

Cu 表面弛豫和自扩散机制的修正 嵌入原子法模拟^{*}

万 钧 申三国 范希庆

(郑州大学物理工程学院, 河南省基础及应用科学研究所, 郑州 450052)

(1996 年 3 月 11 日收到; 1996 年 11 月 20 日收到修改稿)

利用角度修正的嵌入原子方法研究了 Cu(100), (110), (111) 和 (311) 等 8 个面的弛豫, 得到了与实验符合较好的结果. 然后研究了 Cu(100) 面上的自扩散机制, 得到了与实验和局域密度近似计算相符合的结论. 还计算了 (110) 和 (111) 面的扩散势垒.

PACC: 6822; 6820

1 引 言

近年来金属表面的弛豫和重构现象得到了广泛的关注, 原因是在研究金属表面的结构和动力学性质时, 表面附近原子的位形是至关重要的, 位形的变化能对金属表面的物理性质产生很大的影响.

吸附原子的自扩散机制是理解同质外延生长过程的基础, 研究表面扩散的主要手段是场离子显微镜(FIM), 因为它有分辨单个原子的能力. FIM 的实验表明, 在 fcc 金属(100)面上有两种扩散机制: (1) 跳跃机制(吸附原子从心位通过桥位到相邻的另一个心位); (2) 交换机制(心位上的吸附原子替代表面格点上的一个原子, 而被替代的原子移动到另一个心位). 例如, 在同质的 Pt/Pt(100)^[1] 和 Ir/Ir(100)^[2] 体系中的扩散是交换机制. 而对 Cu/Cu(100) 体系, FIM 实验难以判断 Cu 扩散属于何种机制, 而氦原子束散射和低能散射也不能区别哪一种扩散机制是主要的^[3-5]. 为此, 期望理论上能提供需要的信息. 但是, 不同的理论方法得到结果有互相矛盾之处. 例如不含动能-交换-关联项的有效介质理论^[6] 的结果表明跳跃机制是主要的, 而包含这些项之后^[6], 交换机制是主要的. 近来 Changyol 等^[7] 用局域密度近似(LDA) 计算了 Cu/Cu(100) 体系的自扩散, 得到跳跃机制的能量势垒是 0.69 eV, 而交换机制的势垒为 0.97 eV.

在本文中, 我们用 Baskes^[8,9] 的修正原子嵌入法(MEAM) 计算了 Cu/Cu(100) 体系的两种扩散机制的能量势垒. 在 Baskes 等原先的原子嵌入法(EAM)^[10] 中, 背景电荷密度仅是原子间距的径向函数, 而在 MEAM 中, 还包括了原子间的角度. 用 MEAM 研究周期表中 44 种元素的性质, 包括 fcc, bcc 和 hcp 金属以及双原子分子, 都取得了比较令人满意的

^{*} 河南省自然科学基金资助的课题.

结果.在原子嵌入法中,势函数的好坏直接决定着计算结果的优劣,在这里,我们将 Baskes 从 MEAM 得到的 Cu 的势函数用来描述 Cu/Cu(100)体系的扩散,计算的结果与 LDA 很接近.跳跃机制的势垒高度是 0.57 eV,交换机制的为 0.66 eV.两种机制的势垒高度如此接近,原因之一可能是 FIM 不易分辨 Cu/Cu(100)扩散机制.本文不仅模拟了 Cu 在 Cu(100)表面上的自扩散,而且还计算了 Cu 在 Cu(110)和(111)面上的扩散.

Baskes 在计算小的 Pt 集团在 Pt(100)^[11]表面上的几何结构和能量时指出,小原子团在 Pt(100)表面上的正确几何结构,表面原子的弛豫起着关键性作用.无这些弛豫,算得的密堆积几何总是能量最低的结构,同实验相矛盾;允许这些弛豫则给出正确结果.因此,在计算自扩散势垒之前,先计算 Cu 的几个表面的多层弛豫.注意到文献[12]用 EAM 计算了这些面的弛豫.因此,以实验测得的表面弛豫数据为标准,将本文的弛豫结果与文献[12]的结果作了比较.

2 MEAM 的基本公式

Baskes 等^[8,9]提出的 MEAM 与通常的 EAM 在概念上是相同的,数学上也是相似的,区别之一是 MEAM 仅考虑原子的最近邻相互作用:一个给定原子的能量是它同最近邻原子的两体键能的一半,再加上所有最近邻原子在其位置上产生的电子密度的嵌入原子能,即

$$E_i = F_i(\bar{\rho}_i/Z_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (1)$$

其中 $\bar{\rho}_i$ 是原子 i 参考背景的电荷密度, Z_i 是它的最近邻原子数,对 fcc 结构 $Z_i = 12$, R_{ij} 是最近邻距离.在这个 MEAM 中,嵌入函数取作电荷密度的简单函数

$$F_i(\rho) = A_i E_i^0 \rho \ln(\rho), \quad (2)$$

其中 A_i 为调整参数, E_i 是内聚能, Baskes 等已证明取 F_i 为对数形式恰好能给出键长与能量之间的相关性.每个原子的能量 E_i 作为最近邻距离的函数由状态方程给出,

$$E_i^u(R) = -E_i^c \left[1 + \alpha_i \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \right] e^{-\alpha_i \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right)}, \quad (3)$$

其中 R_i^0 是平衡状态的最近邻距离, $\alpha_i = \sqrt{9B\Omega/E_i^c}$, B 是体弹性模量, Ω 是原子体积,利用(2)和(3)式,由(1)式可得到任意位形的原子 i 的能量

$$E_i = \frac{1}{Z_i} \sum_{j \neq i} E_i^u(R_{ij}) + \left[F_i(\bar{\rho}_i/Z_i) - \frac{1}{Z_i} \sum_{j \neq i} F_i(\bar{\rho}_i^0(R_{ij})/Z_i) \right]. \quad (4)$$

给定位置的电荷密度的平方定义为来自最近邻原子的具有 s, p, d 和 f 对称性的电荷密度的权重平方和

$$(\bar{\rho}_i)^2 = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} (\rho_i^{(l)})^2, \quad (5)$$

其中 $l=0, 1, 2$ 和 3 分别对应于 s, p, d 和 f; $t_i^{(l)}$ 为权重,为方便取 $t_i^{(0)} = 1$, 其中

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)}(R_{ij}), \quad (6)$$

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} \rho_j^{\alpha(1)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (7)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \rho_j^{\alpha(2)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{\alpha(2)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (8)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} x_{ij}^{\gamma} \rho_j^{\alpha(3)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (9)$$

这里 $x_{ij}^{\alpha} = R_{ij}^{\alpha} / R_{ij}$, R_{ij}^{α} 是原子格矢的 α 分量.

上述公式的形式选择是考虑到了背景电荷密度在晶格平移和旋转操作下保持不变, 平方形式是为了避免电荷密度(从而引起能量)对原子位移偏导的奇异性而引入的.

$\rho_i^{\alpha(l)}(R_{ij})$ 代表 j 原子在 i 格点处的电荷密度, 原子的电荷密度被假设为指数衰减的,

$$\rho_i^{\alpha(l)}(R) = \exp[-\beta_i^{(l)}(R/R_i^0 - 1)], \quad (10)$$

其中 $\beta_i^{(l)}$ 是待定参数.

角度相关的项包括在背景电荷密度中, 使得这个模型既有径向力, 又包括角度力. 这是 MEAM 中最突出的特点, 也是 MEAM 与其他 EAM 的区别. 在其他的 EAM 中, 由于仅含径向力, 不包括角度相关的项, 为描述弹性常数负的 Chauchy 偏差, 有时不得不引入一些非物理的嵌入能.

3 模拟技术的细节

用一个厚 25 层, 每层 225 个原子的平板来模拟 Cu 表面. 让前 13 层原子自由弛豫, 截断距离取为 $R_c = 1.31 R_i^{0[13]}$. 利用 DFP 变度量算法找出能量最小值, 得到各层的弛豫量.

在计算了弛豫的基础上再来研究(100), (110)和(111)面上的扩散路径. 计算扩散路径时, 让吸附原子周围的 13 个原子任意运动, 得到扩散路径; 然后在扩散曲线的极值点处重新让吸附原子的前两层的五近邻内的原子充分弛豫, 这时一般参加弛豫的原子为 30 个左右, 由两个极值点的差得出扩散势垒高度. 计算结果表明, 由于 MEAM 是最近邻模型, 动的原子个数对扩散势垒的大小影响很小. 例如, 对 Cu(100)动 30 个原子与动 13 个原子, 所得扩散势垒之差小于 0.01 eV.

4 计算结果与讨论

1) 计算得到的 Cu(100), (110), (111), (311), (331), (210), (211)和(310)面的多层弛豫结果列在表 1 中; 实验值和其他理论结果也列在表 1 中, 用以比较. 从表 1 可以看到, 除(111)面外, (100), (110)和(311)面的弛豫量与符号都同实验^[14-24]符合得相当好. 同其他理论相比, 部分结果有所改善. 由于弛豫引起的体系能量变化(每个表面原胞)大小与各面的弛豫量(见表 1)也是一致的. 对(111)面, 由于它是排列最密的一个面, 弛豫应该是很小的; 我们的 $\Delta d_{12} = 0.14\%$ (对应的能量减少为 1.5×10^{-5} eV)表明同定性的论断相一致, 但 Δd_{12} 的符号同实验和别的理论预言相反. 考虑到有的半经验方法预言的结果, 或依赖于输入参数(一般由实验确定), 或依赖于某些相关量的近似, 从而其结果也将依赖于

不同的选取. 因此, 我们认为 Cu(111) 多层弛豫的结果是这个 MEAM 本身所致. 值得注意的是, 目前的半经验理论(Mose Lennad-Jones 的经典原子势除外), 尤其是 EAM 理论仅适合于 $\Delta d_{12} < 0$ 的金属表面, 而 MEAM 预言 Cu(111) 面有小的膨胀, 可能适合于描述 A1 等金属表面的($\Delta d_{12} > 0$) 多层弛豫.

表 1 Cu 表面多层弛豫¹⁾

Cu 面	实 验					理 论					
	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}	数据来源	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}	$\Delta \gamma$	数据来源
(100)	-1.1 ± 0.4	1.7 ± 0.6			文献[16]	-0.83	0.04	0.00	0.00	3.6×10^{-4}	MEAM
	-1.0 ± 0.4	2.0 ± 0.8			文献[17]	-3.7	0.7				文献[25]
	-1.2	0.9			文献[14]	-1.4	-0.3				文献[26]
	-2.1	0.45			文献[15]	-3.79	-0.54	0.02			文献[12]
(110)	-10.0 ± 2.5	0.0 ± 2.5			文献[18]	-8.93	4.41	-1.92	1.10	1.8×10^{-2}	MEAM
	-8.5 ± 0.6	2.3 ± 0.8			文献[19]	-6.3	0.2				文献[25]
	-7.5 ± 1.5	2.5 ± 1.5			文献[20]	-4.9	0.23				文献[26]
						-8.73	1.56	-1.20	0.43		文献[12]
(111)	-0.3 ± 1.0				文献[21]	0.14	-0.01	0.00	0.00	1.5×10^{-5}	MEAM
	-0.7 ± 0.5				文献[22]	-3.1	1.6				文献[25]
						-1.4	-0.04				文献[26]
						-2.48	-0.04				文献[12]
(311)	-7.3	3.7			文献[23]	-7.83	3.78	-1.99	1.32	8.2×10^{-3}	MEAM
	-5.1 ± 1.5				文献[24]	-6.19	-0.91	-2.49	3.40		文献[25]
(331)						-1.76	-9.31	7.72	-1.68	1.3×10^{-2}	MEAM
						-3.43	-6.69	0.24			文献[25]
(210)						-13.37	-1.42	4.75	-2.17	2.3×10^{-2}	MEAM
						-4.28	-6.73	0.39			文献[25]
(211)						-4.55	-7.83	7.77	-1.34	7.8×10^{-3}	MEAM
						-5.36	-2.35	-2.86	-3.71		文献[25]
(310)						-13.09	-5.05	-1.15	6.38	2.0×10^{-2}	MEAM
						-3.70	-2.95	-8.43	0.01		文献[25]

1) 弛豫的大小 Δd_{ij} (i 和 j 是层标号) 用相对体面间距的变化量的百分比表示 (负的代表压缩, 正的代表扩张), $\Delta \gamma$ 为弛豫前后的能量变化 (单位为 eV).

对高密勒指数面, 并没有确定的交替收缩扩张的模式, 尽管第一层的变化较之第二层一般要小, 这种现象与这些面的台阶结构有关. 比如 (331) 面, 不是交替的收缩扩张, 而是第一层和第二层都收缩, 第三层扩张, 这可以用台阶加上屏蔽的观点来解释, (331) 面可以看作一个有序的台阶表面, 由被局域配位数像 (110) 面的阶梯分开窄的 (111) 台阶组成. 实际上对 fcc (331) 面的描述作为 (111) 和类 (110) 的“位置叠加”就预言了这种弛豫形式. 由于屏蔽的存在, 使得每个原子最多地感受到最近邻的存在, 二近邻和更远近邻的作用比较弱. 相应的在理想 (331) 面上的第一层原子“不知道”它们不是 (110) 面的第一层原子, 它们的周围环境同 (110) 面相同并且沿 [110] 方向施加了一个强的向内的力. 类似地, (331) 面的第三层受到的力很接近于 (110) 面的第二层原子所受的力, 即沿 [110] 方向强的向外的力 (这些向内向外的力给出 (110) 面大的弛豫), 第三层扩张. 故不再有交替收缩扩张的模式.

2) 我们算得的 Cu 原子在 Cu 低密勒指数表面上不同扩散机制的能量势垒列于

表 2.

对于(100)面上的扩散势垒,可以看出跳跃机制的势垒略小于交换机制的势垒,因此前一种扩散机制比后一种扩散机制占优势,这与 LDA^[7]计算的结果是一致的.但是,我们的数值低于 LDA 的数值.文献[7]已指出,由于 LDA 一般都过高估计了束缚能,很可能 LDA 给出的势垒都偏高.因此有理由相信,我们给出的 Cu/Cu(100)体系自扩散的两种机制的势垒高度是最接近于实验值.由于计算结果表明交换机制和跳跃机制的势垒相差并不大,这也许是实验上很难区别这两种机制的原因.

表 2 Cu 各面的扩散势垒(单位为 eV)

(100)跳跃	(100)交换	(110)长桥	(110)交换	(111)跳跃	数据来源
0.57	0.66	0.58	0.40	0.08	MEAM
0.69	0.97				LDA ^[7]
0.38	0.72	0.23	0.30	0.026	EAM-AFW ^[28]
0.53	0.79	0.28	0.31	0.044	EAM-VC ^[28]
		0.08	0.09		CEM ^[29]
		0.26	0.49		MD/MC-CEM ^[29]
0.4	0.2	0.18	0.25	0.1	CEM ^[6]

我们计算的 Cu 在 Cu(111)表面的扩散势垒高度比在(100)和(110)面上大约小一个数量级,这与实验上观察到的其他 fcc 金属表面的激活能的一般趋势相一致.定性的解释是,(111)面上原子排列相对于(100)和(110)要密,所以(111)表面比较“平整”,吸附原子在其上的迁移要求低的激活能;而在“粗糙”表面,吸附原子的迁移要求较高的激活能.从微观结构上看,吸附 Cu 原子在 Cu(111)面上的自扩散势垒这样低,是因为在这个跃迁过程中配位数仅改变一个,即在(111)面的三重心位吸附原子的配位数为三,而在桥位为二.再者,(111)面上的桥位组态与(110)或(100)面上的桥位组态又无很大的差别,从而(111)面比(110)或(100)面为自扩散原子提供的桥位势垒比较低.

对 Cu 原子在 Cu(110)表面的扩散,除了交换机制以外,跳跃机制还有长桥位和短桥位之分.我们计算的结果表明短桥位的势垒很高(没有列出),表 2 中的跳跃机制指的是长桥位.从我们的结果看,交换机制的势垒较低,这与其他 EAM 和 EM 理论的预言相反,但是与 fcc 的其他金属相比,如 Ir/Ir(110)^[30],Pt/Pt(110)^[31]和 Pt/Ni(110)^[32]体系,FIM 实验都表明交换机制是主要的.因此对 Cu/Cu(110)系统中哪一种机制是主要的还需要实验和 LDA 的数据.

3)从我们算得 Cu 的几个表面的多层弛豫和 Cu 原子在低指数几个表面的自扩散表明,MEAM 仅计及原子间的最近邻相互作用就可以预言同实验相符的结果.究其原因,可作如下解释^[9]:对 fcc 结构,二近邻和一近邻距离的比值为 1.41,电子密度的指数衰减使得二近邻对能量和弹性常数的贡献很小.这种假设在对势和多体相互作用计算中经常用到.实际上,这种自然的衰减并不是足够快,往往是人为地截断来消除二近邻相互作用.在 bcc 结构中,由于二近邻和一近邻距离的比值为 1.15,在这种情况下,如果人为地消除二近邻的相互作用,似乎显得不太合理.为此,所有 bcc 材料的计算至少都包括了二近邻的相互作用.可是,人们也注意到原子之间的相互作用并不仅仅依赖于距离.Fu 等^[33]在 W

(100)(bcc 结构)的密度函数计算时,发现由于 W 原子自身的局域屏蔽仅使得相邻层的相互作用对原子弛豫是重要的.也就是说,即使对 bcc 结构,二近邻的作用也不大.本文的计算结果表明,在 MEAM 框架下,对 fcc 结构的金属,简化到第一近邻能够较好地模拟其表面的基本性质.进一步推测,MEAM 对 bcc 结构的金属表面也可能同样是适合的.

- [1] G. Kellogg and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 3143.
- [2] C. Chen and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 3147.
- [3] H. J. Ernst, F. Fabre and J. Lapujoulade, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 1929.
- [4] J. J. de Miguel, A. Sanchez, A. Cebollada *et al.*, *Surf. Sci.*, **189/190**(1987), 1062.
- [5] M. Breeman and D. O. Boerma, *Surf. Sci.*, **269/270**(1992), 224.
- [6] L. Hansen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 6523.
- [7] Changyol Lee, G. T. Barkema, M. Breema *et al.*, *Surf. Sci.*, **306**(1994), L575.
- [8] M. I. Baskes, J. S. Nelson and A. F. Wright, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 6085.
- [9] M. I. Baskes, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 2727.
- [10] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 1285.
- [11] M. I. Baskes, COMP International Conference on Computer-Assisted Materials Design and Process Simulation Proceedings, Tokyo, Japan, 6—9 Sept. 1993 (Iron and Steel Inst., Tokyo, 1993), p. 219.
- [12] Ning Ting, Yu Qingliang and Ye Yiyi, *Surf. Sci.*, **206**(1988), L857.
- [13] R. A. Johnson, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 3924.
- [14] D. M. Lind, F. B. Duning, G. K. Walter *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 9037.
- [15] R. Mayer, C. Zhang, K. G. Lynn *et al.*, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 3102.
- [16] H. L. Davis and J. R. Noonan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(1982), 842.
- [17] H. L. Davis and J. R. Noonan, *Surf. Sci.*, **126**(1983), 245.
- [18] H. L. Davis, J. R. Noonan and L. H. Jenkins, *Surf. Sci.*, **83**(1979), 559.
- [19] D. L. Adams, H. B. Nielsen, J. N. Andersen, *Surf. Sci.*, **128**(1983), 294.
- [20] I. Stensgaard, R. Feidenhans'l and J. E. Sorensen, *Surf. Sci.*, **128**(1983), 281.
- [21] S. P. Tear, K. Roll and M. Prutton, *J. Phys. C*, **14**(1981), 3297.
- [22] S. A. Lindgren, L. Wallden, J. Rundgren *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 576.
- [23] P. R. Watson and K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.*, **203**(1988), 323.
- [24] R. W. Streater *et al.*, *Surf. Sci.*, **72**(1979), 744.
- [25] A. M. Rodriguez, G. Bozzolo and J. Ferrante, *Surf. Sci.*, **289**(1993), 100.
- [26] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Dow, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 9378.
- [27] M. W. Finnis and V. Heine, *J. Phys.*, **F4**(1974), L37.
- [28] C. L. Liu, J. M. Cohen, J. B. Adams *et al.*, *Surf. Sci.*, **253**(1991), 334.
- [29] Lesile S. Perkins, and Andrew E. DePristo, *Surf. Sci.*, **317**(1994), L1152.
- [30] C. Chen and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1610.
- [31] D. W. Bassett and P. R. Webber, *Surf. Sci.*, **70**(1978), 520.
- [32] G. L. Kellogg, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 216.
- [33] C. L. Fu, S. Ohnishi, E. Wimmer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 675.

MODIFIED EMBEDDED-ATOM METHOD FOR SIMULATING THE MULTILAYER RELAXATION AND SELF-DIFFUSION OF COPPER

WAN JUN SHEN SAN-GUO FAN XI-QING

(*Physics and Engineering College, Zhengzhou University, Fundamental and Applied*

Science Research Institute of Henan, Zhengzhou 450052)

(Received 11 March 1996; revised manuscript received 20 November 1996)

ABSTRACT

The multilayer relaxation of Cu(100), (110), (111) and (311) surfaces are calculated using the modified embedded atom method, from which the results obtained are in good agreement with the experiments. The self-diffusion mechanisms on the Cu(100) surface are investigated, and the result is close to the available experimental data and that obtained by local density approximation method. In addition, the diffusion barrier heights on Cu(110) and (111) surface are predicted.

PACC: 6822; 6820