

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени
М. В. Ломоносова

Физический факультет

Кафедра общей физики

Бакалаврская работа

**Исследование влияния процессов нагрева и
охлаждения на длины одномерных атомных
структур серебра на поверхности платины
кинетическим методом Монте-Карло**

выполнил студент
405 группы
Сергей Андреевич Кудряшов

Допущен к защите:
«__» _____ 2022 года

Заведующий кафедрой:
д.ф.-м.н.
Александр Михайлович
Салецкий

Научный руководитель:
к.ф.-м.н.
Алексей Геральдович
Сыромятников

Оглавление

Введение	3
1 Одномерные атомные структуры (обзор литературы)	4
1.1 Формирование при эпитаксиальном росте	4
1.2 Описание одномерных атомных структур	6
2 Методы исследования	10
2.1 Молекулярная динамика	10
2.2 Кинетический метод Монте-Карло	11
3 Объект исследования	14
4 Результаты моделирования	17
Заключение	22
Литература	23
Список публикаций	24

Введение

В современном мире большое количество задач решается с применением компьютерного моделирования. Его суть состоит в построении модели исследуемого явления путём отбрасывания некоторых несущественных аспектов и получении с ее помощью количественных и качественных результатов. Качественные выводы, получаемые по результатам анализа, позволяют как подтвердить уже наблюдаемые качества сложной системы, так и обнаружить неизвестные ранее ее свойства: ее структуру, динамику развития, устойчивость, целостность и др. Количественные выводы в основном носят характер прогноза некоторых будущих или объяснения прошлых значений переменных, характеризующих систему. Особенно численные методы применимы к разделам физики и химии, занимающимся исследованием строения вещества на атомном уровне.

Исследование основных закономерностей эволюции системы при наличии примеси позволяет лучше изучить процессы роста наноструктур. Впоследствии это может привести к развитию новых технологий хранения информации, а также к пониманию процесса диффузионного насыщения металлами, широко применяемого, например, в промышленности, для упрочнения металлических сплавов. А использование численных методов позволит сократить количество проводимых дорогостоящих экспериментов.

Выполненное моделирование мотивировано экспериментальной работой [1], в которой во время эксперимента при определенных условиях наблюдалась самоорганизация и образование наноструктур в системе из платины и серебра.

Целью данной работы является исследование влияния нагрева и охлаждения на распределение цепочек серебра на поверхности платины.

Глава 1

Одномерные атомные структуры (обзор литературы)

1.1. Формирование при эпитаксиальном росте

На сегодняшний день существует два возможных подхода к формированию одномерных атомных цепочек или проводов, размерами не превышающими нескольких атомов в толщину, на поверхности: “сверху-вниз” и “снизу-вверх”.

Подход “сверху-вниз” заключается в том, что при помощи СТМ можно перемещать атом за счёт электромагнитного взаимодействия возникающего между сканирующей иглой СТМ и отдельным атомом. Впервые это было продемонстрировано исследователями из компании ИВМ в 1990 году, которые на поверхности никеля (110) выложили логотип компании атомами ксенона (см. рис. 1.1). Такой метод является достаточно сложным и требует относительно много времени для формирования атомных цепочек, поэтому не применим в промышленных масштабах.

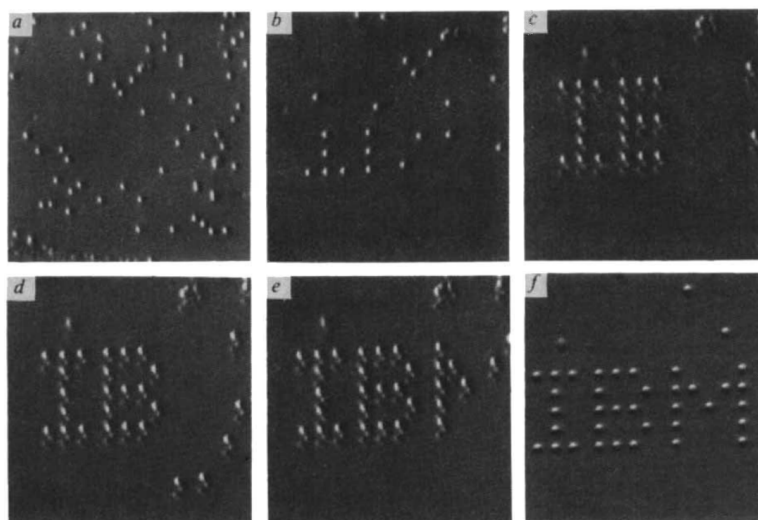


Рис. 1.1. Изображения поверхности Ni (110) при 4К [2]. (а) Поверхность после напыления атомов Хе. (b)–(f) Разные стадии формирования логотипа ИВМ. Белые точки - атомы Хе, поверхность Ni не разрешима. Размер каждой буквы в высоту 50 Å.

Второй способ основан на ориентированном росте одного кристалла на поверхности другого (подложки), так называемый эпитаксиальный рост. Из-за анизотропии поверхности кристаллической решётки напылённые атомы (адатомы) стремятся занять

определённое положение на поверхности подложки. В результате из адатомов возможно формирование различных нанобъектов.

Основными факторами, определяющими образование тех или иных структур, являются температурный режим в процессе эксперимента и степень покрытия D , которая определяется как отношение количества осажденных атомов к количеству атомов, содержащемуся в одном монослое (МС) поверхности. К примеру [3], для структур кобальта на винциальной поверхности меди при низкой степени покрытия $D < 0.6$ МС формируются островки кобальта, как с верхней, так и с нижней стороны ступени, а также вдоль края ступени формируется структура, состоящая из перемешанных атомов меди и кобальта (см. рис. 1.2 а–в). При больших степенях покрытия видно формирование треугольных островков из атомов кобальта. При этом острова в высоту состоят из двух атомов.

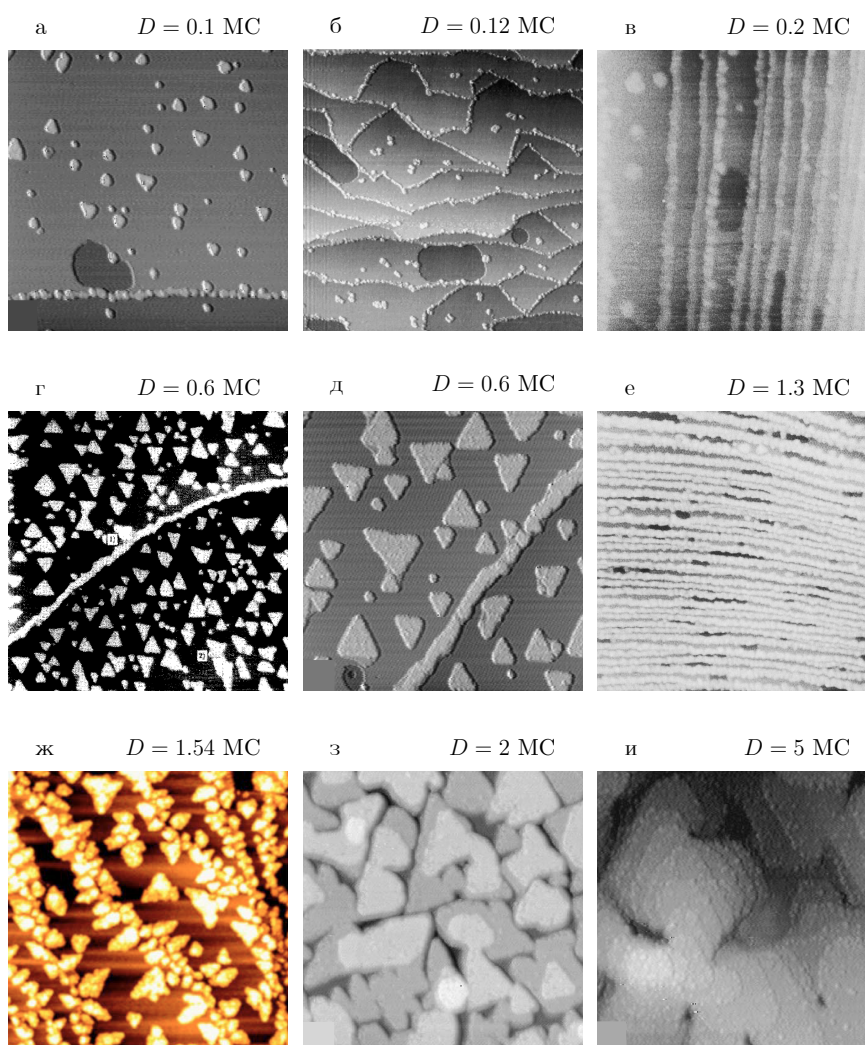


Рис. 1.2. СТМ изображения медной подложки при осаждении кобальтом при комнатной температуре при различных значениях степени покрытия D [3].

В зависимости от температуры при степени покрытия меньше 10% монослоя на ступенчатых поверхностях возможно либо “декорирование” ступеней адатомами, либо погружение адатомов в поверхность, то есть сплавление металлов. При декорировании различают медленную и быструю диффузию. При медленной адатом не успевает

диффундировать вдоль образываемой цепочки, из-за этого адатомы начинают образовывать не одномерные цепочки и провода, а наросты у края террасы. Такой вид декорирования показан на рисунке 1.3(b) для 0.5 МС атомов серебра осаждаемых на поверхность платины (997) при 120 К. При температуре выше 250 К и ниже 500 К поверхность платины (997) при напылении 0.04 МС атомов серебра имеет вид как на рисунке 1.3(a), при этом видно формирование цепочек из атомов серебра вдоль края террасы. При более высоких температурах для атомов Ag, Co, Cu, Fe на поверхности Pt(997) [4] наблюдается сплавление металлов (см. рис. 1.4). Таким образом, вид наноструктур, формирующихся на подложке, зависит от степени покрытия и температуры.

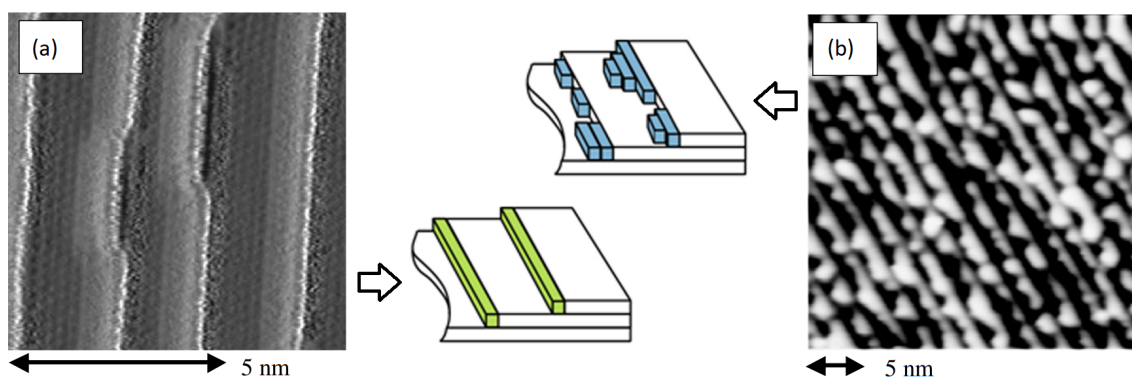


Рис. 1.3. STM-изображение поверхности Pt(997) после напыления Ag. (a) 0.04 МС Ag при 340 К. (b) Этап декорирования становится неполным, когда Ag осаждается при 120 К и степени покрытия 0.5 МС [4].

1.2. Описание одномерных атомных структур

С теоретической точки зрения существует три подхода к анализу распределения длин одномерных структур [5]. В первом подходе в рамках термодинамики используется одномерная модель решёточного газа. В её рамках получают аналитическое выражение для функции распределения длин одномерных структур [1]. Адатомов, диффундирующих вдоль идеального края ступени, можно рассматривать как одномерный решёточный газ. Одномерный означает, что движение атомов происходит только вдоль одного направления, а решёточный — движение равносильно перемещению из одного узла (локального минимума энергии) в другой. Рассмотрим линейный массив узлов решётки, размерностью N , в которой находится M адсорбированных атомов. Атомы, находящиеся в соседних ячейках решётки, образуют так называемые островки. Пусть всего островков K штук. Таким образом, рассматривается одномерная решётка, состоящая из N узлов с M адсорбированными атомами, распределёнными в K островках. Это графически можно представить в виде:

... 000AAA00000AA00AAAAA0AAA00 ...

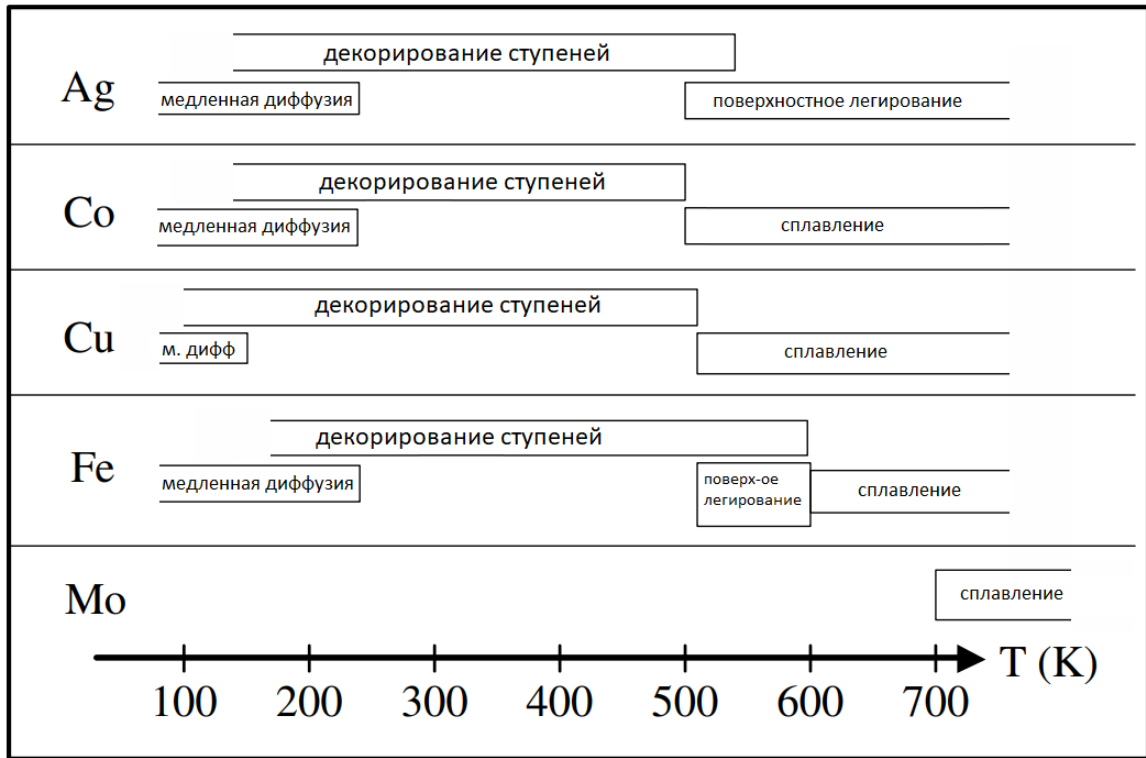


Рис. 1.4. Схема иллюстрирующая поведения различных элементов на Pt(997) при низких степенях покрытия [4].

где 0 и А представляют свободные и занятые участки соответственно. Пусть n_i - число островков, содержащих i атомов. Тогда можно определить общее количество островков

$$K = \sum_{i=1}^{\infty} n_i, \quad (1.1)$$

и общее количество адатомов

$$M = \sum_{i=1}^{\infty} i n_i. \quad (1.2)$$

Свободная энергия адатомов в модели одномерного решетчатого газа равна

$$F = 2K E_b + (E_{ad} - \mu)M - TS \quad (1.3)$$

где E_b — энергия границы островка, E_{ad} — энергия адсорбции на ступенях, μ — химический потенциал адсорбированных атомов, T — температура подложки, а S — энтропия. При написании этого выражения для F предполагается, что взаимодействия между границами островков незначительны. Слагаемое $2K E_b$ в уравнении (1.3) содержит предположение, что адатомы, находящиеся в составе островка, имеют меньшую свободную энергию по сравнению с мономерами, то есть одиночными адатомами.

Чтобы вычислить энтропию, удобно отобразить 1D решётку на решётку, уменьшенной длины $L = N - M$, полученную путём замены решётки занятых узлов решёткой, в

которой каждый узел теперь связан с длиной i соответствующего острова. Таким образом, представим решётку в виде

$$\dots 00\langle 0AAAA\rangle 0000\langle 0AA\rangle 0\langle 0AAAA\rangle\langle 0AAA\rangle 00\dots$$

или

$$\dots 0040000205300\dots$$

Такой рассмотрение системы эквивалентно рассмотрению идеальной смеси газов количества частиц i , единственным взаимодействием которых является запрет занятия одного и того же места. Следовательно, энтропия системы равна энтропии раствора частиц i типа. Выражение энтропии можно получить, рассмотрев сначала только n_1 неразличимых частиц с $\frac{L!}{(L-n_1)!n_1!}$ допустимых конфигураций. Добавляя n_2 частиц, получим $\frac{L!}{(L-n_1-n_2)!n_1!n_2!}$ конфигурации и так далее, получая

$$S = \ln \left(\frac{L!}{(L-K) \prod_0^\infty n_i!} \right) \approx L \ln L - (L-K) \ln(L-K) - \sum_1^\infty n_i \ln n_i \quad (1.4)$$

Минимизация F относительно функции распределения n_i при $i > 0$ даёт

$$n_i = Ax^i, \quad (1.5)$$

где

$$A = (L-K) \exp \left(-\frac{2E_b}{T} \right), \quad x = \exp \left(-\frac{E_{ad} - \mu}{T} \right). \quad (1.6)$$

Из этого следует, что уравнения (1.1) и (1.2) могут быть переписаны как

$$K = \sum_\infty^1 n_i = A \sum_1^\infty x^i = A \frac{x}{1-x}, \quad (1.7)$$

$$M = \sum_1^\infty i n_i = A \sum_1^\infty i x^i = Ax \frac{d}{dx} \sum_1^\infty x^i = A \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (1.8)$$

Из уравнений (1.5)–(1.8) можно определить связь между числами K и M

$$n_i = K^2 (M-K)^{i-1} M^{-i} \quad (1.9)$$

и, нормируя на количество цепочек K , получаем конечный результат

$$n_i = \frac{K}{M} \left(1 - \frac{K}{M} \right)^{i-1} \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) даёт равновесное распределение длин атомных цепочек в зависимости от отношения количества островков и адатомов K/M . В статье [1] был описан

эксперимент по напылению атомов серебра на поверхность платины при температуре 400 К с последующим охлаждением и измерением сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) при 77 К. Температура осаждения была выбрана таким образом, чтобы оставаться значительно ниже температуры поверхностного легирования атомами серебра поверхности платины, расположенной выше 500 К на ступенчатых поверхностях, но также значительно выше температуры медленной диффузии атомов серебра вдоль ступенчатых граней платины 200–250 К (см. рис. 1.4). В ходе эксперимента анализировалось распределение длин цепочек атомов серебра. По серии изображений СТМ одно из которых представлено на рисунке 1.5(b), были получены длина террасы, число адатомов и количество островков, которые оказались, соответственно, равными $N = 5816$, $M = 1811$ и $K = 211$. Такие значения параметров M и N были использованы для расчёта равновесного распределения длин цепочек n_i по формуле (1.10). Теоретические значения n_i можно сравнить с значениями полученными СТМ изображениями, одно из которых представлено на рис 1.5(b). На изображении показаны одномерные островки, которые образовались на нижних краях ступени на начальных стадиях последовательного роста Ag на Pt 997 после осаждения 0,04 монослоя серебра при 400 К со скоростью осаждения $0,003 \text{ МС}\cdot\text{с}^{-1}$. Островки Ag могут быть идентифицированы и охарактеризованы в пределах разрешающей способности эксперимента с погрешностью в один атом. Экспериментальное распределение длин хорошо аппроксимируется равновесным распределением при больших длинах цепочек. При длинах цепочек меньше примерно 5 атомов наблюдается расхождение экспериментальной и теоретической зависимостей (см. рис. 1.5 c). В статье [1] это объяснялось возможным неучтенным при построении теоретической модели взаимодействием коротких и длинных цепочек, а также дефектами кристаллической структуры.

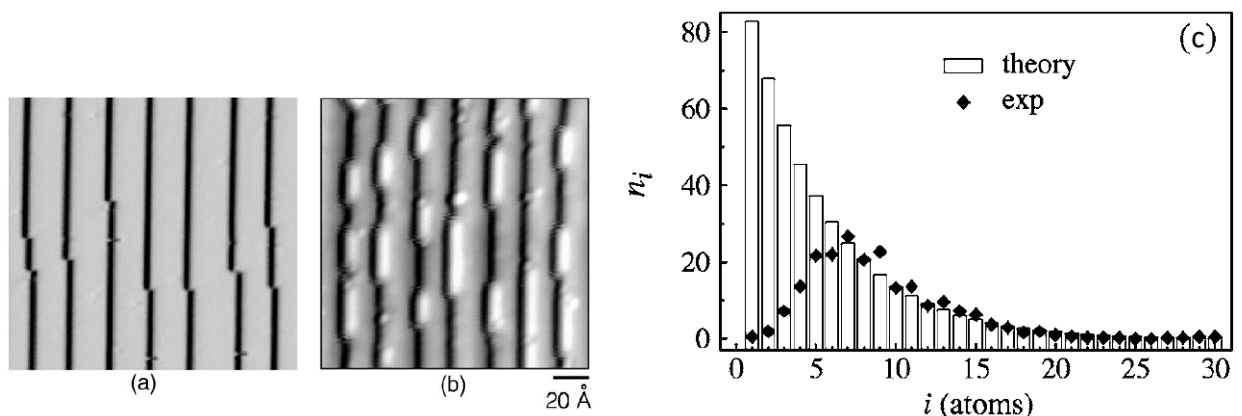


Рис. 1.5. (a) СТМ-изображение поверхности Pt (997) до осаждения Ag. (b) СТМ-изображение атомов Ag, нанесённых на Pt (997). Изображения подтверждают зарождение одномерных цепочек Ag (яркие полосы в b). (c) Теоретическое и экспериментальное распределения длин цепочек атомов Ag на поверхности Pt(997) [1].

Глава 2

Методы исследования

Для определения атомной структуры на поверхности металлов существует много различных методов. Сюда относятся, в порядке уменьшения точности:

- “первопринципные” методы
- метод молекулярной динамики
- метод Монте-Карло

Огромным недостатком “первопринципных” методов является их сложность и большой объем вычислений. Метод молекулярной динамики не позволяет исследовать большие промежутки времени. Методы Монте-Карло построены на использовании случайных чисел, что позволяет получить статистически точный ответ по прошествии большого количества шагов.

2.1. Молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики (МД) — это метод, при котором эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц получается путём интегрирования их уравнений движения [6]. Для описания движения атомов или частиц применяется классическая механика. Силы межатомного взаимодействия представляют как градиент потенциальной энергии системы. Методы МД были разработаны в рамках классической теоретической физики и получили широкое применение в физике, химии и биологии. Метод играет важную роль в определении структуры белка и уточнении его свойств.

Однако, классическая МД имеет границы применимости. Она не применима, когда начинают играть роль квантовые эффекты. Также необходимо, чтобы времена на которых рассматривается поведение системы, были больше, чем время релаксации исследуемых физических величин. Кроме того, этот метод не удаётся использовать для систем с очень большим количеством частиц. Это связано с тем, что время вычислений растёт пропорционально квадрату количества частиц. Решающим недостатком метода для моделирования систем с диффузией атомов является ограничение по времени эволюции системы: для того, чтобы разрешать атомные колебания необходимо взять достаточно маленькое время интегрирования, в итоге общее время моделирования не превышает микросекунд, в то время как процессы формирования атомных структур происходят

при гораздо больших временах (секунды и больше). Эта проблема получила название “проблема масштаба времени”. Заметим, что точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического (термодинамического) характера. Это привело к созданию другого класса методов исследования, который в более грубом приближении строит траекторию частицы, как последовательность переходов из одного состояния в другое (см. рис. 2.1).

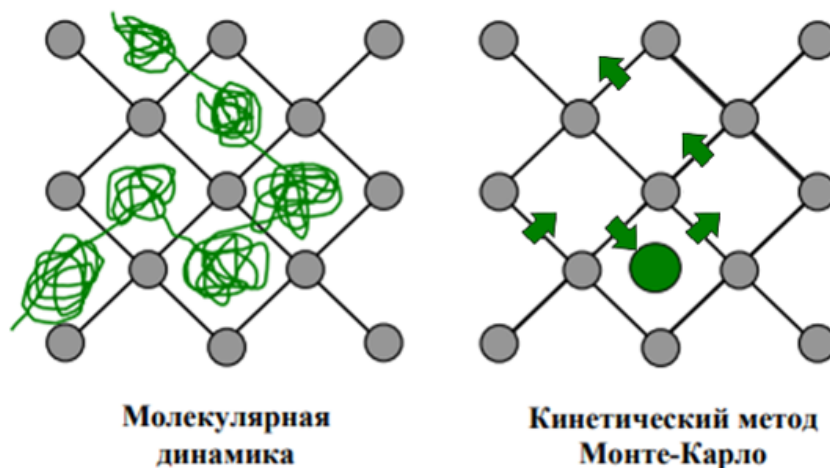


Рис. 2.1. Схема, объясняющая фундаментальное различие между молекулярной динамикой (слева) и кинетическим методом Монте-Карло (справа).

2.2. Кинетический метод Монте-Карло

Под методами Монте-Карло понимается класс алгоритмов, которые используют случайные числа для решения задач. Первые алгоритмы были разработаны в 1940-ых и 1950-ых годах. Название методов происходит от района Монако, известного своими казино. В 1960-ых учёные начали разрабатывать алгоритм для моделирования систем, динамично развивающихся от одного состояния к другому. На сегодняшний день метод известен как кинетический метод Монте-Карло [7], который используется для моделирования систем с большим количеством степеней свободы, таких, как жидкости, неупорядоченные материалы, твёрдые тела, клеточные структуры.

Метод рассматривает системы с нечастыми событиями. Это такие системы, эволюция в которых описывается случайными переходами из состояния в состояние с относительно долгими временными промежутками между этими переходами. К примеру, рассмотрим идеальную объёмно-центрированную кубическую решётку с примесным атомом в центре кубической элементарной ячейки. Примесный атом может совершать прыжки из центра одной элементарной ячейки в центр другой. Предполагается, что атом переходит из одного потенциального бассейна в другой, которые разделены потенциальным барьером. Эту систему можно назвать системой с нечастыми событиями, так как время между

переходами достаточно долгое, так как атому нужно преодолеть этот энергетический барьер (см. рис. 2.2).

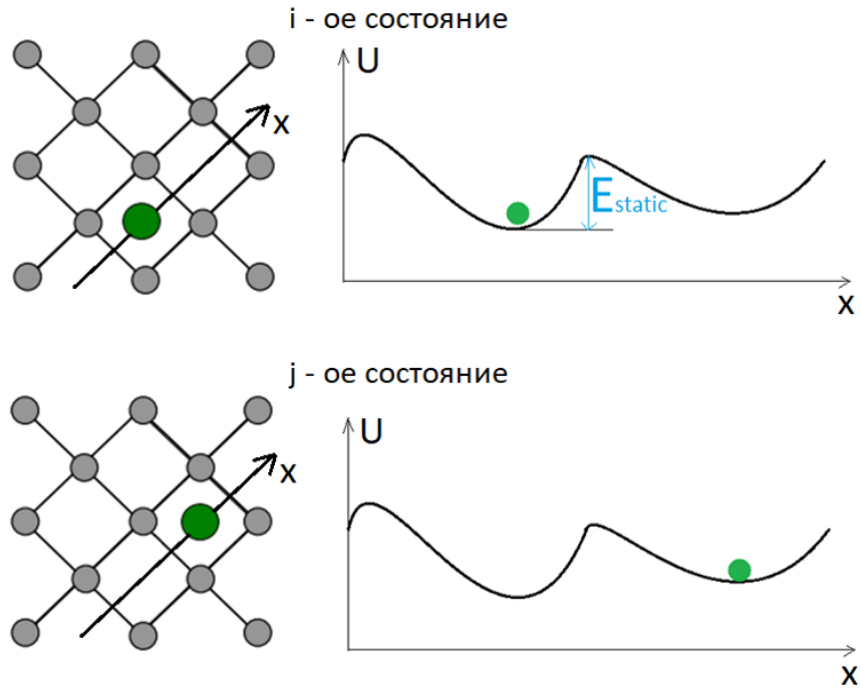


Рис. 2.2. Схематическое изображение перехода системы из одного состояния в другое. В правой части рисунка по вертикали отложена потенциальная энергия движущейся частицы, по горизонтали — координата.

Изначально каждый атом будет занимать определённое положение в пространстве [8]. Назовём это i -ым состоянием системы. При этом каждый атом будет колебаться около положения минимума потенциальной энергии. Теперь переместим один атом в другую потенциальную яму и получим новое состояние системы j . Для вычисления вероятности такого перехода используется теория переходного состояния [9, 10]. Вероятность ν_{ij} перехода системы из состояния i в состояние j не зависит от того, в каких состояниях находилась система до этого, а определяется температурой T и величиной потенциального барьера E_{static} ,

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{static}}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

где ν_{ij} — префактор, который обычно лежит в пределах $10^{12} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана.

По формуле (2.1) найдём для всех возможных состояний вероятность перехода в это состояние ν_{ij} , $j \in (1, N)$, где N - количество возможных состояний. Составим таблицу, l -ый элемент которой вычисляется по формуле (2.2).

$$k_l = \sum_{j=1}^l \nu_{ij}, \quad l \in (1, N). \quad (2.2)$$

Случайное число $r \in (0, 1)$, умноженное на $k_{tot} = \sum_{j=1}^N \nu_{ij}$, указывает на один из вариантов перехода к новому состоянию (см. рис. 2.3)

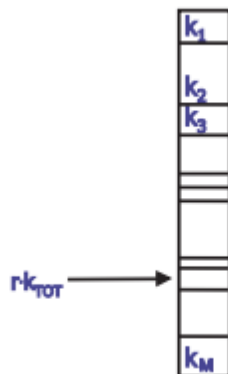


Рис. 2.3. Схематическая иллюстрация процедуры выбора пути перехода системы

Чем большее значение потенциальной энергии имеет система в j -ом состоянии, тем с меньшей вероятностью она переходит в это состояние. В итоге, система стремится к состоянию с наименьшей энергией, которое и должно реализовываться в реальном эксперименте.

Для определения продолжительности перехода используются экспоненциально распределенные случайные числа (2.3).

$$t_{ij} = -\frac{1}{k_{tot}} \cdot \ln r, \quad r \in (0, 1] \quad (2.3)$$

где r — равномерно распределенное случайное число.

Таким образом, в процессе моделирования кинетическим методом Монте-Карло система частиц движется в сторону наименьшей полной энергии по пути с наименьшими энергетическими барьерами. Это позволяет модельной системе на пути к термодинамическому равновесию проходить через правильную последовательность квазиравновесных состояний. Среднее время одного шага также может быть легко определено.

Глава 3

Объект исследования

Моделируемая система представляет собой одномерную вычислительную ячейку размерами $N = 1164$ атомов, на которую напыляется $M = 364$ атома серебра при определённой температуре с частотой напыления 0.003 МС/с (см. рис. 3.1). Используются периодические граничные условия, то есть атом находящийся на последнем месте при движении вправо оказывается первым, и наоборот.

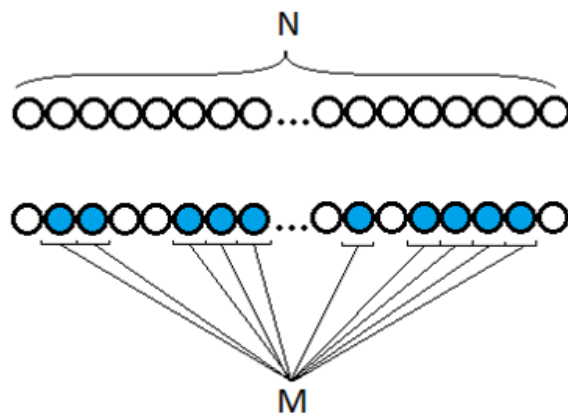


Рис. 3.1. Схематическое изображение цепочки атомов. Белым – свободная позиция (атом платины). Синим – адатом (атом серебра).

После напыления температура системы меняется по экспоненциальному закону (см. рис. 3.2):

$$T(t) = T_2 - (T_2 - T_1) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.1)$$

где t — время охлаждения образца, T_2 — конечная температура, T_1 — начальная температура, τ — характерное время охлаждения. На рисунке 3.2 показаны зависимости температуры от времени рассчитанные по формуле (3.1) с параметрами $T_1 = 130$ К, $T_2 = 80$ К, при разных τ . Из графика видно, что система дольше остаётся при более высоких температурах, чем больше характерное время охлаждения.

Величины диффузионных барьеров для прыжков были рассчитаны [11] в рамках теории функционала плотности. Они представлены на рисунке 3.3 для условно обозначенного красным атома серебра при разных ситуациях. Для определённости атом движется вправо. Когда атом движется влево, используются аналогичные барьеры для симметричных ситуаций. Назовём порядком соседства слева и справа модуль разницы между номерами позиций двигающегося атома и первым атомом серебра, соответственно, слева

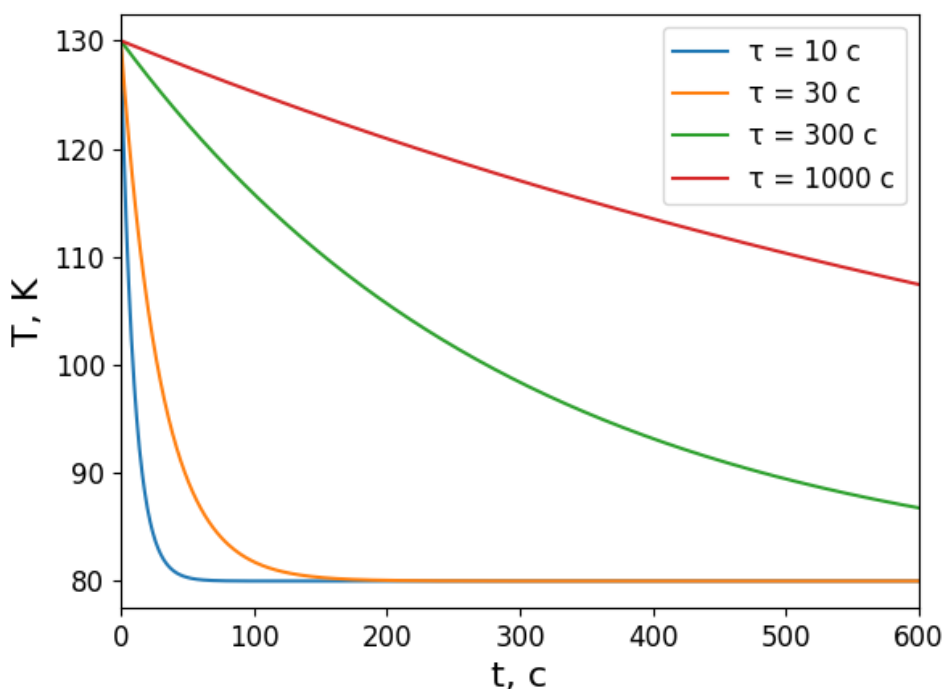


Рис. 3.2. Зависимость температуры от времени после напыления при разных характерных временах охлаждения.

и справа. Величина потенциального барьера зависят от порядка соседствадвигающегося атома. Так барьер при движения атома вправо из первых соседей слева в первые соседи справа равен 0.370 эВ (см. рис. 3.3 а). Из первых соседей слева во вторые соседи справа, и из вторых соседей слева в первый порядок соседства справа — 0.295 эВ и 0.235 эВ, соответственно (см. рис. 3.3 б,в). Другие атомы влияют на величину диффузионного барьера, если порядок соседства меньше четырёх. Если соседние атомы находятся дальше, чем третий порядок соседства отдвигающегося атома, то такая поверхность называется свободной. Барьер для движения атома серебра по свободной поверхности равен 0.241 эВ (см. рис. 3.3 ж). Величина потенциального барьера, чтобы отсоединиться атому от цепочки равна 0.295 эВ (см. рис. 3.3 г), а чтобы присоединиться — меньше, и составляет 0.235 эВ (см. рис. 3.3 е). Небольшая разница барьеров и обеспечивает формирование цепочек в моделируемой системе.

Для проведения численного эксперимента была создана компьютерная программа, реализующая кинетический метод Монте-Карло. Алгоритм реализован на языке программирования C++ с использованием объектно-ориентированного подхода. Для работы программы используется генератор случайных чисел Вихрь Мерсенна [12] mt19937 из библиотеки random для C++. Вихрь Мерсенна лишён многих недостатков, таких как малый период, платформозависимость и легко выявляемые статистические закономерности. На вход программе подаётся набор параметров:

- N – количество проводимых численных экспериментов,

- τ – величина характерного времени охлаждения в секундах,
- T_1 – начальная температура в градусах Кельвина,
- T_2 – конечная температура в градусах Кельвина,
- t – время охлаждения в секундах.

На выходе получается текстовый файл, в котором отображаются длины цепочек атомов серебра и основные параметры системы в каждом эксперименте, а также распределение длин по всему ансамблю. Полученные данные обрабатываются при помощи библиотеки Python matplotlib.

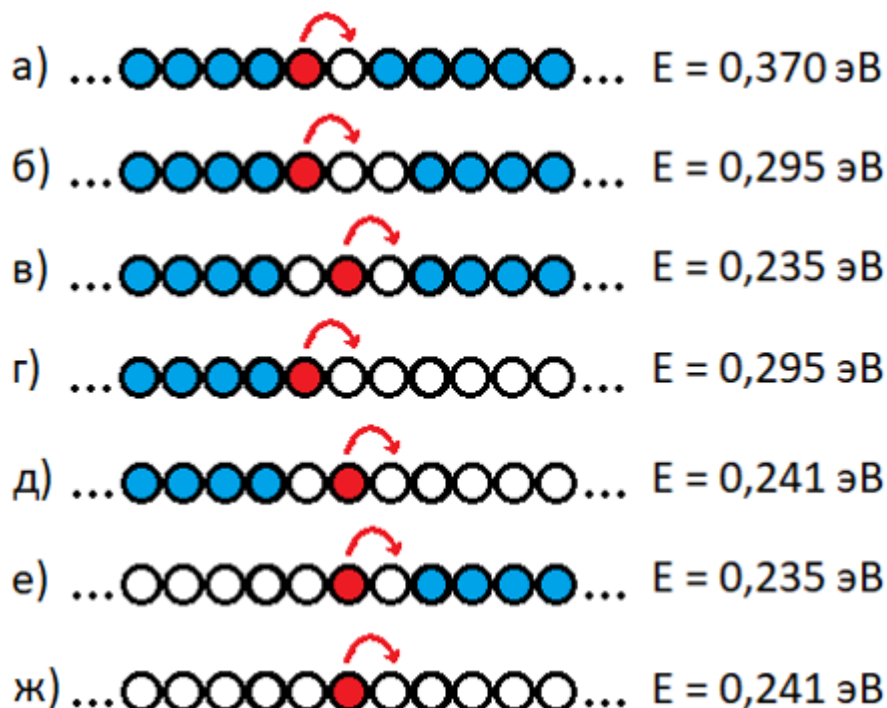


Рис. 3.3. Схематическое изображение возможных событий и соответствующие диффузионные барьеры для этих событий. Белый – свободная позиция. Синий – атом серебра. Красный –двигающийся атом серебра.

Глава 4

Результаты моделирования

В результате моделирования было установлено, что распределение длин цепочек имеет два характерных вида зависимости. В первом случае график имеет монотонно спадающий вид, характерный для равновесного распределения. Во втором случае наблюдается пик в районе длин цепочек от 5 до 10 (см. рис. 4.1).

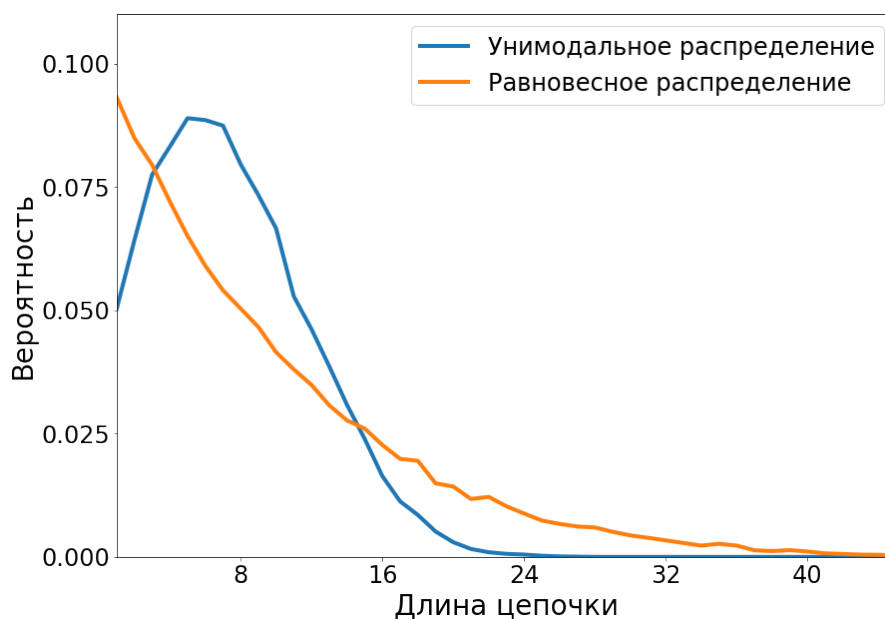


Рис. 4.1. Распределение длин атомов Ag на поверхности Pt(997) при разных температурных режимах. Равновесное распределение — экспоненциальное изменение температуры (2.3) с параметрами $T_1 = 140$ К, $T_2 = 120$ К, $\tau = 900$ с. Унимодальное распределение — экспоненциальное изменение температуры (2.3) с параметрами $T_1 = 120$ К, $T_2 = 80$ К, $\tau = 900$ с. Время охлаждения в численном эксперименте составляло 600 секунд.

Определяющим фактором является температура подложки во время проведения эксперимента. Если температура выше некоторой, так называемой характеристической температуры, то зависимость будет близка к равновесному распределению. Так происходит из-за того, что 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 недлинные цепочки. Система при этом находится в термодинамическом равновесии: цепочки постоянно распадаются и формируются. При этом движение цепочек за счёт последовательного перемещения вакансии не наблюдается, потому что энергетический барьер для этого

относительно высокий (см. рис. 3.3 а). Происходит в основном обмен крайними атомами между цепочками.

При уменьшении температуры формируется меньше коротких цепочек по сравнению с длинными. Это связано с тем, что образовавшиеся цепочки перестают распадаться, и наблюдается в основном диффузия одиночных атомов по поверхности и их дальнейшее присоединение к цепочкам. А если и происходит распад цепочек, то коротких, так как их больше и, следовательно, более вероятен их распад, чем длинных. Все эти факторы приводят к росту длинных цепочек, в результате чего распределение имеет пик (см. рис. 4.1). Температуру, при которой блокируется распад цепочек, будем называть характеристической. Блокировка событий распадов возможна по двум причинам.

Частота событий перехода системы из одного состояния в другое ν вычисляется по формуле Аррениуса (2.1). Тогда характерное время между событиями

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right). \quad (4.1)$$

Первое — это когда характерное время распада между цепочки, определяемое по формуле (4.1), становится сравнимо со временем проведения эксперимента, которое порядка $t \approx 10^2$ секунд. Диффузионный барьер, соответствующий распаду цепочки, равен 0.295 эВ. Получаем

$$t = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right). \quad (4.2)$$

Решая уравнение (4.1) относительно T , получаем при $t = 10^2$ с, $E = 0.295$ эВ, $\nu_0 = 10^{12}$ Гц, что $T = 107$ К. Такой вариант не наблюдается на практике из-за того, что при температурах ниже 250 К цепочки Ag на поверхности Pt не будут формироваться (см. рис. 1.4). Поэтому в таких системах напыление происходит при температурах выше 250 К, что намного выше 107 К и гарантирует нам, что за время эксперимента достаточное количество отсоединений от цепочек возможно.

Другой причиной блокировки события распадов является асимметрия в барьерах распада и образования цепочек. Как видно из рисунка 3.3 величина потенциального барьера на отсоединение атома от цепочки равна 0.295 эВ. А величина потенциального барьера для присоединения атома к цепочке меньше и составляет 0.235 эВ (см. рис. 3.3 е). Это означает, что частота событий присоединения больше, чем частота отсоединений. При высоких температурах и большом количестве событий движения атомов эта асимметрия играет не существенную роль, так как частоты большие и примерно равны по порядку величин. При понижении температуры частоты уменьшаются и наступает момент, когда становится существеннее меньше событий отсоединение от цепочек по сравнению событиями движения атомов по поверхности и их присоединения к цепочкам. Это приводит к росту длинных цепочек и сокращает количество коротких. На рисунке 4.2 (А) показана зависимость температуры подложки от времени во время охлаждения при разных начальных температурах, и соответствующие им распределения длин атомов

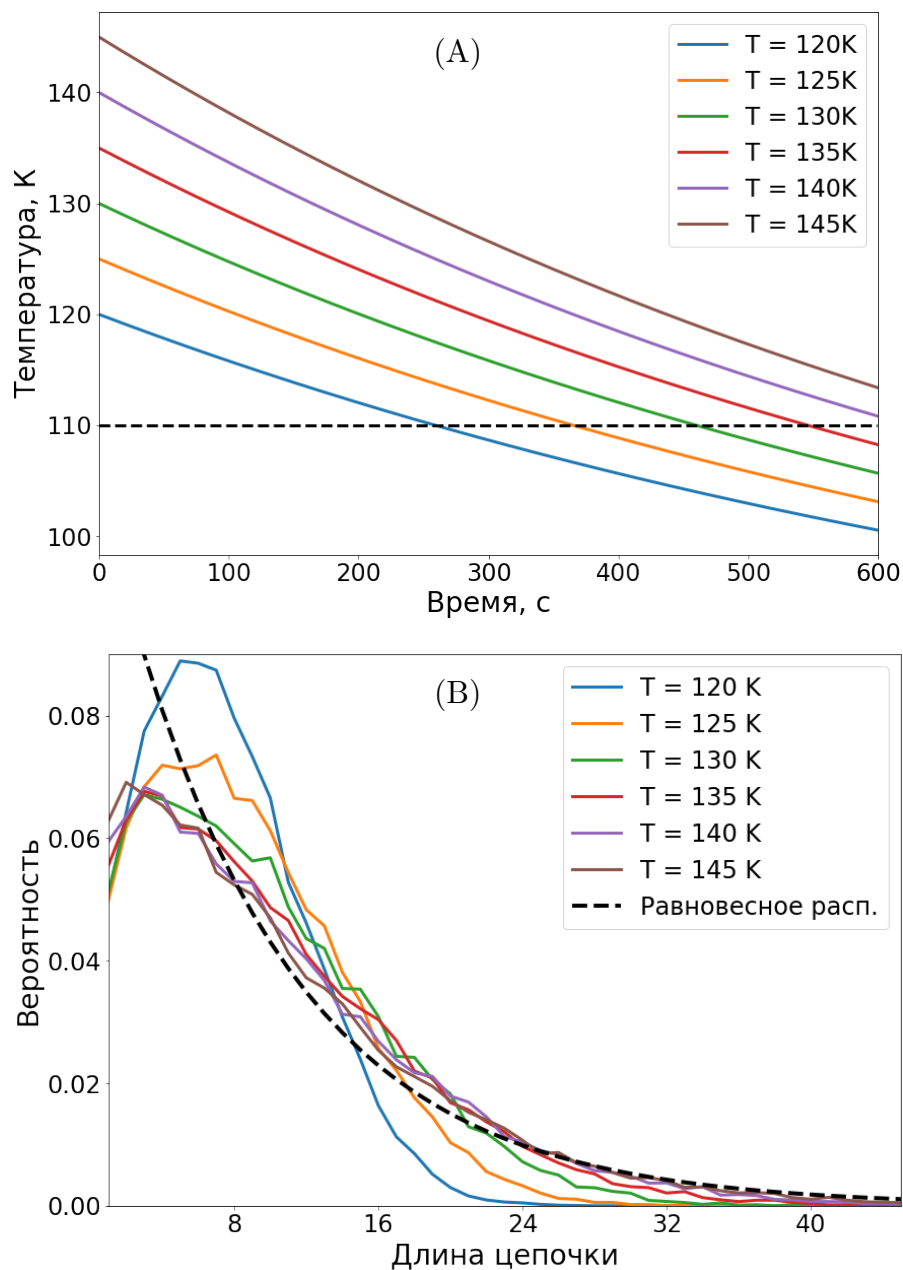


Рис. 4.2. (А) Температура меняющаяся по экспоненциальному закону от разных начальных температур T до конечной температуры $T_2 = 80$ К, описываемое выражением (3.1). (В) Распределения длин атомных цепочек полученные при разных температурных режимах. Время охлаждения в численном эксперименте составляло 600 с. Пунктирная линия соответствует равновесному распределению длин, описываемому выражением (1.10)

серебра на поверхности платины показано на рисунке 4.2 (В). Распределения, температура которых не падает ниже 110 К во время эксперимента, оказываются близкими к равновесному распределению. Таким образом, из анализа распределений следует, что для системы серебро на платине характеристическая температура находится около 110 К, при температурах эксперимента ниже этой температуры распределение меняет свой вид и переходит от монотонно спадающему к унимодальному распределению (см. рис. 4.2 (В)).

Распределения полученные при температурах эксперимента выше характеристической

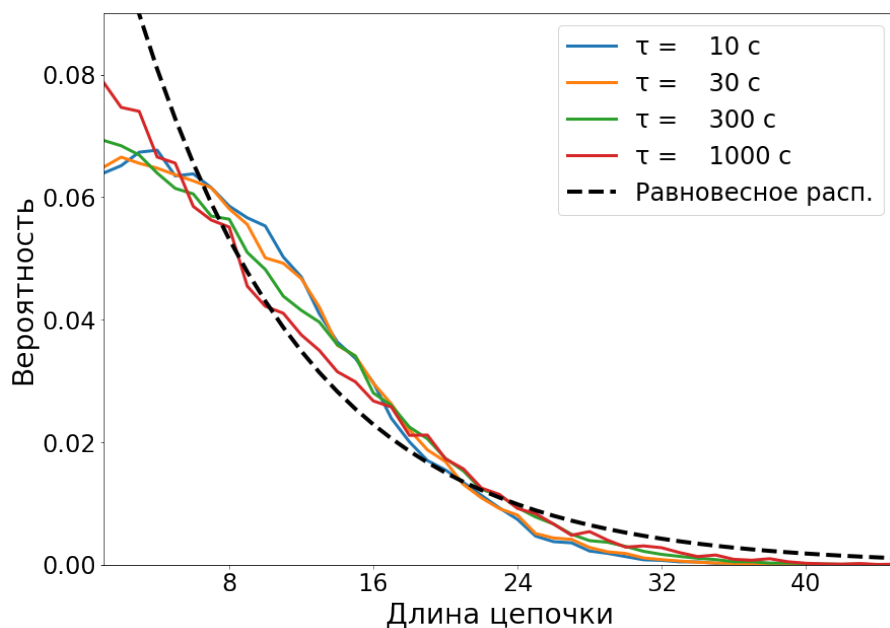


Рис. 4.3. Распределения длин атомных цепочек после отжига с температурой меняющейся по экспоненциальному закону от $T_1 = 130$ К до $T_2 = 120$ К в зависимости от характерного времени охлаждения τ . Время охлаждения в численном эксперименте составляло 600 с. Пунктирная линия соответствует равновесному распределению длин, описываемому выражением (1.10)

температуры представлены на рисунке 4.3. Из распределения длин цепочек серебра на поверхности платины при различных характерных временах охлаждения τ видно, что распределения имеют монотонно убывающий вид. Из графика следует, что зависимость становится ближе к равновесной с увеличением характерного времени охлаждения. Это означает, что при более высокой температуре система быстрее достигает равновесного распределения.

Наоборот при конечной температуре ниже 110 К система Ag на поверхности Pt(997) не достигает равновесного распределения: распределение принимает характерный вид, как показано на рисунке 4.4. Это связано с тем, что короткие цепочки длиной 2–3 атома успевают распастись за время эксперимента и присоединиться к более длинным, когда температура системы падает ниже характеристической. Причём из графика 4.4 видно, что, к примеру, при $\tau = 10$ секунд зависимость близка к равновесному распределению, хотя температура оказывается ниже характерной температуры для данной системы, а с увеличением τ распределение переходит к унимодальному. Так происходит по следующей причине. Чем меньше характерное время охлаждения, тем быстрее падает температура во время эксперимента (см. рис. 3.2), а при резком падении температуры количество событий движения атомов становится гораздо меньше, и система не успевает перестроиться: она как бы «замораживается» в таком виде в каком она была при высоких температурах, то есть в равновесном состоянии. Зависимости при характерном времени охлаждения в диапазоне $\tau = 10 - 100$ секунд мало отличимые (см. рис. 4.4 и 4.3).

Таким образом, исследование эволюции одномерных атомных структур в процессе

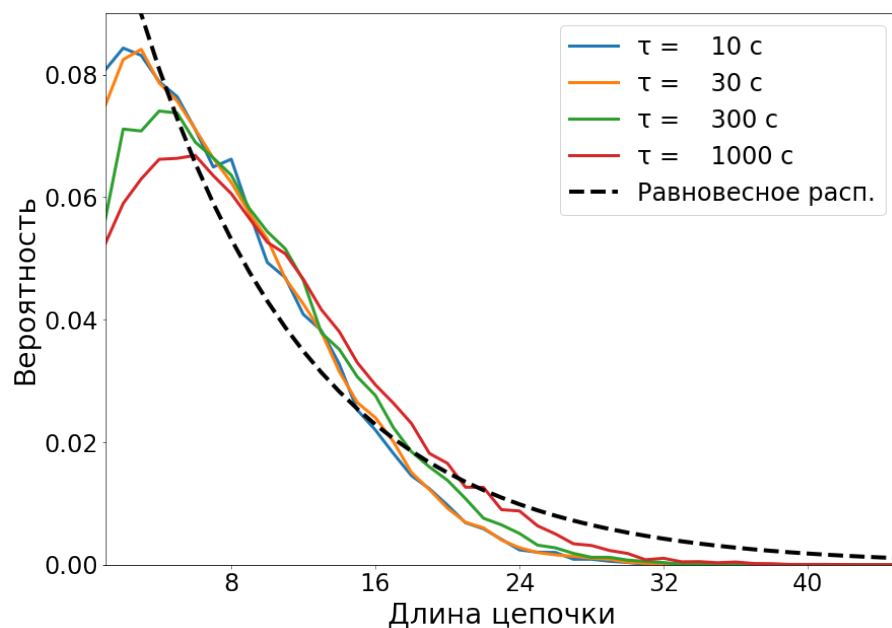


Рис. 4.4. Распределения длин атомных цепочек после отжига с температурой меняющейся по экспоненциальному закону от $T_1 = 130$ К до $T_2 = 80$ К в зависимости от характерного времени охлаждения τ . Время охлаждения в численном эксперименте составляло 600 с. Пунктирная линия соответствует равновесному распределению длин, описываемому выражением (1.10)

охлаждения кинетическим методом Монте-Карло показало, что достижение системой термодинамического равновесия зависит от скорости охлаждения и от времени проведения эксперимента, что необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных и построении теоретических моделей.

Заключение

- Установлено, что ниже некоторой критической температуры происходит только диффузия одиночных атомов Ag на поверхности Pt(997), которые в дальнейшем присоединяются к цепочкам. При этом система не достигает равновесного состояния, а распределение длин атомных цепочек серебра “замораживается”, то есть не изменяет свой вид на временах порядка времени проведения эксперимента.
- Показано, что система Ag на поверхности Pt(997) не достигает равновесного распределения при температуре ниже 110 К.
- Получено, что с уменьшением температуры значительно увеличивается время, за которое система достигает термодинамического равновесия.
- Установлено, что изменение параметра τ — характерного времени охлаждения — в диапазоне 10–100 секунд незначительно влияет на распределение длин атомных цепочек. В большей степени распределение зависит от конечной и начальной температуры.

Литература

- [1] P. Gambardella, H. Brune, K. Kern, and V. I. Marchenko. Equilibrium island-size distribution in one dimension. *Phys. Rev. B*, 73:245425, (2006).
- [2] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344:524–526, (1990).
- [3] А. Г. Сыромятников. *Теоретическое исследование процессов формирования и структурных свойств металлических атомных проводов*. Дис. ... канд-та физ.-мат. наук, МГУ им. М. В. Ломоносова, (2020).
- [4] K. Kuhnke and K. Kern. Vicinal metal surfaces as nanotemplates for the growth of low-dimensional structures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(47):S3311–S3335, (2003).
- [5] А. Г. Сыромятников, С. В. Колесников, А. М. Салецкий, и А. Л. Клавсюк. Формирование и свойства металлических атомных цепочек и проводов. *Успехи физических наук*, 191(7):705–737, (2021).
- [6] Д. В. Хеерман. *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике*. Москва “Наука”, главная редакция физико-математической литературы, (1990).
- [7] Arthur F. Voter. *Introduction to the kinetic Monte Carlo method*, pages 1–23. (2007).
- [8] Mie Andersen, Chiara Panosetti, and Karsten Reuter. A practical guide to surface kinetic monte carlo simulations. *Frontiers in Chemistry*, 7, (2019).
- [9] George H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1–2):121–127, (1957).
- [10] Peter Hänggi, Peter Talkner, and Michal Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after kramers. *Rev. Mod. Phys.*, 62:251–341, (1990).
- [11] А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, и А. Л. Клавсюк. Равновесные и неравновесные состояния одномерных атомных структур. *Письма в ЖЭТФ*, 110(5-6(9)):331–334, (2019).
- [12] Makoto Matsumoto, Takuji Nishimura. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation.*, 8(1):3–30, (1998).

Список публикаций

- [1] А. Г. Сыромятников, С. А. Кудряшов, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк. Влияние процесса нагрева и охлаждения на длины одномерных атомных структур. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 160(3):410–414, (2021).
- [2] Syromyatnikov, A. G., Kudryashov, S. A., Saletsky, A. M., Klavsyuk, A. L.. Atomic-scale self-organization of monatomic transition- metal oxide chains. *IV International Baltic Conference on Magnetism 2021 (IBCM-2021) Book of Abstracts*, p. 85 (2021).
- [3] Кудряшов, С. А.. Формирование одномерных атомных структур серебра на поверхности платины. *XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2022». Секция «Физика». Сборник тезисов*, стр. 572–573 (2022).