

К 270-летию МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА (МГУ)
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Экзотические наноструктуры на поверхности металлов

С.В. Колесников, А.Г. Сыромятников, А.М. Салецкий, А.Л. Клавсюк

На сегодняшний день, помимо широко исследуемых нанообъектов, существует целый ряд менее популярных, но от этого не менее интересных экзотических наноструктур, которые по своим физико-химическим свойствам занимают некоторое промежуточное положение. В статье рассмотрены следующие экзотические наноструктуры, формирующиеся в биметаллических системах: атомные сверхрешётки, плоские дендриты, пальцеобразные выступы, связанные наноструктуры, погружённые в первый слой подложки, а также кластеры, формирующиеся под поверхностью на глубине нескольких атомных слоёв. Подробно обсуждаются как экспериментальные методы получения таких наноструктур, так и теоретические подходы к моделированию их формирования. Также обсуждаются физико-химические свойства экзотических наноструктур и возможные перспективы их технического применения.

Ключевые слова: наноструктуры, поверхность, сверхрешётки, дендриты, кластеры, формирование, биметаллические системы

PACS numbers: 61.46. – w, 68.70. + w, 81.16. – c

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039736>

Содержание

1. Введение (377).
 2. Сверхрешётки (378).
 - 2.1. Фриделевские осцилляции электронной плотности на поверхности металлов.
 - 2.2. Непрямое дальнodelствующее взаимодействие между атомами.
 - 2.3. Формирование и стабильность сверхрешёток.
 - 2.4. Спектр проводимости сверхрешёток.
 3. Плоские дендриты (381).
 4. Пальцеобразные выступы (384).
 5. Наноструктуры в первом слое поверхности (386).
 6. Кластеры под поверхностью (390).
 7. Заключение (392).
- Список литературы (393).

1. Введение

За последние десятилетия физика наноструктур превратилась в отдельную область науки, интересную как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. К фундаментальным достижениям физики наноструктур,

несомненно, относится открытие квантового эффекта Холла [1, 2], квантовой проводимости [3, 4], безмассовых электронных состояний в графене [5–8] и многое другое. С прикладной точки зрения физика наноструктур позволяет создавать устройства записи, хранения, передачи и обработки информации нового поколения [9–12], изменять физико-химические свойства известных материалов, а также получать новые материалы с недостижимыми ранее характеристиками [13–15]. На сегодняшний день наночастицы и наноструктурированные материалы находят своё применение практически во всех сферах современной жизни.

Последним достижениям в физике наноструктур посвящено большое количество обзорных статей, монографий и учебных пособий [1, 3, 5, 12–17]. При этом, как правило, рассматриваются либо компактные наночастицы в вакууме, растворе или на поверхности кристаллов, либо слоистые наноструктуры с толщиной слоёв от одного атомного слоя до сотен нанометров. После открытия графена [6–8] начали широко исследоваться двумерные наноструктуры, которые могут существовать в свободном состоянии. Помимо графена широкую популярность получили нитрид бора [18, 19], диалкогогениды переходных металлов [20–22], слоистые ван-дер-ваальсовы структуры [23, 24] и т.д. Не менее популярным направлением является исследование одномерных наноструктур: наноконтактов [25–27], нанопроводов и атомных цепочек [28–30]. Отдельного внимания заслуживают фуллерены [31], углеродные [32, 33] и полупроводниковые нанотрубки [34, 35]. Множество исследований посвящено формированию и физико-химическим свойствам поверхностных сплавов [36].

Помимо перечисленных выше широко исследуемых нанообъектов существует целый ряд менее популярных,

С.В. Колесников^(1,*), А.Г. Сыромятников^(1,2,†),
А.М. Салецкий⁽¹⁾, А.Л. Клавсюк^(1,‡)

⁽¹⁾ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,

Ленинские горы 1, стр. 2, 119991 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,

ул. Косыгина 4, 119991 Москва, Российская Федерация

E-mail: ^(*) kolesnikov@physics.msu.ru,

^(†) ag.syromyatnikov@physics.msu.ru,

^(‡) klavsyuk@physics.msu.ru

Статья поступила 19 апреля 2024 г., после доработки 5 июня 2024 г.

но от этого не менее интересных наноструктур, которые по своим свойствам занимают некоторое промежуточное положение между описанными выше структурами. Далее мы будем называть такие наноструктуры экзотическими. Ярким примером экзотических наноструктур являются плоские дендриты на поверхности кристаллов [37, 38]. Как по своей форме, так и по физическим свойствам они занимают промежуточное положение между двумерными и одномерными наноструктурами. На языке математики это означает, что плоский дендрит можно характеризовать фрактальной размерностью D_f [39, 40], принимающей дробные значения в интервале от 1 до 2. Исследование зависимости тех или иных физических свойств от фрактальной размерности является важной задачей, решение которой может открыть новые горизонты практического использования наноструктур.

Не имея возможности в рамках одной обзорной статьи обсудить все существующие экзотические наноструктуры, мы сконцентрируемся на наноструктурах, формирующихся в биметаллических системах. Физико-химические свойства наноструктур тесно связаны с их формой, а та, в свою очередь, зависит от условий формирования наноструктур, в первую очередь от температуры. При низких температурах ($T \approx 1$ К) на поверхности металлов возможно формирование сверхрешёток, состоящих из отдельных атомов. Формированию и физическим свойствам атомных сверхрешёток посвящён раздел 2. При повышении температуры до 100–200 К на поверхности тех же металлов возможно формирование плоских дендритов [41, 42]. Формирование и свойства плоских дендритов рассмотрены в разделе 3. При температуре несколько выше комнатной ($T \approx 350$ –400 К) начинается формирование поверхностных сплавов. При определённых условиях это может приводить к формированию либо пальцеобразных выступов [43, 44], рассмотренных в разделе 4, либо связанных наноструктур, погружённых в первый слой подложки [45, 46]. Формирование и магнитные свойства последних обсуждаются в разделе 5. Наконец, при повышении температуры до 600 К напыляемые атомы могут образовать небольшие компактные кластеры под поверхностью [47–49]. Формирование, детектирование, а также физические свойства таких кластеров рассмотрены в разделе 6.

На сегодняшний день экзотические наноструктуры не так хорошо исследованы, чтобы можно было с уверенностью говорить об их техническом применении. Поэтому далее мы будем обсуждать в основном их фундаментальные свойства. Тем не менее в заключении мы обсудим возможные, на наш взгляд, перспективы практического применения перечисленных экзотических наноструктур.

2. Сверхрешётки

2.1. Фриделевские осцилляции электронной плотности на поверхности металлов

Взаимодействия между адсорбированными атомами или молекулами на поверхности твёрдого тела можно разделить на два класса: прямое и косвенное. Прямое взаимодействие осуществляется за счёт непосредственного обмена электронами между адатомами, а косвенное обусловлено ещё и взаимодействием с поверхностью. Стоит отметить, что такое разделение весьма условно,

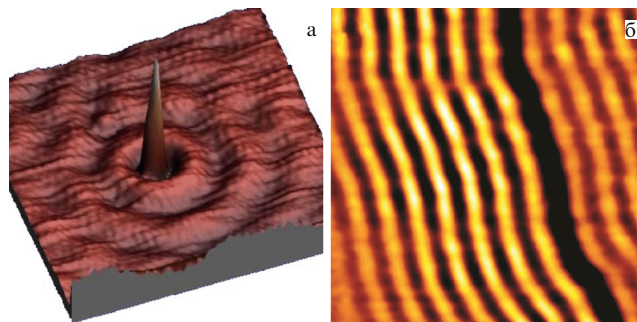


Рис. 1. СТМ-изображение стоячих волн электронной плотности (а) вокруг атома Се на поверхности Ag(111) при температуре 4 К [57]; (б) вблизи ступени поверхности Cu(111) при температуре 7 К [62].

так как любое взаимодействие происходит при участии поверхности [50].

Одним из примеров не прямых взаимодействий является дальнедействующее взаимодействие, возникающее на поверхностях (111) благородных металлов. На таких поверхностях существуют поверхностные состояния, открытые Шокли [51]. Электроны, имеющие энергию поверхностного состояния Шокли, формируют почти свободный двумерный электронный газ, локализованный вблизи верхнего слоя поверхности [52, 53]. Поверхностные электроны рассеиваются на дефектах [54, 55], адсорбентах [54, 56–58], ступенях [54, 59], что приводит к возникновению стоячих электронных волн (т.е. перераспределению зарядовой плотности), которое можно обнаружить при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Осцилляции зарядовой плотности вокруг дефектов можно обнаружить на больших по сравнению с параметром решётки расстояниях (порядка 70 Å). Примеры распределения зарядовой плотности от атома Се на поверхности Ag(111) и ступени на поверхности Cu(111) показаны на рис. 1а и б соответственно. Наличие двух атомов или двух дефектов на поверхности приводит к интерференции электронных волн от каждого из них, что является причиной непрямого дальнедействующего взаимодействия между атомами [50], атомами и ступенью или дефектами [54–57, 60, 61].

Согласно приближению Бардина [63], туннельный ток определяется выражением:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (1)$$

где $f(E)$ — функция Ферми–Дирака, V — приложенное напряжение между иглой СТМ и поверхностью, $M_{\mu\nu}$ — матрица перехода, E_μ , E_ν — энергия электрона в состоянии μ и ν соответственно. При низких температурах и малых напряжениях выражение (1) принимает вид [64]

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (2)$$

Если конец иглы СТМ считать точечным, то матричные элементы $M_{\mu\nu}$ пропорциональны амплитуде ψ_ν в положении иглы r_0 , и выражение (2) приводится к виду

$$I \propto \sum_\nu |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (3)$$

Величина, стоящая в выражении (3) справа, является плотностью электронных состояний поверхности на

уровне Ферми, т.е. ток туннелирования пропорционален плотности состояний в положении точечной иглы СТМ. При этом замена точечной иглы СТМ на более реальные приближения не меняет полученного вывода о том, что игла СТМ измеряет плотность состояний [64].

Осцилляции плотности состояний можно объяснить в рамках простой модели. Рассмотрим атомом как точечный дефект в двумерном электронном газе. Если рассмотреть точечный дефект как рассеивающий потенциал, обладающий цилиндрической симметрией, то волновая функция электронов вблизи примеси может быть записана в цилиндрических координатах в виде [52] $\psi = R_{El}(d) \exp(i l \varphi)$, где $R_{El}(d)$ является радиальной частью волновой функции электронов с энергией E и угловым моментом l , а φ — азимутальный угол, d — расстояние до дефекта. Тогда изменение плотности состояний возле точечного дефекта может быть записано в виде [52, 65]

$$\Delta\rho(d) \propto \sum_l (|R_{El}(d)|^2 - |J_l(k_0 d)|^2), \quad (4)$$

где $J_l(k_0 d)$ — функция Бесселя l -го порядка, являющаяся радиальной функцией электронов в отсутствие рассеяния.

В случае рассеяния с малыми энергиями изменение плотности состояний

$$\Delta\rho(d) \propto \frac{1}{k_0 d} \left[\cos^2 \left(k_0 d - \frac{\pi}{4} + \delta_0 \right) - \cos^2 \left(k_0 d - \frac{\pi}{4} \right) \right], \quad (5)$$

где δ_0 — фазовый сдвиг волновой функции при $l = 0$. Из такой модели следует, что вокруг атома или любого другого дефекта на поверхности металла должно происходить перераспределение плотности состояний на уровне Ферми, которое и регистрируется туннельным микроскопом (см. рис. 1). Экспериментальные работы [59, 66] показали, что период осцилляций электронной плотности вокруг примеси на поверхности меди равен $\lambda_F/2 = 12,5$ Å, где $\lambda_F = 2\pi/k_F$, k_F — волновой вектор поверхностных электронов на уровне Ферми. Принимая это во внимание, уравнение (5) можно переписать в виде

$$\Delta\rho(d) \propto \frac{\sin \delta_0}{k_F d} \cos(2k_F d + \delta_0). \quad (6)$$

Следует отметить, что равенство (6) было получено как предельный случай при $d \rightarrow \infty$ и $l = 0$. Сравнение теории с экспериментом показывает, что равенство (5) хорошо описывает изменение плотности состояний на уровне Ферми вокруг примеси начиная с расстояния порядка 5 Å. Экспериментальное значение периода осцилляций $\lambda_F/2$ (12,5 Å) [59, 66] также находится в хорошем согласии со значениями, вычисленными в рамках функционала плотности (13,4 Å) [56, 60].

2.2. Непрямое дальнедействующее взаимодействие между атомами

Анализ СТМ-изображений может дать ценную информацию не только о распределении плотности поверхностных электронов вокруг примеси, но и об энергии взаимодействия атомов на поверхности, находящихся на разных расстояниях друг от друга. Для экспериментального определения энергии взаимодействия атомов как функции расстояния между ними, проводится анализ большого числа СТМ-изображений поверхности с напы-

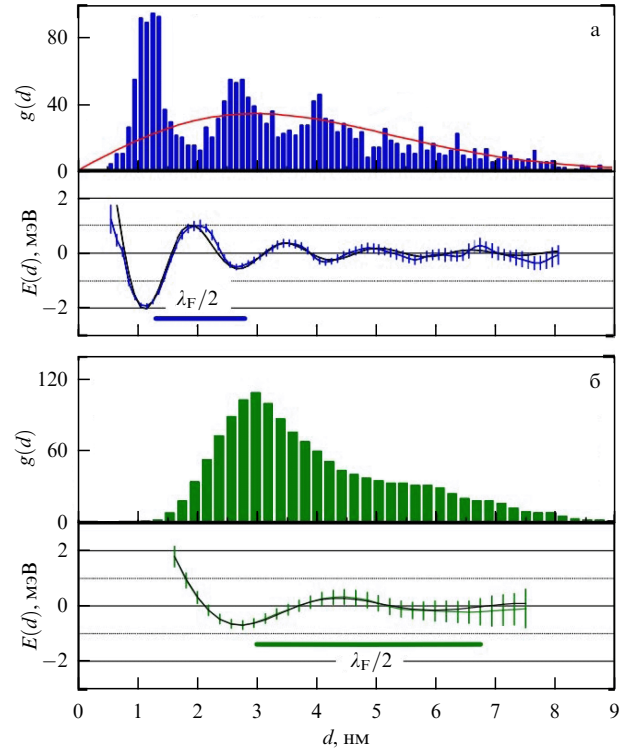


Рис. 2. Гистограмма расстояний между атомами $g(d)$ и энергия $E(d)$ взаимодействия между атомами для (а) Cu/Cu(111) и (б) Co/Ag(111) [55], рассчитанная по формуле (7). Линия на верхнем графике соответствует случайному распределению расстояний между атомами.

лёнными на неё атомами и построение гистограмм расстояний между атомами $g(d)$, изображённых на рис. 2.

При термодинамическом равновесии энергия взаимодействия двух атомов $E(d)$ экспериментально определяется как [55]

$$E(d) = -kT \ln \left[\frac{g(d)}{g_{\text{ran}}(d)} \right], \quad (7)$$

где $g_{\text{ran}}(d)$ соответствует случайному положению атомов на поверхности, T — температура. Энергия взаимодействия для Cu/Cu(111) и Co/Ag(111), которую определили по обработке нескольких тысяч СТМ-изображений, показана на рис. 2. Сходство гистограмм расстояний между атомами $g(d)$ и кривых $E(d)$ для двух разных систем (Cu/Cu(111) и Co/Ag(111)) указывает на то, что рассеяние поверхностных электронов практически не зависит от элементного состава системы. Однако имеется два различия. Первое состоит в разном периоде осцилляций: для Cu(111) $\lambda_F/2 = 12,5$ Å, а для Ag(111) $\lambda_F/2 = 38$ Å. Второе заключается в том, что для поверхности Ag(111) абсолютные значения энергии меньше, поскольку поверхность обладает меньшей электронной плотностью, и дно зоны состояний Шокли для Ag(111) находится ближе к уровню Ферми, чем у поверхности Cu(111) [55].

Рассмотрим взаимодействие двух атомов, размещённых на поверхности металла на расстоянии d друг от друга, положение которых определяется радиусами-векторами $\mathbf{r}_A$ и $\mathbf{r}_B$. Потенциальную энергию в точке с радиусом-вектором $\mathbf{r}$ можно представить в виде суммы

потенциальных энергий отдельных адатомов:

$$U(\mathbf{r}) = U_A(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|) + U_B(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_B|). \quad (8)$$

Во втором порядке теории возмущений поправка к энергии основного состояния равна

$$\Delta E = \sum_i \frac{|\langle i | U | 0 \rangle|^2}{E_0 - E_i}, \quad (9)$$

где $|0\rangle$ и $|i\rangle$ — векторы основного и i -го возбуждённого состояний электронного газа. Из выражений (8) и (9) следует выражение для энергии взаимодействия двух адатомов:

$$\Delta E_{\text{int}} = \sum_i \frac{\langle 0 | U_B | i \rangle \langle i | U_A | 0 \rangle}{E_0 - E_i} + \text{с.с.} \quad (10)$$

Если поверхность Ферми поверхностных состояний цилиндрическая, то разность энергий основного и возбуждённого состояний электронного газа равна [65]

$$E_0 - E_i = \frac{1}{2m^*} (p^2 - p'^2) = -\frac{1}{2m^*} (q^2 - 2\mathbf{q}\mathbf{p}), \quad (11)$$

где m^* — эффективная масса поверхностных электронов, $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ — двумерные волновые векторы, параллельные поверхности, $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$. Подставляя в (10) выражение для разности энергий (11), получим

$$\Delta E_{\text{int}} \propto \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} \frac{\exp(i\mathbf{q}\mathbf{d})}{-(1/2)(q^2 - 2\mathbf{q}\mathbf{p})}. \quad (12)$$

Переходя от суммы к интегралу и выполняя интегрирование, находим [65]

$$\Delta E_{\text{int}} \propto \frac{\cos(2k_F d)}{d^2}. \quad (13)$$

Более точное рассмотрение даёт выражение [67]:

$$\Delta E_{\text{int}} = -\epsilon_F \left(\frac{2 \sin(\delta_{0,F})}{\pi} \right)^2 \frac{\sin(2k_F d + 2\delta_{0,F})}{(k_F d)^2}, \quad (14)$$

где ϵ_F — энергия Ферми, отсчитанная от дна зоны состояний Шокли, а $\delta_{0,F}$ — сдвиг фазы при рассеянии поверхностных электронов с $l = 0$ на адатоме.

Осцилляции плотности состояний на уровне Ферми приводят к осцилляциям энергии взаимодействия между адатомами на поверхности металлов. На рисунке 3 белыми кружками обозначены экспериментальные значения энергии взаимодействия между двумя адатомами Co на поверхности Cu(111) в зависимости от расстояния между ними. Чёрными квадратиками на рис. 3 показаны значения энергии взаимодействия, рассчитанные в рамках теории функционала плотности [52]. Видно, что теоретические и экспериментальные кривые энергии взаимодействия адатомов Cu на поверхности Cu(111) находятся в хорошем согласии, особенно на больших расстояниях. Характерные параметры энергии взаимодействия, обозначенные на рис. 3, для адатомов 3d-металлов приведены в таблице. Видно, что они по порядку величины одинаковы для всех адатомов 3d-металлов на поверхности Cu(111) [68]. Таким образом, сорт адатомов незначительно влияет на характер дальнего взаимодействия между ними.

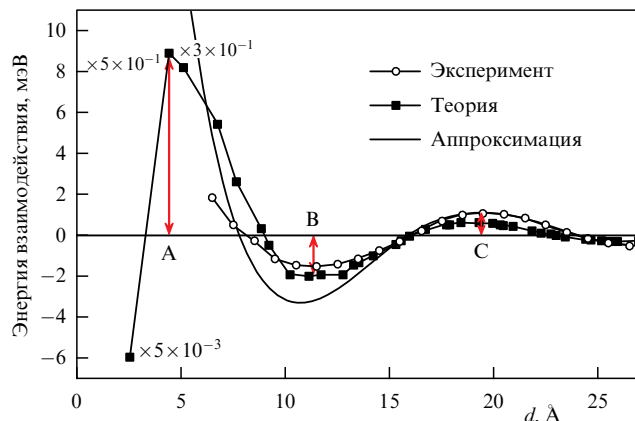


Рис. 3. Энергия взаимодействия двух адатомов кобальта на поверхности Cu(111). Чёрная линия — теоретическая кривая, белыми кружками обозначена энергия взаимодействия, рассчитанная в рамках теории функционала плотности, чёрные квадратик — экспериментальные значения [56]. Буквами А, В, С обозначены экстремумы энергии взаимодействия. Аппроксимация выполнена по [67].

Таблица. Параметры энергии взаимодействия на поверхности Cu(111) [68]. Все величины даны в мэВ

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
A	72,40	44,10	26,40	30,50	32,20	28,30	26,50
B	-0,49	-1,02	-0,69	-1,48	-1,80	-2,02	-2,06
C	0,13	0,20	0,24	0,49	0,57	0,61	0,54

2.3. Формирование и стабильность сверхрешёток

Дальнодействующее взаимодействие адатомов на металлических поверхностях типа (111) может приводить к формированию сверхрешёток [66, 69–76]. Примеры таких решёток показаны на рис. 4, где светлые пятна — адатомы церия и натрия. В работе [69] было показано, что покрытие 1 % поверхности Ag(111) атомами церия приводит к образованию упорядоченного гексагонального расположения адатомов (рис. 4а). Аналогичная картина наблюдается и для атомов натрия на поверхности Cu(111) при степени покрытия, равной 4 % (рис. 4б). При этом формируются гексагональные сверхрешётки с расстояниями между двумя

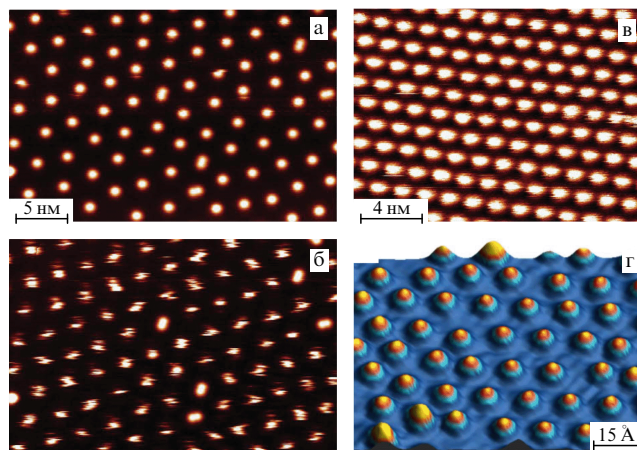


Рис. 4. Изображения сверхрешёток: (а) Ce/Ag(111) ($T = 3,9$ K), (б) Ce/Ag(111) ($T = 4,8$ K) [69], (в) Na/Cu(111) ($T = 3,9$ K) [70], (г) Fe/Cu(111) ($T = 12$ K) [77].

соседними адатомами 3,2 нм для Ce/Ag(111) и 1,5 нм для Na/Cu(111).

Сверхрешётки из адатомов формируются только при низких температурах. Например, СТМ-изображение, показанное на рис. 4а, было получено при температуре 3,9 К. При температуре выше 4,8 К невозможно получить чёткое изображение сверхрешёток, потому что атомы церия начинают диффундировать по поверхности. При температуре выше 5,2 К дальнего порядка в системе Ce/Ag(111) не существует [78]. Атомы Ce движутся как частицы "жидкости", но расстояние между ними остаётся большим (примерно равным 3 нм). Сверхрешётка разрушается, когда у адатомов появится достаточно энергии, чтобы покинуть локальный минимум В на рис. 3. При температуре 8,0 К у адатома достаточно энергии для преодоления барьера А (см. рис. 3), и происходит образование димеров и дальнейший рост компактных структур. Следовательно, существует интервал температур между 3,9 К и 5,2 К, в котором сверхрешётка из атомов церия на поверхности Ag(111) может формироваться в результате самоорганизации. Верхняя граница интервала температур определяется только параметрами дальнего взаимодействия [78]. Нижняя граница интервала температур определяется только величиной диффузионного барьера для прыжка адатома по поверхности [78], для Ce/Ag(111) равного 10,9 мэВ [55].

Таким образом, для формирования сверхрешёток в процессе самоорганизации необходимо, чтобы диффузионный барьер для прыжка адатома по поверхности был мал, а значения параметров А, В, С (см. рис. 3) энергии взаимодействия были большими.

2.4. Спектр проводимости сверхрешёток

Формирование сверхрешётки на поверхности металла приводит к изменению электронных свойств поверхности. Спектр проводимости поверхности Ag(111) (рис. 5а) был измерен в точке, отмеченной звёздочкой на вставке рис. 5а [74]. Измерения проводились при более низкой температуре (3,3–3,9 К). Температура измерения спектра проводимости была выбрана ниже температуры формирования сверхрешётки, чтобы предотвратить перемещение адатомов во время измерения.

Спектр проводимости поверхности при наличии сверхрешётки (кривая 2 на рис. 5а) кардинальным образом отличается от спектра проводимости чистой поверхности Ag(111) (кривая 1 на рис. 5а). Вместо ступеньки в спектре проводимости при 63 мэВ, спектр проводимости поверхности со сверхрешёткой имеет два ярко выраженных пика при 85 и 210 мэВ. Спектры проводимости, полученные в разных точках поверхности, показаны на рис. 5б. Кривые 1–3 были измерены возле адатома (см. вставку на рис. 5б). Они имеют вид кривой с провалом, похожим на энергетическую щель, между –75 мэВ и 35 мэВ. При удалении иглы СТМ от адатома к геометрическому центру треугольника, образованного тремя адатомами церия, появляется пик (кривые 4–6 на рис. 5б). Максимальная величина пика наблюдается при энергии, равной 45 мэВ. Положение этого пика в спектрах проводимости существенным образом зависит от межатомного расстояния. Среднее межатомное расстояние в сверхрешётке зависит от степени покрытия. Для сверхрешёток церия оно изменяется в диапазоне от 2,3 нм до 3,5 нм. При уменьшении межатомного расстояния по-

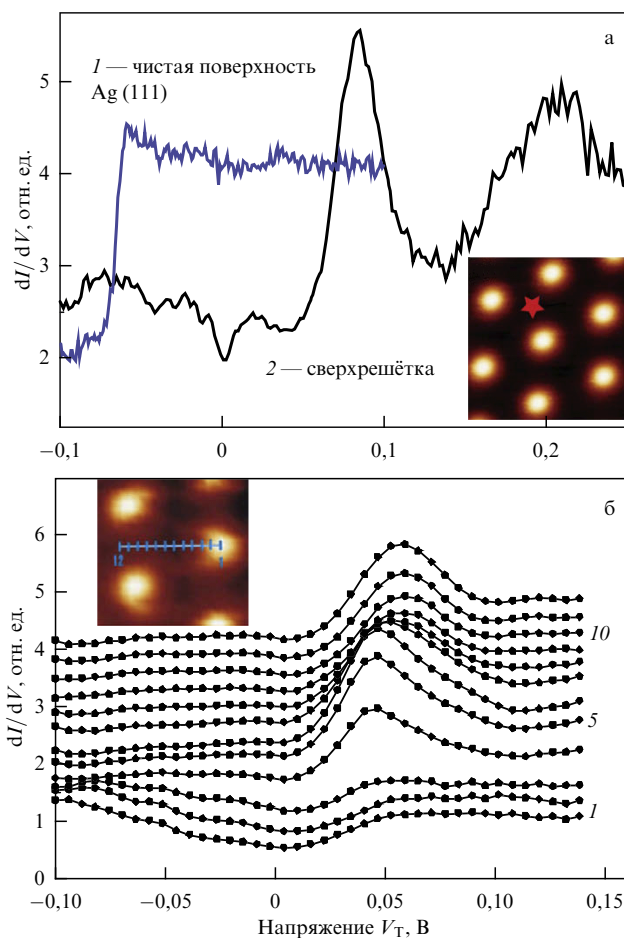


Рис. 5. (а) Спектр проводимости чистой поверхности Ag(111) (1) и поверхности со сверхрешёткой (2). Вставка: СТМ-изображение ($7,5 \times 7,5$ нм²) гексагональной элементарной ячейки сверхрешётки адатомов церия. Красной звёздочкой на вставке отмечена точка, где был измерен спектр проводимости. (б) Спектры проводимости, измеренные в гексагональной сверхрешётке с расстоянием между адатомами, равным 3,5 нм. На вставке штрихами отмечены положения, где проводилось измерение спектра проводимости. Кривые 1–3 соответствуют положению возле адатома, 4–6 — положению, равноудалённому от трёх адатомов, 10–12 — положению между двумя адатомами [70, 74].

ложение пика смещается в сторону более высоких энергий.

К сверхрешёткам можно отнести металлоорганические координационные структуры (МОКС). Такие структуры состоят из атомов металлов и соединяющих их органических молекул-линкеров и отличаются очень большой вариативностью своих структурных элементов. МОКС можно определить как квазикристаллические структуры, так как в них присутствует дальний порядок, хотя трансляционная симметрия часто отсутствует. Область науки, изучающая МОКС, образовалась на стыке физики и химии и на текущий момент является очень обширной. Мы не будем рассматривать МОКС в рамках данного обзора, а ограничимся лишь упоминанием уже существующих обзорных работ [79–81].

3. Плоские дендриты

Простейшим примером часто встречающихся в природе плоских дендритов являются хорошо знакомые

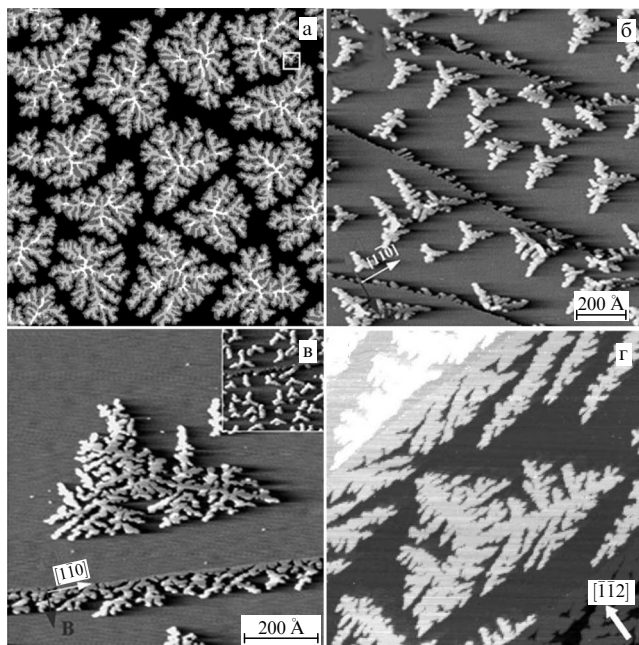


Рис. 6. Изображения плоских дендритов, формирующихся на поверхности металлов: (а) результат моделирования методом Монте-Карло дендритов Co/Cu(111) при температуре 135 К [42], (б–г) СТМ-изображения дендритов Ag/Ag(111) при температуре 110 К, Ag/Pt(111) при температуре 130 К (80 К на вставке) [41] и Au/Ir(111) при комнатной температуре [82] соответственно.

всем с детства ледяные узоры на оконных стёклах. В металлических гомоэпитаксиальных и гетероэпитаксиальных системах также часто наблюдается рост кластеров в виде плоских дендритов. Например, в системе Co/Cu(111) [42] формируются плоские дендриты при понижении температуры до 135 К (рис. 6а). При температурах ~ 100 К наблюдается рост плоских дендритов из атомов Ag на поверхностях Ag(111) (рис. 6б) и Pt(111) (рис. 6в) [41]. Рост же плоских дендритов из атомов Au на поверхности Ir(111) (рис. 6г) может происходить даже при комнатной температуре [82]. Важно отметить, что рост плоских дендритов является результатом самоорганизации атомов, а следовательно, его можно контролировать с помощью изменения внешних условий, таких как температура подложки и скорость осаждения атомов.

Форма плоских дендритов связана с симметрией поверхности подложки. Если плоские дендриты растут на поверхности (110) гранецентрированного кубического (ГЦК) кристалла, то они обладают осью симметрии второго порядка, направленной перпендикулярно поверхности, если плоские дендриты растут на поверхности (001) ГЦК-кристалла, то они обладают осью симметрии четвёртого порядка [83]. На поверхностях (111) ГЦК-кристаллов или поверхностях (0001) гексагональных плотноупакованных (ГПУ) кристаллов рост плоских дендритов происходит более сложным образом. На таких поверхностях возможны два типа ступеней (А и Б). Если энергии атомов на ступенях А и Б отличаются, то это приводит к появлению анизотропии диффузионных барьеров для обхода углов растущего кластера. В результате наблюдается формирование плоских дендритов, обладающих осью симметрии третьего порядка. Рост таких дендритов был экспериментально обнаружен

в эпитаксиальных системах Au/Pt(111) [84], Co/Cu(111) [42], Co/Pd(111) [85], Co/Re(0001) [86], Pt/Ru(0001) [87], Pd/Cu(111) [88]. Если же анизотропией диффузионных барьеров для обхода углов кластера можно пренебречь по сравнению с энергией теплового движения, то плоские дендриты будут обладать осью симметрии шестого порядка. Формирование плоских дендритов данного типа было обнаружено при температуре, близкой к комнатной, в ряде эпитаксиальных систем, таких как Au/Ru(0001) [89], Ag/Pt(111) [90] и Fe/Ag(111) [91]. Если энергия теплового движения сравнима с анизотропией диффузионных барьеров для обхода углов кластера, то плоские дендриты принимают некоторую промежуточную форму, не обладающую какой бы то ни было ярко выраженной симметрией. Подобные несимметричные плоские дендриты формируются, например, в эпитаксиальной системе Ag/Ni(111) при температуре ниже 800 К [92] и в системе Ag/Re(0001) при комнатной температуре [93].

Форму достаточно разветвлённых дендритов можно характеризовать фрактальной размерностью D_f [94]. Фрактальной размерностью D_f по определению [39, 40] называется предел

$$D_f = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln(1/\epsilon)}, \quad (15)$$

где $N(\epsilon)$ — минимальное число n -мерных кубов со стороной ϵ , требующихся для покрытия ими фрактала, n — размерность пространства, в котором находится фрактал (в нашем случае $n = 2$, так как речь идёт о плоских дендритах). Для практического вычисления фрактальной размерности дендритов обычно используют один из трёх приближённых методов [94]. В первом методе [94] исходя из определения (15) фрактальную размерность находят из угла наклона линейной зависимости $\ln N(\epsilon) = \text{const} - D_f \ln \epsilon$. Другой широко распространённый метод вычисления фрактальной размерности дендритов заключается в построении зависимости массы дендрита от его радиуса [82, 94]. Действительно, если покрыть дендрит системой концентрических n -мерных сфер с центром, совпадающим с центром роста дендрита, то число атомов $N(R)$ внутри сферы радиуса R будет пропорционально величине R^{D_f} . Поэтому фрактальную размерность дендрита можно найти из угла наклона линейной зависимости $\ln N(R) = \text{const} + D_f \ln R$. Третий способ вычисления фрактальной размерности кластера основан на её связи с корреляционной функцией [94, 95] атомов дендрита

$$C(\mathbf{r}) = N^{-1} \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}), \quad (16)$$

где N — число атомов в кластере, а плотность $\rho(\mathbf{r}) = 1$, если узел кристаллической решётки занят атомом, и $\rho(\mathbf{r}) = 0$, если нет. Для плоских дендритов выполняется соотношение $C(r) \sim r^{D_f-2}$ [95]. Поэтому фрактальная размерность может быть найдена из угла наклона линейной зависимости $\ln C(r) = \text{const} + (D_f - 2) \ln r$. Особенности применения этих методов к дендритам конечного размера обсуждаются в монографии [94].

Теоретические методы исследования формирования дендритов можно условно разделить на три группы: 1) методы, основанные на приближении сплошной сре-

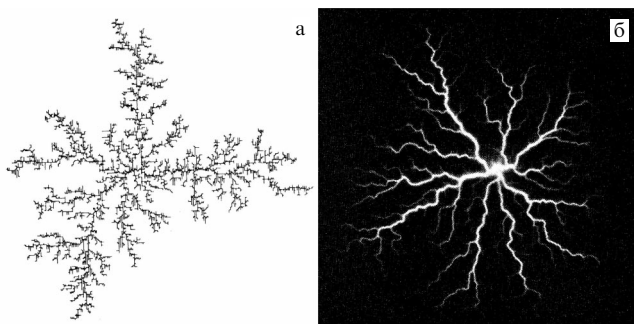


Рис. 7. (а) Кластер из 5000 частиц, полученный в рамках модели диффузионно-лимитированного роста. (б) Фигура Лихтенберга, образующаяся вследствие пробоя диэлектрика. (Рисунки адаптированы из [98].)

ды [38, 96], 2) различные вариации модели диффузионно-лимитированного роста (ДЛР) (англ. Diffusion-Limited Aggregation (DLA)) [95, 97] и 3) кинетический метод Монте-Карло. Методы, основанные на приближении сплошной среды, как правило, применяются для описания роста дендритов в двухкомпонентной переохлажденной системе. Их описание не входит в цели нашего обзора. С современным состоянием этого вопроса читатель может познакомиться в обзоре [38].

Вначале остановимся подробнее на описании механизма ДЛР, согласно которому определенная разновидность дендритов может быть получена в процессе неупорядоченного необратимого роста. Представим себе дендрит, растущий следующим образом [37]: с течением времени к нему присоединяется атом и сразу же "прилипает" к нему. Предполагается, что все атомы двигаются случайным образом. Если к изначально компактному зародышу дендрита присоединится атом, то образуется выступ, и рост кластера в этом месте ускорится. В итоге немного искаженная форма зародыша деформируется еще сильнее, т.е. происходит неустойчивый рост, в результате которого образуется неупорядоченная, сильно разреженная структура — дендрит (фрактальный кластер). Пример подобной структуры, состоящей из 5000 атомов, показан на рис. 7а. Стоит отметить сходство полученного кластера с фигурой Лихтенберга (рис. 7б), образующейся при пробое диэлектрика [98]. Такое сходство не случайно, так как образование дендритов в рамках ДЛР описывается уравнением Лапласа, которому удовлетворяет и скалярный потенциал в задачах электростатики.

Главным достоинством описанного метода является то, что он показывает связь между процессом роста дендрита и его фрактальной размерностью. Исходя из простого размерного анализа [99] можно получить формулу для фрактальной размерности дендритов в методе ДЛР:

$$D_f = \frac{D^2 + D_1 - 1}{D + D_1 - 1}, \quad (17)$$

где D — размерность пространства, в котором происходит рост дендрита, D_1 — размерность траектории движения атомов ($D_1 = 2$ в случае броуновского движения). Согласно этой формуле фрактальная размерность плоских дендритов равна $D_f^{(2)} = 5/3$, а фрактальная

размерность объемных дендритов — $D_f^{(3)} = 5/2$. Такой результат находится в хорошем согласии с результатами компьютерного моделирования [100].

Сравнение рис. 6 и 7 показывает, что форма фрактальных кластеров, полученных в рамках метода ДЛР, существенно отличается от формы плоских дендритов, образующихся на поверхности кристаллов. Плоские дендриты не только обладают определенной симметрией, но и выглядят существенно "толще", чем дендриты, полученные ДЛР-моделированием. Это означает, что фрактальная размерность плоских дендритов принимает значения $5/3 \leq D_f^{(2)} \leq 2$. Для того чтобы описать фрактальную размерность реальных дендритов, используется обобщенная модель ДЛР (ОДЛР) [82, 101], в рамках которой вводится диффузия атомов вдоль границ дендрита с некоторым эффективным диффузионным барьером ΔE_{edge} . Согласно данной модели, фрактальная размерность плоского дендрита равна

$$D_f = \frac{4\sqrt{v_0\tau} \exp(-\Delta E_{\text{edge}}/2k_B T) + 5}{2\sqrt{v_0\tau} \exp(-\Delta E_{\text{edge}}/2k_B T) + 3}, \quad (18)$$

где v_0 — частотный префактор для прыжка атома по поверхности, τ — среднее время диффузии атома вдоль края кластера, k_B — постоянная Больцмана, T — температура поверхности. Величина $\sqrt{v_0\tau}$, как правило, много больше единицы. Поэтому при высокой температуре $T \geq E_{\text{edge}}/2k_B$ фрактальная размерность близка к 2, что соответствует формированию компактных кластеров. А при низкой температуре $T \ll E_{\text{edge}}/2k_B$ величина фрактальной размерности стремится к $5/3$, что соответствует случаю максимально разветвленного дендрита.

Перейдем теперь к описанию моделирования формирования дендритов кинетическим методом Монте-Карло (КММК) [102, 103] или его более "умной" версией — самообучающимся КММК [104–106]. КММК позволяет продемонстрировать влияние величины эффективного диффузионного барьера ΔE_{edge} и анизотропии диффузионных барьеров вблизи углов кластера на форму плоского дендрита [82]. Из рисунка 8 хорошо видно, что чем меньше величина эффективного барьера ΔE_{edge} , тем ближе форма дендрита приближается к компактному кластеру, а учет анизотропии барьеров для обхода углов приводит к изменению симметрии как компактных кластеров, так и дендритов. Другой удачный пример КММК моделирования — это исследование

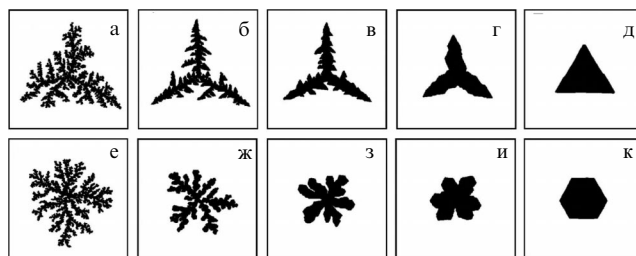


Рис. 8. Результаты моделирования роста плоских дендритов на поверхности (111) ГЦК-кристалла в случае отсутствия (а–д) и наличия (е–к) анизотропии диффузионных барьеров для обхода углов [82]. Кластеры получены при температуре 300 К и при разных значениях эффективного диффузионного барьера ΔE_{edge} для движения атома вдоль края кластера: (а) 0,80 эВ, (б) 0,60 эВ, (в) 0,53 эВ, (г) 0,48 эВ, (д) 0,35 эВ, (е) 0,85 эВ, (ж) 0,58 эВ, (з) 0,50 эВ, (и) 0,40 эВ, (к) 0,25 эВ. Каждый кластер состоит из 20000 атомов.

роста двухслойных кластеров Со на поверхности Cu(111) (рис. 6а). Результаты моделирования и экспериментально полученное СТМ-изображение [42] качественно неотличимы друг от друга.

Из приведённых выше примеров следует, что результаты моделирования однокомпонентных дендритов методом Монте-Карло качественно согласуются с формулой (18). Ситуация, однако, существенно усложняется в случае двухкомпонентных дендритов. В качестве примера рассмотрим формирование кластеров, состоящих из атомов Pt и Cu на поверхности Cu(111). Обычно в эксперименте [43, 107, 108] атомы Pt осаждаются на поверхность методом молекулярно-пучковой эпитаксии. При этом атомы Pt могут погружаться в поверхность меди, выталкивая оттуда атомы Cu. В результате погружённые атомы платины становятся центрами роста кластеров, а сами кластеры формируются из смеси атомов Pt и Cu. Подчеркнём, что экспериментальные данные [43, 107, 108] не позволяют ответить на вопрос, из каких атомов (Cu или Pt) состоят кластеры на поверхности Cu(111).

Рассмотрим результаты моделирования роста плоских кластеров при различных соотношениях между концентрациями платины n_{Pt} и меди n_{Cu} в кластере [109]. Введём безразмерный параметр: относительную концентрацию атомов платины $n = n_{Pt} / (n_{Cu} + n_{Pt})$, изменяющуюся в пределах от 0 до 1. При увеличении относительной концентрации платины наблюдаются два эффекта (рис. 9): изменение симметрии кластера и немонотонное изменение его фрактальной размерности. Первый эффект связан с монотонным увеличением анизотропии диффузионных барьеров для обхода углов кластера при увеличении концентрации платины. А второй — с немонотонным изменением эффективного барьера ΔE_{edge} . Фрактальную размерность D_f , найденную по результатам КММК-моделирования, можно аппроксимировать формулой (18), при этом эффективный барьер ΔE_{edge} оказывается некоторой функцией относительной концентрации атомов платины n . В простейшем случае можно считать, что функция $\Delta E_{edge}(n)$ является кубическим по-

линомом с максимумом при $n = 0,45$ [109]. Сравнивая результаты моделирования [109] и экспериментально полученного СТМ-изображения [107] (см. вставку на рис. 9д), можно заключить, что при напылении атомов Pt на поверхность Cu(111) при комнатной температуре формирующиеся в эксперименте плоские дендриты состоят на 80 % из атомов Pt и на 20 % из атомов Cu.

Следует отметить, что формирование плоских дендритов происходит не только на ровных участках поверхности, но и вблизи ступеней (рис. 6б, в). Мы обсудим формирование таких дендритов в разделе 4.

Интерес к дендритным кластерам связан не только с их красотой, но и с их необычными физическими и химическими свойствами, в первую очередь с высокой каталитической активностью [110–112]. Увеличение каталитической активности дендритов по сравнению с компактными кластерами связано как с увеличением площади их поверхности, так и с повышением поверхностной энергии (на единицу поверхности) из-за появления большого количества граней с высокими индексами Миллера.

4. Пальцеобразные выступы

Пальцеобразные выступы (англ. finger-like protrusion) являются весьма экзотическим видом наноструктур, поэтому прежде всего объясним, что мы понимаем под словосочетанием "пальцеобразный выступ". Как известно [113], на поверхности кристалла всегда имеются ступени. И в случае отсутствия дефектов такие ступени должны иметь минимальную длину, т.е. должны быть ровными. Однако если вблизи ступеней увеличить число атомов примеси, то при некоторых условиях можно добиться существенного искривления ступеней и формирования вытянутых образований, по форме напоминающих пальцы рук [43, 44]. Простейшим способом насыщения поверхности точечными дефектами является напыление на поверхность металла атомов другого металла. При этом от получившейся биметаллической системы требуется, чтобы, во-первых, атомы примеси оставались на поверхности, во-вторых, чтобы они активно перемешивались с атомами подложки вблизи ступеней. Таким образом, формирование пальцеобразных выступов возможно в биметаллических системах, которые могут образовывать поверхностный сплав.

Бинарным поверхностным сплавам посвящена обширная литература (см., например, монографию [114]). В качестве примера рассмотрим поверхностный сплав Pt/Cu(111). Экспериментальное исследование [115] ранней стадии формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) показало, что атомы платины и меди интенсивнее всего перемешиваются вблизи атомных ступеней на поверхности Cu(111). При этом, как показали теоретические расчёты, основными факторами, влияющими на формирование сплава Pt/Cu(111), являются [116]: 1) формирование химических связей Pt–Cu, 2) величина энергии притяжения между атомами Cu и Pt, 3) разница в значениях постоянной решётки для кристаллов меди и платины.

Рассмотрим более подробно формирование поверхностного сплава Pt/Cu(111) при небольшой степени покрытия поверхности Cu(111) платиной $\eta \leq 10\%$ [43, 44]. Как видно из рис. 10, структура формирующегося поверхностного сплава существенно зависит как от тем-

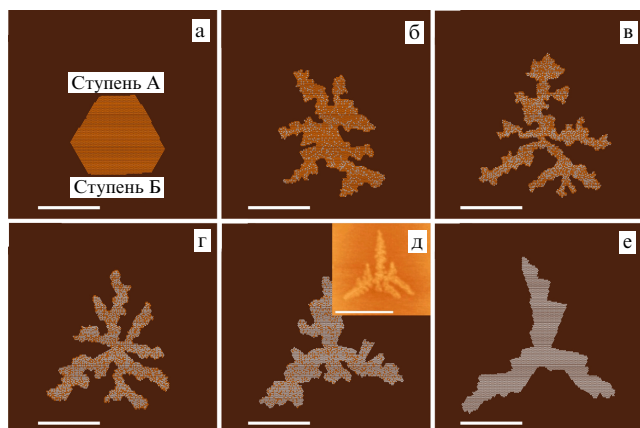


Рис. 9. Изображения вычислительной ячейки (вид сверху), полученные в результате моделирования [109] осаждения 4000 атомов на поверхность Cu(111) при температуре подложки 300 К. Относительная концентрация атомов Pt равна 0 (а), 0,2 (б), 0,4 (в), 0,6 (г) 0,8 (д) и 1 (е). Длина масштабного отрезка 10 нм. Оранжевыми и серыми шариками изображены атомы Cu и Pt соответственно. На вставке на рис. д показано изображение экспериментально наблюдаемого кластера [107].

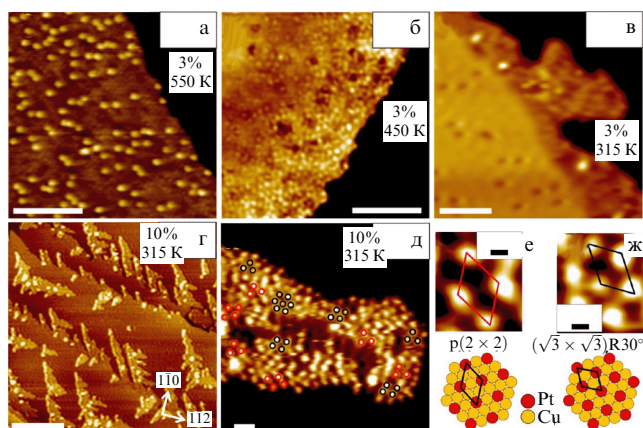


Рис. 10. СТМ-изображения [43] поверхностного сплава Pt/Cu(111), формирующегося при разных температурах T и степенях покрытия η поверхности платиной: (а) $T = 550$ К, $\eta = 3\%$, (б) $T = 450$ К, $\eta = 3\%$, (в) $T = 315$ К, $\eta = 3\%$, (г, д) $T = 315$ К, $\eta = 10\%$. (е, ж) Увеличенные фрагменты упорядоченного поверхностного сплава. Длина масштабного отрезка равна 5 нм (а–в), 50 нм (г), 1 нм (д), 0,2 нм (е–ж).

пературы подложки, так и от количества осаждённых на поверхность атомов Pt. При осаждении платины при температуре 550 К образуется неупорядоченный поверхностный сплав Pt/Cu(111) с равномерным распределением атомов Pt в поверхности (рис. 10а). При осаждении того же количества платины при температуре 450 К распределение погружённых в первый слой атомов Pt оказывается неравномерным: их концентрация увеличивается вблизи ступени (рис. 10б). При температуре 315 К поверхностный сплав формируется только вблизи атомных ступеней на поверхности Cu(111), причём при небольшом количестве атомов Pt ($\eta = 3\%$) край ступени искривляется, на ступени образуются небольшие выступы, состоящие в основном из атомов меди (рис. 10в). При увеличении степени покрытия поверхности атомами Pt до 10 % длина пальцеобразных выступов существенно увеличивается (рис. 10г). При более детальном рассмотрении этих выступов (рис. 10д) в них обнаруживаются небольшие участки упорядоченного поверхностного сплава со структурой $p(2 \times 2)$ (рис. 10е) или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ (рис. 10ж). Кроме того, как видно из рис. 10г, помимо пальцеобразных выступов на поверхности Cu(111) образуются кластеры, структура которых в точности совпадает со структурой пальцеобразных выступов. Заметим, что такие кластеры совершенно не похожи на плоские дендриты, растущие в эпитаксиальной системе Pt/Cu(111) при комнатной температуре [107, 109]. Существенным отличием пальцеобразных выступов от рассмотренных в разделе 3 дендритов является то, что, во-первых, они не являются самоподобными, во-вторых, они преимущественно состоят из атомов подложки.

Качественное объяснение экспериментальных результатов [43] можно дать, используя простую модель, в которой имеется всего три события: 1) диффузия атома Pt по поверхности Cu(111), 2) погружение атома Pt в подложку вблизи ступени и 3) погружение атома Pt в подложку на ровной террасе. Причём при температуре 315 К преобладают процессы 1 и 2, а при 550 К — процессы 1 и 3. Для более глубокого понимания процесса роста пальцеобразных выступов было проведе-

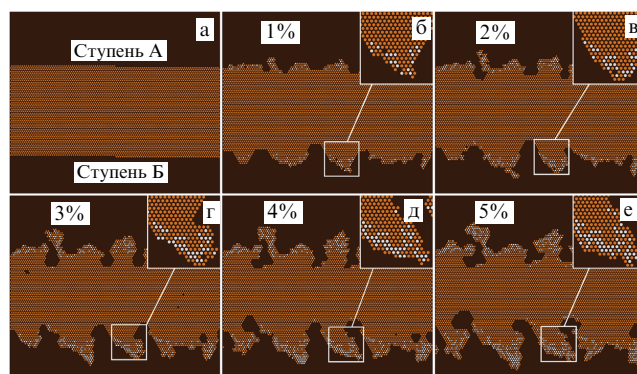


Рис. 11. Последовательные изображения вычислительной ячейки, полученные при моделировании осаждения атомов Pt на поверхность Cu(111) [117]: (а) начальная конфигурация, (б–е) последовательные конфигурации, соответствующие степени покрытия поверхности атомами платины $\eta = 1–5\%$. Температура медной подложки 315 К. Атомы Cu изображены оранжевыми шариками, атомы Pt — серыми шариками. На вставках показаны увеличенные изображения одного из пальцеобразных выступов.

но моделирование методом Монте-Карло [117, 118]. Кратко опишем основные идеи и результаты этой работы.

Максимальная степень покрытия поверхности меди атомами Pt составляла 5 %, что соответствует экспериментальным условиям [43]. Температура медной подложки варьировалась от 285 К до 345 К. На рисунке 11б–е показаны последовательные стадии формирования поверхностного сплава Pt/Cu(111) при температуре 315 К. Как видно из этих рисунков, поверхностный сплав Pt/Cu(111) растёт только вблизи краёв ступеней. При увеличении концентрации платины наблюдается рост пальцеобразных выступов, насыщенных атомами Pt. Причём пальцеобразные выступы на ступени Б длиннее, чем на ступени А. На каждой из ступеней обычно формируется по четыре-пять пальцеобразных выступов, что соответствует их средней ширине от 5,1 нм до 6,4 нм.

Обсудим вопрос о формировании упорядоченных участков поверхностного сплава Pt/Cu(111) со структурой $p(2 \times 2)$ или $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$, которые наблюдались в эксперименте [43]. Энергия связи двух атомов Pt, погружённых в поверхность Cu(111), на расстоянии вторых и третьих ближайших соседей составляет 0,112 эВ и 0,055 эВ соответственно. Положительные значения энергии связи означают, что расположение атомов Pt на расстояниях вторых и третьих ближайших соседей друг от друга невыгодно с энергетической точки зрения. Согласно результатам моделирования [117], атомы Pt распределяются вблизи границ ступеней случайным образом. При этом некоторые из них действительно оказываются на расстояниях вторых или третьих ближайших соседей друг от друга, что соответствует эксперименту [43].

В экспериментальной работе [43] наблюдался рост не только пальцеобразных выступов, но и кластеров из атомов Cu и Pt, расположенных вблизи ступеней. При анализе результатов моделирования [117] становится очевидным, что формирование таких кластеров связано с отрывом длинных пальцеобразных выступов от ступени, происходящим вследствие их утончения у основания. Образование таких кластеров происходит только при достаточно низкой скорости осаждения платины,

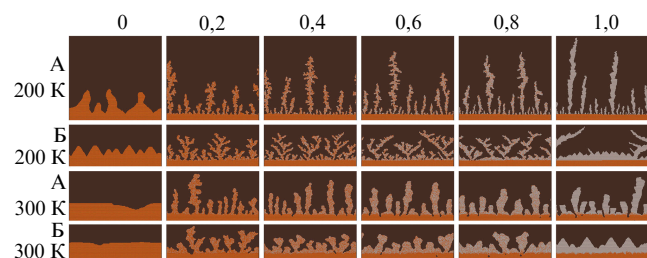


Рис. 12. Изображения части вычислительной ячейки (вид сверху) после осаждения 10000 атомов [119]. Оранжевыми и серыми шариками показаны атомы Cu и Pt соответственно. Относительная концентрация платины показана на рисунке сверху, слева подписаны температура системы и тип ступени (А или Б).

при которой пальцеобразные выступы на ступенях оказываются достаточно длинными и тонкими.

Наконец, было показано [117], что длина пальцеобразных выступов увеличивается с ростом температуры. При этом возрастает и вероятность образования Pt–Cu-кластеров. При всех температурах в интервале 315 ± 30 К пальцеобразные выступы на ступени Б оказываются длиннее, чем на ступени А. Причём их средняя длина монотонно возрастает с увеличением концентрации платины. При температурах ниже 285 К атомы Cu и Pt на краях ступеней практически не перемещаются и образования пальцеобразных выступов не происходит.

Существенно большего разнообразия формирующихся вблизи ступеней наноструктур можно добиться при одновременном осаждении атомов Pt и Cu на поверхность Cu(111). В работе [119] было выполнено моделирование такого процесса при различном соотношении напыляемых атомов Pt и Cu. На рисунке 12 показаны результаты моделирования осаждения 10000 атомов на ступенчатую поверхность Cu(111). Видно, что форма образующихся кластеров зависит от трёх параметров: температуры T , относительной концентрации платины $n = n_{Pt}/(n_{Cu} + n_{Pt})$ и типа ступени, на которой растут кластеры. Для роста дендритов температуру системы необходимо понизить до ~ 200 К. Однако даже при таких условиях дендриты не формируются при осаждении чистой меди. Формирование дендритов происходит только при условии добавления в систему атомов Pt. Обращает на себя внимание существенное различие формы дендритов, растущих на ступенях разного типа. На ступени А растут дендриты, вытянутые в направлении перпендикулярно ступени, причём их длина слабо зависит от концентрации Pt при $n > 0,4$. При тех же условиях на ступени Б растут сильно разветвлённые дендриты. Длина их границы максимальна при $n = 0,4$ и убывает при большей концентрации Pt. Обратим внимание на визуальное сходство дендритов, формирующихся на ступени Б, и экспериментально наблюдаемых дендритов, показанных на рис. 6в. При комнатной температуре дендриты не формируются. Вместо этого на ступенях растут пальцеобразные выступы, которые наследуют форму описанных выше дендритов. То есть на ступени А выступы оказываются более длинными и тонкими, чем на ступени Б. В случае осаждения чистой платины выступы на ступени Б приобретают ярко выраженную треугольную форму.

Похожие результаты получаются и при моделировании одновременного осаждения атомов Co и Cu на

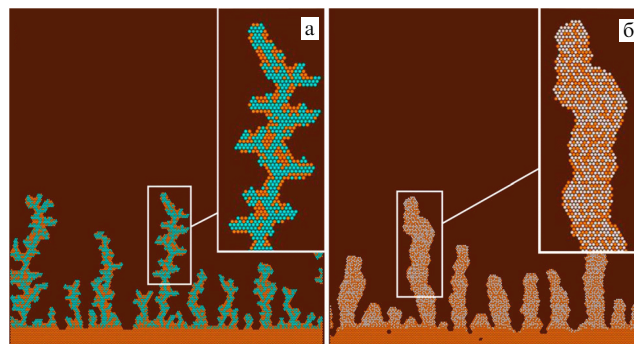


Рис. 13. Результат моделирования [120] формирования пальцеобразных выступов на ступени А поверхности Cu(111) из атомов (а) Co и Cu, (б) Pt и Cu. Температура 300 К, относительная концентрация атомов примеси (Co или Pt) $n = 0,6$. Оранжевыми, синими и серыми шариками показаны атомы Cu, Co и Pt соответственно. На вставках показаны увеличенные фрагменты пальцеобразных выступов.

поверхность Cu(111) [120]. Однако существенная разница между системами Pt/Cu и Co/Cu заключается в том, что энергия димеризации погружённых атомов платины положительна (0,15 эВ), а энергия димеризации атомов кобальта отрицательна (–0,12 эВ), т.е. погружённым в медь атомам Co энергетически выгодно образовывать связанные структуры. Это приводит к интересным последствиям. Например, на рис. 13 показаны пальцеобразные выступы, растущие на поверхности Cu(111) из атомов Co и Cu (рис. 13а), и Pt и Cu (рис. 13б) при одних и тех же условиях. Видно, что пальцеобразные выступы из атомов Co и Cu имеют чётко выраженный скелет из атомов Co, покрытый атомами Cu.

Практическое применение пальцеобразных выступов, как и дендритов, на сегодняшний день связано в основном с их использованием в качестве катализаторов. Так, в работе [44] показано, что разбавленный поверхностный сплав Pt–Cu, формирующийся в пальцеобразных выступах, может быть эффективным катализатором для реакций гидрирования при значительно сниженной концентрации драгоценного металла. Кроме того, если описанные выше результаты [120] по формированию пальцеобразных выступов со скелетом из атомов Co получат экспериментальное подтверждение, то следует ожидать, что подобные наноструктуры будут иметь интересные магнитные свойства и могут получить практическое применение.

5. Наноструктуры в первом слое поверхности

Как было показано в разделе 4, при повышении температуры металлической подложки (обычно на несколько сотен градусов выше комнатной) осаждённые на неё атомы погружаются в приповерхностные слои подложки. При отрицательном знаке энергии межатомного химического взаимодействия имеет место тенденция к упорядочиванию и образуется поверхностный сплав [121], при положительном знаке — проявляется тенденция к расслоению и образуются связанные наноструктуры, погружённые в поверхностные слои подложки. Рассмотрим случай, когда погружение атомов в подложку происходит значительно быстрее, чем образование связанных наноструктур. В этом случае формирование наноструктур в приповерхностных слоях подложки

можно разделить на два этапа: погружение атомов в приповерхностные слои и формирование тех или иных структур вследствие диффузии погружённых атомов.

На первом этапе происходит осаждение атомов примеси на металлическую подложку и прокаливание поверхности металла. Температура прокаливания зависит от свойств поверхности и сорта осаждаемых атомов. Например, температура прокаливания поверхности Cu(001), необходимая для погружения в неё атомов Pd, In и Co равна 425 K [122], 675 K [123] и 800 K [45] соответственно. После прокаливания образец обычно охлаждается до комнатной или чуть более высокой температуры, при которой атомы примеси остаются подвижными и диффундируют в первом приповерхностном слое металла.

Диффузия атомов примеси в первом слое металлической подложки была изучена экспериментально с помощью СТМ [45, 122–125]. Например, диффузия погружённых атомов In в первом слое поверхности Cu(001) имеет несколько особенностей [123]. Во-первых, прыжки атомов In происходят достаточно редко: при комнатной температуре интервал между последовательными прыжками одного атома может составлять несколько минут. Во-вторых, атомы In, как правило, передвигаются сразу на несколько межатомных расстояний, вместо того чтобы совершать короткие прыжки на расстояние ближайших соседей в поверхности. В-третьих, наблюдается скоррелированная диффузия соседних атомов In. Для объяснения столь необычного поведения погружённых атомов примеси в поверхности Cu(001) можно представить себе несколько возможных механизмов диффузии погружённых атомов [123]: 1) диффузия погружённых атомов обусловлена наличием на поверхности адсорбированных молекул газа, 2) диффузия погружённых атомов происходит посредством перестановки местами атомов примеси и подложки и 3) диффузия погружённых атомов является следствием интенсивного движения поверхностных вакансий. Обсудим подробнее эти три возможных механизма диффузии погружённых атомов.

Диффузия погружённых атомов может быть связана с наличием адсорбированных молекул газа на поверхности подложки. Например, диффузия атомов Pt в поверхности Pt(110) является следствием наличия на поверхности адсорбированных атомов водорода [126]. Однако вследствие ряда причин [123] этот механизм неприемлем для поверхности Cu(001). Основной причиной здесь является то, что адсорбированные молекулы газа недолго остаются на поверхности подложки. Кроме того, с помощью данного механизма не удаётся объяснить необычное поведение погружённых атомов In, описанное выше.

Механизм диффузии погружённых атомов посредством перестановки местами атомов примеси и подложки схематично изображён на рис. 14 [123]: а) атом подложки подходит к атому примеси, б) атом подложки вытесняет атом примеси из подложки и в) атом примеси погружается в другое место подложки, вытесняя оттуда атом подложки. Таким образом, диффузия погружённых атомов осуществляется посредством перестановки их местами с одиночными атомами подложки, которые свободно перемещаются по поверхности. Данный механизм диффузии является определяющим, например, для системы Cu/Co на поверхности Ru(0001) [124].

Механизм диффузии атомов примеси в первом слое поверхности Cu(001) посредством поверхностных вакан-

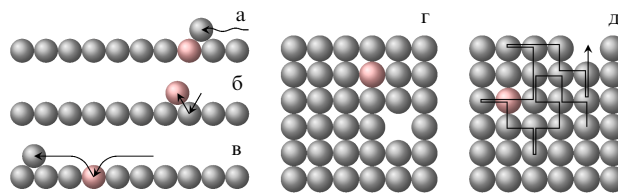


Рис. 14. Возможные механизмы диффузии атомов примеси в первом слое поверхности (001) ГЦК-кристалла [123]: (а–в) диффузия посредством перестановки местами атомов примеси и подложки, (г, д) диффузия за счёт движения поверхностных вакансий.

сий был впервые предложен для объяснения диффузии атомов Mn [125], он схематически изображён на рис. 14г, д. В данной модели диффузия атома примеси происходит следующим образом: сначала поверхностная вакансия подходит к погружённому атому примеси на расстояние ближайших соседей, затем атом примеси и вакансия меняются местами, после чего поверхностная вакансия удаляется от погружённого атома и продолжает свободно диффундировать по поверхности подложки. Данный механизм диффузии погружённых атомов был обнаружен также для диффузии атомов Pd [122] и Co [45] в первом слое поверхности Cu(001). Что же касается диффузии атомов In в первом слое поверхности Cu(001) [123], то для неё характерны сразу два механизма диффузии погружённых атомов, как посредством атомов подложки, так и за счёт диффузии поверхностных вакансий.

Для того чтобы осуществлялся "вакансионный" механизм, необходимо, чтобы концентрация поверхностных вакансий была достаточно высока. Относительная концентрация вакансий в объёме кристалла может быть вычислена как $\exp(-G/k_B T)$ [127], где $G \approx E - TS$ — энергия Гиббса формирования вакансии, а S и E — энтропия и энергия формирования вакансии, T — температура, причём, как правило, $E \gg TS$. Таким образом, концентрация вакансий определяется в основном энергией их формирования. Вычисления методом функций Грина [128] показали, что среди 3d-, 4d- и 5d-металлов энергия формирования вакансий минимальна в Cu, Pd, Ag, Pt и Au. Концентрация вакансий в этих металлах уже при комнатной температуре оказывается достаточно высокой для того, чтобы вакансии играли существенную роль в процессах, связанных с диффузией атомов примеси. Вычисленные методом функционала плотности энергии образования вакансий на поверхностях Al(111), Cu(111), Ag(111), Rh(111) оказались на 30–40 % меньше, чем энергии образования вакансий в объёме тех же металлов [129]. Энергии образования вакансий на поверхностях металлов Ag, Cu, Ni, Pb, Al, Pd с низкими индексами Миллера были вычислены методом погружённого атома [130]. Оказалось, что, во-первых, наибольшая энергия образования поверхностных вакансий соответствует плотно упакованной поверхности (111), во-вторых, энергия формирования вакансий на поверхностях (001) и (110) меньше, чем на поверхности (111), на 10–25 % и 60–65 % соответственно. Таким образом, именно грани (110) кристалла служат источником объёмных вакансий [131]. При этом концентрация поверхностных вакансий на гранях (001) также достаточно велика.

Анализ значений энергии связи димеров [132] позволяет определить, будут ли формироваться в первом

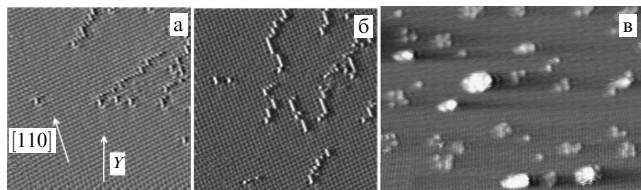


Рис. 15. Формирование связанных наноструктур из атомов Со в первом слое поверхности Cu(001). (а, б) СТМ-изображения, полученные при различной разности потенциалов между СТМ-иглой и поверхностью [45]: (а) $U = -60$ мВ, (б) $U = -170$ мВ; Y — направление движения СТМ-иглы. (в) СТМ-изображение компактных кластеров Со при температуре 317 К [46].

приповерхностном слое связанные наноструктуры или поверхностный сплав. Однако вопрос о размере и форме формирующихся структур более сложен. Обсудим возможные типы связанных наноструктур в первом слое поверхности на примере системы Со/Cu(001). В работе [45] было показано, что в результате сканирования поверхности Cu(001) с погружёнными в неё атомами Со могут формироваться связанные цепочки из атомов Со (рис. 15а, б). При сканировании поверхности погружённые атомы Со движутся преимущественно в направлении ближайших соседей ([110]), составляющем острый угол с направлением движения СТМ-иглы (Y) (рис. 15а). При этом самоорганизация погружённых атомов Со является следствием электрического взаимодействия между СТМ-иглой и атомами Со. Так, при разности потенциалов 23 мВ между поверхностью и СТМ-иглой атомы Со остаются практически неподвижными. При увеличении разности потенциалов до 60 мВ (рис. 15а) и 170 мВ (рис. 15б) погружённые атомы Со начинают двигаться за СТМ-иглой и образуют атомные цепочки. Длина линейных участков цепочек увеличивается при увеличе-

нии разности потенциалов между СТМ-иглой и поверхностью. По мнению авторов статьи [45], данный экспериментальный результат может быть связан с резким увеличением концентрации поверхностных вакансий в результате электрического взаимодействия поверхности меди с СТМ-иглой. Спустя два года появилась экспериментальная работа [46], в которой изучалась диффузия погружённых атомов Со при температуре 317 К. На полученных СТМ-изображениях (рис. 15в) помимо одиночных атомов Со отчётливо видны компактные кластеры из погружённых атомов Со. Возникает вопрос, как совместить экспериментальные результаты, показывающие возможность формирования как компактных [46], так и некомпактных [45] связанных наноструктур Со в первом слое поверхности Cu(001).

На этот вопрос позволяет ответить моделирование самоорганизации наноструктур из атомов Со в первом слое поверхности Cu(001) методом Монте-Карло [133–135]. Для упрощения моделирования можно сделать два дополнительных предположения: 1) сразу после осаждения распределение атомов Со в поверхности Cu(001) равномерно, 2) влиянием атомов Cu, вытесненных из поверхности меди, можно пренебречь. Таким образом, задача о формировании погружённых наноструктур Со сводится к двумерной (однослойной) задаче с постоянным числом атомов.

Согласно результатам моделирования [134], эволюцию системы атомов Со в первом слое поверхности Cu(001) можно разделить на три этапа: 1) диффузия атомов, 2) формирование атомных цепочек и 3) формирование компактных кластеров. Типичная морфология поверхности, полученная при температуре подложки $T = 400$ К и концентрации погружённых атомов $n_{\text{Со}} = 10\%$, на каждом из трёх этапов изображена на рис. 16а–в. На первых двух этапах эволюции форми-

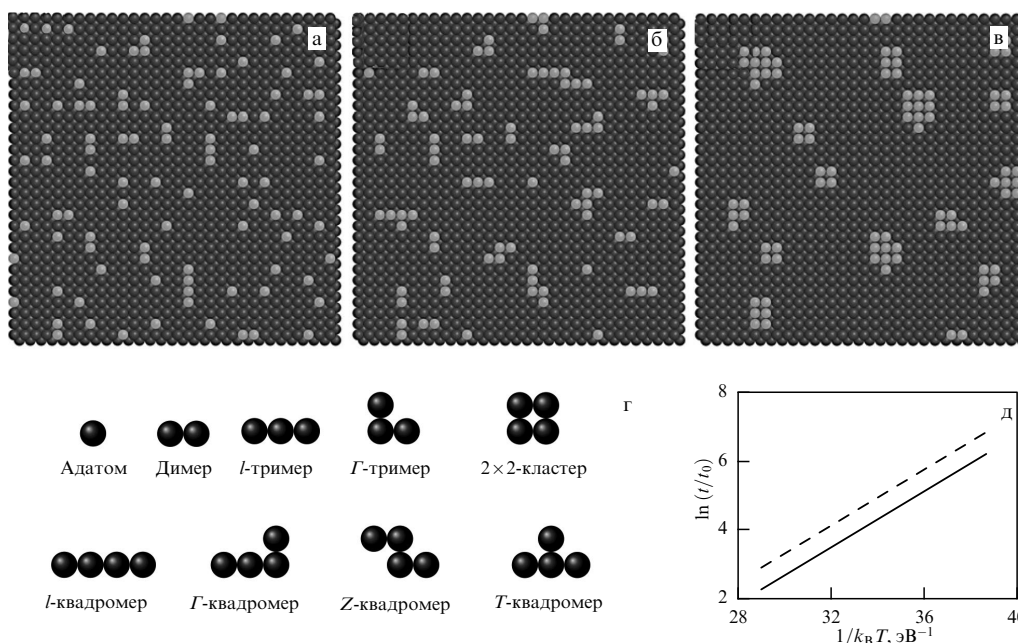


Рис. 16. Три стадии формирования наноструктур из атомов Со в первом слое поверхности Cu(001). Изображения одной и той же части вычислительной ячейки (вид сверху), полученные с помощью моделирования методом Монте-Карло [134], на стадиях (а) диффузии адатомов, (б) формирования атомных цепочек и (в) формирования компактных кластеров. Изображения получены при $T = 400$ К и $n_{\text{Со}} = 10\%$; тёмные шарики обозначают атомы Cu, светлые — атомы Со. (г) Все возможные наноструктуры, состоящие из 1–4 атомов Со. (д) Зависимость времён t_{12} (сплошная линия) и t_{23} (штриховая линия) от обратной температуры.

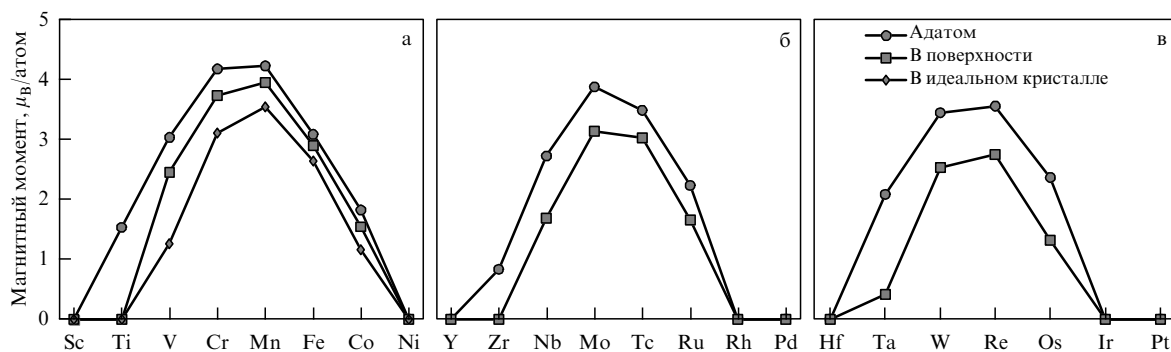


Рис. 17. Магнитные моменты (а) атомов 3d-металлов в объёмных образцах, на поверхности и в первом слое поверхности Cu(001), а также атомов 4d- (б) и 5d-металлов (в) на поверхности и в первом слое поверхности Ag(001) [138].

руются в основном димеры и небольшие связанные наноструктуры из трёх-четырёх атомов: тримеры и квадromеры. Все возможные связанные наноструктуры из 1–4 атомов изображены на рис. 16г. В первом слое поверхности Cu(001) возможно формирование двух типов тримеров (*l*- и *Г*-тримеры) и пяти типов квадromеров (*l*-, *Г*-, *Z*-, *T*-квадromеры, а также компактные кластеры 2×2).

Будем считать, что переход от первой стадии ко второй происходит в момент времени t_{12} , когда число димеров Co становится равным числу адатомов Co, а переход от второй стадии к третьей происходит в момент времени t_{23} , когда число тримеров Co становится равным числу 2×2 -кластеров. В интервале температур 300–400 К зависимость времён t_{12} и t_{23} от температуры подложки хорошо описывается простым экспоненциальным законом (рис. 16д)

$$t = t_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (19)$$

где $E_A = 0,41$ эВ — энергия активации процесса формирования связанных наноструктур из атомов Co, t_0 — временной префактор, имеющий порядок величины $\sim 10^{-5 \pm 1}$ с для времени t_{12} и $\sim 10^{-4 \pm 1}$ с для времени t_{23} . Отметим, что изменение температуры поверхности в интервале 300–400 К существенно влияет только на скорость эволюции системы погружённых атомов Co. Качественная картина формирования связанных наноструктур при этом не изменяется. В работе [134] также показано, что границы t_{12} и t_{23} между стадиями не зависят от концентрации погружённых атомов Co при её изменении в интервале от 5 % до 15 %. Наконец отметим, что учёт диффузии димеров [135] при моделировании приводит к ускорению процесса формирования наноструктур и сокращению длительности второй стадии формирования наноструктур — стадии формирования атомных цепочек. Зато эти цепочки оказываются в подавляющем большинстве случаев линейными. Таким образом, подбирая условия проведения эксперимента, можно добиться формирования как атомных цепочек, так и компактных кластеров из атомов Co, что согласуется с экспериментальными работами [45, 46].

Кратко обсудим самоорганизацию наноструктур из атомов Fe в первом слое поверхности Cu(001) [136, 137]. В целом, системы Co/Cu(001) и Fe/Cu(001) очень похожи, однако длительность стадии формирования атомных цепочек в системе Fe/Cu(001) сокращается почти до нуля. С учётом некоторой условности в определении

границ стадий t_{12} и t_{23} можно сказать, что в системе Fe/Cu(001) стадия формирования атомных цепочек вообще отсутствует. Таким образом, эволюция системы Fe/Cu(001) происходит в две стадии: стадия диффузии адатомов и стадия формирования компактных кластеров. При этом линейные цепочки из погружённых атомов Fe практически не формируются.

Результаты расчётов методом функций Грина показали [138–142], что на поверхности переходных металлов (Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ni и Fe) адатомы 3d-металлов находятся в стабильном высокоспиновом состоянии. При этом магнитный момент атомов, погружённых в первый слой поверхности, оказывается больше, чем магнитный момент тех же атомов в идеальном кристалле, однако меньше, чем на поверхности (рис. 17а). Изменение магнитного момента связано с изменением числа ближайших соседей атомов на поверхности. Отметим, что не все атомы 3d-металлов в первом приповерхностном слое имеют ненулевой магнитный момент. Например, магнитный момент атомов Ni на поверхности Cu(001) оказывается равным нулю вследствие гибридизации *sp*-электронов поверхности Cu(001) с *d*-электронами Ni.

Более интересное поведение показывают адатомы 4d- и 5d-металлов: в идеальной кристаллической структуре их магнитные моменты равны нулю, а у тех же атомов на поверхности или в первом слое поверхности переходных металлов могут появляться ненулевые магнитные моменты. На рисунке 17б, в показаны магнитные моменты адатомов 4d- и 5d-металлов на поверхности и в первом слое поверхности Ag(001) [138], появляющиеся вследствие уменьшения числа ближайших соседей вокруг адатома. Из 4d-металлов наибольшим магнитным моментом обладают адатомы Mo и Tc, а из 5d-металлов — адатомы W и Re. При этом магнитные моменты адатомов Y, Rh, Pd, Hf, Ir и Pt равны нулю.

Магнитные моменты адатомов зависят от постоянной решётки подложки. Например, равновесная постоянная решётки серебра на 12 % больше, чем у меди, что приводит к увеличению магнитного момента на поверхности Ag(001) по сравнению с поверхностью Cu(001). Вычисляя плотности состояний и используя критерий Стонера, можно заключить [138], что магнитные моменты адатомов на поверхностях Au(001) и Ag(001) должны быть больше, чем на поверхности Cu(001). Результаты сравнения магнитных моментов адатомов 3d-, 4d- и 5d-металлов на поверхностях Cu(001), Ag(001), Pd(001) и Pt(001), полученные методом ККР в работе

[143], подтверждают данный вывод. Причём различие магнитных моментов адатомов 3d-металлов на поверхностях Ag(001) и Cu(001) не очень велико (не превышает 30 %). С этой точки зрения поверхности серебра и меди в равной степени пригодны для размещения на них наноразмерных носителей информации. Тем не менее с точки зрения массового производства более разумным представляется использование медных подложек по причине их более низкой стоимости.

Влияние перемешивания малых кластеров с подложкой на магнитные свойства таких кластеров было исследовано в работе [141]. Методом ККР были вычислены магнитные моменты атомов 3×3 -кластеров Ru, Rh, Os, Ir, Fe и Co на поверхности Ag(001), различные атомы которых были заменены на атомы подложки. Обнаружено, что различные конфигурации кластеров с примесями обладают магнитными моментами, существенно отличающимися от магнитных моментов идеальных 3×3 -кластеров. На примере Co, Rh и Ir было рассмотрено влияние размера кластера на его магнитный момент [141]. Оказалось, что зависимость среднего значения магнитного момента атомов кластера от его размера является монотонной лишь для кластеров кобальта. То есть магнитный момент кластера кобальта на металлической подложке оказывается пропорциональным количеству адатомов в кластере и слабо зависит от его геометрической конфигурации. Этот факт делает кластеры кобальта привлекательными с точки зрения их технического применения в качестве битов информации.

В работах [134, 144, 145] были исследованы магнитные свойства адатомов и малых кластеров кобальта, погружённых в первый слой поверхности Cu(001). Было показано, что основным отличием от случая малых кластеров на поверхности Cu(001) [146] является отрицательное значение энергии магнитной анизотропии (ЭМА), т.е. разности между энергиями системы, когда магнитные моменты всех атомов направлены параллельно нормали к поверхности и перпендикулярно к ней. Таким образом, кластерам Co в первом слое поверхности Cu(001) энергетически выгодно иметь намагниченность в плоскости поверхности. Сравнивая магнитные свойства кластера Co₉ на поверхности Cu(001) и в первом приповерхностном слое [144, 146], можно заключить, что погружение кластеров в подложку меди уменьшает ЭМА, а также приводит к более однородному распределению орбитальных магнитных моментов. Например, ЭМА угловых атомов кластера при погружении уменьшается почти в два раза. При этом проекции орбитальных магнитных моментов на плоскость поверхности меняются не столь существенно при погружении кластера, а спиновые магнитные моменты атомов кобальта уменьшаются менее чем на 2 %.

Другим интересным результатом работ [134, 144, 145] является то, что ЭМА атомов Co в некомпактных кластерах оказывается значительно выше, чем в компактных кластерах Co₄ и Co₉. Аналогичные результаты были получены и для наноструктур на поверхностях Ag(001) и Au(001) [147, 148]. Более того, на поверхности Ag(001) ЭМА атомов Co в тримере оказывается даже больше, чем ЭМА одиночного адатома Co [147]. Таким образом, наибольшая ЭМА характерна именно для некомпактных наноструктур.

Кратко остановимся на основных отличиях в магнитных свойствах наноструктур из атомов Co и Fe в первом

слое поверхности Cu(001) [28, 137, 145]. Спиновый магнитный момент атомов Fe примерно в полтора раза больше, чем у атомов Co. При этом средняя ЭМА для наноструктур из атомов Fe оказывается существенно меньше, чем ЭМА для аналогичных наноструктур из атомов Co [145]. Наноструктуры из атомов Fe и Co обладают различным направлением осей лёгкого намагничивания: если оси лёгкого намагничивания всех наноструктур из атомов Co лежат в плоскости поверхности Cu(001), то оси лёгкого намагничивания всех наноструктур из атомов Fe (за исключением адатома) перпендикулярны поверхности. Сопоставляя результаты о самоорганизации и магнитных свойствах наноструктур из атомов Fe и Co в первом слое поверхности Cu(001), можно найти временную эволюцию магнитных свойств поверхности меди с погружёнными в неё атомами [137].

Сочетание возможности самоорганизации с необычными магнитными свойствами делает наноструктуры, погружённые в первый слой подложки, возможными кандидатами для будущего технического применения в роли битов информации. При этом необходимо отметить, что получение упорядоченных элементов из погружённых наноструктур является более сложной задачей, чем получение упорядоченных наноструктур на поверхности.

6. Кластеры под поверхностью

Атомы примеси, находящиеся глубже первого слоя поверхности подложки, труднее экспериментально обнаружить, чем атомы на поверхности или в первом слое поверхности. Однако если речь идёт о металлической подложке, то атомы примеси могут быть обнаружены и под поверхностью, поскольку они рассеивают электроны проводимости металла и на поверхности наблюдаются стоячие волны электронной плотности в виде колец [149, 150]. На рисунке 18а показана схема такого эксперимента по детектированию атомов Co под поверхностью

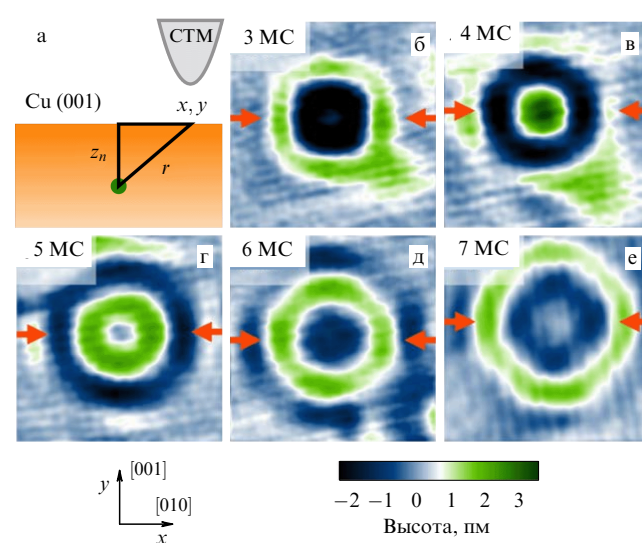


Рис. 18. (а) Схема эксперимента по детектированию атомов Co под поверхностью. (б–е) СТМ-изображения поверхности Cu(001) с погружённым в неё атомом Co [149]. Атом Co находится в 3, 4, 5, 6 и 7 монослоях (МС) поверхности соответственно. Сканирование поверхности производится при постоянном туннельном токе $I = 2$ нА и напряжении $V = 10$ мВ.

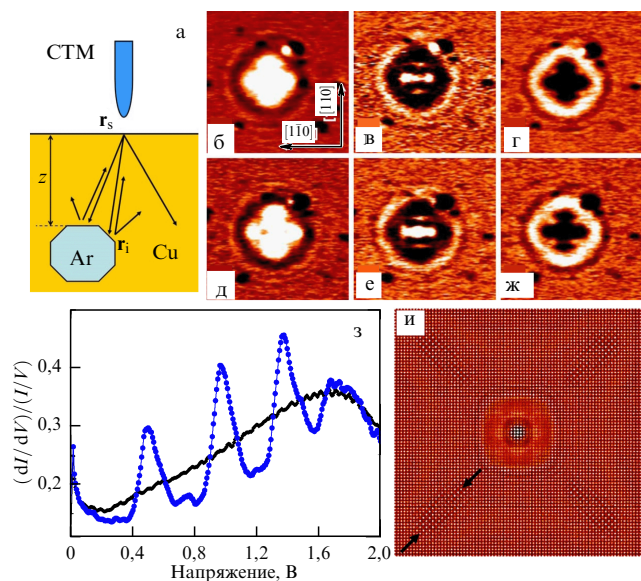


Рис. 19. Наблюдение кластеров Ag, расположенных под поверхностью Cu(001). (а) Схематическое изображение распространения и отражения электронов в кристалле меди. (б–ж) СТМ-изображения поверхности Cu(001) непосредственно над кластером Ag при туннельном токе $I = 1,2$ нА и различных напряжениях [47]: (б) 0,3 В, (в) 0,4 В, (г) 0,5 В, (д) 0,6 В, (е) 0,7 В, (ж) 0,8 В. (з) Нормированная дифференциальная проводимость $(dI/dV)/(I/V)$ участков поверхности над кластером Ag (синие точки) и вдали от кластера (чёрные точки). (и) Результат моделирования проводимости поверхности вблизи кластера Ag [48].

Cu(001), на рис: 18б–е — СТМ-изображения поверхности Cu(001) непосредственно над атомом Со, полученные при температуре 6 К. Радиус первого кольца стоячих волн электронной плотности зависит от глубины погружения атома примеси. Таким образом, по СТМ-изображению поверхности возможно определить все три координаты атома примеси.

В том случае, если под поверхностью находится не одиночный атом примеси, а небольшой кластер, по СТМ-изображению поверхности оказывается возможным определить не только глубину погружения кластера, но и его форму [47–49]. В качестве примера рассмотрим схему эксперимента по детектированию кластеров Ag, находящихся под поверхностью Cu(001) (рис. 19а). Электроны из СТМ-иглы инжектируются в поверхность подложки, отражаются от кластера и возвращаются обратно, образуя стоячие волны электронной плотности на поверхности меди. Длина брэгговской волны инжектированного электрона зависит от разности потенциалов V между поверхностью и СТМ-иглой, поэтому при разных напряжениях V СТМ-изображение поверхности непосредственно над кластером будет выглядеть по-разному (рис. 19б–ж). При этом нормированный спектр дифференциальной проводимости $(dI/dV)/(I/V)$ поверхности над кластером Ag имеет ярко выраженный осцилляционный характер (рис. 19з). Измеряя период таких осцилляций ΔE , можно найти глубину z , на которой находится кластер Ag, по формуле [47]

$$z = \frac{\pi}{\Delta E} \left| \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right|, \quad (20)$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор и $E(\mathbf{k})$ — закон дисперсии электронов, движущихся в направлении [001]. Помимо

центрального пятна на СТМ-изображении наблюдаются также и дополнительные пятна, появление которых связано с отражением электронов от наклонных граней и рёбер погружённого кластера. На рисунке 19и приведено смоделированное СТМ-изображение [48] кластера Ag, схематически представленного на рис. 19а. Чёрными стрелками на рисунке показаны пятна, полученные вследствие отражения электронов от наклонных граней кристалла. Строя модельные изображения и сравнивая их с реальными СТМ-изображениями, можно определить форму погружённых кластеров [48, 49].

Обсудим механизмы диффузии атомов примеси в приповерхностных слоях Cu(001) на примере атомов Со. Как было показано выше, при температуре 300–400 К активируется диффузия атомов Со, погружённых в первый слой поверхности Cu(001). При повышении температуры атомы Со могут погружаться в более глубокие слои меди. Однако диффузия атомов Со в объёме меди активируется только при температуре выше 800 К, что связано с достаточно высокой энергией активации данного процесса $E_{\text{объём}} = 2,22$ эВ [151]. При промежуточных температурах происходит погружение атомов Со в приповерхностную область Cu(001) [152, 153]. Экспериментальные работы [153, 154] показали, что атомы Со в приповерхностной области при $T < 800$ К перемещаются только по узлам кристаллической решётки меди. Поэтому возможны два различных механизма диффузии атомов Со. Во-первых, атомы Со могут перемещаться за счёт наличия вакансий в приповерхностной области. Во-вторых, возможен механизм диффузии посредством циклической перестановки атомов Со и Cu без участия вакансий. Простейшими из таких событий являются перестановка двух соседних атомов Со и Cu и циклическая перестановка трёх атомов Со–Cu–Cu в плоскости (111). Для выяснения вклада этих механизмов в процесс диффузии атомов Со в приповерхностной области была предложена диффузионная модель, учитывающую все перечисленные выше события [154]. Причём концентрация погружённых атомов Со предполагалась достаточно малой для того, чтобы взаимодействием между ними можно было пренебречь. В таком случае достаточно рассмотреть одномерную модель, в которой атомы Со перемещаются между слоями поверхности меди. Кроме того, время погружения атома Со в первый слой поверхности Cu(001) при температуре $T = 650$ К пренебрежимо мало по сравнению со временем проведения эксперимента, поэтому можно считать, что осаждаемые на поверхность Cu(001) атомы Со сразу оказываются в первом слое поверхности меди.

В эксперименте [154] атомы Со осаждались на поверхность Cu(001) в течение 30 секунд. Результаты численного интегрирования уравнений диффузии для времени $t = 30$ с (момент окончания осаждения кобальта), $t = 10$ мин, $t = 55$ мин приведены на рис. 20а. Распределение атомов Со по глубине, полученное экспериментально при тех же условиях, показано на рис. 20б. Видно, что к моменту окончания осаждения ($t = 30$ с) в первом слое поверхности Cu(001) не остаётся атомов Со, в согласии с экспериментальными данными. Быстрая диффузия атомов Со из первого в более глубокие слои поверхности Cu(001) при $T = 650$ К связана с относительно низкими диффузионными барьерами и энергиями активации для диффузии атомов Со в верхних слоях поверхности ($E_A \approx 1,5$ эВ). Распределение атомов Со по глубине

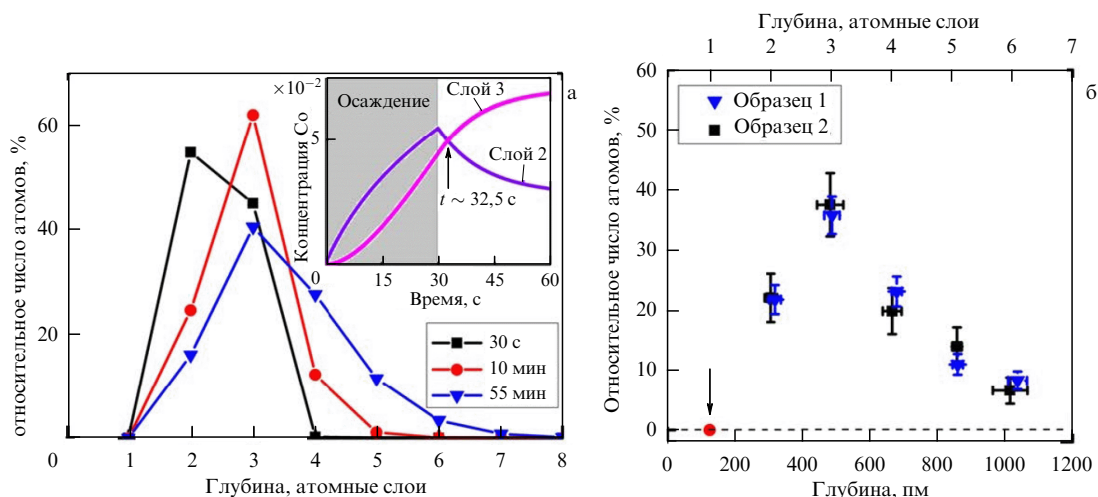


Рис. 20. Распределение атомов Co по глубине погружения в поверхность Cu(001) при температуре $T = 650$ К: (а) теоретические распределения в моменты времени $t = 30$ с (окончание осаждения атомов Co), $t = 10$ мин и $t = 55$ мин; (б) экспериментальное распределение, полученное по результатам исследования двух образцов [154]. На вставке рис. а показаны теоретические зависимости концентраций атомов Co во втором и третьем слоях от времени.

сразу же после окончания осаждения атомов Co имеет максимум во втором слое поверхности Cu(001). Однако диффузия атомов Co в приповерхностной области продолжается и после окончания осаждения. Через небольшой промежуток времени $\Delta t = 2,5$ с после окончания осаждения концентрации атомов Co во втором и третьем слоях Cu(001) сравниваются друг с другом (см. вставку на рис. 20а). А к моменту времени $t = 10$ мин большинство атомов Co оказывается в третьем слое поверхности Cu(001). Затем число атомов в третьем слое начинает убывать за счёт того, что атомы Co диффундируют в более глубокие приповерхностные слои. Сравнивая распределения атомов Co по глубине, полученные теоретически (рис. 20а) и экспериментально (рис. 20б), можно заметить, что наиболее близкое совпадение результатов соответствует времени $t = 55$ мин. Важным результатом работы [154] является вывод о том, что основным механизмом диффузии атомов Co в приповерхностной области Cu(001) при температурах, близких к 650 К, является вакансионный механизм.

Описание роста кластеров под поверхностью на атомном уровне является существенно более сложной задачей, чем исследование диффузии одиночных атомов. Принципиальное усложнение задачи связано с тем, что вследствие несовпадения постоянных решётки меди и формирующегося кластера на поверхности кластера возникают большие механические напряжения, которые могут приводить к раскалыванию крупных кластеров на более мелкие [155]. Очевидно, что в данных условиях необходимо учитывать деформацию кристаллической решётки вблизи границ кластера. Это можно сделать, например, в рамках нерешёточного кинетического метода Монте-Карло [105, 106, 156, 157]. Однако, насколько известно авторам, на сегодняшний день таких работ не существует. Потому для объяснения роста кластеров под поверхностью на качественном уровне используются простые диффузионные модели [158–160].

Успешное детектирование погружённых под поверхность атомов примеси и атомных кластеров позволяет надеяться на их возможное техническое применение, например, для хранения информации. Однако для того

чтобы говорить о возможном техническом применении, должен быть детально изучен процесс формирования погружённых кластеров под поверхностью. На сегодняшний день как экспериментальное, так и теоретическое изучение связанных с этим вопросов далеко от своего завершения.

7. Заключение

В рамках обзора были рассмотрены экзотические наноструктуры, формирующиеся в биметаллических системах. Показано, что формирование тех или иных структур зависит в первую очередь от температуры.

При низких температурах порядка нескольких кельвинов на поверхности металлов возможно формирование сверхрешёток, состоящих из отдельных атомов. Возможность формирования таких решёток связана с фриделевскими осцилляциями электронной плотности на плотноупакованных поверхностях переходных металлов, которые приводят к осцилляциям потенциальной энергии взаимодействия адатомов в зависимости от расстояния между ними. В зависимости от соотношения между экстремумами потенциальной энергии и тепловой энергией адатомы могут образовывать как двумерный кристалл с гексагональной решёткой, так и некоторое подобие жидкости, не обладающей дальним порядком. Сверхрешётка существенно влияет на спектр проводимости поверхности, что может быть использовано в технике, например в низкотемпературных датчиках.

При температурах от 100 К и до комнатной температуры в биметаллических системах возможно формирование плоских дендритов. В зависимости от поверхности и условий роста дендриты могут обладать разной симметрией. Фрактальная размерность плоских дендритов принимает значения от $5/3$ до 2. Дендриты формируются как на ровных участках поверхности, так и вблизи ступеней. При повышении температуры вместо дендритов на ровной поверхности формируются компактные кластеры, а вместо дендритов вблизи ступеней — пальцеобразные выступы. Основные закономерности формирования дендритов и пальцеобразных выступов были

объяснены на атомном уровне с помощью кинетического метода Монте-Карло. На сегодняшний день дендриты и пальцеобразные выступы получили практическое применение в качестве катализаторов химических реакций. Также в литературе обсуждается вопрос о применении таких наноструктур для хранения энергии и информации.

Перспективными с точки зрения хранения информации представляются магнитные наноструктуры, погружённые в приповерхностные слои немагнитной подложки. Погружённые наноструктуры формируются при температурах существенно выше комнатной и являются термически более стабильными, чем структуры аналогичных размеров, формирующиеся на поверхности. Кроме того, формирование магнитных кластеров в приповерхностных слоях подложки открывает перспективы создания трёхмерных массивов для более компактного хранения информации.

Авторы благодарят всех своих коллег по работе в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова. Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант 21-72-20034).

Список литературы

- Chakraborty T, Pietilainen P *The Quantum Hall Effects: Integral and Fractional* (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 85) (Berlin: Springer-Verlag, 1995)
- Stormer H L *Rev. Mod. Phys.* **71** 875 (1999)
- Datta S *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995) <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805776>
- van Wees B J et al. *Phys. Rev. Lett.* **60** 848 (1988)
- Katsnelson M I *Graphene: Carbon in Two Dimensions* (New York: Cambridge Univ. Press, 2012) <https://doi.org/10.1017/CBO9781139031080>
- Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
- Новосёлов К С *УФН* **181** 1299 (2011); Novoselov K S *Rev. Mod. Phys.* **83** 837 (2011)
- Морозов С В, Новоселов К С, Гейм А К *УФН* **178** 776 (2008); Morozov S V, Novoselov K S, Geim A K *Phys. Usp.* **51** 744 (2008)
- Szaciłowski K *Chem. Rev.* **108** 3481 (2008)
- Žutić I, Fabian J, Das Sarma S *Rev. Mod. Phys.* **76** 323 (2004)
- Enders A, Skomski R, Honolka J *J. Phys. Condens. Matter* **22** 433001 (2010)
- Durkan C *Current at the Nanoscale* (Singapore: World Scientific, 2013) <https://doi.org/10.1142/8371>
- Vajtai R (Ed.) *Springer Handbook of Nanomaterials* (New York: Springer, 2013) <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>
- Gogotsi Y (Ed.) *Nanomaterials Handbook* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2017) <https://doi.org/10.1201/9781315371795>
- Mustansar Hussain C (Ed.) *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* (Amsterdam: Elsevier, 2018) <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04427-3>
- Кульбачинский В А *Физика наноструктур* (М.: Физматлит, 2022)
- Колесников С В "Исследование самоорганизации наноструктур на поверхности меди", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2010)
- Wang J et al. *Mater. Today Phys.* **2** 6 (2017)
- Kumar R et al. *Nano Res.* **12** 2655 (2019)
- Чернозатонский Л А, Артюх А А *УФН* **188** 3 (2018); Chernozatonskii L A, Artyukh A A *Phys. Usp.* **61** 2 (2018)
- Ganatra R, Zhang Q *ACS Nano* **8** 4074 (2014)
- Li X, Zhu H J *Materiomics* **1** (1) 33 (2015)
- Duong D L, Yun S J, Lee Y H *ACS Nano* **11** 11803 (2017)
- Zhang D et al. *Nat. Rev. Mater.* **8** 25 (2023)
- Клавсюк А Л, Салецкий А М *УФН* **185** 1009 (2015); Klavsyuk A L, Saletsky A M *Phys. Usp.* **58** 933 (2015)
- Rubio G, Agraït N, Vieira S *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302 (1996)
- Клавсюк А Л "Процессы формирования и свойства металлических одномерных атомных структур", Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук (М.: Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2021)
- Сыромятников А Г и др. *УФН* **191** 705 (2021); Syromyatnikov A G et al. *Phys. Usp.* **64** 671 (2021)
- Choi D-J et al. *Rev. Mod. Phys.* **91** 041001 (2019)
- Сыромятников А Г "Теоретическое исследование процессов формирования и структурных свойств металлических атомных проводов", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2020)
- Lu X, Akasaka T, Slanina Z *Handbook of Fullerene Science and Technology* (Singapore: Springer, 2022) <https://doi.org/10.1007/978-981-16-8994-9>
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P (Eds) *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Topics in Applied Physics, Vol. 80) (Berlin: Springer-Verlag, 2001) <https://doi.org/10.1007/3-540-39947-X>
- Charlier J-C, Blase X, Roche S *Rev. Mod. Phys.* **79** 677 (2007)
- Pei L Z, Wang S B, Fan C G *Recent Patents Nanotechnol.* **4** (1) 10 (2010) <http://doi.org/10.2174/187221010790712138>
- Park M-H et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 9647 (2011)
- Bardi U *Rep. Prog. Phys.* **57** 939 (1994)
- Лоскутов А Ю, Михайлов А С *Основы теории сложных систем* (М.-Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, Ин-т компьютер. исслед., 2007)
- Александров Д В, Галенко П К *УФН* **184** 833 (2014); Alexandrov D V, Galenko P K *Phys. Usp.* **57** 771 (2014)
- Farmer J D, Ott E, Yorke J A *Physica D* **7** 153 (1983)
- Колмогоров А Н *ДАН СССР* **119** 861 (1958)
- Brune H et al. *Surf. Sci.* **349** L115 (1996)
- Negulyaev N N et al. *Phys. Rev. B* **77** 125437 (2008)
- Lucci F R et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 3015 (2014)
- Lucci F R et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 24351 (2015)
- Kurnosikov O, Kohlhepp J T, de Jonge W J M *Europhys. Lett.* **64** 77 (2003)
- van Gastel R et al. *Surf. Sci.* **605** 1956 (2011)
- Kurnosikov O et al. *Phys. Rev. B* **77** 125429 (2008)
- Kurnosikov O et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 066101 (2009)
- Kurnosikov O, Swagten H J M, Koopmans B *Phys. Rev. Lett.* **106** 196803 (2011)
- Браун О М, Медведев В К *УФН* **157** 631 (1989); Braun O M, Medvedev V K *Sov. Phys. Usp.* **32** 328 (1989)
- Shockley W *Phys. Rev.* **56** 317 (1939)
- Баранов А Н "Физические свойства адатомов и малых кластеров на поверхности металлов", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2002)
- Смирнов А С "Наноструктуры, стабилизированные поверхностными состояниями, и их магнитные свойства: теоретические исследования", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2009)
- Park K-H et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 139 (1999)
- Knorr N et al. *Phys. Rev. B* **65** 115420 (2002)
- Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **68** 205410 (2003)
- Silly F et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 016101 (2004)
- Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M *Science* **262** 218 (1993)
- Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M *Nature* **363** 524 (1993)
- Сыромятников А Г, Клавсюк А Л, Салецкий А М *Письма в ЖЭТФ* **100** 26 (2014); Syromyatnikov A G, Klavsyuk A L, Saletsky A M *JETP Lett.* **100** 24 (2014)
- Morgenstern K, Rieder K-H *New J. Phys.* **7** 139 (2005)
- Tierney H L, Baber A E, Sykes E C H *J. Phys. Chem. C* **113** 7246 (2009)
- Bardeen J *Phys. Rev. Lett.* **6** 57 (1961)
- Tersoff J, Hamann D R *Phys. Rev. B* **31** 805 (1985)
- Lau K H, Kohn W *Surf. Sci.* **75** 69 (1978)
- Repp J et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 2981 (2000)
- Hylgaard P, Persson M J *J. Phys. Condens. Matter* **12** L13 (2000)
- Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **70** 075414 (2004)
- Ziegler M et al. *Phys. Rev. B* **79** 075401 (2009)
- Ternes M et al. *Prog. Surf. Sci.* **85** (1) 1 (2010)
- Negulyaev N N et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 246102 (2009)
- Ziegler M et al. *Phys. Rev. B* **78** 245427 (2008)
- Yokoyama T et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 206102 (2007)
- Ternes M et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 146805 (2004)
- Fernandez-Torrente I et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 176103 (2007)
- von Hofe Th, Kröger J, Berndt R *Phys. Rev. B* **73** 245434 (2006)
- Negulyaev N N et al. *Phys. Rev. B* **79** 195411 (2009)
- Negulyaev N N et al. *Phys. Rev. B* **74** 035421 (2006)
- Dong L, Gao Z, Lin N *Prog. Surf. Sci.* **91** 101 (2016)
- Barth J V *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 375 (2007)
- Бутова В В и др. *Успехи химии* **85** 280 (2016); Butova V V et al. *Russ. Chem. Rev.* **85** 280 (2016)
- Ogura S et al. *Phys. Rev. B* **73** 125442 (2006)
- Brodde A et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 920 (1991)
- Sibert E et al. *Surf. Sci.* **572** 115 (2004)

85. Wasniowska M et al. *Phys. Rev. B* **78** 035405 (2008)
86. Parschau M, Christmann K *Berichte Bunsengesellschaft phys. Chemie* **99** 1376 (1995)
87. Käsberger U, Jakob P *Surf. Sci.* **540** 76 (2003)
88. Bach Aaen A et al. *Surf. Sci.* **408** 43 (1998)
89. Hwang R Q et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 3279 (1991)
90. Röder H et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 3217 (1995)
91. Buchner F *STM Investigation of Molecular Architectures of Porphyrinoids on a Ag(111) Surface: Supramolecular Ordering, Electronic Properties and Reactivity* (Berlin: Springer-Verlag, 2010)
92. Meyer A et al. *Phys. Rev. B* **82** 085424 (2010)
93. Parschau M, Schlatterbeck D, Christmann K *Surf. Sci.* **376** 133 (1997)
94. Vicsek T *Fractal Growth Phenomena* (Singapore: World Scientific, 1992) <https://doi.org/10.1142/1407>
95. Witten T A (Jr.), Sander L M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400 (1981)
96. Langer J S *Rev. Mod. Phys.* **52** 1 (1980)
97. Witten T A, Sander L M *Phys. Rev. B* **27** 5686 (1983)
98. Niemeyer L, Pietronero L, Wiesmann H J *Phys. Rev. Lett.* **52** 1033 (1984)
99. Honda K, Toyoki H, Matsushita M *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 707 (1986)
100. Meakin P *Phys. Rev. A* **27** 604 (1983)
101. Matsushita M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 2618 (1986)
102. Voter A F *Phys. Rev. B* **34** 6819 (1986)
103. Fichtthorn K A, Weinberg W H *J. Chem. Phys.* **95** 1090 (1991)
104. Trushin O et al. *Phys. Rev. B* **72** 115401 (2005)
105. Henkelman G, Jónsson H *J. Chem. Phys.* **115** 9657 (2001)
106. Колесников С В и др. *Математическое моделирование* **30** (2) 48 (2018); Kolesnikov S V et al. *Math. Models Comput. Simul.* **10** 564 (2018)
107. Soy E, Liang Z, Trenary M J. *Phys. Chem. C* **119** 24796 (2015)
108. Todoroki N et al. *Electrocatalysis* **7** 97 (2016)
109. Dokukin S A, Kolesnikov S V, Saletsky A M *Surf. Sci.* **689** 121464 (2019)
110. Zhang H et al. *J. Alloys Compd.* **698** 654 (2017)
111. Rashid Md H, Mandal T K *J. Phys. Chem. C* **111** 16750 (2007)
112. Yan W et al. *J. Energy Chem.* **64** 583 (2022)
113. Oura K et al. *Surface Science. An Introduction* (Berlin: Springer, 2003) <https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5>
114. Woodruff D P (Ed.) *Surface Alloys and Alloy Surfaces* (The Chemical Physics of Solid Surfaces, Vol. 10) (Amsterdam: Elsevier, 2002)
115. Dastoor P C et al. *Surf. Sci.* **588** 101 (2005)
116. Canzian A, Mosca H O, Bozzolo G *Surf. Rev. Lett.* **11** 235 (2004)
117. Dokukin S A et al. *J. Alloys Compd.* **763** 719 (2018)
118. Dokukin S A, Kolesnikov S V, Saletsky A M *Comput. Mater. Sci.* **155** 209 (2018)
119. Докукин С А, Колесников С В, Салецкий А М *ЖЭТФ* **162** 686 (2022); Dokukin S A, Kolesnikov S V, Saletsky A M *J. Exp. Theor. Phys.* **135** 671 (2022)
120. Dokukin S A, Kolesnikov S V, Saletsky A M *Eur. Phys. J. B* **95** 161 (2022)
121. Устиновщиков Ю И *УФН* **190** 715 (2020); Ustinovshchikov Yu I *Phys. Usp.* **63** 668 (2020)
122. Grant M L et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 4588 (2001)
123. van Gastel R et al. *Surf. Sci.* **521** 10 (2002)
124. Schmid A K et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 2977 (1996)
125. Flores T, Junghans S, Wuttig M *Surf. Sci.* **371** 1 (1997)
126. Horch S et al. *Nature* **398** 134 (1999)
127. Varotsos P A, Alexopoulos K D (Eds) *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties* (Defects in Solids, Vol. 14) (Amsterdam: North-Holland, 1986)
128. Korzhavnyi P A et al. *Phys. Rev. B* **59** 11693 (1999)
129. Polatoglou H M, Methfessel M, Scheffler M *Phys. Rev. B* **48** 1877 (1993)
130. Devyatko Yu N, Rogozhkin S V, Fadeev A V *Phys. Rev. B* **63** 193401 (2001)
131. McCarty K F, Nobel J A, Bartelt N C *Nature* **412** 622 (2001)
132. Hoshino T et al. *Phys. Rev. B* **47** 5106 (1993)
133. Kolesnikov S V, Klavskyuk A L, Saletsky A M *Phys. Rev. B* **79** 115433 (2009)
134. Kolesnikov S V, Klavskyuk A L, Saletsky A M *Surf. Sci.* **612** 48 (2013)
135. Kolesnikov S V, Klavskyuk A L, Saletsky A M *Eur. Phys. J. B* **86** 399 (2013)
136. Колесников С В *Письма в ЖЭТФ* **99** 329 (2014); Kolesnikov S V *JETP Lett.* **99** 286 (2014)
137. Kolesnikov S V, Klavskyuk A L, Saletsky A M *ЖЭТФ* **148** 706 (2015); *J. Exp. Theor. Phys.* **121** 616 (2015)
138. Lang P et al. *Solid State Commun.* **92** 755 (1994)
139. Stepanyuk V S et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **165** 272 (1997)
140. Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **54** 14121 (1996)
141. Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **59** 1681 (1999)
142. Wildberger K et al. *Phys. Rev. Lett.* **75** 509 (1995)
143. Stepanyuk V S et al. *Phys. Rev. B* **53** 2121 (1996)
144. Pick Š et al. *Phys. Rev. B* **70** 224419 (2004)
145. Клавсюк А Л, Колесников С В, Салецкий А М *Письма в ЖЭТФ* **99** 750 (2014); Klavskyuk A L, Kolesnikov S V, Saletsky A M *JETP Lett.* **99** 646 (2014)
146. Pick Š et al. *Phys. Rev. B* **68** 104410 (2003)
147. Lazarovits B, Szunyogh L, Weinberger P *Phys. Rev. B* **65** 104441 (2002)
148. Cabria I et al. *Phys. Rev. B* **65** 054414 (2002)
149. Prüser H et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 166604 (2012)
150. Weismann A et al. *Science* **323** 1190 (2009)
151. Döhl R, Macht M-P, Naundorf V *Phys. Status Solidi A* **86** 603 (1984)
152. Ramsperger U et al. *Phys. Rev. B* **53** 8001 (1996)
153. Siahann T et al. *Phys. Rev. B* **90** 165419 (2014)
154. Siahann T et al. *Phys. Rev. B* **94** 195435 (2016)
155. Лубов М Н, Трушин Ю В *Письма в ЖТФ* **41** 104 (2015); Lubov M N, Trushin Yu V *Tech. Phys. Lett.* **41** 102 (2015)
156. Henkelman G, Jónsson H *Phys. Rev. Lett.* **90** 116101 (2003)
157. Xu H, Osetsky Yu N, Stoller R E *Phys. Rev. B* **84** 132103 (2011)
158. Kurnosikov O et al. *Phys. Rev. B* **84** 054109 (2011)
159. Kulikov D V et al. *Appl. Surf. Sci.* **267** 128 (2013)
160. Куликов Д В и др. *Письма в ЖТФ* **35** (2) 8 (2009); Kulikov D V et al. *Tech. Phys. Lett.* **35** 57 (2009)

Exotic nanostructures on metal surfaces

S.V. Kolesnikov^(1,*), A.G. Syromyatnikov^(1,2,†), A.M. Saletsky⁽¹⁾, A.L. Klavskyuk^(1,‡)

⁽¹⁾ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Leninskie gory 1, str. 2, 119991 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,

ul. Kosygina 4, 119991 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(*) kolesnikov@physics.msu.ru, ^(†) ag.syromyatnikov@physics.msu.ru, ^(‡) klavskyuk@physics.msu.ru

Today, in addition to widely studied nanoobjects, there are a number of less popular, but no less interesting, exotic nanostructures, which occupy an intermediate position in their physicochemical properties. The article considers the following exotic nanostructures formed in bimetallic systems: atomic superlattices, flat dendrites, finger-shaped protrusions, bound nanostructures embedded in the first layer of a substrate, as well as clusters formed under the surface at a depth of several atomic layers. Both experimental methods for obtaining such nanostructures and theoretical approaches to modeling their formation are discussed in detail. The physicochemical properties of exotic nanostructures and possible prospects for their technical application are also discussed.

Keywords: nanostructures, surfaces, superlattices, dendrites, clusters, formations, bimetallic systems

PACS numbers: **61.46.** – w, **68.70.** + w, **81.16.** – c

Bibliography — 160 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **195** (4) 377–394 (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.08.039736>

Received 19 April 2024, revised 5 June 2024

Physics – Uspekhi **68** (4) (2025)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.08.039736>