

吸附原子在 Ag, Pt, Au(110) 表面上的自扩散现象^{*}

向 嵩 庄 军 刘 磊¹⁾

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点联合实验室, 上海 200433)

(1997 年 7 月 8 日收到)

采用表面嵌入势, 用静态计算和分子动力学方法研究了 Ag, Pt, Au 单个吸附原子在 (110) 表面上的自扩散现象. 分别给出了跳跃机制和交换机制所对应的能量变化曲线及相关原子的运动轨迹, 分析了这三种不同金属 (110) 表面上的自扩散特点, 结果与分子动力学模拟及有关的实验结果相符合.

PACC: 6822

1 引 言

吸附原子在表面上的自扩散行为对诸如表面吸附、表面脱附、表面再构、薄膜外延、晶体生长、腐蚀、表面催化反应等许多表面现象的理解有重要的意义. 已有的理论和实验工作^[1-8]表明吸附原子有两种主要的自扩散机制, 即没有表面原子参与的跳跃机制和有表面原子参与的交换机制. 金属 fcc(110) 表面上的自扩散现象引起人们兴趣的主要原因有两个: 一是因为许多金属 (110) 表面, 如 Au, Ir 和 Pt, 在一定温度下会发生表面再构现象, 这种现象要求很大的质量迁移, 即与自扩散现象密切相关; 二是它的表面几何结构特点, 如图 1 所示, 是由 $[1\bar{1}0]$ 方向的“沟”和“墙”在 $[001]$ 方向上交替排列而成的, 这就可能使得吸附原子在这两个方向上的扩散不均匀, 例如对 Au^[9]. 但 Pt(110) 表面的再构实验却表明, 吸附原子在这两个方向上的扩散基本是均匀的^[10].

本文通过静态计算得到了 Ag, Pt, Au(110) 表面两种主要扩散机制所对应的能量变化曲线, 并得到了扩散过程中吸附原子及相关原子的运动轨迹. 这些静态结果表明 Ag(110) 表面的交换扩散机制表现出与 Pt, Au 不同的特点. 另外, 对不同扩散机制出现的频率及扩散系数也分别作了分析, 所得到的结果与 Ag 的分子动力学模拟结果一致; 对于 Pt(110) 表面, 结果表明吸附原子在 $[1\bar{1}0]$ 和 $[001]$ 方向上的扩散没有明显的差异, 而对 Au 则 $[1\bar{1}0]$ 方向上的扩散占主导, 这些都与再构实验的分析结果相符.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

¹⁾ 通讯联系人.

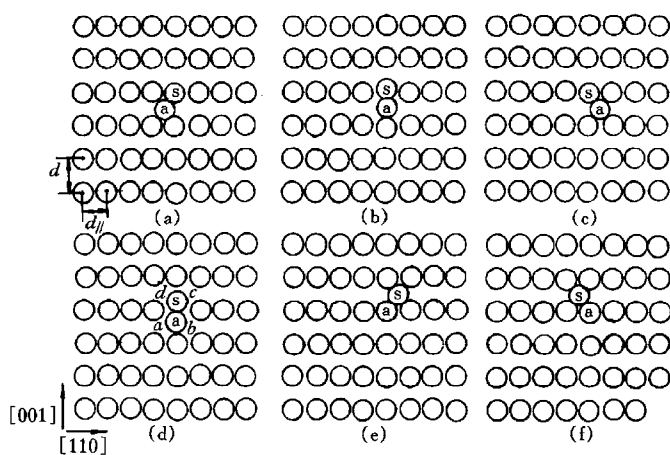


图1 fcc(110)表面的主要扩散机制 跳跃机制(a)–(b)–(c);交换机制 e1(a)–(d)–(e), e2(a)–(d)–(f);ⓐ表面吸附原子;Ⓢ参与交换机制的表面原子

2 方 法

2.1 作用势

在静态计算和分子动力学模拟中,原子间的相互作用势是一个关键,它将直接决定原子的动力学行为.本文采用 Haftel 等^[11,12]提出的表面嵌入势(SEAM 势),它是考虑到表面电子密度较低的特点,在一般嵌入势模型的基础上修改得到的.在一般的原子嵌入方法(EAM)中,系统的总能量 E_{tot} 可写成

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i < j} V(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i),$$

其中 $V(r_{ij})$ 是两体势, r_{ij} 是两原子核间的距离. $F(\rho_i)$ 是嵌入能,它是原子 i 位置上的电子密度 ρ_i 的函数.电子密度 ρ_i 是所有其它原子在原子 i 位置上产生的电子密度的累加,即

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} \phi_i(r_{ij}),$$

其中 $\phi_i(r_{ij})$ 就是原子 j 在原子 i 位置上产生的电子密度.在嵌入势中,函数 $V(r_{ij})$, $F(\rho_i)$, $\phi_i(r_{ij})$ 的具体形式和参数是通过大块晶体的体性质或物理量拟合而确定的,因此这种势对于处理表面问题不一定完全可靠,例如它不能正确反映一些金属表面再构的特点. Haftel 等对这个问题作了深入的研究,如果以晶体体内的电子密度 ρ_b 为单位,那么在表面上的电子密度 ρ_s 的变化范围约为 0.6—0.7,结果发现嵌入函数 $F(\rho)$ 在 ρ_s 范围内的斜率直接影响表面的物理性质.因此他们在这段电子密度范围上修改了嵌入函数 $F(\rho)$,而在其它区域上让 $F(\rho)$ 基本保持不变,即把嵌入函数写成分段的形式,得到表面嵌入势的形式为(对 Ag 和 Au)

$$F(\rho) = \begin{cases} \rho(A \ln \rho + B) & (\rho \leq \rho_m); \\ F_1(\rho) & (\rho > \rho_m), \end{cases}$$

其中

$$F_1(\rho) = F_0(\rho) + C|\rho - 1|^a,$$

$$F_0(\rho) = b_0\rho + (b_1\rho + b_2\rho^2 + b_3\rho^3)\ln\rho.$$

或(对 Pt)

$$F(\rho) = \begin{cases} \rho(A \ln \rho + B) & (\rho \leq \rho_m); \\ F_1(\rho) & (\rho > \rho_m), \end{cases}$$

其中

$$F_1(\rho) = \begin{cases} F_0(\rho) & (|\rho - 1| < \Delta); \\ F_0(\rho) + C(|\rho - 1| - \Delta)^a & (|\rho - 1| > \Delta), \end{cases}$$

$$F_0(\rho) = b_0\rho^{1/4} + b_1\rho^{1/2} + b_2\rho^{3/4} + b_3\rho.$$

上两式中的 $F_0(\rho)$ 是原嵌入势中的形式. 表面嵌入势中系数的确定与一般的嵌入势略有不同, 在拟合过程中不仅包括了体的物理量, 而且还包括了表面的物理量和性质, 如表面能、表面再构特性等等, 因此它在描述表面现象时原则上更可靠, 而且保留了原嵌入势对体性质的正确描述.

2.2 计算方法

通过静态能量计算可以得到不同扩散机制所对应的能量变化, 并同时得到有关原子的运动轨迹. 基本的方法是根据吸附原子在不同扩散机制中的运动特点, 约束体系的某一个或几个自由度, 然后让体系的其他自由度自由弛豫到能量极小, 得到该状态的能量. 对于跳跃机制, 吸附原子的运动轨迹是连接初末两个四度位的直线(如图 1), 因此在静态计算中吸附原子在 $[\bar{1}10]$ 方向上的坐标值是被固定的, 找到能量极小后, 再进一步移动吸附原子就可以得到跳跃扩散过程所对应的能量变化. 在交换机制中, 扩散过程是吸附原子与表面的一个原子协调运动完成的(如图 1), 因此比跳跃机制要复杂. 为“真实”地找到这一过程所对应的能量变化, 计算从中间态(图 1(d))开始, 中间态是通过约束两原子到“墙”的距离相同得到的. 如果中间态不稳定, 那么当约束释放后, 系统就会自动由中间态弛豫到末态(图 1(e)), 从而直接就可以得到能量的变化和运动轨迹; 而当中间态是一个亚稳态时, 首先我们沿 $[001]$ 方向移动吸附原子, 即约束吸附原子在 $[001]$ 方向上的值, 每一步经弛豫后得到相应的能量, 直到系统能自动向末态弛豫, 从而得到相应的能量曲线. 初态(图 1(a))到中间态的能量变化和运动轨迹是与中间态到末态对称的, 文中不再给出. 计算的体系是一个含 1153 个原子的系统, 共有 24 层, 每层有 48 个原子, 其中下面 12 层原子按晶格常数固定在理想的 fcc 位置上, 吸附原子放在上表面. 在平行于 $[001]$ 和 $[\bar{1}10]$ 的方向上加周期性边界条件.

分子动力学的模拟采用速度形式的 Verlet 算法^[5], 即

$$R_i(t + dt) = R_i(t) + V_i(t)dt + \frac{F_i(t)}{2m}dt^2,$$

$$V_i(t + dt) = V_i(t) + \frac{F_i(t) + F_i(t + dt)}{2m} dt,$$

其中 R_i , V_i , F_i 分别是原子的位置、速度和所受的力. 分子动力学方法可以直接给出吸附原子的扩散过程, 但由于计算量的问题, 一般分子动力学模拟的时间约为几到几十个 ns. 而在实验中, 通常扩散事件发生的平均间隔要远大于这一模拟时间. 因此在实验的温度条件下, 分子动力学很难观察到自扩散现象. 通常的解决办法是提高模拟的温度, 从而提高扩散发生的频率. 但另一方面, 提高温度会使得某些金属发生表面再构, 本文中的 Pt 和 Au 就有这样的问题, 所以我们只对 Ag 作了分子动力学模拟. 模拟的体系是一个含 3502 个原子的微正则系统, 共有 50 层, 每层有 70 个原子, 在上下表面各放一个吸附原子, 在平行于 $[\bar{1}10]$ 和 $[001]$ 的方向上加周期性边界条件. 时间步长取为 0.004 ps, 以保证系统中能量的起伏 $\delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}} \leq 4.0 \times 10^{-6}$. 开始的一万步对系统进行温度调节, 使它平衡在特定的温度下.

3 结果与分析

按照上述方法, 图 2、图 3 中我们分别给出了 Ag, Pt, Au(110) 表面上跳跃和交换扩散机制所对应的能量变化曲线, 其中纵坐标对应激活能、横坐标对应吸附原子的位置. 图 4 是交换扩散过程中相关原子的运动轨迹. 由图 2、图 3 得到的激活能以及其他理论和实验工作的结果都列在表 1 中.

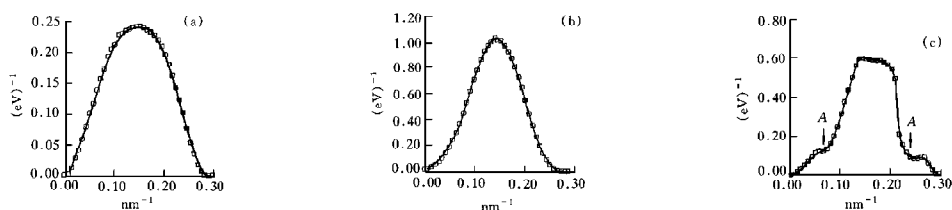


图 2 Ag(a), Pt(b), Au(c)(110) 表面跳跃机制所对应的能量变化曲线, 可以看出 Au 的 (110) 表面出现了新的亚稳态(谷 A)

在图 2 中, 我们可以看到 Au 在跳跃扩散过程中出现了新的亚稳态 A, 并且能量曲线没有 Ag 和 Pt 那样规则 and 对称. 这说明在 Au(110) 表面吸附原子的运动对基底原子的影响比较大, 即表面相对 Ag 和 Pt 比较“软”. 这一点从交换机制的能量曲线中也能体现出来. 从示意图 1 中可以看到, 吸附原子一开始的运动轨迹在跳跃和交换扩散机制中应该是一致的, 但细致的计算结果表明, 只有在 Ag 表面是如此, 这可以从轨迹和能量图中看到. 在图 4(a) 中, 上面的一段轨迹是原表面原子的, 但注意到过程的对称性, 它也可以视为一个吸附原子由初始位置向中间态过渡的轨迹. 与图 4(b), (c) 不同, 这一段轨迹在拐弯之前完全是平直的, 即与跳跃过程的前二分之一轨迹重合, 也就是说吸附原子在拐弯之前, 我们完全不知道将要发生的是跳跃扩散还是交换扩散. 这种重合在能量曲线中也能很好

地体现出来,即图 3(a)中的曲线 C-D 正是跳跃机制能量曲线(图 2(a))的二分之一.对 Pt 和 Au 进行同样的分析比较可以发现吸附原子的运动轨迹在不同的机制中早就有所不同,如对 Au,重合的部分只在亚稳态 A 之前.到此我们可以想象出这三种不同金属(110)表面上吸附原子扩散轨迹的特点和相互差异.

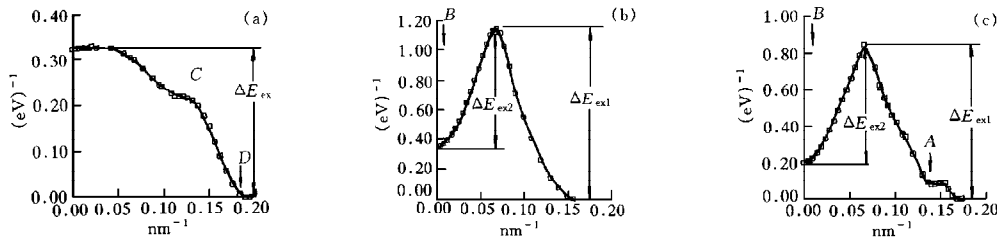


图 3 Ag(a),Pt(b),Au(c)(110)表面交换机制所对应的能量变化曲线,图中的 ΔE_{ex1} 和 ΔE_{ex2} 分别对应跳出初态和中间亚稳态所要越过的势垒高度

在图 1 中,我们给出了交换扩散机制的两种不同形式 $e1$ 和 $e2$,其中 $e1$ 不仅对 $[001]$ 方向上的扩散有贡献,而且对 $[\bar{1}10]$ 方向也有贡献.但 $e2$ 只对 $[001]$ 方向的扩散有贡献.因此虽然是同一种扩散机制,两者出现比例的不同也会影响这两个方向上的扩散程度.在交换机制的能量曲线中,可以看到 Pt 和 Au 中间态对应一个很深的谷, ΔE_{ex2} 约 0.6—0.8 eV.而在一般的实验温度条件下, kT 约为 0.017 eV,即 $kT \ll \Delta E_{ex2}$.理论证明^[13],在这种情况下,系统从中间态的弛豫与前一状态无关,是一个随机过程,即吸附或原表面原子向图 1(d)中所示的 a, b, c, d 位置上的弛豫是等概率的.

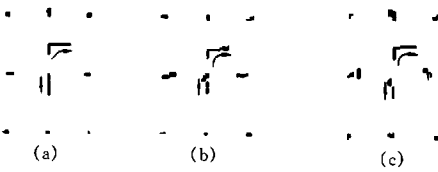


图 4 交换机制中 Ag(a),Pt(b),Au(c)的吸附原子及相关表面原子从中间态开始的运动轨迹,图中箭头标出了两原子的运动方向

表 1 静态计算获得的 Ag,Pt,Au(110)表面两种主要自扩散机制的激活能

金 属	自扩散机制	本文计算的激活能/eV	其他理论计算的激活能/eV	激活能的实验值/eV
Ag	跳跃机制	0.24	0.28 ^[8]	
			0.32,0.25 ^[4]	
	交换机制	0.33	0.38 ^[8]	
			0.42,0.31 ^[4]	
Pt	跳跃机制	1.09	0.25,0.53 ^[4]	0.84 ^[1]
	交换机制	1.10	0.43,0.68 ^[4]	0.78 ^[1]
Au	跳跃机制	0.60	0.25,0.34 ^[4]	
			0.27 ^[7]	
	交换机制		0.40,0.42 ^[4]	
		0.86	0.35 ^[7]	

所以对于 Pt 和 Au, e1, e2 出现的频率是相同的. Ag 交换机制的能量曲线与 Pt 和 Au 的不同, 中间态是不稳定的, 但由上面对其扩散轨迹的分析知道, 吸附原子在拐弯之前的运动是与跳跃扩散过程一致的, 因此吸附原子是否发生交换扩散将取决于“墙”原子在 [001] 方向上的运动. 这就意味着对于 Ag, e1 和 e2 出现的频率也是一样, 但与 Pt 和 Au 的机理不同. 表 2 是在 650 K 的温度下, 运行十万步的统计结果. 可见在统计误差范围内, e1 和 e2 出现的频率是相同的.

另一个所关心的问题是跳跃机制和交换机制出现的频率以及扩散系数等等. 表面吸附原子的扩散满足 Arrhenius 行为, 即扩散频率 f 或扩散系数 D 与温度 T 满足^[6]

$$\begin{aligned} f &= f_0 \exp(-\Delta E/kT), \\ D &= D_0 \exp(-\Delta E/kT), \end{aligned} \quad (1)$$

D 与 f 的关系为

$$D = f d^2 / 2z,$$

其中 $f_0 = \lambda \nu_0$, $D_0 = f_0 d^2 / 2z$ 是指前因子, ΔE 是激活能, d 表示跃迁距离, z 是扩散维数, λ 是扩散方向数, 对于跳跃机制 $\lambda = 2$, 而交换机制 $\lambda = 4$, ν_0 是“欲跳跃频率”, 本文中两种机制的 ν_0 近似认为相同. 对于 Ag, 情况比较简单, 利用(1)式可得跳跃和交换机制出现的频率 f_{hop} , f_{ex} 分别为

$$\begin{aligned} f_{\text{hop}} &= 2 \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{hop}}/kT), \\ f_{\text{ex}} &= 4 \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{ex}}/kT). \end{aligned} \quad (2)$$

把表 1 中的激活能代入, 可得 $f_{\text{ex}}/f_{\text{hop}} = 0.4$, 与分子动力学的模拟结果 0.36 基本一致. 如果用 $d_{\parallel}$, $d_{\perp}$, $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$ 分别表示平行和垂直于 [110] 方向的跃迁距离及扩散系数, 那么 $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$ 可具体写成

$$\begin{aligned} D_{\parallel} &= \frac{1}{2} (f_{\text{ex}}/2 + f_{\text{hop}}) d_{\parallel}^2, \\ D_{\perp} &= \frac{1}{2} (f_{\text{ex}}) d_{\perp}^2, \end{aligned} \quad (3)$$

其中维数 $z = 1$. 对于 (110) 表面, 由前面的分析可知, 平行于“沟”的扩散不仅包括跳跃机制的贡献, 而且还有来自交换机制 e1 的贡献, 其中 $f_{\text{ex}}/2$ 则表示 e1 的贡献. 如果温度 $T = 300$ K, 把(2)式代入上式后可得 $D_{\parallel}/D_{\perp} = 8.1$, 即在 Ag(110) 表面“沟”方向的扩散还是略占优势的.

对于 Pt 和 Au, 由于中间亚稳态的存在, 所以要比 Ag 复杂. 如果用 $\tau_1 = 1/(4 \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{ex1}}/kT))$, $\tau_2 = 1/(4 \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{ex2}}/kT))$ 分别表示系统在初态和中间亚稳态的平均居留时间, 那么包括成功和失败的交换扩散所发生的频率为

表 2 分子动力学模拟 Ag(110) 表面扩散结果统计

	扩散机制	观察到的次数
表面 A	跳跃机制	35
	交换机制 e1	8
	交换机制 e2	9
表面 B	跳跃机制	54
	交换机制 e1	9
	交换机制 e2	6
总计	跳跃机制	89
	交换机制 e1	17
	交换机制 e2	15

$$f_{\text{ex}0} = \frac{1}{\tau_1 + \tau_2}.$$

前面已提到,中间态可以等概率地向图 1(d)中 a, b, c, d 四个位置上弛豫,因此发生有效的交换扩散 $e1, e2$ 的频率应为

$$f_{\text{ex}} = \frac{1}{2(\tau_1 + \tau_2)}.$$

注意到 Pt 和 Au 的 $\Delta E_{\text{ex}1}$ 分别比 $\Delta E_{\text{ex}2}$ 高 0.3 和 0.2 eV,因此在常温下有 $\tau_1 \gg \tau_2$,于是上式近似为

$$f_{\text{ex}} \approx \frac{1}{2\tau_1} = \frac{1}{2} 4\nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{ex}1}/kT) = 2\nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{ex}1}/kT), \quad (4a)$$

与(1)式比较后可知,激活能 ΔE 应为 $\Delta E_{\text{ex}1}$,表 1 中给出的即是 $\Delta E_{\text{ex}1}$ 的值.而跳跃机制出现的频率为

$$f_{\text{hop}1} = 2\nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{hop}}/kT).$$

除此之外,失败的交换扩散,即图 1(d)中,中间态向 b 位置的弛豫,也相当于一次跳跃扩散,但与一般的跳跃机制相比,它是一个多步过程.由前面的分析可知,它所出现的频率应为

$$f_{\text{hop}2} = \frac{1}{4} f_{\text{ex}0} = \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{ex}1}/kT).$$

因此,总的跳跃扩散频率为

$$f_{\text{hop}} = 2\nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{hop}}/kT) + \nu_0 \exp(-\Delta E_{\text{ex}1}/kT). \quad (4b)$$

对于 Pt,当 $T=300\text{ K}$ 时,由(3),(4)式可得 $D_{\parallel}/D_{\perp}=1.4$;而对于 Au, $D_{\parallel}/D_{\perp}=1.2 \times 10^4$.该比值说明在 Pt(110)表面,吸附原子的扩散在平行和垂直于“沟”方向的扩散基本是均匀的,而 Au(110)表面则不均匀,并与想象的一样,在平行于“沟”方向的扩散占绝对优势.这些都与表面再构的实验分析结果相吻合^[9,10].另外,比较(2)和(4)式可以看到,交换扩散机制的能量曲线结构的不同将直接影响表面各种扩散机制所出现的频率,从而影响表面自扩散特性.

4 结 论

本文采用表面嵌入势,通过静态计算得到了 Ag, Pt, Au(110)表面上跳跃和交换扩散过程的能量变化曲线和相关原子的运动轨迹.结果发现,对于 Pt 和 Au,交换机制的中间态是一个亚稳态,而且所对应的能量谷较深,以致影响该机制所出现的频率,并出现了与一般跳跃机制等效的多步跳跃扩散过程.而这在 Ag 表面则不存在,因为它的中间态是不稳定的.另外,结合运动轨迹的分析结果表明,在(110)表面的两种不同形式的交换扩散 $e1$ 和 $e2$ 所出现的频率是相同的.对于各种扩散机制所出现的频率及相应的扩散系数的定量分析结果表明, Pt(110)表面的扩散是均匀的,而 Au(110)表面则平行于“沟”方向的扩散占主导,从而与 Pt, Au(110)表面的再构分析结果符合,这说明表面嵌入势在描述(110)表面的自扩散现象方面还是较为可靠的.

感谢张文献同学在各方面的帮助和有益的讨论。

- [1] D. W. Basset and P. R. Webber, *Surf. Sci.*, **70**(1978), 520.
- [2] Chonglin Chen and Tien T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 3147.
- [3] G. L. Kellogg and Peter J. Feiblmán, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 3143.
- [4] C. L. Liu, J. M. Cohen, J. B. Adams and A. F. Voter, *Surf. Sci.*, **253**(1991), 334.
- [5] Kehh-Dong Shiang, C. M. Wei, Tien T. Tsong, *Surf. Sci.*, **301**(1994), 130.
- [6] G. A. Evangelakis, N. I. Papanicolaou, *Surf. Sci.*, **347**(1996), 376.
- [7] L. D. Roelofs, B. Jeff Greenblatt, Norris Boothe, *Surf. Sci.*, **334**(1995), 248.
- [8] R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 1095.
- [9] K. Heinz, A. Barthel, L. Hammer and K. Müller, *Surf. Sci.*, **191**(1987), 174.
- [10] L. Barbier, B. Salanon and J. Sprösser, *Surf. Rev. Lett.*, **1**(1994), 75.
- [11] Michael. I. Haftel and Mervine Rosen, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 4426.
- [12] Micheal. I. Haftel, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 2611.
- [13] T. Ala-Nissila and S. C. Ying, *Prog. Surf. Sci.*, **39**(1992), 227.

SELF-DIFFUSION OF ADATOMS ON Ag, Pt, Au(110) SURFACES *

XIANG SONG ZHUANG JUN LIU LEI

(Department of Physics and State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser,
Ion and Electron Beams, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 8 July 1997)

ABSTRACT

Self-diffusion of adatoms on Ag, Pt, Au(110) surfaces is investigated with the surface embedded atom method(SEAM) and molecular dynamics. By quenched molecular dynamics, the static energy variation and the pathway of the atoms for hopping and exchange mechanisms are obtained. The self-diffusion characteristics of these metals are analyzed, and the results show that the diffusion is isotropic on Pt(110) surface but anisotropic on Au, which are in accordance with the observation in experiments.

PACC: 6822

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.