени.

Так как железо и кобальт одинаково взаимодействуют с медной поверхностью, то предполагается, что процессы обмена для кобальта будут, происходит аналогичным образом, изображенным на рисунке 1.7. В направлении  $\langle 011 \rangle$  поверхности Cu(111) расстояние между ближайшими соседями Cu-Cu равно  $d_{Cu-Cu} = 2.56 \text{ \AA}$ , тогда как для объемцентрированной решетки железа оно меньше и равно  $d_{Fe-Fe} = 2.48 \text{ \AA}$  в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Для кобальта расстояние между ближайшими соседями на поверхности (0001)  $d_{Co-Co} = 2.51 \text{ \AA}$ , что позволяет погруженной проволоке кобальта встраиваться в поверхность гранцентрированной решетки медной подложки даже лучше, чем железной. Действительно, первая фаза (образование атомной проволоки) проходит таким же образом, но во второй фазе проявляются различия: кристалл кобальта имеет гексагональную структуру, и его поверхность (0001) имеет такой же вид, что и поверхность меди (111), а также расстояние между ближайшими соседями у них примерно равное. Такое сходство позволяет погруженной кобальтовой цепочке быть размещенной в узлах поверхности. Далее, атомы кобальта должны быть погружены в поверхность, удваивая таким образом ширину погруженной цепочки кобальта.

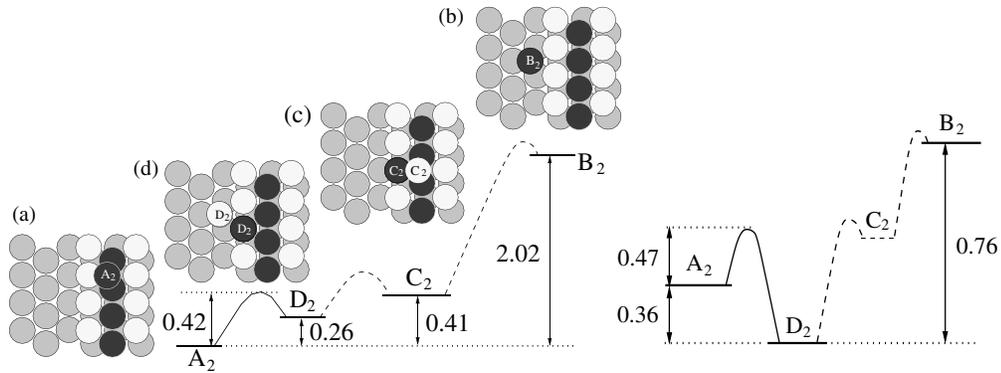


Рисунок 1.8. Вторая фаза формирования проволоки на краю медной ступени: вид сверху и энергетические диаграммы для железа и кобальта (слева и справа соответственно). Белые и серые атомы отображают атомы меди на верхнем и следующем слое соответственно; черные — адатомы. Относительные энергии и энергии активации для переходов между состояниями указаны рядом с вертикальными стрелками, их соединяющими [42].

Как показано на рисунке 1.8, при движении адатома снизу ступени (слева), конечное положение лежит энергетически ниже начального, что теоретически делает его достижимым путем обмена с атомами ступени. Детальное изучение этого момента показало, что дополнительный ряд кобальта связывается ступенью. В случае, если дополнительные атомы кобальта движутся к краю террасы сверху, то они продолжают погружаться в ступень путем обмена позициями.

Полученный в работе [42] результат находится в противоречии с экспериментальной работой Заки [22], в которой атомные цепочки образуются внизу ступени.

Важно также рассмотреть теоретическую работу, выполненную Дингом и др. [43]. Согласно их расчетам, вероятность подхода адатома кобальта к ступени сверху менее вероятна, так как потенциальный барьер в этом направлении более чем в 6 раз выше: 172 мэВ сверху против 26 мэВ снизу. Здесь видно серьезное противоречие между этими двумя работами.

Вышеперечисленные работы показывают, что адатомы Co в процессе роста формируют структуры на краях ступеней Cu(111). Тем не менее, некоторые важные вопросы остаются без ответа: во-первых, могут ли одинаковые атомные цепочки Co формироваться

на прямых границах ступени; будут ли такие цепочки кобальта погружены в ступень; и наконец, будут ли существовать при комнатной температуре другие, более сложные, атомные структуры, если террасы станут приближаться к атомным размерам.

### 1.3 Структурный фазовый переход

По определению, фазовый переход — переход из одного макроскопического состояния в другое в системе, содержащей большое (макроскопическое) число частиц. В однокомпонентных системах фазовый переход связан с изменением фазового состояния без изменения химического состава и происходит при определенных значениях параметров (температуры, давления, индукции магнитного поля и т. п.), определяющих точку фазового перехода (фазового равновесия). При фазовых переходах могут разрушаться и/или создаваться как новые межмолекулярные связи, так и изменяться внутримолекулярные связи [44].

При равновесном переходе вещества из одной фазы в другую, как и при фазовом равновесии, давление, температура и химический потенциал вещества в фазах одинаковы. Что же касается других термических и калорических величин или соответствующих им производных от энергии Гиббса  $G(T, p)$ , то они при одних фазовых переходах терпят разрыв, а при других — непрерывны. Поэтому различают прерывные и непрерывные фазовые переходы [45].

Прерывными называются фазовые превращения, при которых первые производные от  $G$ :  $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ ,  $S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$  испытывают скачки, а непрерывными — переходы, при которых первые производные непрерывны, а разрыв терпят производные второго и более высоких порядков: теплоёмкость  $C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$ , сжимаемость  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$ , коэффициент термического расширения  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)$  и т. д. Прерывные превращения называются фазовыми переходами первого рода. При таких переходах, следовательно, скачком изменяется удельный объем  $v$  или плотность  $\rho$  вещества, и поглощается (или выделяется) теплота  $\lambda = T(s'' - s')$  (скрытая теплота перехода). Примерами фазовых переходов первого рода являются плавление, кристаллизация, кипение, сублимация, некоторые превращения из одной кристаллической модификации в другую и т. д.

Непрерывные переходы, при которых вторые производные от энергии Гиббса (или химического потенциала) испытывают скачки, называются фазовыми переходами второго рода. Такие переходы обычно связаны с изменением симметрии системы, поэтому можно ввести характеризующий эту симметрию параметр порядка  $\eta$ , который равен нулю в более симметричной и отличен от нуля в менее симметричной фазе. Такой подход в теории непрерывных переходов был применен в работах Л. Д. Ландау [46]. Впрочем, вследствие нереалистического предположения о возможности разложения в степенной ряд энергии Гиббса в окрестности фазового перехода теория Ландау расходится с большинством экспериментов в этой области. В качестве примеров фазовых переходов второго рода, непосредственно связанных с изменением симметрии, можно рассмотреть следующие явления.

Одним из примеров является изменение кристаллической структуры в кристалле  $\text{BaTiO}_3$  с изменением температуры [47]. При высокой температуре кристалл титаната бария имеет кубическую решетку, в которой атомы бария расположены в вершинах, атомы кислорода в центрах граней и атомы титана в центрах ячеек. Однако с понижением температуры, при переходе через некоторое критическое ее значение, атомы Ti и O начинают смещаться относительно Ba в направлении одного из ребер куба. Другими словами, симметрия решетки меняется, превращаясь из кубической в тетрагональную.

Другой пример — изменения в кристаллической решетке  $\text{CuZn}$  [46]. При низких температурах сплав  $\text{CuZn}$  имеет простую кубическую решетку, в которой атомы цинка расположены в вершинах, а атомы меди — в центрах ячеек. С ростом температуры происходит разупорядочение, т. е. для каждого из узлов существует не равная нулю вероятность обнаружить там атом любого рода. С дальнейшим ростом температуры эти вероятности сравниваются и кристаллическая структура сплава изменится: симметрия повысится, и кристалл приобретет объемноцентрированную решетку Бравэ.

Еще один интересный пример фазового перехода описан в работе [48]. При низких плотностях электроны, связанные в одномерную систему поперечным гармоническим потенциалом, формируют линейный Вигнеровский кристалл. С тем, как электронная плот-

ность растет, кулоновское отталкивание между частицами становится сравнимо со связывающим потенциалом. Таким образом, при некотором критическом значении электронной плотности линейный кристалл изгибается, ломая симметрию вдоль продольной оси и формируя зигзагообразную структуру, изображенную на рис. 1.9.

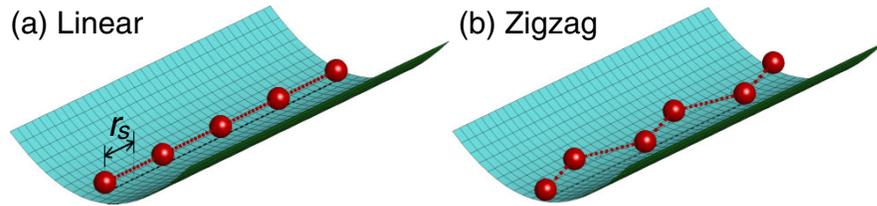


Рисунок 1.9. а) Электроны (красные сферы), связанные гармоническим потенциалом, формируют линейный Вигнеровский кристалл. б) С увеличением электронной плотности, симметрия изменяется, и электроны формируют зигзагообразную структуру.

# Постановка задачи

Основной целью работы является выявление механизмов, приводящих к формированию атомных цепочек Co на вицинальной поверхности меди, и исследование их свойств. В частности, были поставлены следующие задачи:

- Исследовать структурный фазовый переход в атомных цепочках Co на вицинальной поверхности Cu(111).
- Установить зависимость температуры структурного фазового перехода от длины цепочки.

## Глава 2

# Теоретические методы исследования свойств атомных структур

Для определения атомной структуры на поверхности металлов существует множество различных методов. В порядке уменьшения точности, сюда относятся: “первопринципные” методы, метод молекулярной динамики (МД), использующие полуэмпирические потенциалы, методы Монте-Карло [49].

- *Ab initio* методы

Первопринципные методы обеспечивают максимальную точность из всех перечисленных, не используя никаких приближений. Однако стоит принять во внимание вычислительную стоимость первопринципных методов. В сравнении с менее точными подходами *ab initio* методы часто требуют гораздо большие объемы времени, памяти и дискового пространства для достижения результата.

- Молекулярная динамика

Исходной посылкой метода молекулярной динамики является хорошо определенное микроскопическое описание физической системы. Метод вычисляет характеристики системы, используя уравнения движения, причем позволяет получать как статические, так и динамические характеристики.

- Методы Монте-Карло

Стохастические методы часто используются для симуляции систем с большим количеством степеней свободы, таких, как жидкости, неупорядоченные материалы, твердые тела, клеточные структуры. Методы Монте-Карло дают решение задачи в виде параметра гипотетической популяции. Статистические оценки параметра могут быть

получены из анализа выборки, сгенерированной с помощью последовательности случайных чисел.

## 2.1 Теория функционала электронной плотности

Многоэлектронную систему можно описать гамильтонианом:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.1)$$

$$\hat{T}\Psi(\mathbf{r}) = \int \nabla\Psi^*(\mathbf{r})\nabla\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.2)$$

$$\hat{V}\Psi(\mathbf{r}) = \int \nu(\mathbf{r})\nabla\Psi^*(\mathbf{r})\nabla\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.3)$$

$$\hat{U}\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\nabla\Psi^*(\mathbf{r})\nabla\Psi^*(\mathbf{r}')\nabla\Psi(\mathbf{r}')\nabla\Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.4)$$

где  $\hat{T}$  — оператор кинетической энергии,  $\hat{V}$  — оператор энергии взаимодействия с потенциалом  $\nu(\mathbf{r})$ ,  $\hat{U}$  — оператор энергии электрон-электронного взаимодействия. Теория функционала плотности основана на утверждении, что все свойства многоэлектронной системы в невырожденном состоянии определяются функционалом, зависящим от распределения электронной плотности вокруг атомов, что обосновывается теоремами Хоэнберга-Кона [50, 51], демонстрирующими взаимно-однозначное соответствие между электронной плотностью и волновой функцией основного состояния. Таким образом, задача сводится к одночастичной с эффективным потенциалом.

Первая теорема Хоэнберга-Кона [50] утверждает, что полная энергия основного состояния системы  $E$  описывается функционалом электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , причем с возможностью отделения энергии взаимодействия с внешним потенциалом  $\nu(\mathbf{r})$ :

$$E[\rho] = \int \nu(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (2.5)$$

где  $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$  и зависит только от  $\rho(\mathbf{r})$ .

Вторая теорема говорит о том, что для любого внешнего потенциала  $\nu(\mathbf{r})$  функционал

$E[\rho]$  имеет минимум для некоторой  $\rho(\mathbf{r})$ , причем:

$$N[\rho] \equiv \int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N, \quad (2.6)$$

где  $N$  — число частиц в системе.

Таким образом, обозначим энергию за  $E_0$ , а плотность основного состояния системы  $N$  электронов, находящихся во внешнем поле  $v(\mathbf{r})$  за  $\rho(\mathbf{r})$ , и учтем, что основное состояние может быть вырожденным (в таком случае  $\rho_0(\mathbf{r})$  — одна из возможных плотностей основного состояния). Если в качестве оператора  $\hat{F}$  взять оператор  $\hat{F} = \hat{T} + \hat{U}$ , то можно доказать две следующие теоремы [52]:

Теорема 1:

$$\int d\mathbf{r} \nu(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + F[\rho] \geq E_0, \quad (2.7)$$

Теорема 2:

$$\int d\mathbf{r} \nu(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + F[\rho_0] = E_0. \quad (2.8)$$

Отсюда следует, что электронная плотность основных состояний определяется минимизацией функционала полной энергии системы, что означает, что электронная плотность, соответствующая минимальному значению полной энергии, будет представлять электронную плотность основного состояния.

Возьмем множитель Лагранжа за  $\mu$ , и, используя принцип минимума функционала, получим уравнение Эйлера:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu. \quad (2.9)$$

Явная форма функционала неизвестна, поэтому перепишем его из общего вида, пользуясь (2.5):

$$E[\rho] = \int \nu(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{\text{exc}}[\rho], \quad (2.10)$$

где  $T_s[\rho]$  — функционал кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа.

Для  $E_{\text{exc}}[\rho]$  запишем:

$$E_{\text{exc}}[\rho] = F[\rho] - T_s[\rho] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.11)$$

Так выглядит выражение для функционала энергии обменно-корреляционного взаимодействия. Вводя понятие эффективного потенциала  $\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , запишем новый вид уравнения Эйлера:

$$\nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \nu(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{\text{exc}}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

$$\nu_{\text{exc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\text{exc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.13)$$

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \nu_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (2.14)$$

Последнее уравнение описывает движение невзаимодействующих частиц в эффективном потенциале. Так, задав эффективный потенциал, становится возможным решить одночастичное уравнение Шредингера и найти  $\rho(\mathbf{r})$  и  $T_s[\rho]$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.15)$$

$$[-\nabla^2 + \nu_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

где  $\Psi_i$  — спин-орбитали Кона-Шема. Таким образом уравнения (2.12), (2.15) и (2.16) образуют систему самосогласованных уравнений Кона-Шема [51]. Основная проблема данной теории заключается в отсутствии явного выражения для обменно-корреляционного функционала  $E_{\text{exc}}[\rho]$  (2.11) и потенциала  $\nu_{\text{exc}}(\mathbf{r})$  (2.13).

Для вычислений энергий разных атомных структур был использован программный комплекс VASP [53], который предназначен для численного решения задач квантовой механической молекулярной динамики и расчетов, связанных с электронной структурой. В нем применяется теория функционала плотности.

## 2.2 Методы Монте-Карло

Понятие “метод Монте-Карло” (ММК) относится к широкому классу вычислительных методов, предназначенных для решения проблем, не поддающихся традиционным детерминированным методам, с привлечением случайных чисел. Они появились впервые в 40-х / 50-х годах, когда начали входить в употребление первые электронно-вычислительные машины, а их имя означает именно то, как и звучит — является отсылкой к игровым заведениям в Монте-Карло, Монако.

При моделировании динамической эволюции системы атомов основным инструментом в этой сфере была и продолжает оставаться молекулярная динамика. Однако метод МД обладает фундаментальным недостатком: ограничением по времени моделирования, а именно не очень хорошей масштабируемостью  $\mathcal{O}(N^2)$ , впрочем не столь радикальной, как у *ab initio* методов ( $\mathcal{O}(N^4)$  для метода Хартри-Фока, хотя для отдельных алгоритмов возможна сложность  $\mathcal{O}(N^3)$  [57]). В свою очередь, для обеспечения приемлимой точности временной шаг должен быть  $\sim 10^{-15}$  секунды, чтобы разрешать малые атомные вибрации. Нетрудно подсчитать, что для моделирования одной секунды жизни системы необходимы времена порядка тысяч лет. Таким образом, даже с использованием методов параллельного программирования исследовать временные диапазоны более микросекунд возможно исключительно на суперкомпьютерах. Проблема невозможности расчета длительной релаксации ячейки получила название “проблема временного масштаба”.

Методы Монте-Карло делают попытку преодолеть это ограничение использованием того факта, что в большом временном масштабе движения атомов сводятся к диффузионным скачкам из одного локального минимума в другой, а между ними они колеблются на своем месте с малым периодом. Вместо того, чтобы следить за траекторией атомов по каждому вибрационному периоду, ММК используют эти переходы напрямую, дискретизируя систему, т. е. оперируя уже не координатами атомов, а состояниями  $x$  системы в фазовом пространстве  $\Omega$  (см. рис. 2.1). В результате ММК способны обрабатывать много бóльшие промежутки времени, вплоть до секунд и даже больше, а сложность алгоритма падает до  $\mathcal{O}(\alpha N)$ , где  $\alpha$  зависит от параметров системы и взаимного расположения атомов и может

меняться со временем.

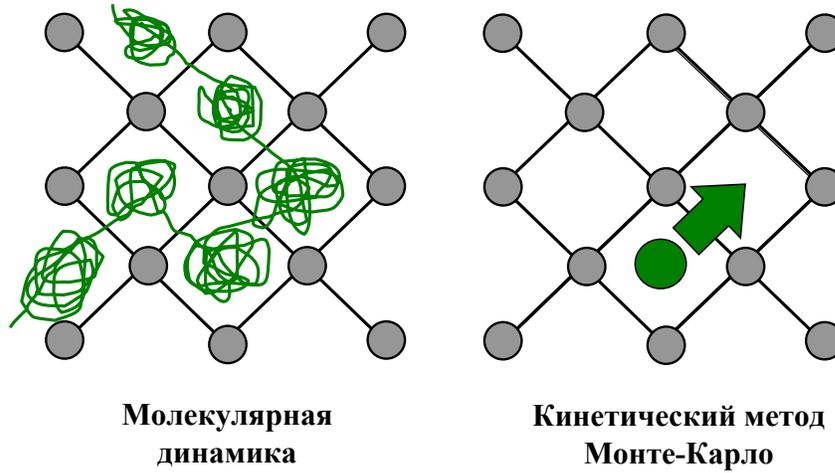


Рисунок 2.1. Схема, объясняющая фундаментальное различие между молекулярной динамикой (МД) (слева) и кинетическим методом Монте-Карло (КММК) (справа). В то время как МД явно разрешает атомные вибрации внутри локального энергетического минимума, КММК загрубляет масштаб, строя траекторию частицы как последовательность прыжков из одного локального минимума в другой [58].

Отдельно стоит отметить, что вероятности перехода системы из одного состояния в другое  $W(x, x')$ , веса, должны быть известны заранее. Более того, для того, чтобы состояния были термодинамически равновесными, необходимо наложить следующие ограничения на  $W(x, x')$ :

1.  $\forall$  пары  $(S, S')$  наборов точек фазового пространства  $\exists : x \in S$  и  $x' \in S'$  такие, что  $W(x, x') \neq 0$  (условие эргодичности).
2.  $\forall x, x' : W(x, x') \geq 0$  (условие положительности вероятности).
3.  $\forall x : \sum_{x'} W(x, x') = 1$  (условие нормировки).
4.  $\forall x : \sum_{x'} W(x, x') P(x') = P(x)$  (условие равновесности распределения),

где  $P(x)$  — распределение вероятности состояний.

Эволюция вероятности  $P(x_i) \equiv P(x, t)$ , с которой распределены состояния, может

быть записана в виде уравнения кинетического баланса:

$$\frac{dP(x, t)}{dt} = \sum_{x'} (W(x', x)P(x', t) - W(x, x')P(x, t)) \quad (2.17)$$

### 2.2.1 Алгоритм Метрополиса

Один из самых известных методов Монте-Карло — алгоритм Метрополиса, описанный в [59, 60], который предлагает элегантный и в то же время очень мощный способ смоделировать термодинамический ансамбль, следуя набору неожиданно очень простых правил, как в физической, так и в геометрической интерпретации, определяющих малые случайные смещения атома с течением времени. Его слабым местом является невозможность исследовать динамику системы.

В термодинамическом равновесии ряд состояний наблюдается более часто [55]. Для генерации такой траектории, чтобы состояния появлялись с корректной вероятностью, должен быть построен марковский процесс, дающий предельное распределение, соответствующее равновесному распределению канонического ансамбля.

В каноническом ансамбле фиксированы число частиц  $N$ , объем  $V$  и температура  $T$ , следовательно наблюдаемая величина  $A$  вычисляется как

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= Z^{-1} \int_{\Omega} A(x) \exp[-H(x)/k_B T] dx, \\ Z &= \int_{\Omega} \exp[-H(x)/k_B T] dx, \end{aligned} \quad (2.18)$$

где  $H$  — гамильтониан системы.

При разработке метода Монте-Карло для системы в тепловом резервуаре заметим, что в равновесии распределение состояний имеет вид

$$P(x) = Z^{-1} \exp[-H(x)/k_B T]. \quad (2.19)$$

С учетом детального равновесия найдем

$$W(x, x')P(x) = W(x', x)P(x') \quad (2.20)$$

или

$$\frac{W(x, x')}{W(x', x)} = \frac{P(x')}{P(x)} \quad (2.21)$$

Благодаря экспоненциальной зависимости отношение вероятностей перехода зависит только от изменения энергии  $\Delta E$  при переходе из одного состояния в другое:

$$\frac{W(x, x')}{W(x', x)} = \exp [-(H(x') - H(x))/k_B T] = \exp [-\Delta E/k_B T]. \quad (2.22)$$

Таким образом, для задания вероятностей перехода в единицу времени можно использовать следующее выражение:

$$W(x, x') = \begin{cases} \omega_{x,x'} \exp [-\Delta E/k_B T], & \text{если } \Delta E > 0, \\ \omega_{x,x'}, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (2.23)$$

При этом  $\omega_{x,x'}$  — некоторые вещественные числа, определяющие временную шкалу и отвечающие следующим требованиям:

1.  $\sum \omega_{x,x'} = 1$
2.  $\omega_{x,x'} = \omega_{x',x}$ .

## 2.2.2 Кинетический метод Монте-Карло

В начале 60-х годов двадцатого века ученые начали создавать метод Монте-Карло, позволяющий исследовать эволюцию системы в динамике: от шага к шагу. Спустя множество различных подходов и 30 лет в терминологии родилось понятие “кинетический метод Монте-Карло” (КММК), хотя ранние работы, как правило, не используют это название. Популярность метода росла и радиус применимости продолжил расширяться, и теперь кинетический метод Монте-Карло является обычным методом исследования материалов [61].

В отличие от алгоритма Метрополиса, когда на каждом временном шаге явно выбираются начальное и конечное состояния, и рассматривается вопрос о переходе из одного в другое, КММК построен иначе. В каждый момент времени алгоритм оперирует совокупностью переходов из всех возможных начальных — в каждое возможное конечное состояние. При этом вероятности перескока определяются константами скорости  $k_{ij}$ , определяемыми, в свою очередь потенциальными барьерами. Более того, подобный подход позволяет сравнительно удобно добавить дополнительные события, не связанные с перескоками атомов, например осаждение.

Так как время, за которое система “забывает”, каким именно образом было достигнуто состояние  $i$ , мало по сравнению со временем, необходимым на то, чтобы его покинуть, то в течение каждого момента времени вероятность его покинуть одинакова. Таким образом, этот процесс аналогичен ядерному распаду и может быть описан уравнением реакции первого порядка. Вероятность, что система все еще в состоянии  $i$  записывается так:

$$p_{survival}(t) = \exp(-k_{tot}t), \quad (2.24)$$

где  $k_{tot}$  — константа скорости для перескока. Пользуясь уравнением (2.24), возможно получить функцию распределения вероятности для времени первого перескока:

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot}t), \quad (2.25)$$

откуда легко получить среднее время перескока:

$$\tau = \int_0^{\infty} tp(t) dt = \frac{1}{k_{tot}} \quad (2.26)$$

Таким образом, при моделировании эволюции с помощью КММК, система находится в конфигурации  $i$ , из которой в какие-то новые состояния  $\{j\}$  ведет целый набор путей. Так как переход может произойти по любому из них, то для каждого из них можно провести аналогичные рассуждения, следовательно вероятности перескока  $i \rightarrow j$  фиксированы, а

каждому из них соответствует константа  $\{k_{ij}\}$ , и, кроме того:

$$k_{tot} = \sum_j k_{ij}. \quad (2.27)$$

Для каждого из путей  $i \rightarrow j$  известно распределение вероятности покинуть конфигурацию  $i$ , задаваемое уравнением:

$$p_{ij}(t) = k_{ij} \exp(-k_{ij}t). \quad (2.28)$$

Время  $t_j$ , требуемое на переход  $i \rightarrow j$ , задается уравнением

$$t_j = -(1/k_{ij}) \ln(r), \quad (2.29)$$

где  $r$  — случайное число, имеющее равномерное распределение на промежутке  $(0, 1]$ . При этом числа  $t_j$  будут иметь экспоненциальное распределение. Так как, очевидно, система может пройти только по одному пути, то случайно, с весами  $\{k_{ij}\}$ , выбирается переход  $i \rightarrow j$ , а время  $t_j$  прибавляется к общему времени моделирования. Таким образом, КММК позволяет исследовать систему в динамике.

## Глава 3

# Структурный фазовый переход в атомных цепочках кобальта<sup>1</sup>

Одномерные атомные структуры привлекательны тем, что экспериментальные данные могут быть объяснены в рамках простых теоретических моделей, либо при помощи расчетов в рамках теории функционала плотности. Теория функционала плотности [67] стала на сегодняшний день одним из мощных инструментов в исследовании свойств наноструктур, в частности металлических. Тем удивительнее стал тот факт, что расчеты в рамках теории функционала плотности дают значительно завышенные значения энергии связи для атомных цепочек на металлических поверхностях по сравнению с экспериментальными значениями. Например, для атомных цепочек Co на поверхности Cu(775) экспериментальное значение энергии связи 0.13 эВ [21], в то время как наши расчеты дают 0.56 эВ. Кроме того, авторы работы [22] утверждают, что в рамках теории функционала плотности невозможно найти димеризованную структуру атомных цепочек Co на ступенчатых поверхностях Cu(111) [22].

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

Магнитное взаимодействие в наноструктурах очень чувствительно к межатомным

---

<sup>1</sup>Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [2, 4] из списка опубликованных статей по теме магистерской диссертации.

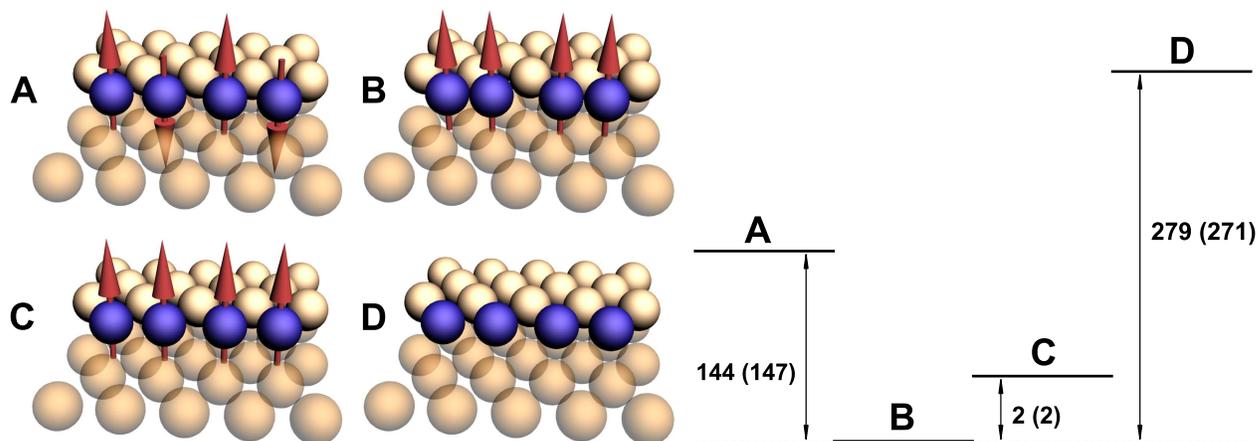


Рисунок 3.1. Антиферромагнитная (А), димеризованная ферромагнитная (В), недимеризованная димеризованная (С) и конфигурация с нулевыми спинами (D) цепочек Co на вицинальной поверхности Cu(111); энергетическая диаграмма с удельными значениями энергии связи атомов в цепочке (мэВ/атом) для шага В. Значения для шага А даны в скобках.

расстояниям. Имея это в виду, было проведено большое количество расчетов в рамках теории функционала плотности с различным начальным расположением атомов кобальта на медном субстрате с целью определения равновесного состояния. Среди них были: цепочка с равномерным расположением атомов (рис. 3.1, D), цепочки с ферромагнитным упорядочением спинов, димеризованная и недимеризованная (рис. 3.1, В и С, соответственно) и недимеризованная цепочка с антиферромагнитным упорядочением спинов (рис. 3.1, А).

Таким образом, как видно из энергетической диаграммы (рис. 3.1, справа), наиболее энергетически выгодным является состояние В, однако разница в энергии относительно С (энергия димеризации  $\Delta E_{BC}$ ) очень невелика — 2 мэВ/атом для поверхности Cu(111) и  $\Delta E_{BC} = 4$  мэВ/атом для поверхности Cu(332), чем и объясняется неустойчивость димеризованных цепочек при повышении температуры выше некоторого критического уровня.

Для моделирования фазового перехода в атомных цепочках Co на поверхности Cu(775) и определения критической температуры перехода был использован алгоритм Метрополиса [59]. Состояние атомной цепочки Co можно охарактеризовать параметром

порядка  $\eta$ , который в нашей модели определяется как

$$\eta = \frac{2}{N} \left| \sum_{i=1}^{N/2} s_{2i} \right|, \quad (3.1)$$

где  $N$  — число атомов в цепочке,  $s_i$  — параметр, определяющий положение  $i$ -го атома относительно идеального расположения (см. рис. 3.2). Для атома в идеальной позиции  $s_i = 0$ , для атома, смещенного влево  $s_i = -1$ , и для атома, смещенного вправо  $s_i = 1$ . На каждом шаге случайно [68] выбираются атом с номером  $i$  и направление его смещения  $\Delta s = \pm 1$ . Система эволюционирует, подчиняясь следующим правилам. Если  $s_i = 0$  и  $s_{i+\Delta s} = 0$ , то система переходит в новое состояние  $s_i = \Delta s$  и  $s_{i+\Delta s} = -\Delta s$ , то есть происходит образование димера из  $i$ -го и  $i + \Delta s$ -го атомов, ведущее к понижению общей энергии системы на  $2\Delta E$ , где  $2\Delta E$  — разница энергий димеризованной цепочки и цепочки с равными меж-атомными расстояниями, приходящаяся на один атом (энергия димеризации). Иначе, если  $s_i = \pm 1$  и  $\Delta s = -s_i$ , то с вероятностью  $\exp(-2\Delta E/k_B T)$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана, система может перейти в новую конфигурацию  $s_i = 0$  и  $s_{i+\Delta s} = 0$ . Процесс распада димера сопровождается увеличением общей энергии на  $2\Delta E$ .

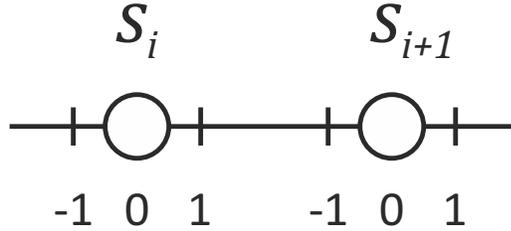


Рисунок 3.2. Графическое представление модели, использованной при исследовании фазового перехода в димеризованной цепочке.

Энергия димеризации  $\Delta E$  и энергия связи были рассчитаны при помощи программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [53], в котором реализована схема самосогласованного решения системы уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн. При вычислениях было использовано приближение обобщенных градиентов для функционала обменно-корреляционной энергии [69, 70] и PAW-потенциалы (Projector Augmented-Wave) [71, 72]. Поверхность Cu(775) была смоделирована в виде периодически повторяющихся слоев, состоящих из 60 атомных слоев.

В экспериментальной работе [22] было показано, что при низких температурах расстояния между ближайшими атомами Со в цепочке внутри одного димера и в разных равны 2 Å и 3.1 Å, соответственно. Кроме того, было показано, что чем больше разность потенциалов между иглой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и поверхностью, тем выше температура при которой наблюдается димеризация атомной цепочки. Это связано с тем, что поверхность и атомная цепочка под действием электрического поля деформируются [73]. Деформация цепочки и поверхности может быть смоделирована при помощи кластера, расположенного над ними [74, 75]. Расчеты в рамках теории функционала плотности показывают, что энергия димеризации цепочки  $\Delta E_{BC}$  при взаимодействии с иглой СТМ-кластером изменяется с 4 мэВ/атом до 18 мэВ/атом. Межатомные расстояния в димеризованной цепочке равны 2.3 Å и 2.8 Å.

Рассмотрим теперь структурный фазовый переход в атомных цепочках Со на поверхности Си(775). На рис. 3.3 (вверху) показана зависимость параметра порядка  $\eta$  цепочки, состоящей из 32 атомов Со, от температуры. При нулевой температуре все атомы цепочки образуют димеры, таким образом,  $\eta = 1$ . С увеличением температуры симметрия цепочки нарушается, и параметр порядка  $\eta$  монотонно уменьшается и далее становится равным нулю. Такая ситуация типична для фазового перехода второго рода. Температура фазового перехода  $T_C$  определяется положением максимума производной параметра порядка со знаком минус  $-\frac{d\eta}{dT}$  (см. рис. 3.3, внизу). Так, например, для цепочки длиной 32 атома с энергией димеризации 16 мэВ температура фазового перехода равна 71 К.

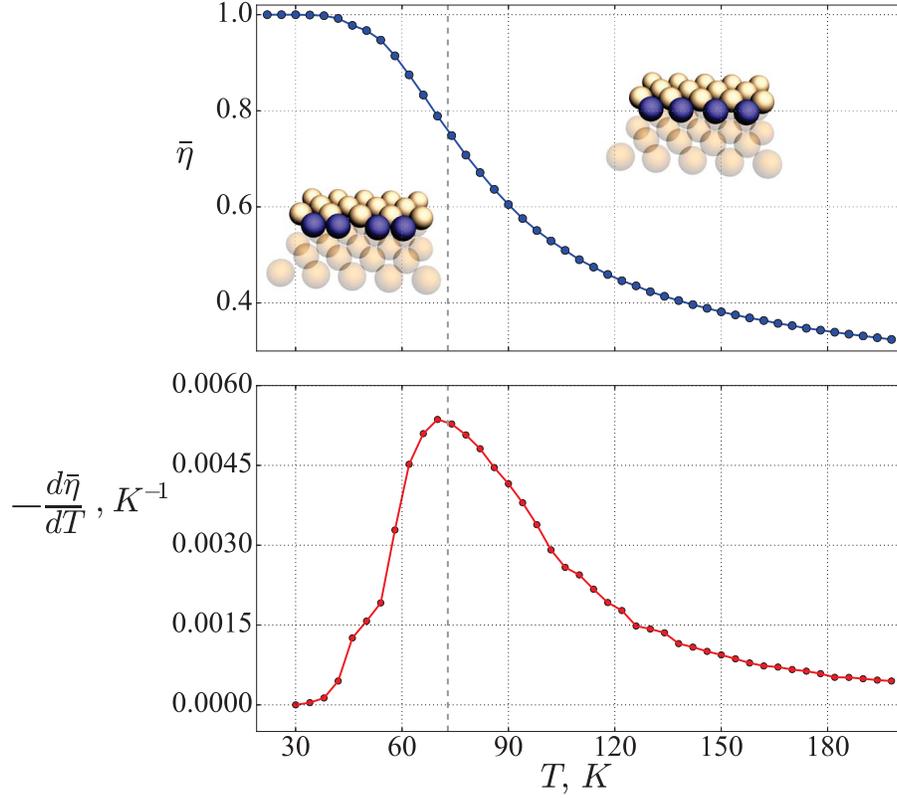


Рисунок 3.3. Зависимость параметра порядка  $\eta$  (вверху) и центральной производной  $\frac{d\eta}{dT}$  (внизу) от температуры. Длина цепочки  $S_0$  — 32 атома,  $\Delta E = 16$  мэВ. Параметр порядка  $\eta$  был определен по результатам 2000 численных экспериментов.

Для исследования размерного эффекта температура фазового перехода была определена и для цепочек, состоящих из 64, 128, 256 и 512 атомов. На рис. 3.4 изображена зависимость температуры фазового перехода от обратной величины натурального логарифма длины цепочки. Эта зависимость аппроксимируется формулой:

$$T_C = A \frac{\Delta E}{\ln N}, \quad (3.2)$$

где  $A = 20.16 \frac{K}{\text{мэВ}}$ . Как видно из рис. 3.4, при увеличении длины цепочки температура фазового перехода уменьшается и стремится к нулю в пределе бесконечной цепочки, что находится в согласии с одномерной моделью Изинга [76].

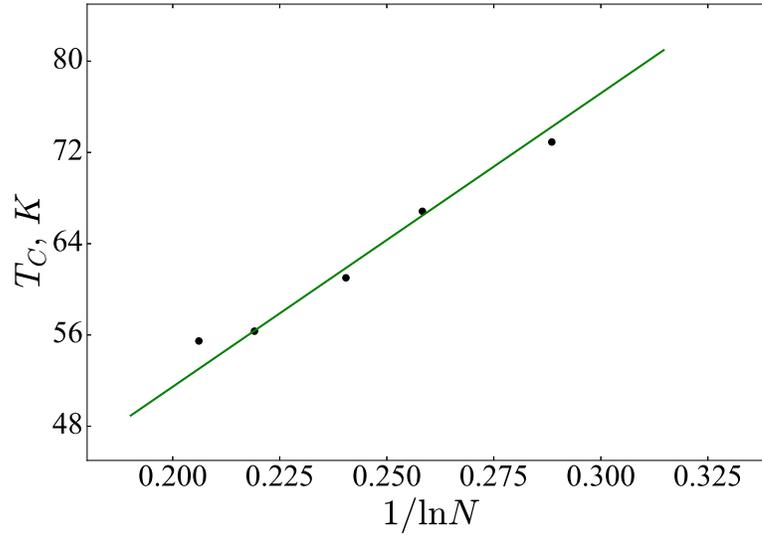


Рисунок 3.4. Зависимость температуры фазового перехода (точки)  $T_C$  от  $(\ln N)^{-1}$ , где  $N$  — длина цепочки. Линией показана аппроксимация по формуле (3.2).

Так, в рамках теории функционала плотности было показано наличие двух структурных фаз атомных цепочек, наблюдаемых экспериментально [22], таким образом было опровергнуто заключение [77], что теория функционала плотности неспособна качественно предсказать появление димеризованной структурной фазы для кобальтовой цепочки. Кроме того, показано, что температура фазового перехода существенно зависит как от длины атомной цепочки, так и от взаимодействия с острием иглы СТМ, которое, в свою очередь, вызывает деформацию как цепочки, так и поверхности исследуемого образца.

# Основные результаты и выводы

- Продemonстрировано существование двух ферромагнитных состояний Co цепочек на vicинальной поверхности Cu(111). Низкая температура структурного фазового перехода объясняется малой разницей энергий димеризованного и недимеризованного состояний.
- Показано, что температура структурного фазового перехода существенно зависит от длины цепочки. Кроме того, сопоставление результатов, полученных для ступенчатых поверхностей Cu(775) и Cu(111), позволяет утверждать, что энергия димеризации цепочек зависит и от ширины террас поверхности.

# Заключение

В ходе выполнения работы методами Монте-Карло был исследован структурный фазовый переход атомной цепочки кобальта из димеризованного в недимеризованное состояние. Была обнаружена причина сосуществования двух разных структурных фаз на поверхности, объясняемая малым отличием энергий двух состояний. Кроме того, была показана зависимость температуры структурного фазового перехода от длины цепочки: она уменьшается с ростом длины цепочки обратно пропорционально её натуральному логарифму. Более того, существует зависимость и от ширины террасы.

Продемонстрированные результаты проливают свет на некоторые аспекты поведения атомных цепочек кобальта на вицинальной поверхности при низких температурах. Рассматривая ситуацию оптимистично, есть основания полагать, что они могут быть использованы для создания технологий настоящего и будущего, а именно применены в области спинтроники, для создания более ёмких устройств хранения информации, в том числе на основе эффекта гигантского магнитного сопротивления; для создания разнообразных датчиков и других.

# Литература

- [1] Smith Stacy. Moore's Law: Setting the Record Straight. — 2017. — Режим доступа: <https://newsroom.intel.com/editorials/moores-law-setting-the-record-straight/>.
- [2] A Quarter Century of Disk File Innovation / John M. Harker, Dwight W. Brede, Robert E. Pattison et al. // IBM Journal of Research and Development. — 1981. — Vol. 25, Issue 5. — P. 677–690.
- [3] Bit Patterned Media at 1 Tdot/in<sup>2</sup> and Beyond / T.R. Albrecht, D. Bedau, E. Dobisz et al. // Magnetics, IEEE Transactions on. — 2013. — Vol. 49, Issue 2. — P. 773–778.
- [4] Terabit inch<sup>-2</sup> ferroelectric data storage using scanning nonlinear dielectric microscopy nanodomain engineering system / Y Cho, K Fujimoto, Y Hiranaga et al. // Nanotechnology. — 2003. — Vol. 14, Issue 6. — P. 637.
- [5] R. E. Fontana Jr., Decad G. M., Hetzler S. R. Volumetric density trends (TB/in.<sup>3</sup>) for storage components: TAPE, hard disc drives, NAND, and Blu-Ray // Journal of Applied Physics. — 2015. — Vol. 117, Issue 17. — P. 17E301.
- [6] Kryder M.H., Kim Chang Soo. After Hard Drives – What Comes Next? // Magnetics, IEEE Transactions on. — 2009. — Vol. 45, Issue 10. — P. 3406–3413.
- [7] Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co on Cu(111) / J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda // Surface Science. — 1994. — Vol. 307–309, Part A. — P. 538–543.
- [8] Fabrication of magnetic quantum wires by step-flow growth of cobalt on copper surfaces / J. de la Figuera, M. A. Huerta-Garnica, J. E. Prieto et al. // Applied Physics Letters. — 1995. — Vol. 66, Issue 8. — P. 1006–1008.
- [9] Growth of Co on Cu(111): subsurface growth of trilayer Co islands / M.Ø. Pedersen, I.A. Bönicke, E. Laegsgaard et al. // Surface Science. — 1997. — Vol. 387, Issue 1–3. — P. 86–101.

- [10] Step edge growth of Co nanoislands on Cu(111) surface / H. W. Chang, F. T. Yuan, Y. D. Yao et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2006. — Vol. 100, Issue 8. — P. 084304.
- [11] Spin-Resolved Electronic Structure of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111) / O. Pietzsch, S. Okatov, A. Kubetzka et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — P. 237203.
- [12] The quantum spin-valve in cobalt atomic point contacts / Harsh Deep Chopra, Matthew R. Sullivan, Jason N. Armstrong, Susan Z. Hua // *Nat Mater.* — 2005. — Vol. 4, Issue 11. — P. 832–837.
- [13] Quantized magnetoresistance in atomic-size contacts / Andrei Sokolov, Chunjuan Zhang, Evgeny Y. Tsybmal et al. // *Nat Nano.* — 2007. — Vol. 2, Issue 3. — P. 171–175.
- [14] Клавсюк А. Л., Салецкий А. М. Формирование и свойства металлических атомных контактов // *Усп. физ. наук.* — 2015. — Т. 185, № 10. — С. 1009–1030.
- [15] Niluis N., Wallis T. M., Ho W. Development of One-Dimensional Band Structure in Artificial Gold Chains // *Science*. — 2002. — Vol. 297, Issue 5588. — P. 1853–1856.
- [16] Crain J. N., Pierce D. T. End States in One-Dimensional Atom Chains // *Science*. — 2005. — Vol. 307, Issue 5710. — P. 703–706.
- [17] Parity oscillation and relaxation in monatomic copper wires / Michael Czerner, Alexei Bagrets, Valeri S. Stepanyuk et al. // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 74. — P. 115108.
- [18] Kim Sung Youb, Lee In-Ho, Jun Sukky. Transition-pathway models of atomic diffusion on fcc metal surfaces. II. Stepped surfaces // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 245408.
- [19] Formation of one-dimensional ordered alloy at step edges: An atomistic study of the  $(2 \times 1)$  Ni/Pt alloy on the Pt(997) surface / Wafa Essolaani, Fabien Picaud, Christophe Ramseyer et al. // *Surface Science*. — 2011. — Vol. 605, Issue 9–10. — P. 917–922.
- [20] Kolesnikov S.V., Klavsyuk A.L., Saletsky A.M. Self-organisation and magnetic properties of Co nanostructures embedded in a Cu(100) surface // *Surface Science*. — 2013. — Vol. 612. — P. 48–56.
- [21] Atom-wide Co wires on Cu(775) at room temperature / Nader Zaki, Denis Potapenko, Peter D. Johnson, Richard M. Osgood // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Vol. 80. — P. 155419.

- [22] Experimental observation of spin-exchange-induced dimerization of an atomic one-dimensional system / Nader Zaki, Chris A. Marianetti, Danda P. Acharya et al. // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 161406.
- [23] Equilibrium island-size distribution in one dimension / P. Gambardella, H. Brune, K. Kern, V. I. Marchenko // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 245425.
- [24] Браун О. М., Медведев В. К. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов // *Усп. физ. наук.* — 1989. — Т. 157, № 4. — С. 631–666.
- [25] Харрисон У. Теория твердого тела / Под ред. Р. А. Суриса. — М.: Мир, 1972.
- [26] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. — 2-е изд. — М.: Мир, 1974.
- [27] Waves on a metal surface and quantum corrals / M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler, E.J. Heller // *Surf. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 02, Issue 01. — P. 127–137.
- [28] Manoharan H. C., Lutz C. P., Eigler D. M. Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure // *Nature.* — 2000. — Vol. 403, Issue 6769. — P. 512–515.
- [29] Crommie M. F., Lutz C. P., Eigler D. M. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas // *Nature.* — 1993. — Vol. 363, Issue 6429. — P. 524–527.
- [30] Hasegawa Y., Avouris Ph. Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Vol. 71. — P. 1071–1074.
- [31] Giant Friedel Oscillations on the Beryllium(0001) Surface / P. T. Sprunger, L. Petersen, E. W. Plummer et al. // *Science.* — 1997. — Vol. 275, Issue 5307. — P. 1764–1767.
- [32] Li Jiutao, Schneider Wolf-Dieter, Berndt Richard. Local density of states from spectroscopic scanning-tunneling-microscope images: Ag(111) // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — P. 7656–7659.
- [33] Confinement of Surface State Electrons in Fabry-Pérot Resonators / L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 81. — P. 5370–5373.

- [34] Creation of an Atomic Superlattice by Immersing Metallic Adatoms in a Two-Dimensional Electron Sea / Fabien Silly, Marina Pivetta, Markus Ternes et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92. — P. 016101.
- [35] Creation, electronic properties, disorder, and melting of two-dimensional surface-state-mediated adatom superlattices / Markus Ternes, Marina Pivetta, François Patthey, Wolf-Dieter Schneider // *Progress in Surface Science.* — 2010. — Vol. 85, Issue 1–4. — P. 1–27.
- [36] Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold / W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, M. F. Crommie // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 80. — P. 1469–1472.
- [37] Cochrane William. The structure of some metallic deposits on a copper single crystal as determined by electron-diffraction // *Proceedings of the Physical Society.* — 1936. — Vol. 48, Issue 5. — P. 723.
- [38] Prieto J. E., de la Figuera J., Miranda R. Surface energetics in a heteroepitaxial model system: Co/Cu(111) // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62, Issue 3. — P. 2126–2133.
- [39] Low-temperature deposition of Co on Cu(111): effects on step etching / S Speller, S Degroote, J Dekoster et al. // *Surface Science.* — 1998. — Vol. 405, Issue 2–3. — P. L542 – L548.
- [40] Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111) / J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47. — P. 13043–13046.
- [41] Formation of monatomic Fe chains on vicinal Cu(111) surfaces: An atomistic view / Jiantong Guo, Yina Mo, Efthimios Kaxiras et al. // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 193405.
- [42] Kinetic Pathway for the Formation of Fe Nanowires on Stepped Cu(111) Surfaces / Yina Mo, Kalman Varga, Efthimios Kaxiras, Zhenyu Zhang // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94. — P. 155503.
- [43] Self-organized long-period adatom strings on stepped metal surfaces: Scanning tunneling microscopy, *ab initio* calculations, and kinetic Monte Carlo simulations / H. F. Ding, V. S. Stepanyuk, P. A. Ignatiev et al. // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76. — P. 033409.

- [44] Миронова Г. А., Брандт Н. Н., Салецкий А. М. Молекулярная физика и термодинамика. Методика решения задач. — М.: Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2011. — ISBN: 978-5-8279-0095-5.
- [45] Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Высшая школа, 1991. — 376 с.
- [46] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика / Под ред. Л. П. Питаевский. — 5-е изд. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — Т. 5. — 616 с. — ISBN: 5-9221-0054-8.
- [47] Kay H. F. Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO<sub>3</sub> // Acta Crystallogr. — 1948. — Vol. 1, Issue 5. — P. 229–237.
- [48] Zigzag Phase Transition in Quantum Wires / Abhijit C. Mehta, C. J. Umrigar, Julia S. Meyer, Harold U. Baranger // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 246802.
- [49] Clancy Paulette. Application of Molecular Simulation Techniques to the Study of Factors Affecting the Thin-Film Morphology of Small-Molecule Organic Semiconductors // Chemistry of Materials. — 2011. — Vol. 23, Issue 3. — P. 522–543.
- [50] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — P. B864–B871.
- [51] Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.
- [52] Levy Mel. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 1979. — Vol. 76, Issue 12. — P. 6062–6065.
- [53] Vienna Ab initio Simulation Package. — 2017. — Access mode: <http://vasp.at>.
- [54] Frenkel Daan, Smit Berend. Understanding Molecular Simulation. — Academic Press, 2001. — 664 p. — ISBN: 978-0-1226-7351-1.
- [55] Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. — Москва “Наука”, главная редакция физико-математической литературы, 1990.

- [56] M. C. Roco R. S. Williams, Alivisatos P. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. — Kluwer academic publishers, 2002.
- [57] Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. — 1996. — Vol. 6, Issue 1. — P. 15 – 50.
- [58] Reuter Karsten. First-Principles Kinetic Monte Carlo Simulations for Heterogeneous Catalysis: Concepts, Status, and Frontiers // Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. — P. 71–111. — ISBN: 978-3-5276-3987-8.
- [59] Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth et al. // The Journal of Chemical Physics. — 1953. — Vol. 21, Issue 6. — P. 1087–1092.
- [60] Hastings W. K. Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications // Biometrika. — 1970. — Vol. 57, Issue 1. — P. 97–109.
- [61] Voter Arthur F. Introduction to the kinetic Monte Carlo method // Radiation Effects in Solids / Ed. by Kurt E. Sickafus, Eugene A. Kotomin, Blas P. Uberuaga. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2007. — P. 1–23. — ISBN: 978-1-4020-5295-8.
- [62] Kolesnikov S. V., Klavsyuk A. L., Saletsky A. M. Atomic-scale self-organization of Co nanostructures embedded into Cu(100) // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 115433.
- [63] Smoluchowski R. Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals // Phys. Rev. — 1941. — Vol. 60. — P. 661–674.
- [64] Syromyatnikov A.G., Klavsyuk A.L., Saletsky A.M. Analysis of interactions between Co adatoms on the vicinal Cu(111) surface // JETP Letters. — 2014. — Vol. 100, Issue 1. — P. 24–27.
- [65] Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films // Reports on Progress in Physics. — 1984. — Vol. 47, Issue 4. — P. 399.

- [66] Brune Harald. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation // Surface Science Reports. — 1998. — Vol. 31, Issue 4. — P. 125–229.
- [67] Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // Усп. физ. наук. — 2002. — Т. 172, № 3. — С. 336.
- [68] Efficient Jump Ahead for  $\mathbb{F}_2$ -Linear Random Number Generators / Hiroshi Haramoto, Makoto Matsumoto, Takuji Nishimura et al. // INFORMS Journal on Computing. — 2008. — Vol. 20, Issue 3. — P. 385–390.
- [69] Wang Yue, Perdew John P. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 44. — P. 13298–13307.
- [70] Perdew John P., Wang Yue. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 45. — P. 13244–13249.
- [71] Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — P. 17953–17979.
- [72] Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 1758–1775.
- [73] Field-Induced Deformation as a Mechanism for Scanning Tunneling Microscopy Based Nanofabrication / O. Hansen, J. T. Ravnkilde, U. Quaade et al. // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — P. 5572–5575.
- [74] Atomic relaxations and magnetic states in a single-atom tunneling junction / R. Z. Huang, V. S. Stepanyuk, A. L. Klavsyuk et al. // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 153404.
- [75] Kolesnikov S. V., Klavsyuk A. L., Saletsky A. M. Vacancy formation on stepped Cu(100) accelerated with STM: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 245412.
- [76] Ising Ernst. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus // Zeitschrift für Physik. — 1925. — Vol. 31, Issue 1. — P. 253–258.

- [77] Failure of DFT-based computations for a stepped-substrate-supported correlated Co wire / Nader Zaki, Hyowon Park, Richard M. Osgood et al. // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 205427.

# Список опубликованных статей

- [1] Сыромьятников А. Г., Клавсюк А. Л., Салецкий А. М. Исследование взаимодействия адатомов Co на вицинальной поверхности Cu(111) // *Письма в ЖЭТФ*. — 2014. — Т. 100, № 1. — С. 24–27.
- [2] A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk. The structure phase transition in atom-wide Co wires on a vicinal Cu{111} surface // *Materials Letters*. — 2016. — Vol. 179. — P. 69–72.
- [3] A. G. Syromyatnikov, N. S. Kabanov, A. M. Saletsky, A. L. Klavsyuk. Ab initio study of interaction between 3d adatoms on the vicinal Cu(111) surface // *Modern Physics Letters B*. — 2016. — Vol. 30, No. 17. — P. 1650218.
- [4] А. Г. Сыромьятников, Н. С. Кабанов, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк. Формирование и структурный фазовый переход в атомных цепочках Co на поверхности Cu(775) // *ЖЭТФ*. — 2017. — Т. 151, № 1. — С. 160–164.

# Список тезисов докладов по теме магистерской диссертации

- [1] *Andrey Klavsyuk, Aleksey Syromyatnikov, Nikolay Kabanov, Alexander Saletsky.* Atomic one-dimensional system stabilized by surface-state electrons // Proceedings of the European Conference on Surface Science (ECOSS 30). — Antalya, Turkey — 2014. — P. 617.
- [2] *Сыромятников А. Г.* Определение структуры нанопроводов Co на vicинальной поверхности Cu(111) методом молекулярной динамики // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2015. ISBN 978-5-317-04946-1
- [3] *A. Klavsyuk, A. G. Syromyatnikov, N. S. Kabanov.* Ab initio study of structure transition in atom-wide Co wires on a vicinal Cu(111) surface // Proceedings of the European Conference on Surface Science (ECOSS 32). — Grenoble, France — 2016. — P. 443.
- [4] *Сыромятников А. Г.* Структурный фазовый переход в нанопроводах кобальта // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Отв. ред. И. А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016. ISBN 978-5-317-05237-9
- [5] *Сыромятников А. Г.* Формирование атомных цепочек кобальта на поверхности Cu(775) // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» / Отв. ред. И. А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017. ISBN 978-5-317-05504-2

# Благодарности

В первую очередь я выражаю глубокую признательность Андрею Леонидовичу Клавсюку за интересную тему, неоценимую поддержку в любой момент, постоянное обсуждение результатов и множество советов, конструктивных замечаний и критики, а также за внимательное прочтение текста магистерской диссертации.

Я благодарен Сергею Владимировичу Колесникову за плодотворные обсуждения и помощь, а также остальным членам группы теоретических исследований наноструктур, Екатерине Михайловне Смеловой и Ксении Михайловне Цысарь, за многочисленные советы и атмосферу доброжелательности. Отдельно выражаю благодарность Николаю Сергеевичу Кабанову за дельные советы и постоянную готовность помочь.

Мне хочется выразить благодарность коллективу лаборатории Кластерных и радикальных процессов Отдела строения вещества Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, а именно Игорю Иллиодоровичу Морозову, Евгению Степановичу Васильеву, Григорию Васильевичу Карпову за поддержку и интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Российского Фонда Фундаментальных Исследований (15-32-20560). При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

Я хочу особо поблагодарить свою семью за недюжинное терпение, заботу и неоценимую поддержку.