

Самоорганизация атомов Cs на Ag(111), обусловленная квантовым конфайнментом поверхностных электронов на кластерах Ag

А. С. Смирнов^a, А. М. Салецкий^b

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

E-mail: ^aalexeysmirnov@yandex.ru, ^bsam@phys.msu.ru

Статья поступила 15.07.2009, подписана в печать 09.10.2009

Изучено влияние квантового конфайнмента, создаваемого нанокластерами Ag, на самоорганизацию атомов Cs на поверхности Ag (111). Установлено существование разрешенных и запрещенных зон для диффузии атомов Cs на кластерах и в их окрестности. Показано, что в процессе самоорганизации ансамбля атомов Cs на поверхности кластеров и около них происходит формирование атомных орбит.

Ключевые слова:nanoфизика, кластеры, квантовый конфайнмент.

УДК: 538.971. PACS: 75.15.Pd.

Введение

В последние десятилетия особое внимание уделяется созданию новых структур в наномасштабе. Интерес к процессам роста наноструктур в процессе атомной самоорганизации усилился после теоретического предсказания [1] и экспериментального обнаружения [2] стоячих волн электронной плотности вокруг дефектов на поверхностях благородных металлов, имеющих поверхностные состояния (Cu(111), Ag(111), Au(111)). Исследования показали, что интерференция стоячих волн электронной плотности от двух дефектов приводит к непрямому дальнодействующему взаимодействию между ними, проявляющемуся вплоть до расстояний 70 Å [3]. Благодаря открытию этого феномена стало возможным создание нового класса атомных структур, стабилизованных свободными электронами поверхности [4]. Недавние исследования показали, что дальнодействующее взаимодействие между атомами через проводящие электроны подложки оказывает влияние на самоорганизацию кластеров [5]. Следующим важным шагом стало обнаружение явления квантового конфайнмента в замкнутых наноструктурах. Если свободные электроны подложки ограничены стенками квантовых резонаторов [6] или находятся внутри вакансационных кластеров [7], то они также образуют стоячие волны электронной плотности внутри этих структур. Квантовый конфайнмент свободных электронов приводит к неравномерному распределению энергии атома на поверхности, вследствие чего формируются новые наноструктуры, появление которых на чистой поверхности металла невозможно [8].

На сегодня существует два подхода к получению вида потенциала непрямого дальнодействующего взаимодействия адатомов с дефектами на поверхности и другими адатомами. Сутью первого подхода являются первопринципные расчеты, в ходе которых методом Корринга–Кона–Ростокера (KKР) решается уравнение Кона–Шема. В 2000 г. Хильдгард и Персон предложили другой метод, позволяющий получать аналитический вид для непрямого дальнодействующего взаимодействия [9]. Их теория связала энергию электронных вза-

имодействий $E(r)$ с характером рассеяния свободных электронов на дефектах. Последующие работы показали, что результаты расчета энергии взаимодействия близки к результатам экспериментов и первопринципным расчетам. Также авторы работ [10] использовали модель Хильдгарда–Персона для получения потенциала взаимодействия атома Cs со ступенью поверхности Ag(111).

Целью настоящей работы является теоретическое исследование влияния квантового конфайнмента, создаваемого кластерами Ag, на диффузию и самоорганизацию атомов Cs на поверхности Ag(111). В работе показывается, что за счет квантового конфайнмента происходит существенное изменение характера диффузии атомов Cs как на кластерах, так и в их окрестности по сравнению с чистой поверхностью. Моделирование проводится с помощью метода кинетического Монте–Карло. Для получения потенциалов межатомных парных взаимодействий и энергии взаимодействия атомов цезия с нанокластером Ag нами использовалась модель Хильдгарда–Персона.

1. Потенциалы взаимодействия. Модель Хильдгарда–Персона

Общий вид потенциала взаимодействия между двумя атомами Cs на поверхности Ag(111) получается суммированием двух слагаемых:

$$E_{\text{ad-ad}} = A_0 E_0 \left(\frac{2 \sin \delta_0}{\pi k_F} \right)^2 \frac{\sin(2k_F r + 2\delta_0)}{r^2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p^2}{r^3}, \quad (1)$$

где первое слагаемое, согласно модели Хильдгарда–Персона [9, 10], ответственно за непрямое дальнодействующее взаимодействие, а второе учитывает диполь–дипольное взаимодействие атомов цезия. В формуле (1) k_F — волновой вектор, A_0 — амплитуда рассеяния, E_0 — граница поверхностных состояний относительно энергии Ферми, δ_0 — фазовый сдвиг, p — дипольный момент атома Cs, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная и r — расстояние между атомами. Данные параметры зависят от типа взаимодействующих атомов и материала подложки, а их значения находятся из результатов экспериментов. Так, в работе [10], согласно

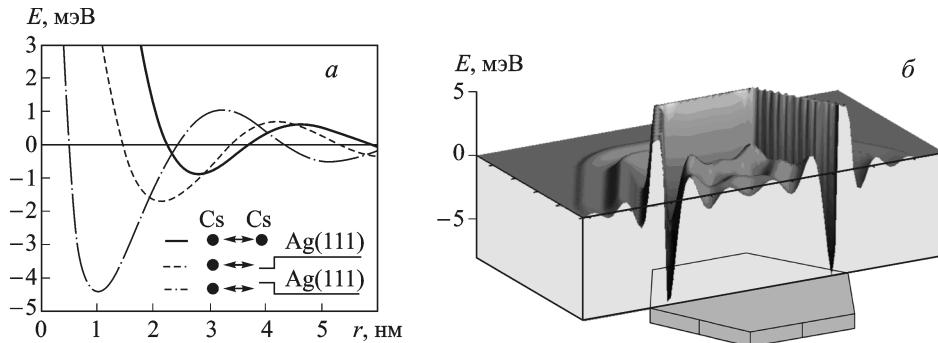


Рис. 1. Потенциалы непрямого дальнодействующего взаимодействия для двух атомов цезия (сплошная кривая), для взаимодействия атома цезия с восходящим ступенем (штиховая кривая) и для взаимодействия атома цезия с нисходящим ступенем (штрихпунктир) (а); трехмерный вид потенциалов взаимодействия атома цезия с кластером (б)

экспериментам по самоорганизации атомов Cs на поверхности Ag(111), авторы предлагают следующие параметры для вычисления энергии взаимодействия двух атомов Cs: \$E_0 = -70\$ мэВ, \$A_0 = 0.3\$, \$k_F = 0.813\$ нм⁻¹, \$\delta_0 = \pi/2\$, \$p = 0.09e\$ нм (\$e\$ — заряд электрона). Вид потенциала показан на рис. 1, а (сплошная кривая). Как видно из рисунка, потенциал взаимодействия осциллирует, период осцилляций \$\lambda_F/2 \approx 3.8\$ нм, что характерно для поверхности Ag(111). На расстоянии 2.8 нм находится притягивающий минимум со значением \$-1.0\$ мэВ. Далее, при \$r = 4.7\$ нм расположен отталкивающий барьер высотой \$+0.57\$ мэВ. Дальнейшие минимумы и максимумы имеют значения, близкие к нулю. Следует обратить внимание, что на расстоянии ближайших соседей на поверхности Ag(111) (2.89 Å) модель Хильдгарда–Персона не учитывает прямого взаимодействия атомов, поэтому обычно это взаимодействие добавляется «вручную». Но из-за наличия сильного диполь–дипольного взаимодействия атомы Cs, находясь на расстоянии ближайших соседей, отталкиваются, т. е. не формируют димеров, поэтому мы оставляем полученный потенциал без изменений.

Эксперименты показывают, что кластеры на поверхностях Ag(111) имеют почти правильную шестиугольную форму и высоту в 1 атомный монослой [7]. Каждый край кластера представляет собой ступень на поверхности Ag(111), поэтому для того чтобы получить энергию взаимодействия атома с кластером, необходимо знать потенциалы взаимодействия атома Cs со ступенями поверхности серебра, которые могут быть восходящими (если атом находится вне кластера) и нисходящими (если атом расположен на кластере).

Согласно модели Хильдгарда–Персона, потенциал взаимодействия «атом — восходящая ступень» описывается формулой [10]

$$E_{\text{ad-st}} = B_0 \frac{\sqrt{5}}{\pi^2 k_F^{5/2} a_0} \frac{\sin(2k_F r + 2\delta_0 + \pi/4)}{r^{3/2}}, \quad (2)$$

где \$B_0 = -4.5\$ мэВ, \$A_0 = 0.3\$, \$k_F = 0.813\$ нм⁻¹, \$\delta_0 = \pi/2\$ [10]. Данная формула рассматривает ступень поверхности как бесконечную цепочку атомов и учитывает рассеяние волновых функций на потенциале каждого атома, входящего в цепочку [9, 10]. Вид потенциала показан на рис. 1, а (штиховая линия). На расстоянии 2.2 нм глубина минимума составляет

\$-1.64\$ мэВ, отталкивающий барьер \$+0.63\$ мэВ расположен на расстоянии 4.2 нм. В отличие от потенциала, рассчитанного по формуле (1), амплитуда взаимодействия затухает обратно пропорционально \$r^{3/2}\$. При расчете данного взаимодействия необходимо также учитывать случай присоединения атома Cs к кластеру Ag при напылении, поэтому для расстояния 2.45 Å мы добавим в полученный потенциал значение \$-1\$ эВ.

Потенциал взаимодействия атома Cs с нисходящей ступенью описывается следующей формулой:

$$E_{\text{ad-st2}} = B_0 \frac{\sqrt{5}}{\pi^2 k_F^{5/2} a_0} \frac{\sin(2k_F r + 2\delta_0 + 3\pi/4)}{r^{3/2}}. \quad (3)$$

Значения параметров те же, что и в формуле (2). Единственное отличие формулы (3) от предыдущей — это наличие фазового сдвига, равного \$\pi/2\$. Наличие данного сдвига выражает тот факт, что в предыдущем случае (случай «адатом — восходящий ступень») волновые функции атома цезия рассеиваются на потенциале атомов серебра, образующем край ступени, а в данном случае (случай «атом — нисходящий ступень») волновые функции атома цезия рассеиваются на вакуумном потенциале. Предполагаемый вид потенциала взаимодействия «атом — нисходящая ступень» дан на рис. 1, а (штрихпунктирная линия). Как видно, наличие дополнительного фазового сдвига приводит к тому, что минимум приблизился к нулю (к границе кластера) на расстояние 1 нм и углубился до значения \$-5\$ мэВ.

Для того чтобы получить энергию взаимодействия атома с кластером, необходимо воспользоваться некоторыми приближениями: при моделировании мы полагаем, что, когда адатом расположен на кластере, потенциал его взаимодействия с краем кластера вычисляется по формуле (3) суммированием со всеми краями нанокластера, а для атомов, которые находятся вне кластера серебра, вычисляется кратчайшее расстояние между ними и ближайшим краем кластера и берется соответствующее значение потенциала согласно формуле (2).

На рисунке 1, б показано трехмерное изображение потенциала взаимодействия атома с кластером, размер стороны которого равен 11.5 нм (40 атомов). Кластер обозначен шестиугольным цилиндром. Значения энергии над кластером соответствуют случаю, когда атом находится на его поверхности, потенциал вне

границ кластера — для атомов, находящихся около него. Из рисунка видно, что вблизи границ кластера расположены высокие отталкивающие барьеры, значение которых более 5 мэВ. С внешней стороны располагаются концентрические шестиугольные кольца притягивающих потенциалов и отталкивающих барьеров. Их расположение и значения полностью соответствуют минимумам и максимумам в потенциале взаимодействия «атом — восходящая ступень» (рис. 1, *a*, штриховая линия). На поверхности кластера принцип суммирования взаимодействия с каждой из его сторон привел к неравномерному распределению энергии системы в зависимости от положения атома. В углах кластера расположены глубокие притягивающие ямы со значением −10 мэВ. Вдоль границ кластера на расстоянии 1 нм потенциал также притягивающий и имеет значение от −4 до −6 мэВ. Далее по направлению к центру находится концентрическое кольцо отталкивающего барьера высотой приблизительно +1 ÷ +2 мэВ. В центре кластера расположены концентрические отталкивающие и притягивающие области, значение которых близко не превышает 1 мэВ.

2. Самоорганизация атомов Cs на Ag(111): метод Монте-Карло

Полученная карта энергии взаимодействия атома с кластером позволяет сделать вывод о том, что на кластере и вокруг него существуют области, где атомам находиться предпочтительнее, и области, где расположение атомов энергетически невыгодно. Вследствие данного факта правомерно ожидать неравномерное распределение ансамбля атомов после напыления на подложку при низкой температуре. Чтобы показать это, мы исследуем поведение ансамбля атомов цезия на поверхности Ag(111) при наличии на ней кластера серебра кинетическим методом Монте-Карло — методом, успешно применяющимся для моделирования и исследования ростаnanoструктур на поверхностях [8, 11, 12]. В модели рассматриваются только короткие «прыжки» атома по поверхности типа (111) [8]. Вероятность перескока атома из узла k на поверхности кластера в узел j находится по формуле $\nu_{k \rightarrow j} = \nu_0 \exp(-E_{k \rightarrow j}/k_B T)$. В этом выражении T — температура, ν_0 — фактор Аррениуса (10^{12} с^{−1}) и k_B — константа Больцмана. Начальная E_k и конечная E_j энергии электронного взаимодействия атома с краями кластера включены в энергетический барьер, который имеет вид $E_{k \rightarrow j} = E_D + 0.5(E_j - E_k)$, где E_D — диффузионный барьер для одиночного атома на чистой поверхности (согласно [9], он равен 17 мэВ). Справедливость используемого приближения для расчета барьера $E_{k \rightarrow j}$ подтверждается рядом предыдущих исследований [8, 11, 12]. На рис. 2 показаны результаты моделирования самоорганизации атомов цезия на кластере серебра со стороной 11.5 нм (40 атомов) и вокруг него при различных значениях плотности напыления. На рисунках приведено мгновенное распределение атомов спустя некоторое время, за которое система приняла состояние с локальным минимумом энергии. Температура поверхности 6 К — минимальная температура, при которой свободный атом цезия начинает диффундировать по поверхности [9]. При

концентрации напыления 0.3% монослоя (рис. 2, *a*) во всех углах кластера находится по одному атому. Это объясняется интерференцией стоячих волн электронной плотности, которая приводит к возникновению в углах кластера притягивающего потенциала глубиной −10 мэВ (рис. 1, *b*). Остальные атомы на кластере расположены в 1 нм от края кластера, что соответствует первому минимуму в потенциале взаимодействия «атом—кластер» (рис. 1, *a*, *b*). В совокупности эти атомы формируют внутреннюю орбиту, обозначенную прозрачным шестиугольником. С внешней стороны кластера на расстоянии 2.45 Å находится несколько атомов, присоединенных к нему при напылении на поверхность; в процессе самоорганизации они неподвижны. Атомы, напыленные на расстоянии больше 2.45 Å от границ кластера, располагаются в 2.2 нм от края кластера (рис. 2, *a*). В совокупности они формируют первую внешнюю орбиту, обозначенную прозрачным шестиугольником вне кластера. При увеличении концентрации до 0.7% монослоя (рис. 2, *b*) атомы на поверхности кластера формируют первую замкнутую орбиту вдоль края кластера (на расстоянии 1 нм от его границы). Оставшиеся атомы образуют вторую незавершенную орбиту на кластере. Подобное явление наблюдается и с внешней стороны кластера. При концентрации 0.7% монослоя атомы на подложке замыкают первое шестиугольное кольцо, расположенное на расстоянии 2.2 нм от края кластера, и начинают формирование второго кольца. При концентрации 1% (рис. 2, *c*) наблюдается заполнение второй орбиты на кластере и вне него. Расстояние между атомами внутри одного кольца соответствует первому локальному минимуму в потенциале взаимодействия «атом—атом» для цезия (рис. 1, *a*) и равно 2.8 нм. Формирование вторых и третьих орбит

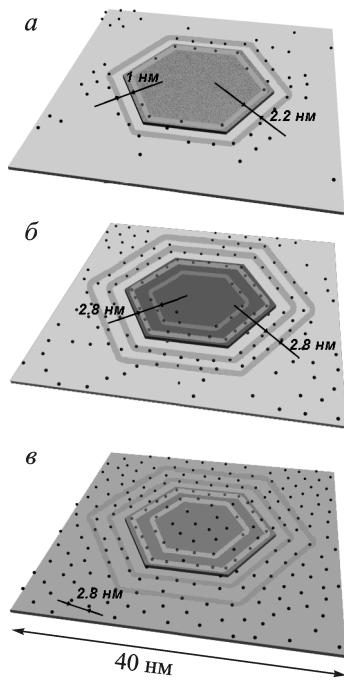


Рис. 2. Распределение атомов Cs на кластере и около него при разных концентрациях: $\rho = 0.3\%$ монослоя (*a*), $\rho = 0.7\%$ монослоя (*b*), $\rho = 1\%$ монослоя (*c*). Температура поверхности $T = 6$ К

на кластере и около него происходит в основном за счет взаимодействия атомов первой орбиты с атомами, находящимися вне ее, влияние кластера на атомную диффузию на этих расстояниях мало, поэтому расстояние между орбитами равно 2.6 нм.

Заключение

Проведенные исследования продемонстрировали, что вследствие конфайнмента поверхностных электронов энергия электронного взаимодействия кластера и атома, расположенного в его окрестности, существенно зависит от местоположения атома. Анизотропное поведение атомов возле кластеров наблюдалось во множестве экспериментов. Например, в работе [13] отмечается, что атомы меди на поверхности меди (111) формируют гексагональную структуру около кластера и выстраиваются в линейную цепочку на некотором расстоянии от границы на его поверхности. В то же время атомы никогда не наблюдались в областях, примыкающих к границе кластера, что свидетельствует об отталкивающих барьерах в этих зонах [13, 14]. В эксперименте [17] исследования стоячих волн электронной плотности показали, что в углах треугольных структур наблюдаются зоны повышенной плотности, что должно приводить к увеличению притягивающего минимума в потенциале взаимодействия атома со структурой в этих областях, как это происходит около углов на поверхности кластера. Кроме того, анизотропная диффузия атомов вокруг кластера и на его поверхности, наблюдающаяся в экспериментах по исследованию движения атома Ir вокруг кластера Ir на поверхности Ir(111) [15] и атома Pt на кластере Pt [16], также может быть объяснена наличием областей с положительной и отрицательной энергией взаимодействия, которые возникают вследствие квантового конфайнмента [7] и оказывают колоссальное влияние на процесс атомной самоорганизации.

Полученные результаты свидетельствуют об определяющей роли квантового конфайнмента поверхностных электронов в процессах формированияnanoструктур.

Self-organization of Cs adatoms on Ag(111) induced by quantum confinement of surface electrons on Ag clusters

A. S. Smirnov^a, A. M. Saletsky^b

Department of General Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^aalexeysmirnov@yandex.ru, ^bsam@phys.msu.ru.

Effect of quantum confinement on Ag nanoclusters on diffusion of Cs adatoms on the Ag (111) is investigated. It has been revealed that resolved and forbidden zones for atomic motion are presented on the cluster surface and near it. By means of kinetic Monte Carlo method, it was shown that self-assembled Cs adatoms forms hexagonal concentric orbits on the Ag cluster and in the vicinity of it.

Keywords: nanophysics, clusters, quantum confinement, self-organization.

PACS: 75.15.Pd.

Received 15 July 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2010).

Список литературы

1. Lang N.D., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1970. **1**. P. 4555.
2. Crommie M.F. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2000. **109**. P. 1.
3. Lau H., Kohn W. // Surf. Sci. 1978. **75**. P. 69.
4. Knorr N., Brune H., Epple M. et al. // Phys. Rev. B 2002. **65**. P. 115420; Repp J., Moresco F., Meyer G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. **85**. P. 2981.
5. Nanayakkara S.U., Sykes E.C.H., Fernandez-Torres L.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. **98**. P. 206108; Gabl M., Bachmann M., Memmel N., Bertel E. // Phys. Rev. B. 2009. **79**. P. 153409.
6. Niebergall L., Rodary G., Ding H.F. et al. // Phys. Rev. B. 2006. **74**. P. 195436; Stepanyuk V.S., Niebergall L., Hergert W. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. **94**. P. 187201.
7. Li J., Schneider W.-D., Berndt R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. **80**. P. 3332; Li J., Schneider W.-D., Crampin S. et al. // Surf. Sci. 1999. **95**. P. 422.
8. Stepanyuk V.S., Negulyaev N.N., Niebergall L. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. **97**. P. 186403; Ding H.F., Stepanyuk V.S., Ignatiev P.A. et al. // Phys. Rev. B. 2007. **76**. P. 033409.
9. Hyldgaard P., Persson M. // J. Phys. Condens. Matter. 2000. **L13**. P. 12; Hyldgaard P., Einstein T.L. // J. Cryst. Growth. 2005. **275**. P. e1637.
10. Ziegler M., Kroger J., Berndt R. et al. // Phys. Rev. B. 2008. **78**. P. 245427.
11. Kolesnikov S.V., Klavsyuk A.L., Saletsky A.M. // Phys. Rev. B. 2009. **79**. P. 115433.
12. Stepanyuk O.V., Negulyaev N.N., Saletsky A.M. et al. // Phys. Rev. B. 2008. **78**. P. 113406; Stepanyuk O.V., Negulyaev N.N., Saletsky A.M. et al. // Phys. Rev. B. 2009. **79**. P. 155410.
13. Repp J., Moresco F., Meyer G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. **85**. P. 2981.
14. Ding H.F., Stepanyuk V.S., Ignatiev P.A. et al. // Phys. Rev. B. 2007. **76**. P. 033409.
15. Wang S.C., Ehrlich G. // Phys. Rev. Lett. 1993. **70**. P. 41; Wang S.C., Ehrlich G. // Phys. Rev. Lett. 1993. **71**. P. 4174.
16. Golzhauser A., Ehrlich G. // Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 1334.
17. Braun K.-F., Rieder K.-H. // Phys. Rev. Lett. 2002. **88**. P. 096801.

Сведения об авторах

1. Смирнов Алексей Сергеевич — аспирант; e-mail: alexeysmirnov@yandex.ru.
2. Салецкий Александр Михайлович — докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (495) 939-36-32, e-mail: sam@phys.msu.ru.