

13,01

## Влияние процессов погружения атомов на плотность размещения нанокластеров Fe и Co на поверхности Cu(100)

© С.А. Докукин, О.В. Дроздов, С.В. Колесников, А.М. Салецкий

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

E-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

(Поступила в Редакцию 14 января 2013 г.)

Зависимость плотности размещения кластеров Co и Fe на поверхности Cu(100) от температуры подложки и скорости напыления атомов исследована методом молекулярной динамики и кинетическим методом Монте-Карло. Показано, что погружение атомов примеси в первый слой подложки может значительно увеличить плотность размещения нанокластеров. Определены внешние условия, при которых данный эффект наиболее существен. Исследовано влияние процессов погружения атомов на распределение нанокластеров по размерам.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. годы (госконтракт № 8540) и РФФИ (грант № 12-02-31115 мол\_а). При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

### 1. Введение

Исследование свойств магнитных наноструктур является необходимым шагом на пути к созданию высокоемких носителей информации и нанокomпьютеров. В течение последних двадцати лет особое внимание исследователей было приковано к различным наноструктурам из кобальта и железа. При изучении эпитаксиального роста тонких пленок кобальта [1] и железа [2] на поверхности Cu(100) было обнаружено, что при малых концентрациях напыляемого вещества  $D < 1 \text{ ML}$  на поверхности могут образовываться компактные кластеры. В то же время необычные магнитные свойства наноструктур кобальта [3,4] и железа [5,6] на поверхности меди позволяют надеяться на их успешное техническое применение. В частности, как было показано в работе [7], для создания стабильного при температуре до 350 К бита достаточно 400 атомов Co. Таким образом, нанокластеры Co и Fe оказываются наиболее вероятными претендентами на роль носителей информации будущего.

Исследованию формирования кластеров кобальта и железа на поверхности меди посвящено множество теоретических работ [8–11]. Однако, как правило, исследователи больше интересуются структурой кластеров [8,11] или влиянием кластеров на диффузию адатомов [12], в то время как наиболее важным параметром с точки зрения плотности записи информации является плотность размещения нанокластеров. Отметим, что при моделировании эпитаксиального роста нанокластеров можно получить правильную плотность их размещения, искусственно занижая значение частоты прыжка адатома по чистой поверхности [9]. Несмотря на то что данный „трюк“ позволяет получать хорошее совпадение с экспериментальными данными, он, конечно же, не раскрывает

физической сути зависимости плотности размещения нанокластеров от условий напыления. В действительности наблюдаемая в экспериментах [1,2] плотность размещения кластеров тесно связана с процессом погружения напыляемых атомов в верхние слои подложки. Так, при температуре свыше 320 К погружение атомов в подложку приводит к резкому увеличению плотности размещения кластеров [13].

В настоящей работе исследуется влияние процессов погружения атомов Co и Fe в первый слой поверхности Cu(100) на плотность размещения нанокластеров при температурах подложки меньше 320 К и различной скорости напыления.

### 2. Компьютерное моделирование

В настоящей работе для моделирования самоорганизации наноструктур на поверхности меди был использован кинетический метод Монте-Карло (КММК) [14]. В рамках данного метода в системе в каждый момент времени может происходить только одно элементарное событие, и частоты таких событий равны

$$v_i = v_i^0 \exp\left(-\frac{E_i^D}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $E_i^D$  — диффузионные барьеры,  $v_i^0$  — частотные префакторы, в общем случае разные для различных событий,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура медной подложки.

Для получения зависимости плотности размещения кластеров от температуры и скорости напыления достаточно рассмотреть упрощенную модель, в которой атомы примеси либо совершают прыжки по поверхности подложки, либо погружаются в нее. Действительно,

события, связанные с переходом атомов примеси во второй слой кластеров, существенно влияют на форму кластеров [11], но не на их количество. Это утверждение, конечно же, справедливо при небольшом количестве напыляемых атомов примеси  $D \sim 0.1 \text{ ML}$ . При условии, что атомы примеси погружаются не очень интенсивно, можно также не учитывать диффузию атомов меди по поверхности подложки. Последнее предположение оказывается справедливым при температуре подложки  $T \leq 320 \text{ K}$  [13]. Кроме того, мы полагаем, что диффузионные барьеры  $E_i^D$  для  $i$ -го атома определяются только его локальным окружением.

Диффузионные барьеры для всех возможных в рамках нашей модели событий были предварительно вычислены методом молекулярной динамики (МД) [15] при температуре  $T = 0 \text{ K}$ . При этом потенциальная энергия системы задается следующим образом [16]:

$$E_C = \sum_i (E_R^i + E_B^i) \quad (2)$$

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[ -2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

$$E_R^i = \sum_j \left[ A_{\alpha\beta}^1 \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) + A_{\alpha\beta}^0 \right] \exp \left[ -p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — типы атомов,  $r_0^{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta}^0$ ,  $A_{\alpha\beta}^1$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$  — параметры межатомного взаимодействия, зависящие от свойств металлов, входящих в систему. Для нахождения этих параметров можно использовать как экспериментальные данные, так и энергетические характеристики гетерогенных наноструктур, полученные *ab initio* методами. Для расчетов мы использовали параметры межатомного взаимодействия, представленные в работах [8,17]. Частотные префакторы  $\nu_i^0$  были вычислены в рамках гармонического приближения теории переходного состояния (ТПС) [18]. Отметим, что данный подход, сочетающий в себе КММК и МД, хорошо зарекомендовал себя при исследовании поверхностной диффузии атомов и вакансий [11,19,20].

### 3. Результаты и обсуждение

Основными атомными процессами, влияющими на рост кластеров Fe и Co на поверхности меди (100), являются прыжок атома на чистой поверхности ( $T$ ), прыжок атома вдоль края кластера ( $E$ ) и погружение атома в первый слой поверхности подложки ( $Ex$ ). Диффузионные барьеры и частотные префакторы для этих событий, вычисленные методами МД и ТПС соответственно, приведены в таблице. Отметим, что полученные значения префакторов находятся в соответствии с эмпирическим правилом Мейера–Недделя: события, имеющие более низкий диффузионный барьер, характеризуются более

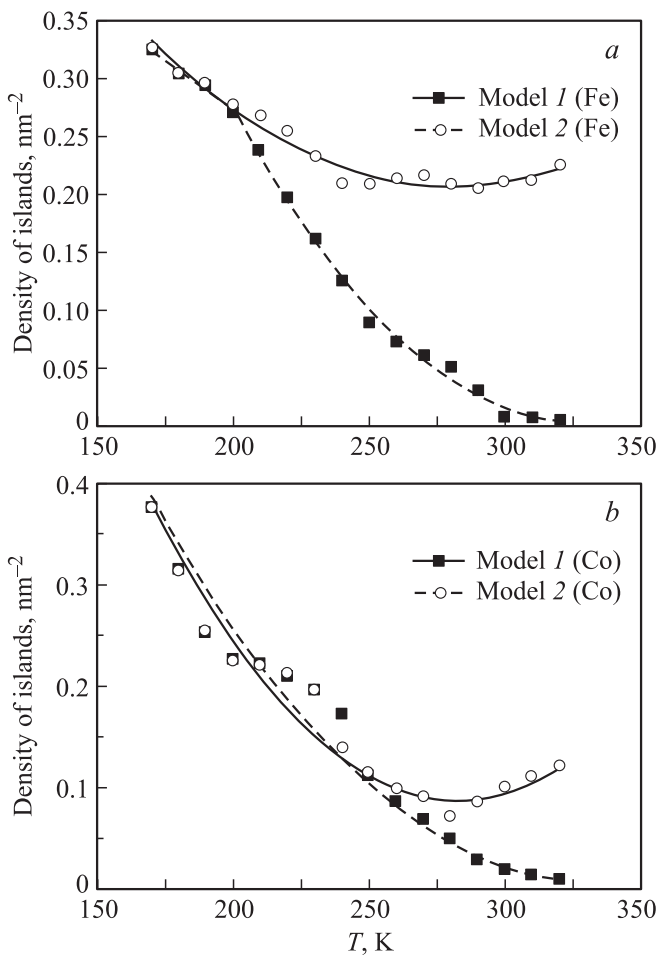
Основными событиями, определяющие формирование и эволюцию кластеров Fe и Co на поверхности Cu(100)

Событие	Диффузионный барьер, eV		Частотный префактор, THz	
	Fe	Co	Fe	Co
$T$	0.54	0.64	13.8	12.7
$E$	0.24	0.29	5.2	4.4
$Ex$	0.64	0.81	301.5	277.5

высоким частотным префактором [21]. Основываясь на этих данных и используя формулу (1), можно оценить, при каких условиях погружение атомов примеси в первый слой подложки будет существенно влиять на плотность размещения кластеров. Действительно, для того чтобы атомы примеси могли в достаточном количестве погружаться в подложку, вероятность погружения одного атома  $p_{Ex} \approx \nu_{Ex}/\nu_T$  должна достигать нескольких процентов. Это условие выполняется для атомов Fe при температуре свыше 170 K и для атомов Co при температуре свыше 270 K. При этом скорость напыления атомов примеси должна быть не слишком велика, чтобы у атомов было больше времени на свободную диффузию по поверхности меди.

Для того чтобы более подробно исследовать влияние процесса погружения атомов на плотность размещения кластеров, рассмотрим две КММК-модели. В первой модели атомы примеси могут перемещаться только по поверхности подложки. Во второй модели атомы примеси могут погружаться в первый слой поверхности Cu(100), становясь новыми центрами роста нанокластеров.

На рис. 1 представлены зависимости плотности размещения нанокластеров от температуры при скорости напыления атомов примеси  $F = 0.01 \text{ ML/s}$ . Точками представлены значения плотности размещения, усредненные более чем по ста КММК-расчетам; эти значения для наглядности аппроксимированы кусочно-гладкими полиномиальными функциями. При увеличении температуры, согласно формуле (1), подвижность атомов на поверхности меди возрастает. Это приводит к тому, что при одной и той же скорости напыления атомов возрастает вероятность присоединения к уже сформировавшимся кластерам. В результате плотность размещения кластеров в рамках первой КММК-модели (без учета погружения атомов) уменьшается с ростом температуры. При учете погружения атомов в рамках второй КММК-модели убывание плотности размещения нанокластеров с увеличением температуры замедляется, а при комнатной температуре плотность размещения островков начинает увеличиваться. Это связано с тем, что при увеличении температуры возрастает вероятность  $p_{Ex}$  погружения атома примеси, что приводит к увеличению центров роста кластеров. Из рис. 1, а видно, что различие между результатами первой и второй КММК-моделей для эпитаксиальной системы

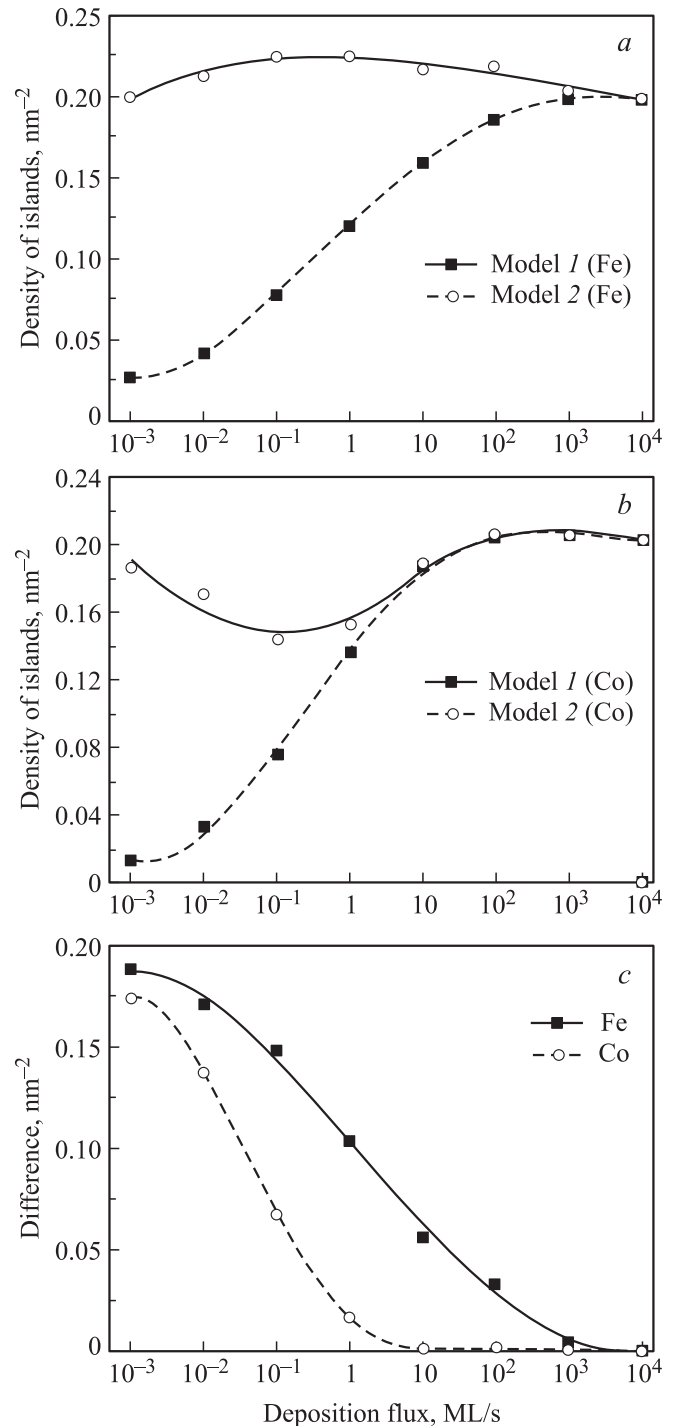


**Рис. 1.** Зависимости плотности размещения кластеров Fe (a) и Co (b) от температуры подложки при скорости напыления атомов  $F = 0.01$  ML/s и количестве напыленных атомов  $D = 0.3$  ML через час после окончания напыления.

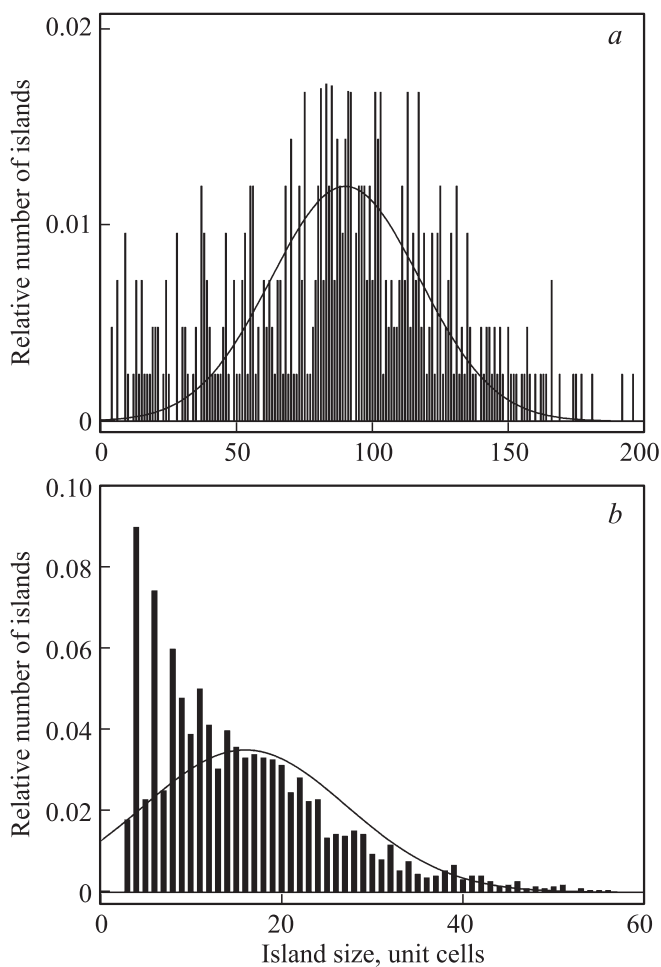
Fe/Cu(100) становится заметным уже при 220 K, а при комнатной температуре плотность размещения кластеров при учете процессов погружения возрастает в 20 раз. В случае эпитаксиальной системы Co/Cu(100) (рис. 1, b) различие между двумя КММК-моделями появляется при 260 K и также становится существенным при комнатной температуре: при учете погружения атомов плотность размещения кластеров возрастает в 3.5 раза.

Для того чтобы продемонстрировать, как скорость напыления атомов примеси влияет на плотность размещения нанокластеров, были проведены КММК-расчеты при различных скоростях напыления  $F = 10^{-3} - 10^4$  ML/s и одинаковой температуре  $T = 300$  K. В рамках первой КММК-модели, не учитывающей погружение атомов, плотность размещения кластеров монотонно возрастает с увеличением скорости напыления (рис. 2, a, b). Действительно, при увеличении скорости напыления атомов увеличивается вероятность образования димеров, которые впоследствии становятся центрами роста новых кластеров. При учете возможности погружения атомов

примеси в первый слой подложки (вторая КММК-модель) зависимость плотности размещения кластеров от скорости напыления атомов примеси становится более сложной. Это связано с тем, что теперь центрами ро-



**Рис. 2.** Зависимости плотности размещения кластеров Fe (a) и Co (b) от скорости напыления атомов при температуре подложки  $T = 300$  K и количестве напыленных атомов  $D = 0.3$  ML через час после окончания напыления, а также разность плотностей размещения кластеров (c), полученных в рамках первой и второй КММК-моделей.



**Рис. 3.** Распределение относительного числа кластеров Fe на поверхности Cu(100) по размеру, полученное в рамках первой (а) и второй (б) КММК-моделей при температуре подложки  $T = 300$  К, скорости напыления атомов  $F = 0.01$  ML/s и количестве напыленных атомов  $D = 0.25$  ML через час после окончания напыления.

ста новых кластеров помимо димеров могут становиться и погруженные атомы примеси. При этом количество погруженных атомов примеси с увеличением скорости напыления монотонно убывает. На рис. 2, с показана разность плотностей размещения кластеров, полученных в рамках первой и второй КММК-моделей, обусловленная погружением атомов примеси. Видно, что в эпитаксиальной системе Co/Cu(100) атомы фактически перестают погружаться при значительно более низкой скорости напыления, чем в эпитаксиальной системе Fe/Cu(100) ( $p_{\text{Ex}}^{\text{Co}} \ll p_{\text{Ex}}^{\text{Fe}}$  при одинаковой температуре). В результате при температуре  $T = 300$  К зависимость плотности размещения нанокластеров от скорости напыления  $F$  оказывается немонотонной для обеих рассматриваемых эпитаксиальных систем, причем в случае Fe/Cu(100) зависимость имеет локальный максимум, а в случае Co/Cu(100) — минимум.

Наконец, кратко обсудим типичные распределения количества сформированных кластеров Fe на поверхности Cu(100) по их размеру (рис. 3) при температуре подложки  $T = 300$  К и скорости напыления атомов железа  $F = 0.01$  ML/sec, полученные в рамках первой и второй КММК-моделей. Прежде всего отметим, что энергетические барьеры для событий, связанных с распадом маленьких компактных кластеров, таких как  $2 \times 2$ ,  $2 \times 3$  и  $3 \times 3$ , больше 1 eV, что приводит к относительно большому количеству таких кластеров. При этом распределение по некомпактным кластерам хорошо аппроксимируется распределением Гаусса. Из сравнения распределений, показанных на рис. 3, а и б, видно, что во второй КММК-модели, учитывающей погружение атомов, средний размер кластеров Fe, а также дисперсия распределения меньше, чем в первой модели. При увеличении концентрации напыляемых атомов примеси в интервале 0.05–0.3 ML средний размер кластеров увеличивается почти линейно. Для эпитаксиальной системы Co/Cu(100) распределения по размеру кластеров качественно не отличаются от приведенных на рис. 3.

#### 4. Заключение

Итак, рассмотрев две простейшие КММК-модели, в которых центрами роста нанокластеров могут становиться либо димеры на поверхности Cu(100), либо атомы примеси, погруженные в первый слой этой поверхности, мы показали, что процесс погружения атомов примеси в первый слой подложки может существенно увеличить плотность размещения кластеров. Для того чтобы активировать процессы погружения атомов примеси, температура медной подложки должна превышать 220 К для эпитаксиальной системы Fe/Cu(100) и 260 К для Co/Cu(100). При этом скорость напыления атомов примеси должна быть не слишком большой: меньше  $\sim 100$  ML/s для Fe/Cu(100) и меньше  $\sim 1$  ML/s для Co/Cu(100). При указанных условиях напыления процессы погружения атомов примеси приводят к уменьшению среднего размера некомпактных кластеров и увеличению относительного числа маленьких компактных кластеров, таких как  $2 \times 2$ ,  $2 \times 3$  и  $3 \times 3$ .

В заключение отметим, что помимо погруженных атомов и димеров примеси центрами роста кластеров могут становиться и другие точечные дефекты, а также дислокации, наличие которых не учитывается в рассмотренных выше простых КММК-моделях. Более того, диффузия атомов по поверхности может осуществляться также посредством поворотов и сдвигов димеров [20], а на величины диффузионных барьеров могут существенно влиять эффекты релаксации поверхности вблизи кластеров [12]. Поскольку использованные нами для расчетов КММК-модели не учитывают всех этих явлений, наши результаты, конечно же, не могут претендовать

на количественное совпадение с экспериментом. Однако они качественно показывают, что при комнатной температуре и достаточно низкой скорости напыления атомов примеси для получения реалистичной плотности размещения кластеров в КММК-моделях необходимо учитывать процессы погружения атомов примеси.

Авторы благодарны к.ф.-м.н. Клавсюку А.Л. за полезные советы и обсуждения результатов.

## Список литературы

- [1] U. Ramsperger, A. Vaterlaus, P. Pfäffli, U. Maier, D. Pescia. *Phys. Rev. B* **53**, 8001 (1996).
- [2] J. Giergiel, J. Shen, J. Woltersdorf, A. Kirilyuk, J. Kirschner. *Phys. Rev. B* **52**, 8528 (1995).
- [3] S. Hope, E. Gu, M. Tselepi, M.E. Buckley, J.A.C. Bland. *Phys. Rev. B* **57**, 7454 (1998).
- [4] S. Pick, P.A. Ignatiev, A.L. Klavsyuk, W. Hergert, V.S. Stepanyuk, P. Bruno. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 446 001 (2007).
- [5] M. Straub, R. Vollmer, J. Kirschner. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 743 (1996).
- [6] P.A. Ignatiev, V.S. Stepanyuk, A.L. Klavsyuk, W. Hergert, P. Bruno. *Phys. Rev. B* **75**, 155 428 (2007).
- [7] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S.S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, H. Brune. *Science* **16**, 1130 (2003).
- [8] N.N. Negulyaev, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Bruno, J. Kirschner. *Phys. Rev. B* **77**, 085 430 (2008).
- [9] N.N. Negulyaev, V.S. Stepanyuk, P. Bruno, L. Diekhöner, P. Wahl, K. Kern. *Phys. Rev. B* **77**, 125 437 (2008).
- [10] R.A. Miron, K.A. Fichthorn. *Phys. Rev. B* **72**, 035 415 (2005).
- [11] С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий. *ФТТ* **51**, 1183 (2009).
- [12] С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий. *ФТТ* **53**, 2379 (2011).
- [13] R. Pentcheva, K.A. Fichthorn, M. Scheffler, T. Bernhard, R. Pfandzelter, H. Winter. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 076 101 (2003).
- [14] A.F. Voter. *Phys. Rev. B* **34**, 6819 (1986).
- [15] D.W. Heerman. *Computer simulation methods in theoretical physics*. Springer (1990).
- [16] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [17] N.A. Levanov, V.S. Stepanyuk, W. Hergert, D.I. Bazhanov, P.H. Dederichs, A. Katsnelson, C. Massobrión. *Phys. Rev. B* **61**, 2230 (2000).
- [18] G.H. Vineyard. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [19] S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky. *Phys. Rev. B* **79**, 115 433 (2009).
- [20] S.V. Kolesnikov, A.L. Klavsyuk, A.M. Saletsky. *Phys. Rev. B* **80**, 245 412 (2009).
- [21] G. Boisvert, L.J. Lewis, A. Yelon. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 469 (1995).