

Вакансии на низкоиндексных поверхностях переходных металлов и алюминия

© С.В. Еремеев, А.Г. Липницкий, А.И. Потекаев, Е.В. Чулков

Сибирский физико-технический институт при Томском государственном университете, 634050 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 24 октября 1996 г.
В окончательной редакции 4 марта 1997 г.)

Информация об энергии образования точечных дефектов на поверхностях металлов важна при изучении таких поверхностных процессов, как рост кристаллов или эпитаксиальный рост тонких пленок на поверхности, катализ и других. Данные такого рода трудно получить экспериментально. Из-за необходимости включения в рассмотрение большого числа атомов и из-за низкой симметрии традиционные вычисления, исходящие из первых принципов, в системах с дефектом на поверхности затруднены технически. Для вычисления характеристик в таких случаях используют различные полуэмпирические методы. Одним из них является используемый в настоящей работе метод погруженного атома [1,2]. Однако в отличие от [1,2] при построении функции погружения в настоящей работе использовалась зарядовая плотность свободного атома, вычисленная в приближении локальной плотности. Метод погруженного атома был разработан для расчетов объемных свойств переходных металлов, но в последнее время успешно применялся и при изучении многих особенностей поверхности, включая поверхностные фононы [3–5], поверхностную диффузию [6–10], реконструкцию [11], определение формы адсорбированных кластеров [12], релаксацию поверхности [13,14] и др. Наряду с использованием этого метода для переходных металлов появились работы, в которых делаются попытки его применения и для непереходных металлов, в частности для Al.

В последнее время проводились теоретические исследования, в которых изучалась энергетика вакансий на поверхностях металлов [9,15–17]. Как правило, авторы ограничиваются двумя-тремя материалами. В настоящей работе были рассчитаны в рамках единого подхода энергетические характеристики дефектов для широкого круга металлов: это Al и шесть переходных металлов Ni, Cu, Pd, Ag, Pt и Au. Проводились вычисления энергии образования вакансии, расположенной на поверхностях с низкими индексами: (111), (100) и (110). Кроме того, были проведены расчеты для вакансии, расположенной в приповерхностном слое материала. Такой подход позволяет сравнивать между собой величины энергии образования для представленного ряда металлов и проследить переход значения энергии образования вакансии к объемному. Также в работе были вычислены релаксационные вклады в энергетiku для каждого типа поверхности.

В табл. 1 представлены значения энергии образования вакансии в объеме и используемые при подгонке потенциалов взаимодействия экспериментальные величины. Вычисленные значения энергии образования вакансии на поверхностях, а также в приповерхностных атомных слоях приведены в табл. 2. В табл. 2 также приводятся известные результаты других вычислений. Как видно из этой таблицы, на поверхности (110) для всех материалов энергия образования вакансии имеет наименьшее значение в сравнении с прочими поверхностями и составляет примерно 20% от объемной величины. Видно, что при таких низких значениях энергии образования на поверхности (110) даже при относительно низких температурах должно наблюдаться массовое образование вакансий. На более плотноупакованной поверхности (100) вакансия имеет энергию образования, превышающую данную величину на поверхности (110) примерно в 2 раза. В целом значение вычисляемой величины на поверхности (100) составляет примерно 40% от её объемного значения. На поверхности (111) — наиболее плотноупакованной среды поверхностей с низкими индексами — получены значения энергии образования вакансии, превышающие соответствующую величину на поверхности (110) примерно в 2.5–3 раза для таких материалов, как Cu, Ni, Pd, Ag и Al, и в 3.5 раза для Au и Pt. Сравнивая значения энергии образования на поверхности (111) с соответствующими значениями для объемной вакансии, можно видеть, что отношение названных величин для разных материалов лежит в интервале 50–60%, т.е. энергия образования вакансии на поверхности (111) приблизительно в 2 раза меньше, чем в объеме. Таким образом, на поверхности с низкими индексами наблю-

Таблица 1. Энергия образования вакансии в объеме $E_{1v(b)}^f$ (eV)

Металл	Расчет (наст. раб.)	Экспериментальные данные
Al	0.67	0.65 [18]
Ni	1.63	1.6 [19]
Cu	1.32	1.3 [20]
Pd	1.37	1.4 [21]
Ag	1.09	1.1 [20]
Pt	1.43	1.5 [20]
Au	0.88	0.9 [20]

Таблица 2. Энергия образования вакансии на поверхности и в приповерхностных атомных слоях материала E_{1v}^f , eV

Поверхность	Слой	Al	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	Литературная ссылка		
(111)	1	0.39	0.82	0.72	0.78	0.58	0.88	0.54	Настоящая работа [15] [22] [9] [16]		
		0.36		0.92		0.67					
		0.49		0.72		0.55					
	2	0.71	1.66	1.38	1.44	1.13	1.54	0.94			
		3	0.67	1.63	1.32	1.37	1.09			1.42	0.87
(100)	1	0.29	0.66	0.58	0.57	0.45	0.58	0.35	Настоящая работа [9] [16]		
				0.59						0.40	
	2	0.73	1.66	1.38	1.47	1.14	1.61	0.99			
		3	0.67	1.63	1.33	1.37	1.09			1.41	0.86
	(110)	1	0.14	0.34	0.29	0.27	0.22	0.26		0.15	Настоящая работа [9]
			0.29				0.98		1.47		
2		0.66	1.43	1.21	1.30	0.98	1.47	0.90			
		3	0.70	1.66	1.37	1.42	1.12		1.50	0.91	
4			0.67	1.63	1.33	1.37	1.09	1.42	0.87		

дается отчетливая корреляция между энергией образования вакансии и плотностью упаковки. На основании полученных результатов можно предположить, что даже на плотноупакованной поверхности (111) при конечных температурах концентрация вакансий будет на порядок превышать концентрацию в объеме материала.

Для плотноупакованных поверхностей во втором атомном слое (первом от поверхностного) получены значения энергии образования, превышающие объемное на 0.03–0.18 eV или на 2–12% в зависимости от материала (наименьшая величина для Ni и наибольшая для Pt и Au). В третьем слое и глубже энергия образования практически не отличается от значений в объеме. Для поверхности (110) этот эффект наблюдается для вакансии, расположенной в третьем атомном слое, и в целом выражен слабее. Из полученных результатов следует, что во втором (третьем для (110)) атомном слое будет наблюдаться заниженная по сравнению с объемной концентрация вакансий (определяемая из болъцмановского распределения). Таким образом, можно предположить, что в приповерхностном слое будет иметь место немонотонный концентрационный профиль вакансий.

При релаксации решетки с вакансией на поверхности или в приповерхностном слое материала имеют место два процесса: планарная релаксация поверхности и локальная релаксация в окрестности дефекта. Энергия релаксации вакансии в объеме для исследованных материалов не превышает 0.05 eV и в целом вносит незначительный вклад в энергию образования (релаксационный вклад в энергию образования вакансии в Au и Pt составляет примерно 4%, а для остальных металлов — 1–2%). Релаксационные эффекты на поверхности также малы для таких материалов, как Cu, Ni, Ag и Al, тогда как для Pd и, особенно, для Pt и Au релаксация вносит

существенный вклад в энергию образования вакансии на поверхности и составляет до 20% соответствующей величины на плотноупакованной поверхности (111) и до 50–60% на (110). Таким образом, неучет каждой из этих составляющих приведет к заметному завышению энергии образования вакансии на поверхности для указанных материалов. Влияние поверхностной релаксации заметно до второго–третьего атомного слоя для плотноупакованных поверхностей и до четвертого для (110). Для вакансии, расположенной в более глубоких слоях, энергия релаксации принимает значение, равное объемному.

Работа выполнена при поддержке фонда Дж. Сороса (грант А 96-55).

Список литературы

- [1] M.S. Daw, M.I. Baskes. Phys. Rev. **B 29**, 12, 6443 (1984).
- [2] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. Phys. Rev. **B 33**, 12, 7983 (1986).
- [3] J.S. Nelson, M.S. Daw, E.C. Sowa. Phys. Rev. **B 39**, 2, 1465 (1989).
- [4] А.В. Берч, С.В. Еремеев, А.Г. Липницкий, И.Ю. Складнева, Е.В. Чулков. ФТТ **36**, 10, 2935 (1994).
- [5] A.V. Bertsch, E.V. Chulkov, S.V. Eremeev, A.G. Lipnitskii, G.G. Rusina, I.Yu. Sklyadneva. Vacuum **46**, 516, 625 (1995).
- [6] P.A. Gravil, S. Holloway. Surf. Sci. **310**, 267 (1994).
- [7] P.J. Feibelman, J.S. Nelson, G.L. Kellogg. Phys. Rev. **B 49**, 15, 10548 (1994).
- [8] R. Stumpf, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **72**, 2, 254 (1994).
- [9] M. Karimi, T. Tomkowskii, G. Vidali, O. Biham. Phys. Rev. **B 52**, 7, 5364 (1995).
- [10] C. Lee, G.T. Barkema, M. Breeman, A. Pasquarello, R. Car. Surf. Sci. Lett. **306**, 575 (1994).

- [11] L.D. Roelofs, S.M. Foiles, M.S. Daw, M.I. Baskes. Surf. Sci. **234**, 63 (1990).
- [12] P.R. Schwoebel, S.M. Foiles, C.L. Bisson, G.L. Kellog. Phys. Rev. **B40**, 15, 10639 (1989).
- [13] M. Karimi, M. Mostoller. Phys. Rev. **B45**, 11, 6289 (1992).
- [14] А.В. Берч, А.Г. Липницкий, Е.В. Чулков. Поверхность, **6**, 23 (1994).
- [15] H.M. Palatoglou, M. Methfessel, M. Scheffler. Phys. Rev. **B48**, 3, 1877 (1993).
- [16] R.C. Nelson. T.L. Einstein, S.V. Khare, P.J. Rous. Surf. Sci. **295**, 462 (1993).
- [17] P.J. Feibelman. Phys. Rev. **B39**, 8, 4866 (1989).
- [18] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. In.: Cohesion in metals. North-Holland, Amsterdam (1988). P.48–61.
- [19] W. Wycisk, M. Feller-Kniepmeier. J. Nucl. Mater. **69&70**, 616 (1978).
- [20] R.W. Balluffi. J. Nucl. Mater. **69&70**, 240 (1978).
- [21] Y.A. Kraftmakher, P.G. Strelkov. In.: Vacancies and Interstitials in Metals / Ed. A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling, J. Diehl. North-Holland, Amsterdam (1970). P. 59–73.
- [22] J. Neugebauer, M. Scheffler. Phys. Rev. **B46**, 27, 16067 (1992).