

替位杂质对贵金属(111)表面稳定性影响的 分子动力学研究*

张超 唐鑫 王永亮 张庆瑜†

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2005 年 1 月 21 日收到, 2005 年 6 月 16 日收到修改稿)

采用嵌入原子方法的原子间相互作用势, 通过分子动力学方法研究了过渡族金属 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt(111) 表面的相互替位掺杂对表面稳定性的影响, 计算了替位掺杂体系的表面能与表面空位形成能, 探讨了影响表面稳定性的因素及其变化规律. 计算表明, 替位杂质对表面能变化的影响主要是替位杂质的凝聚能和原子半径, 而影响空位形成能变化的原因除凝聚能和原子半径外, 合金溶解热具有重要的作用. 此外, 通过替位杂质导致的体系表面能变化对合金体系的偏析行为进行了预测, 理论预测与实验结果符合很好.

关键词: 替位杂质, 贵金属, 表面能, 表面空位形成能

PACC: 6855

1. 引言

表面科学是材料研究领域的热点之一. 表面的稳定性与固体的诸多重要表面特性密切相关, 如表面吸附、表面腐蚀与氧化、表面催化等^[1-6]. 在薄膜生长过程中, 表面杂质的存在将导致局域表面晶格畸变, 从而导致其附近表面原子扩散行为的变化, 进而影响表面原子的形核、薄膜的生长模式以及薄膜的微观状态, 甚至改变器件的物理性能. 因此, 了解杂质原子的运动规律及其对表面微观状态、表面稳定性的影响和掺杂引起表面性质的变化, 对于理解表面的许多微观过程和宏观现象有重要意义.

在杂质原子与表面相互作用的理论研究方面, Stepanyuk 等^[7]利用二阶紧束缚近似方法, 研究了 Au(001) 表面吸附 Co 原子后表面状态的变化, 发现 Co 原子吸附将导致表面张力的下降; Wei 等^[8]利用嵌入原子方法(EAM), 研究了 Cu(001) 应力表面上的原子输运机制. 然而, 尽管人们已经在实验上发现了表面活性剂(surfactant)可以改变薄膜的生长模式, 并对其生长机制进行了广泛研究, 但对于普遍存

在的替位杂质问题, 尚未引起人们的普遍关注.

本文工作采用 EAM 原子间相互作用势, 通过分子动力学方法研究了贵金属(Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt) 体系互掺杂替位杂质对(111)表面稳定性的影响. 通过分析各种金属体系中替位杂质导致的表面能和空位形成能的变化, 探讨了影响表面稳定性的主要因素及其变化规律, 分析了替位杂质导致的表面能变化的微观机制. 此外, 通过替位杂质导致的体系表面能变化对合金体系的偏析行为进行了预测.

2. 物理模型与模拟方法

计算机模拟是研究表面原子运动及相关表面过程的重要手段. 原则上, 基于量子力学的计算机模拟由于考虑了电子运动行为的变化, 因而具有较高的可信度. 然而, 基于量子力学的计算机模拟计算复杂、运算量庞大, 不适合研究非对称性结构, 如表面原子扩散、固体缺陷等问题. 基于经验势的分子动力学模拟方法, 由于可采用的计算模型相对较大, 这对定性了解研究替位杂质对金属表面稳定性的影响仍然是非常有效的.

* 国家自然科学基金和中国工程物理研究院基金(批准号: 10476003)联合资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qy Zhang@dlut.edu.cn

2.1. EAM 原子间相互作用势

原子间相互作用势的优劣决定着分子动力学模拟结果的可靠性. 基于电子密度泛函理论发展起来的 EAM 原子间相互作用势^[9,10]具有描述贵金属及其合金的能力, 因而在有关贵金属物性研究中被广泛使用, 在固体声子谱、缺陷、合金、杂质、表面吸附以及表面扩散等现象的研究中^[11,12], 取得了相当大的成功.

N 个原子体系的 EAM 总能量为

$$E_{\text{total}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

式中, r_{ij} 是原子 i j 间的距离; ϕ_{ij} 是两体间的静电排斥势能; $F_i(\rho_i)$ 为原子 i 的嵌入能, 是原子 i 所处位置的电子密度 ρ_i 的函数. 电子密度 ρ_i 是其他所有原子在 i 处的电子密度贡献的线性叠加,

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (2)$$

式中 $f_j(r_{ij})$ 是原子 j 在原子 i 位置的电子密度.

2.2. 模型与算法

分子动力学模拟涉及求解多粒子体系的牛顿方程, 计算量随体系粒子数的增加而呈指数增加. 因此, 人们往往采用较小的计算模型, 加以各种边界条件来近似模拟实际的体系, 这相当于引入了某些干扰项, 容易导致一些不可靠的计算结果. 实际上, 越来越多的学者已经认识到原子的有效作用范围是远远大于人们原来所预想的^[13]. 因此, 计算模型要根据所研究的具体问题, 选择足够多的原子, 再通过合理的近似处理和算法优化, 才能给出比较可靠的模拟结果.

在研究表面杂质或表面吸附问题时, 通过对计算模型的反复调整, 我们发现: 当计算单胞的层数达到 15 层以上时, 计算结果随层数将不再有显著变化. 因此我们选用的计算单胞体积为 $4\sqrt{6}a_0 \times 7\sqrt{2}a_0 \times 6\sqrt{3}a_0$ (a_0 是点阵常数), 含有 4256 个原子, 分为 19 层, 每层 224 个原子, 采用周期性边界条件, 表面取向为 (111) 方向. 替位杂质为贵金属间的相互掺杂. 图 1 是替位杂质周围的局域原子构型, 中心格点 I 为替位杂质原子. 在我们的计算模型中, 替位杂质的表面原子浓度约为 4.46×10^{-3} . 体系的表面能计算需要稳定构型的体系总能量. 因此, 我们采用淬火分子动力学方法来获得体系的最稳定能

量构型, 具体的分子动力学模拟方法描述详见文献 [14—17]. 基体的初始设置温度为 300 K. 在动力学弛豫过程中, 基底最下面 4 层原子位置固定, 来近似模拟相对于表面层而言为半无限大的基体.

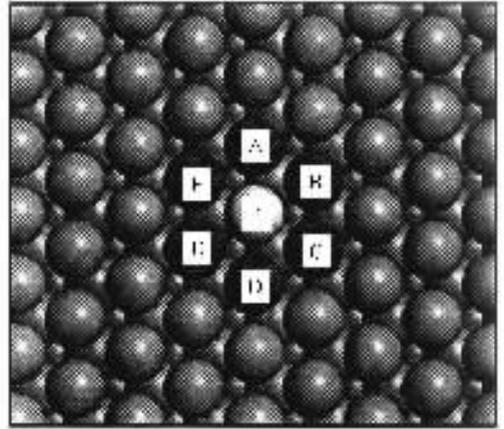


图 1 模拟表面掺杂的基体模型 I 为替位杂质, A—F 为杂质在基体表面层的最近邻原子

2.3. 表面能与表面原子空位形成能的计算方法

表面能是衡量表面稳定性的主要参量. 表面能是广延量. 人们经常用单位面积的表面能, 即表面能面密度 (γ_s) 来描述表面的稳定性. 但是对于我们所研究的存在替位杂质的表面问题, 由于替位杂质的影响是局域的, 所以仍然采用表面能这一广延量来评价表面的稳定性. 对于由 N 个原子组成的半无限大的纯金属晶体, 其表面能的定义为

$$\Gamma = \gamma_s A = E_N^s - NE_c, \quad (3)$$

式中, E_N^s 为稳态构型的体系能量, E_c 为原子的凝聚能, A 为体系的表面积. 对于含有一个替位杂质的半无限大体系, 表面能的定义为

$$\Gamma' = E_N^i - [(N-1)E_c^h + E_c^i] - H, \quad (4)$$

式中, E_N^i 为稳态构型的掺杂体系能量, E_c^i 与 E_c^h 分别为杂质和基体原子的凝聚能, H 为替位杂质溶解热. 各元素之间的合金溶解热可以通过分子动力学计算得到, 具体数值见文献 [18]. 因此, 替位杂质导致的表面能变化为

$$\Delta\Gamma = \Gamma' - \Gamma = E_N^i - E_N^s - (E_c^i - E_c^h) - H. \quad (5)$$

表面空位形成能是形成表面空位所需要的能量. 对于由 N 个原子组成的半无限大晶体, 单个表面空位的形成能为

$$E_{1v} = E_{N-1} - E_N - E_s, \quad (6)$$

式中, E_N 为不含空位时体系的稳态构型能量, E_{N-1} 为含有一个表面空位时体系的稳态构型能量, E_s 为形成空位的原子升华热. 在研究表面掺杂的二元体系时, 由于形成表面空位的原子分为两种类型, 因此方程(6)可写成

$$E_{1v}^i = E_{N-1}^i - E_N^i - E_s^i, \quad (6a)$$

$$E_{1v}^h = E_{N-1}^h - E_N^h - E_s^h, \quad (6b)$$

式中, E_{1v}^i 为表面替位杂质空位的形成能, E_{1v}^h 为表面基体原子空位的形成能, E_{N-1}^i 和 E_{N-1}^h 分别是带有一个表面替位杂质空位和表面基体原子空位体系的稳态构型能量, E_s^i 和 E_s^h 分别为杂质原子和基体原子的升华热.

表 1 给出了我们计算的纯金属表面的表面能密度和空位形成能, 计算结果与采用各种形式 EAM 势的文献报道^[12, 19, 20]是一致的, 说明我们所采用的计算模型和计算方法是合理的. 此外, 为了便于讨论替位杂质对表面能及表面空位形成能的影响, 表 1 同时给出了这 6 种金属的点阵常数 a_0 和升华热 E_s (等于凝聚能的负值).

表 1 金属(111)表面的表面能密度和空位形成能及点阵常数和升华能

	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
a_0/nm	0.3615	0.409	0.408	0.352	0.389	0.392
E_s/eV	3.54	2.85	3.93	4.45	3.91	5.77
$\gamma_s/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	1.171	0.618	0.786	1.437	1.216	1.443
E_{1v}/eV	0.69	0.56	0.64	0.86	0.91	1.12

3. 结果及讨论

3.1. 替位杂质对表面能的影响

表 2 是替位杂质导致的表面能的变化. 从表 2 可以看出: 替位杂质所导致的表面能变化小于 1 eV. 而且, 同一替位杂质对不同基体的表面能影响是不完全相同的. 从不同替位杂质的影响上看, 所有杂质在 Ag(111) 表面的替位均导致体系表面能的升高, 而在 Ni, Pt(111) 表面的替位均导致体系的表面能降低; 对于 Cu, Au, Pd 表面, 不同替位杂质对表面能影响有正也有负. 以上结果说明, 替位杂质导致体系表面能变化的原因可能是多方面因素共同作用的结果. 从(5)式可以看出, 影响表面能的原因有替位杂质和基体原子的凝聚能之差、合金溶解热以及替位杂质所导致的体系总能量的变化. 从热力学的

角度看, 表面自由能由产生表面所导致的体系能量的增加和表面应力所引发表面弛豫的贡献. 当杂质在基体表面发生原子替位后, 由于替位原子与基体原子的半径不同, 必将改变表面的应力状态, 从而导致表面弛豫到新的平衡状态, 即除了凝聚能的变化和合金溶解热的贡献以外, 替位原子半径的变化也是影响表面自由能的重要因素.

从替位杂质的凝聚能角度看, 凝聚能越低则产生表面所需的能量越大, 即导致体系表面能升高, 反之体系的表面能下降. 因此, 从表 2 可以看到: 由于 Pt 的凝聚能比其他元素低得多, 因此当其他原子替位掺杂后, 体系的表面能降低, 而 Ag 的凝聚能最大, 且与其他元素相差较大, 杂质原子替位后表面能增加. 这一结果说明, 在这两个体系中替位杂质对表面能的影响主要是替位杂质与基体原子的凝聚能差异比较大. 对于 Ni 体系而言, 基体原子的凝聚能居中, 但杂质替位后仍导致表面能的系统降低, 说明除凝聚能的贡献外还存在其他的影响因素.

表 2 替位杂质导致的表面能变化(单位: eV)

	基 体 原 子					
	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
Cu	—	0.09	0.28	-0.08	0.01	-0.09
Ag	-0.31	—	-0.12	-0.56	-0.23	-0.34
Au	-0.34	0.09	—	-0.86	-0.15	-0.39
Ni	0.11	0.07	0.26	—	-0.02	-0.13
Pd	-0.10	0.19	0.28	-0.58	—	-0.16
Pt	0.17	0.33	0.34	-0.27	0.17	—

从替位杂质半径的影响看, 由于表面法向结合力的缺失, 固体表面总是处于张应力状态. 因此, 对于原子半径较小的金属表面, 当替位杂质的原子半径相对较大时, 将有利于局域表面应力的降低, 从而导致体系表面能的下降. 反之, 对于原子半径较大的金属表面, 当替位杂质的原子半径较小时, 将导致表面应力的增加, 体系表面能升高. 因此, 对于 Ni 体系而言, 其表面能的降低主要是替位原子半径增大所导致的表面应力下降的结果. 同样, 由于 Au 的原子半径很大, 凝聚能居中, 因此, 除 Ag 杂质替位(Ag 的原子半径与 Au 非常接近)以外, Au 的表面能升高主要也是由于替位杂质原子半径的影响.

根据凝聚能和原子半径对表面能的影响规律, 同样也可以解释绝大部分的 Cu 和 Pd 的表面能变化. 对于定量描述表面能的变化时, 还应该考虑替位

杂质与基体原子之间合金溶解热的影响.但由于合金溶解热的数值比较小,对于体系表面能的变化不起决定性作用.

3.2. 替位杂质对表面偏析的影响

表面偏析是指在合金元素在表面层中的富集.从理论计算上预测二元合金的表面偏析现象通常是通过研究替位杂质偏析行为来进行的^[12].我们发现,从表面稳定性的角度出发,通过替位杂质导致的体系表面能变化也能判断合金元素的偏析行为.根据热力学原理,系统的稳定构型将倾向于选择能量更低的状态.因此,当杂质原子在金属表面替位时,如果导致体系表面能降低就意味着杂质原子处于金属表面是体系的稳态构型,即杂质原子偏析;反之,如果体系表面能升高则应该是基体原子在表面偏析.

表 3 通过表面能变化预测的表面偏析结果与实验结果的比较

	基 体 原 子					
	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt
Cu	—	Ag(Ag)	Au(Au)	Cu(Cu)	Pd	Cu(Cu)
Ag	Ag(Ag)	—	Ag(Ag)	Ag	Ag(Ag)	Ag
Au	Au(Au)	Ag(Ag)	—	Au(Au)	Au(Au)	Au(Au)
Ni	Cu(※)	Ag	Au	—	Ni	N(※)
Pd	Pd	Ag	Au(Au)	Pd(Pd)	—	Pd
Pt	Cu	Ag	Au	Pt	Pd	—

注:括号内为实验结果,来源于文献[21].※表示表面无明显的组分偏析现象.

表 3 是根据表 2 中的表面能变化对二元合金体系的表面偏析行为的预测及与部分实验结果的比较.从表 3 中可以看到,通过表面能的变化所预测的表面偏析现象与实验观测结果符合得很好.而对于 Cu-Ni 体系,当 Ni 含量比较低时,实验上没有观

察到 Cu 的明显偏析,与我们的预测有所不同.我们认为,导致理论与实验不一致的原因可能与所选择的合金状态不同有关.例如,实验所选用的合金一般是多晶体,而我们的预测是基于 Cu(111) 表面的表面能变化.实际上,合金表面的元素偏析可能与晶体的表面取向有关.此外,对于个别体系中,同一合金体系理论预测的偏析元素不同,如 Pt-Ni 合金,可能与 EAM 原子间相互作用势的准确度有关,同时还可能与这种合金的互溶度等自身性质有关.由于缺乏具体的实验数据,我们无法给出更详细的讨论.

3.3. 替位杂质对表面空位形成能的影响

表面空位形成能对于了解表面扩散和表面溅射等众多表面现象至关重要.表 4 是 Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt 等金属相互替位掺杂所导致的表面空位形成能的变化,其中 ΔE_1 为替位杂质原子的空位形成能的变化, $\Delta E_1 = E_{1v}^i - E_{1v}$, ΔE_2 为替位杂质第一近邻的表面基体原子的空位形成能的变化, $\Delta E_2 = E_{1v}^h - E_{1v}$.从表 4 中可以看到:替位杂质原子的空位形成能的变化量一般均大于基体原子的空位形成能的变化量,即替位杂质对其自身形成空位的影响较大,而对其近邻基体原子形成空位的影响较小.主要原因是杂质原子与原来基体原子的表面键能之间存在比较大差异,而替位杂质的近邻原子只是受到表面晶格畸变、局域电子密度变化等的影响.此外,我们注意到,对于大多数掺杂体系,替位杂质的空位形成能变化与近邻基体原子的空位形成能变化相反.

通过对表面能和空位形成能公式的仔细分析,我们发现影响替位杂质空位形成能变化的因素与表面能的变化和合金溶解热有关,即

$$\Delta E_1 = -(\Delta \Gamma + H). \tag{7}$$

从(7)式可以看出:替位杂质的空位形成能的变化等

表 4 替位杂质导致的表面空位形成能变化(单位: eV)

	基 体 原 子											
	Cu		Ag		Au		Ni		Pd		Pt	
	ΔE_1	ΔE_2										
Cu	—	—	-0.23	0.02	-0.14	0.03	0.06	-0.04	0.34	0.02	0.47	-0.01
Ag	0.19	-0.06	—	—	0.23	0.03	0.09	-0.14	0.61	-0.03	0.50	-0.14
Au	0.47	-0.02	0.03	0.03	—	—	0.44	-0.13	0.32	-0.01	0.30	-0.14
Ni	-0.10	0.04	-0.44	0.03	-0.37	0.06	—	—	0.18	0.03	0.36	-0.01
Pd	0.42	0.02	0.07	0.06	-0.16	0.02	0.42	-0.09	—	—	0.11	-0.11
Pt	0.41	0.08	-0.24	0.11	-0.44	0.19	0.57	-0.01	-0.20	0.07	—	—

于表面能的变化量与合金溶解热之和的负值,即当表面能的变化量与合金溶解热同号时,替位杂质导致空位形成能变化较大,反之变化较小。而替位杂质导致空位形成能增加与否,则取决于表面能和合金溶解热的相对大小。这一结果说明替位杂质对表面空位形成能的影响,除杂质原子的凝聚能和原子半径外,合金溶解热起着非常重要的作用。替位杂质对表面空位形成能的影响,对于理解杂质对溅射产额和择优溅射问题具有一定的指导意义。例如,替位杂质的空位形成能增加,意味着基体原子的择优溅射,反之则是替位杂质原子的择优溅射。

4. 结 论

1) 贵金属(111)表面杂质替位对表面能变化的

影响主要是替位杂质的凝聚能和原子半径。相对于基体原子而言,替位杂质原子的凝聚能高于基体原子的凝聚能或原子半径大于基体原子将导致体系表面能降低,反之则体系表面能升高。

2) 通过表面能的变化可以预测二元合金的表面偏析行为。如果替位杂质原子导致体系表面能降低,则杂质原子偏析,反之则基体原子偏析。根据替位杂质导致的表面能变化预测的表面偏析结果与实验结果符合得很好。

3) 贵金属(111)表面杂质替位对表面空位形成能的影响主要是替位杂质的凝聚能、原子半径以及合金溶解热。替位杂质对其自身形成空位的影响大于对其近邻基体原子形成空位的影响。对于大多数掺杂体系,替位杂质的空位形成能的变化与近邻基体原子的空位形成能的变化相反。

-
- [1] Cao S, Tang J C, Wang L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1756 (in Chinese) [曹 松、唐景昌、汪 雷等 2001 物理学报 **50** 1756]
- [2] Li B, Bao S N, Zhong Y Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 202 (in Chinese) [李 波、鲍世宁、庄友谊等 2003 物理学报 **52** 202]
- [3] Liu J L, Zhang Y Q, Luo H W *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 275 (in Chinese) [刘家璐、张延庆、罗宏伟等 1998 物理学报 **47** 275]
- [4] Tang B Y, Yang G W, Ren Z A *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 518 (in Chinese) [唐璧玉、杨国伟、任志昂等 2000 物理学报 **49** 518]
- [5] Zhao L Z, Shen M Y, Goto T 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1540 (in Chinese) [赵立竹、申猛燕、後藤武生 2001 物理学报 **50** 1540]
- [6] Tang X M, Wei S Z, Mao Z S *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1126 (in Chinese) [汤晓明、魏赛珍、毛祖遂等 1999 物理学报 **48** 1126]
- [7] Stepanyuk V S, Bazhanov D I, Hergert W 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4257
- [8] Wei X, Greaney P A, Chrzan D C 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 156102
- [9] Daw M S, Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [10] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [11] Folies S M 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7685
- [12] Folies S M, Daw M S, Baskes M I 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [13] Crommie M F, Lutz C P, Elgler D M 1993 *Science* **262** 218
- [14] Zhang Q Y, Pan Z Y, Tang J Y 1999 *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition) **8** 296
- [15] Zhang C, Lü H F, Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2329 (in Chinese) [张 超、吕海峰、张庆瑜 2002 物理学报 **51** 2329]
- [16] Ye Z Y, Zhang Q Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2798 (in Chinese) [叶子燕、张庆瑜 2002 物理学报 **51** 2798]
- [17] Liu Q W, Zhuang J 2004 *Sci. China E* **34** 49 (in Chinese) [刘庆炜、庄 军 2004 中国科学 E **34** 49]
- [18] Zhang Q Y 1998 *Ph. D. Thesis* (Shanghai: Fudan University) (in Chinese) [张庆瑜 1998 博士学位论文(上海:复旦大学)]
- [19] Liu C L, Cohen J M, Adams J B *et al* 1991 *Surf. Sci.* **253** 334
- [20] Karimi M, Tomkowski T, Vidali G *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5364
- [21] Hamilton J C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 989

Study on the influence of substitutional impurity on the stability of noble metal (111) surfaces by molecular dynamics simulation ^{*}

Zhang Chao Tang Xin Wang Yong-Liang Zhang Qing-Yu[†]

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams ,
Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China*)

(Received 21 January 2005 ; revised manuscript received 16 June 2005)

Abstract

The stability of noble metal(111) surfaces doped with substitutional impurities were studied by molecular dynamics simulation. The atomic interaction potentials with the embedded atom method were applied in the simulation. The change of surface energy and the formation energy of surface vacancy induced by substitutional impurity were calculated. We found that the main factors effecting the surface energy of noble metal(111) surfaces are the cohesive energy and atomic radius of the substitutional impurity. The heat of solution of the binary alloy also has an important role in the influence of substitutional impurity on the formation energy of surface vacancy , along with the cohesive energy and atomic radius of substitutional impurity. Furthermore , the change of surface energy induced by substitutional impurity was used to predict the segregation of the binary alloy in the surface theoretically , yielding good agreement with the experimental results obtained by others .

Keywords : substitutional impurity , noble metal , surface energy , formation energy of surface vacancy

PACC : 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 10476003).

[†] Corresponding author. E-mail : qzhang@dlut.edu.cn