

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА НАГРЕВА И ОХЛАЖДЕНИЯ НА ДЛИНЫ ОДНОМЕРНЫХ АТОМНЫХ СТРУКТУР

А. Г. Сыромьятников^{a,b}, С. А. Кудряшов^a, А. М. Салецкий^a, А. Л. Клавсюк^a*

^a *Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

^b *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 июня 2021 г.,
после переработки 7 июля 2021 г.
Принята к публикации 7 июля 2021 г.

Впервые кинетическим методом Монте-Карло исследовано влияние нагрева и охлаждения на длины одномерных атомных структур. Показано, что переход из одного равновесного состояния в другое при нагреве и охлаждении происходит по-разному. Выявлено, что выше некоторой критической температуры система за время проведения эксперимента быстро достигает термодинамического равновесия, а ниже критической температуры диффузия атомов замедляется и система остается в неравновесном состоянии, которое и наблюдается в большинстве экспериментов.

DOI: 10.31857/S0044451021090078

Одномерные атомные структуры, формирующиеся при эпитаксиальном росте, привлекательны для создания новых современных электронных устройств. При этом для того чтобы их применение в электронных устройствах было возможно, необходимо, чтобы они были одинаковой длины и обладали хорошей системной упорядоченностью [1–4]. Поэтому одномерные структуры и их распределения по размерам исследуются как экспериментально, так и теоретически. Исследование процессов роста атомных структур и исследование влияния внешних факторов на их распределения по длинам имеют первостепенное значение как для понимания физических свойств необратимых систем, далеких от равновесия, так и для установления возможности управления морфологией образующихся структур [1, 2].

Одномерные атомные системы могут быть получены одним из трех способов: сборка атом за атомом [5, 6], а также их самоорганизация как на ступенчатых поверхностях [7–9], так и на поверхностях, обладающих низкими индексами Миллера [10–14]. В большинстве экспериментов для формирования од-

номерных атомных структур производят отжиг образца при температурах значительно выше комнатной, однако размеры сформировавшихся структур определяют при низких температурах с помощью сканирующего туннельного микроскопа [8, 9, 14].

С теоретической точки зрения существует три подхода к анализу распределения длин одномерных структур. В первом подходе в рамках термодинамики используется одномерная модель решеточного газа. В ее рамках получают аналитическое выражение для функции распределения длин одномерных структур [8, 15, 16]. Основой второго подхода является решение уравнений кинетического баланса, аналитическим решением которых являются масштабирующие функции [17–20]. Несмотря на простоту такого подхода, главным его недостатком является невозможность получения количественных физических характеристик. Третий подход основан на применении кинетического метода Монте-Карло [21–26]. Однако ни в одном из перечисленных подходов не учитывается влияние процессов отжига и охлаждения на распределение длин одномерных атомных структур.

Как при анализе экспериментальных данных, так и во время теоретических расчетов не учитывается тот факт, что атомные одномерные структуры формируются при одной температуре, а измеряют-

* E-mail: ag.syromyatnikov@physics.msu.ru

ся при другой. Однако длина одномерных структур существенно зависит от температуры [21–24].

Главной целью данной работы является исследование влияния процессов нагрева и охлаждения на распределение одномерных атомных структур. В качестве исследуемой системы были выбраны атомные цепочки Ag на поверхности Pt(997), формирование которых было показано экспериментально [8] и объяснено теоретически [27].

Моделирование роста одномерных наноструктур на поверхности было проведено при помощи кинетического метода Монте-Карло. К наиболее значимым событиям в модели можно отнести прыжок отдельного атома к цепочке (барьер составляет 0.24 эВ), прыжок атома от цепочки (0.30 эВ), прыжок атома вдоль ступени (0.24 эВ) и блуждание вакансии по цепочке (0.37 эВ) [24]. Соответствующие им частоты переходов были определены из уравнения Аррениуса

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где E — диффузионный барьер, k — постоянная Больцмана, T — температура подложки. Предэкспоненциальный фактор ν_0 был положен равным 10^{12} Гц. Ступенчатая поверхность Pt(997) имела длину 320 нм и ширину 2.1 нм, что соответствует 10 террасам.

При проведении численного эксперимента каждый расчет состоял из нескольких следующих друг за другом шагов (этапов), которые могли различаться температурой образца, параметрами напыления адатомов, продолжительностью. Температура образца во время одного этапа могла либо оставаться постоянной, либо изменяться по экспоненциальному или линейному закону, подчиняясь следующим выражениям (см. рис. 1*a, b*):

$$T_{\text{exp}}(t) = T_2 - (T_2 - T_1) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2)$$

$$T_{\text{lin}}(t) = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{t}{\Delta t}, \quad (3)$$

где t — время охлаждения образца, T_1 и T_2 — начальная и конечная температуры, Δt — характерное время охлаждения в случае линейного закона изменения температуры, τ — характерное время охлаждения в случае экспоненциального закона изменения температуры. Всего для каждого уникального набора параметров и последовательности этапов проводилось несколько тысяч расчетов, результаты которых усреднялись и анализировались.

В большинстве случаев одномерные атомные структуры получают при отжиге, а измерения их

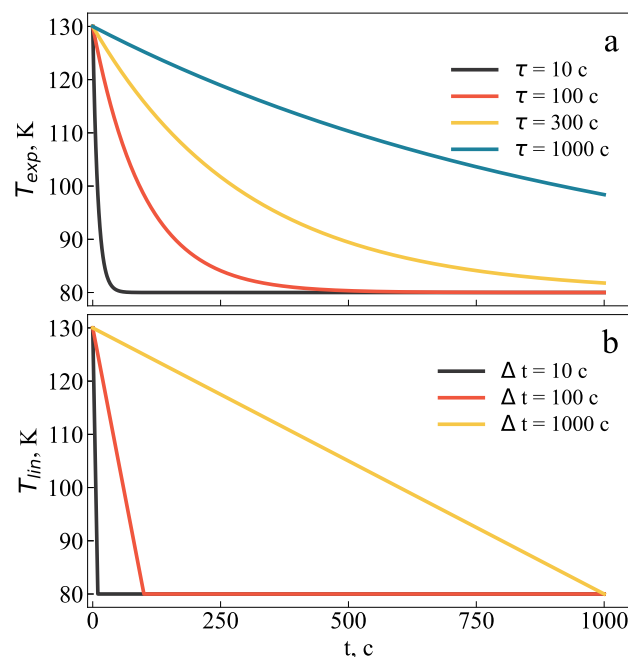


Рис. 1. *a* — Экспоненциальный закон изменения температуры для различных τ . *b* — Линейный закон изменения температуры для различных Δt

длин проводят после охлаждения. Например, атомные цепочки Ag на поверхности Pt(997) растут при 400 К, а распределение по длинам было определено при 77 К [8]. Распределение одномерных атомных структур зависит от множества факторов, в том числе и от температуры [1, 21, 22, 24]. При высоких температурах отжига система быстро достигнет термодинамического равновесия. Результаты моделирования показывают, что атомные цепочки Ag на поверхности Pt(997) при 400 К достигают термодинамического равновесного состояния всего лишь за несколько миллисекунд и хорошо аппроксимируются равновесным распределением длин атомных цепочек [8, 15]. Малое время релаксации обусловлено тем, что отношение диффузионных барьеров для Ag/Pt(997) к kT мало.

При высокой температуре атомы легко отсоединяются от цепочек, поэтому любые цепочки быстро распадаются и формируются новые. Атомы, отсоединившись от цепочек, встречают другие свободные атомы и формируют короткие цепочки. Поэтому при высоких температурах будут наблюдаться преимущественно короткие цепочки (см. рис. 2*c*). В случае высоких температур в термодинамическом равновесии цепочки постоянно распадаются и формируются.

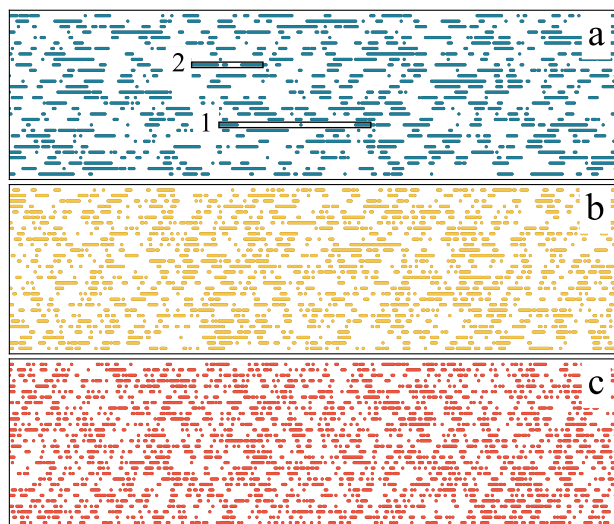


Рис. 2. Фрагменты массивов цепочек на ступенчатой поверхности в системе Ag/Pt(997) при различных температурах, 160 (a), 250 (b) и 400 К (c). Цифрами отмечены (1) одиночный атом между длинными цепочками и (2) короткая цепочка между длинными цепочками

В процессе нагрева или отжига переход системы из одного термодинамически равновесного состояния в другое можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит распад коротких цепочек и рост длинных. Для системы Ag/Pt(997) первая стадия длится около 100 секунд. На второй стадии происходит рост коротких цепочек в тех местах, в которых расстояние между соседними цепочками на первой стадии значительно увеличилось. Поэтому при нагреве распределение длин цепочек будет меняться, как это показано на рис. 3b. Как видно на рис. 3b, на первой стадии распределение будет иметь один характерный максимум для коротких цепочек. На второй стадии распределение принимает вид монотонно убывающего, что соответствует термодинамически равновесному распределению (рис. 3b).

При понижении температуры диффузия атомов замедляется. Отсоединение атомов от цепочек становится маловероятным. Поэтому происходит только диффузия одиночных атомов, которые в дальнейшем присоединяются к существующим цепочкам, увеличивая таким образом их длину. Если атом все же оторвался от цепочки, а расстояние между длинными атомными цепочками небольшое, то такой атом успевает дойти до соседней цепочки, не встретив при этом другие атомы и образовав тем самым димер или короткую цепочку. Таким образом, в термодинамическом равновесии соседние длинные

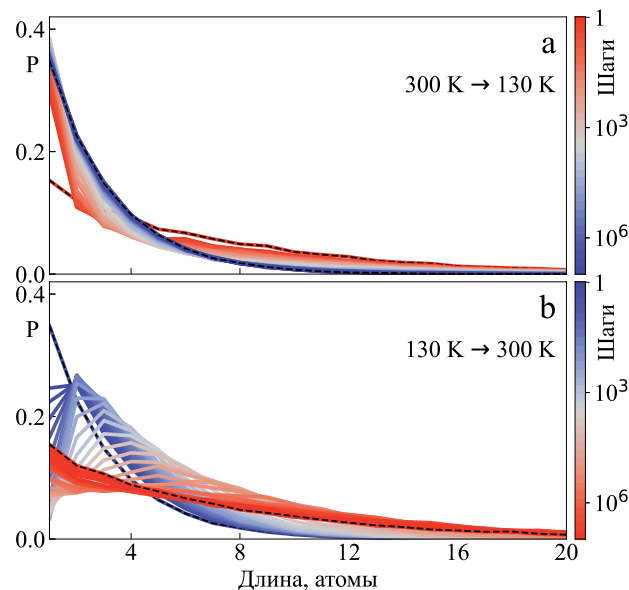


Рис. 3. Распределения длин цепочек во время нагрева и охлаждения по экспоненциальному закону с $\tau = 300$ с. Начальное и конечное состояния выделены черной пунктирной линией. a — Охлаждение с 300 К до 130 К. b — Нагрев с 130 К до 300 К

атомные цепочки обмениваются крайними атомами между собой. Возможен и другой случай: между двумя длинными цепочками образовалась короткая цепочка. Поскольку обмен крайними атомами между цепочками является случайным процессом, то может произойти ее распад. Однако в этом случае значительно увеличится расстояние между двумя длинными цепочками. Из-за этого время блуждания отсоединившегося крайнего атома значительно увеличивается, и он не успевает дойти до другой цепочки. Далее, этот атом встретившись с другими отсоединившимися от длинных цепочек и находящимися в этом же промежутке атомами, формирует короткую цепочку. На рис. 2a представлены результаты моделирования, на которых выделены эти два случая. Таким образом, в термодинамическом равновесии в системе происходит или обмен крайними атомами между длинными атомными цепочками, или распад и последующее формирование коротких цепочек.

Процесс охлаждения будет приводить к тому, что количество коротких цепочек будет уменьшаться, а количество длинных — увеличиваться. Поэтому распределения длин атомных цепочек при охлаждении выше критической температуры будет плавно меняться со временем, как это показано на

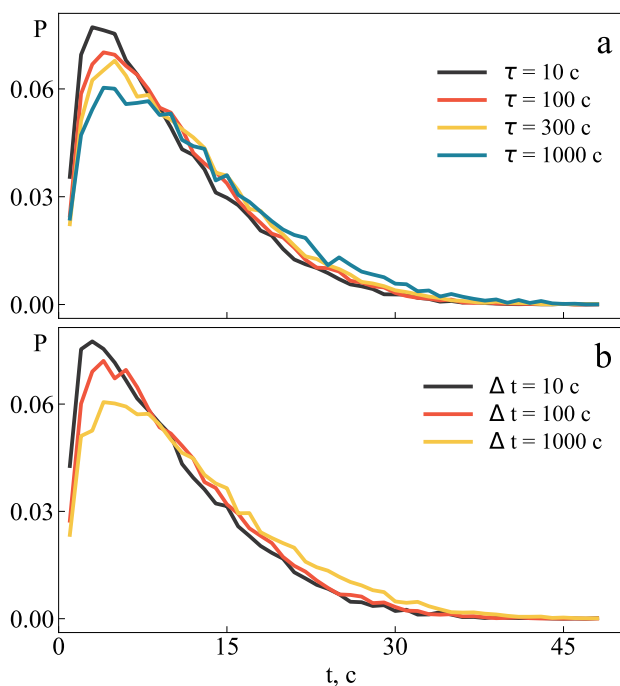


Рис. 4. Распределения длин атомных цепочек после отжига с температурой, меняющейся по экспоненциальному закону (а), см. рис. 1а, и по линейному закону (б), см. рис. 1б

рис. 3а, переходя из одного термодинамически равновесного состояния в другое. Общее количество цепочек при этом будет уменьшаться за счет распада коротких цепочек. Как видно на рис. 3, процессы нагрева и охлаждения существенно отличаются друг от друга.

Ниже некоторой критической температуры происходит только диффузия одиночных атомов, которые в дальнейшем присоединяются к цепочкам, и система замораживается. Кроме того, с уменьшением температуры значительно увеличивается время, за которое система достигает термодинамического равновесия. Результаты моделирования показывают, что за время проведения эксперимента система с атомными цепочками серебра на поверхности платины не достигает термодинамического равновесия при температуре ниже 110 К. На рис. 4 показано, как меняется распределение длин цепочек в процессе охлаждения вблизи критической температуры. В этом случае уменьшается число одиночных атомов и коротких цепочек, поскольку за время проведения эксперимента может произойти распад коротких цепочек, состоящих из двух-трех атомов. Для линейного и экспоненциального законов охла-

ждения распределение по длинам имеет одинаковый вид. В обоих случаях максимум распределения по длинам смещается в область более длинных цепочек при увеличении характерного времени охлаждения. Подобное распределение по длинам и наблюдается экспериментально [8].

Рассматривая нашу систему с точки зрения уравнений кинетического баланса [28], ее можно классифицировать как одномерную с обратимым ростом островов. Диффузия адатомов по поверхности определяется температурой поверхности, а значит и плотность стабильных островов, и их размер тоже являются функцией температуры. Известно, что размеры стабильных островов определяются в том числе так называемыми зонами захвата вокруг них, размеры которых не в последнюю очередь зависят от температуры: увеличиваются с ее ростом и уменьшаются в обратном случае [29]. При этом размеры стабильных островов тоже растут вместе с температурой. Для такой системы характерно модальное распределение длин цепочек в случае ниже некоторой критической температуры и монотонное спадающее в случае выше нее, что и наблюдается в нашей системе и согласуется с результатами, представленными в работе [19].

Исследование эволюции одномерных атомных структур в процессе нагрева и охлаждения кинетическим методом Монте-Карло показало, что переход от одного равновесного состояния в другое при нагреве и охлаждении происходит по-разному. Обнаружено, что выше некоторой критической температуры система за время проведения эксперимента быстро достигает термодинамического равновесия, а ниже критической температуры диффузия атомов замедляется и система остается в неравновесном состоянии, что необходимо обязательно учитывать при анализе экспериментальных данных и построении теоретических моделей, описывающих распределение длин одномерных структур.

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

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-20034), а также частично в рамках государственного задания (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, № АААА-А20-120021390044-2).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сыромятников, С. В. Колесников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк, УФН **191**, 705 (2021).
2. А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий, УФН **185**, 1009 (2015).
3. S. V. Kolesnikov and I. N. Kolesnikova, Phys. Rev. B **100**, 224424 (2019).
4. S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, and A. M. Saletsky, Eur. Phys. J. B **94**, 85 (2021).
5. S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and A. J. Heinrich, Science **335**, 196 (2012).
6. S. Foelsch, P. Hyldgaard, R. Koch, and K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **92**, 056803 (2004).
7. S. Surnev, F. Allegretti, G. Parteder, T. Franz, F. Mittendorfer, J. N. Andersen, and F. P. Netzer, Chem. Phys. Chem. **11**, 2506 (2010).
8. P. Gambardella, H. Brune, K. Kern, and V. I. Marchenko, Phys. Rev. B **73**, 245425 (2006).
9. N. Zaki, D. Potapenko, P. D. Johnson, and R. M. Osgood, Phys. Rev. B **80**, 155419 (2009).
10. P. Ferstl, L. Hammer, C. Sobel, M. Gubo, K. Heinz, M. A. Schneider, F. Mittendorfer, and J. Redinger, Phys. Rev. Lett. **117**, 046101 (2016).
11. J. Aulbach, J. Schaefer, S. C. Erwin, S. Meyer, C. Loho, J. Settelein, and R. Claessen, Phys. Rev. Lett. **111**, 137203 (2013).
12. N. S. Kabanov, R. Heimbuch, H. J. W. Zandvliet, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, Appl. Surf. Sci. **404**, 12 (2017).
13. C. Giovanardi, A. Klein, A. Schmidt, L. Hammer, and K. Heinz, Phys. Rev. B **78**, 205416 (2008).
14. T. F. Mocking, P. Bampoulis, N. Oncel, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, Nat. Commun. **4**, 2387 (2013).
15. M. B. Yilmaz and F. M. Zimmermann, Phys. Rev. E **71**, 026127 (2005).
16. A. G. Syromyatnikov, M. R. Guseynova, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, J. Statistical Mechanics: Theory and Experiment **2020**, 093202 (2020).
17. J. G. Amar, M. N. Popescu, and F. Family, Phys. Rev. Lett. **86**, 3092 (2001).
18. J. Javorský, M. Setvín, I. Ošťádal, P. Sobotík, and M. Kotrla, Phys. Rev. B **79**, 165424 (2009).
19. J. R. Albia and M. A. Albao, Phys. Rev. E **95**, 042802 (2017).
20. D. L. González, M. Camargo, and J. A. Sánchez, Phys. Rev. E **97**, 052802 (2018).
21. A. G. Syromyatnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, Phys. Rev. B **97**, 235444 (2018).
22. A. G. Syromyatnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, Surf. Sci. **693**, 121528 (2020).
23. А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк, Письма в ЖЭТФ **107**, 794 (2018) [A. G. Syromyatnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, JETP Lett. **107**, 766 (2018)].
24. А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк, Письма в ЖЭТФ **110**, 331 (2019) [A. G. Syromyatnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, JETP Lett. **110**, 348 (2019)].
25. A. Ramadan, F. Picaud, and C. Ramseyer, Surf. Sci. **604**, 1576 (2010).
26. V. I. Tokar and H. Dreyssé, Surf. Sci. **637–638**, 116 (2015).
27. H. Garbouj, M. Said, F. Picaud, C. Ramseyer, D. Spanjaard, and M. C. Desjonqueres, Surf. Sci. **603**, 22 (2009).
28. J. W. Evans, P. A. Thiel, and M. C. Bartelt, Surf. Sci. Rep. **61**, 1 (2006).
29. M. Einax, W. Dieterich, and P. Maass, Rev. Mod. Phys. **85**, 921 (2013).