

Атомные механизмы и кинетика самодиффузии на поверхности Pd (001)

© А.В. Евтеев, А.Т. Косилов, С.А. Соляник

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: mfm@fm.vorstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 22 января 2004 г.)

Методом молекулярно-динамического моделирования было показано, что перемещение адатомов Pd на поверхности Pd (001) происходит преимущественно по эстафетному механизму, в котором участвуют атомы подложки. На основе кинетического уравнения, описывающего изменение концентрации на поверхности „меченых“ в начальный момент времени адатомов, рассчитана энергия активации элементарного акта эстафетной самодиффузии.

Известно [1–12], что на начальных стадиях формирования пленок из газовой фазы на кристаллических подложках поверхностная диффузия адатомов является одним из определяющих факторов зародышеобразования и последующего роста конденсата.

В настоящее время принято считать, что диффузия адатомов на поверхности металлов осуществляется в основном по механизму „перекати-поле“ (rolling stone), т.е. путем последовательной цепи термоактивационных процессов перехода их из одного стабильного состояния в другое [1–4]. Описанная схема перемещения адатомов по атомно-гладкому участку поверхности столь очевидна, что иные (альтернативные) механизмы их диффузии ранее рассматривались как маловероятные; прямые же экспериментальные методы наблюдения за диффузионными процессами на поверхности твердых тел позволяют „увидеть“ отдельные атомы, но, зафиксировав положения атомов до и после акта самодиффузии, невозможно указать, в результате каких процессов атом оказался на новом месте и тот ли это атом, что был в исходном положении. Проследить за перемещением каждого атома в системе, в том числе и адатомов, на всех этапах изучаемого диффузионного процесса можно в компьютерном эксперименте, поставленном в рамках метода молекулярной динамики (МД). Так, в работе [13] при исследовании диффузии адатомов Au, Ir и Pt на поверхности Pt ориентации (110) методом МД с использованием парного потенциала межатомного взаимодействия Леннарда–Джонса было показано, что диффузия атомов Ir и Pt может происходить и по „обменному“ механизму путем вытеснения атома подложки диффундирующим адатомом. Этот процесс способствует взаимному перемешиванию атомов конденсируемого вещества и подложки. Косвенным подтверждением реализации этого механизма может служить обнаруженный экспериментально эффект выхода атомов Cu на поверхность растущей пленки Pd, Rh, Pt [9], который невозможно было объяснить в рамках модели объемной гетеродиффузии.

В настоящей работе методом МД исследованы атомные механизмы и кинетика самодиффузии адатомов Pd на поверхности монокристаллической подложки Pd (001).

1. Методика компьютерного эксперимента

Подложка моделировалась с помощью расчетной ячейки, состоящей из восьми плоскостей (001), вырезанных в форме квадратной решетки размером 48×48 и содержащих по 2304 атома. В направлениях [110] и $[1\bar{1}0]$ на систему накладывались периодические граничные условия. Три нижних слоя у дна расчетной ячейки являлись статическими, пять последующих — динамическими. На поверхности подложки равномерно размещали 64 адатома, так что они образовывали квадратную решетку размером 8×8 . Затем проводилась статическая релаксация (СР) системы. Для описания взаимодействия между атомами был использован многочастичный потенциал, рассчитанный в рамках метода погруженного атома [14]. Далее адатомам и атомам подложки, расположенным в динамических слоях, сообщались скорости в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре и производился изотермический отжиг системы методом МД. Методика МД расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения атомов с временным шагом $\Delta t = 1.5 \times 10^{-15}$ s по алгоритму Верле [15].

2. Результаты и их обсуждение

Было установлено, что в процессе изотермического отжига диффузионное перемещение адатомов Pd на поверхности Pd (001) происходит в основном не из одного устойчивого положения в другое по механизму „перекати-поле“, а путем перехода их на место атома первого слоя подложки при одновременном перемещении последнего на поверхность в ближайшую устойчивую позицию, максимально удаленную от исходной позиции адатома, как это показано на рис. 1.

Результатом такого „эстафетного“ диффузионного акта для однокомпонентной системы является перемещение адатома в направлении $\langle 100 \rangle$ на величину параметра решетки. В частности, в компьютерном эксперименте, поставленном при 800 K из 64 исходных меченых адатомов Pd, через 3×10^{-11} s в первом слое подложки

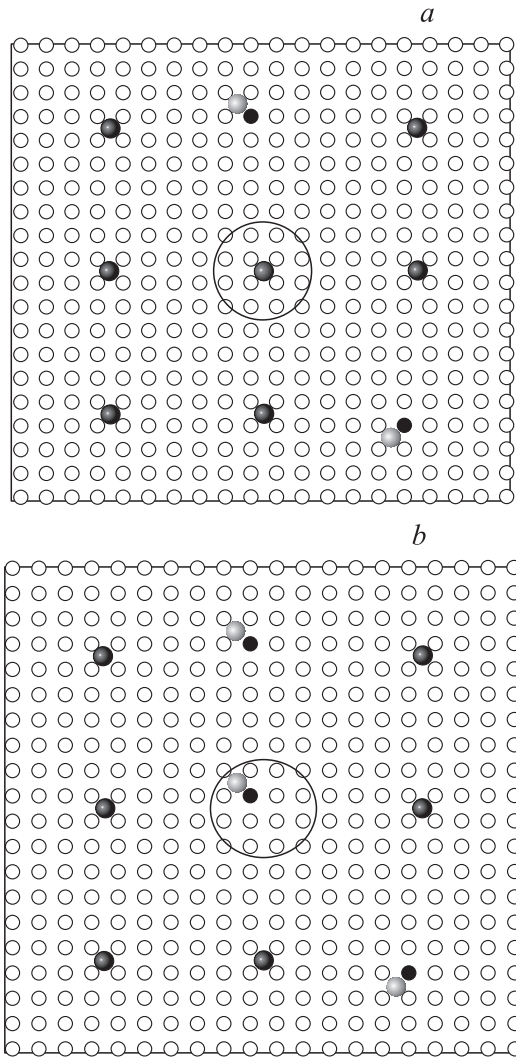


Рис. 1. Фрагмент поверхности Pd(001) после отжига при температуре 700 К в течение 1.5×10^{-11} с (а) и 3×10^{-11} с (б). На выделенном участке показан элементарный акт эстафетного механизма поверхностной диффузии. Адаптомы — шары большого диаметра, атомы подложки — круги малого диаметра. Меченые в начальный момент времени адатомы изображены черным цветом.

Pd(001) оказалось 37 меченых атомов. При этом во втором и последующих слоях подложки не обнаружено ни одного меченого атома, а из первого слоя подложки на поверхность не вышел ни один атом, не находящийся рядом с адатомом.

Таким образом, в процессе отжига увеличивается число меченых атомов в первом слое подложки и уменьшается их число на поверхности образца. При этом за счет выхода атомов первого слоя подложки на поверхность общее число адатомов остается неизменным. Однако с увеличением числа меченых атомов в первом слое подложки растет вероятность их перехода вновь на поверхность образца. С течением времени устанавливается баланс встречных потоков меченых атомов, концентрация их на поверхности приближается к равновесной.

Полученные сведения об атомном механизме поверхностной самодиффузии позволили описать кинетику уменьшения числа n_0 меченых в начальный момент времени адатомов при малых плотностях покрытия $\theta = n_0/N$, где N — общее число мест адсорбции на поверхности. Используя схему взаимного расположения атомов подложки, приведенную на рис. 2, рассмотрим возможные варианты перемещения адатомов по механизму эстафетной самодиффузии. Пусть меченый адатом, находящийся первоначально в позиции 0, в результате эстафетной диффузии оказался в позиции a подложки, в то время как атом подложки из позиции a перешел в позицию 1. Вероятность такого процесса в единицу времени равна $\nu = \nu_0 \exp(-W/kT)$, где ν_0 — частотный фактор; W — энергия активации элементарного акта эстафетной диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура. Тогда у адатома 1 появляются две возможности — либо передать эстафету атому подложки для занятия одной из трех позиций 2, либо, вытеснив находящийся в позиции a меченый атом, вновь вернуться в исходную позицию с вероятностью $1/4$ для каждого из этих актов. Если адатом оказался в одной из позиций 2 (вероятность нахождения в каждой из них равна $1/3$), возможны следующие варианты его перемещения: либо занять одну из пяти позиций 3_1 и одну из двух позиций 3_2 с вероятностью

$$\frac{1}{3} \left(5 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{4} \cdot 2 \right) = 3/4,$$

либо вернуться в исходную позицию 1 с вероятностью $1/4$. В связи с тем что вероятность перехода атома из позиции 2 в позицию 3_2 в 2 раза больше, чем в позицию 3_1 , вероятность нахождения адатома в одной из пяти позиций 3_1 и двух позиций 3_2 равна соответственно $5/9$ и $4/9$. Тогда вероятность перехода

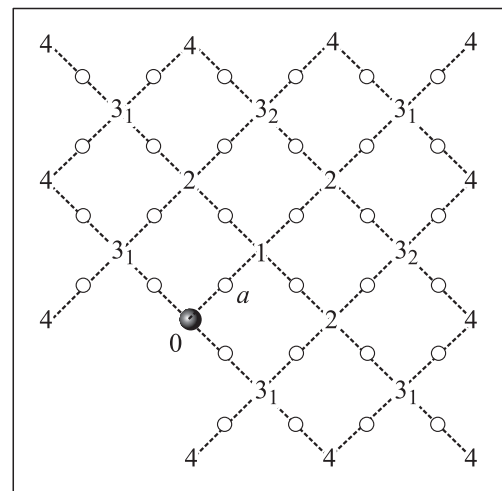


Рис. 2. Схема расположения атомов подложки (малые окружности) и возможные пути перемещения адатомов в позиции 1, 2, 3_1 , 3_2 , 4 (штриховые линии). Большой шар — меченый адатом в исходной позиции.

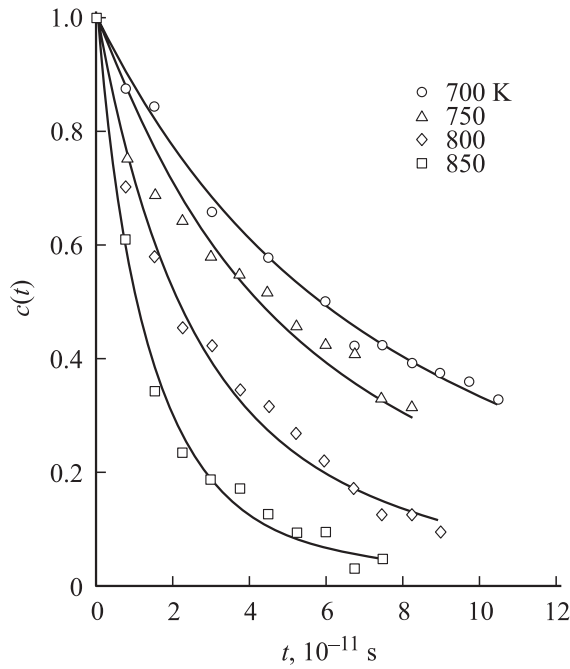


Рис. 3. Изменение концентрации меченых адатомов в процессе отжига при различных температурах и результаты аппроксимации по формуле (2).

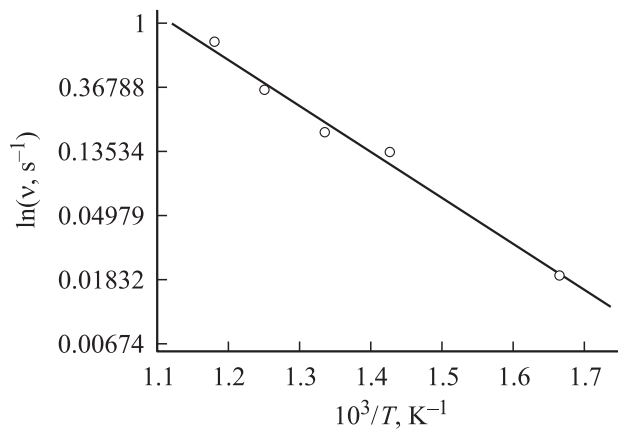


Рис. 4. Температурная зависимость числа элементарных актов эстафетной поверхностной диффузии в единицу времени, построенная в координатах $\ln(v) - 1/T$.

адатома из позиции 3 в позицию 2 равна

$$\frac{5}{9} \cdot \frac{1}{4} + \frac{4}{9} \cdot \frac{1}{2} = \frac{13}{36}.$$

Рассмотренные варианты эстафетного перехода адатомов между разными позициями при малых покрытиях ($\theta \ll 1$) позволили составить систему кинетических уравнений для адатомов, находящихся в разных позициях. Если принять, что число атомов в позициях 0, 1, 2 и 3 в момент времени t равно соответственно n , n_1 , n_2 ,

n_3 , то уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -vn + \frac{1}{4}vn_1; \\ \frac{dn_1}{dt} &= vn - vn_1 + \frac{1}{4}vn_2; \\ \frac{dn_2}{dt} &= \frac{3}{4}vn_1 - vn_2 + \frac{13}{36}vn_3; \\ \frac{dn_3}{dt} &= \frac{3}{4}vn_2 - vn_3. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь предполагается, что число атомов в позициях 4 столь мало, что потоком их в позиции 3 можно пренебречь. Таким образом, система уравнений (1) описывает временные зависимости концентрации адатомов, находящихся в четырех позициях (0, 1, 2, 3). Из (1) следует, что, если в начальный момент времени все адатомы находились в позициях 0 ($n(0) = n_0$) и были помечены, уменьшение концентрации меченых адатомов $c(t) = n/n_0$ со временем описывается выражением

$$\begin{aligned} c(t) &= \frac{1}{2} \exp(-vt) \\ &\times \left[\left(1 - \frac{5\sqrt{133}}{133} \right) \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{51}}{12} \sqrt{1 + \frac{\sqrt{133}}{17}} vt \right) \right. \\ &\left. + \left(1 + \frac{5\sqrt{133}}{133} \right) \operatorname{ch} \left(\frac{\sqrt{51}}{12} \sqrt{1 - \frac{\sqrt{133}}{17}} vt \right) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

На рис. 3 представлены результаты компьютерного моделирования поверхностной диффузии, полученные при температурах 700, 750, 800 и 850 К. Путем аппроксимации данных компьютерного эксперимента в соответствии с выражением (2) были найдены величины параметра v для разных температур. Полученные результаты позволили определить энергию активации элементарного акта эстафетной диффузии адатомов по тангенсу угла наклона зависимости $\ln(v)$ от $1/T$, представленной на рис. 4. Величина энергии активации составила 0.62 ± 0.04 eV/at. Найденная в работе [4] величина энергии активации для механизма „перекати-поле“ равна $0.71 - 0.74$ eV/at, т.е. больше, чем полученная в нашем эксперименте, что является дополнительным подтверждением доминирующей роли эстафетного механизма диффузии.

В заключение отметим, что эстафетный механизм диффузии адатомов на поверхности Pd(001) не исключает и другие процессы поверхностной самодиффузии, однако их вероятность, как следует из проведенного нами молекулярно-динамического эксперимента, значительно меньше. Так, например, за все время компьютерного эксперимента только при температуре 850 К был зафиксирован один элементарный акт самодиффузии по механизму „перекати-поле“.

Список литературы

- [1] Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. Диффузия в металлах и сплавах. Справочник: Структура и свойства металлов и сплавов. Наук. думка, Киев (1987). 509 с.
- [2] В.П. Жданов. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Наука, Новосибирск (1988). 316 с.
- [3] С.Ю. Давыдов. ФТТ **41**, 11 (1999).
- [4] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, A.F. Voter. Surf. Sci. **253**, 334 (1991).
- [5] S.S. Chao, E.A. Knabbe, R.W. Vook. Surf. Sci. **100**, 581 (1980).
- [6] H. Asonen, C. Barnes, A. Salokatve, A. Vuoristo. Appl. of Surf. Sci. **22/23**, 556 (1985).
- [7] C. Boeglin, B. Carriere, J.P. Deville, O. Heckman, C. Leroux, P. Panissod. Surf. Sci. **211/212**, 767 (1989).
- [8] H. Li, S.C. Wu, D. Tian, J. Quinn, Y.S. Li, F. Jona. Phys. Rev. B **40**, 8, 5841 (1989).
- [9] G.W. Graham, P.J. Schmitz, P.A. Thiel. Phys. Rev. B **41**, 6, 3353 (1990).
- [10] J.A. Bernard, J.J. Ehrhardt. J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 6, 4061 (1990).
- [11] Y.S. Li, J. Quinn, H. Li, D. Tian, F. Jona. Phys. Rev B **44**, 15, 8261 (1991).
- [12] H. Zeng, G. Vdali. Phys. Rev. Lett. **74**, 4, 582 (1995).
- [13] S.H. Garofalini, T. Halicioglu. Surf. Sci. **104**, 199 (1981).
- [14] S.M. Folies. Phys. Rev. B **32**, 6, 3409 (1985).
- [15] L. Verlet. Phys. Rev. **159**, 98 (1967).