

01;02;11;12

Об оценке потенциального рельефа (гофрировки) поверхности при адсорбции атомов d -металлов на d -подложках

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 19 июня 1998 г.

На основании ранее разработанного когезионного подхода к описанию адсорбционных свойств (Davudov S.Yu., Tikhonov S.K. //Surf. Sci. 1997. V. 371. N 1. P. 157–167) проведен расчет параметра гофрировки $\Omega = E_{dif}/E_{des}$ (E_{dif} и E_{des} — энергия активации поверхностной диффузии и энергия десорбции) для атомов d -металлов, адсорбированных на поверхности $W(110)$. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Потенциальный рельеф адсорбционной системы (рис. 1) может быть количественно оценен параметром гофрировки Ω [1], который определяется в виде отношения энергии активации поверхностной диффузии E_{dif} к энергии десорбции E_{des} :

$$\Omega = E_{dif}/E_{des}. \quad (1)$$

Для расчета параметра Ω должен быть применен подход, позволяющий с единых позиций описать как десорбцию, так и диффузию. Наиболее популярным из таких подходов является в настоящее время метод внедренного атома (embedded atom method, или EAM) (см., например, [2–4] и ссылки, приведенные там). Основанный на локальном методе функционала плотности и представлении полной энергии системы в виде суммы так называемой энергии внедрения (зависящей только от локальной плотности электронов) и короткодействующей электростатической энергии, EAM требует для определения присущих этому методу параметров процедуры подгонки. Однако и этот метод не свободен от недостатков и приводит порой к качественно неправильным результатам [4]. В работе [5] (далее I) на основании когезионного приближения к расчету адсорбционных свойств атомов d -металлов, адсорбированных на d -подложках, был предложен подход, позволяющий

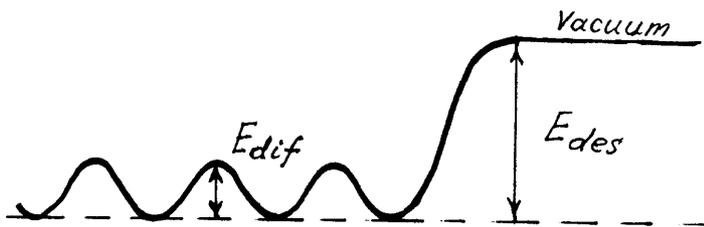


Рис. 1. Потенциальный рельеф адсорбционной системы.

вычислить энергию десорбции и энергию активации поверхностной диффузии без использования подгонки и машинных расчетов. В настоящей работе когезионное приближение применяется к расчету параметра гофрировки Ω .

В работе I на основании экспериментально наблюдаемой корреляции между энергией десорбции атомов переходных металлов на $W(110)$ и энергией когезии кристаллов, образованных этими атомами, было предложено описывать энергию десорбции как энергию когезии "перенормированного атома", или адатома. Было показано также, что для атомов переходных металлов, адсорбированных на d -субстратах, можно пренебречь переносом заряда и непосредственно учитывать взаимодействие адатома лишь с ближайшими атомами подложки, число которых n зависит, естественно, от структуры поверхности и положения адсорбированного атома. В качестве исходной была выбрана теория когезии, развитая Харрисоном и Уиллсом [6], где электронная плотность металла представляется в виде суперпозиции квазисвободных состояний и d -состояний с учетом их гибридизации и электрон-электронного взаимодействия, описываемого по Томасу-Ферми. Для энергии E_{coh} получено следующее выражение:

$$E_{coh}(n) = E_s - E_b(n) - E_c(n), \quad (2)$$

$$E_s = \frac{3}{4} Z_s \frac{\hbar^2 \pi^2}{m d^2} (1 - a), \quad (3)$$

$$E_b(n) = -\frac{1}{2} Z_d (1 - Z_d/10) (30.9) \sqrt{n} \frac{\hbar^2 r_d^3}{m d^5}, \quad (4)$$

$$E_c(n) = Z_d n (11.40) \frac{\hbar^2 r_d^6}{m d^8} \quad (5)$$

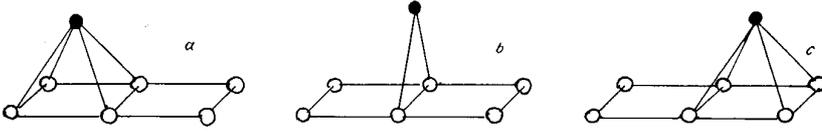


Рис. 2. Схематическая картина диффузии: *a* — исходное положение адатома, *b* — положение адатома при пересечении границы соседних поверхностных ячеек (*b*-тип диффузии), *c* — конечное положение адатома.

Здесь $Z_{s(d)}$ — заполнение s (d)-зоны ($Z_s + Z_d = Z$, где Z — число валентных электронов на атом); $a = (4/5)(3Z_s/2\pi)^{2/3}$ для *fcc* и *hcp* решеток, $a = (6/5)(3Z_s/4\pi)^{2/3}$ для *bcc* структуры; n — число ближайших соседей; d — расстояние между ближайшими соседями в кристалле; r_d — радиус d -состояния; m — масса электрона; \hbar — постоянная Планка. Выражение (3) соответствует вкладу квазисвободных электронов в энергию когезии, (4) — вкладу d -зоны, формула (5) описывает сдвиг центра тяжести d -зоны. Таким образом, энергия десорбции E_{des} атома d -металла, адсорбированного в центре поверхностной ячейки W (110), равна E_{coh} ($n_c = 4$).

Для расчета энергии активации поверхностной диффузии рассмотрим следующую упрощенную картину, предложенную в работе I. Считаем, что в процессе прыжка из одной поверхностной ячейки в другую (соседнюю) длина адсорбционной связи остается неизменной. Для поверхностной ячейки $W(110)$ и диффузионного прыжка адатома через границу соседних ячеек, т.е. для *b* (bridge) типа диффузии, это изображено на рис. 2. В начальной и конечной стадиях прыжка (рис. 2, *a, c*) адатом имеет четырех ближайших соседей ($n_c = 4$). В момент перехода между ячейками (рис. 2, *b*) $n = n_b = 2$. В этом случае энергия активации поверхностной диффузии

$$E_{dif} = E_{coh}(4) - E_{coh}(2). \quad (6)$$

Таким образом, получаем

$$\Omega = 1 - \frac{E_{coh}(2)}{E_{coh}(4)}. \quad (7)$$

Результаты расчета параметра Ω приведены в таблице. Значения d взяты из работы [7], r_d — из [8]. При расчете использовались

Расчет параметра гофрировки Ω для адсорбции атомов d -металлов на $W(110)$

Адатом	Ω		Адатом	Ω		Адатом	Ω	
	геом.	ариф.		геом.	ариф.		геом.	ариф.
Sc	0.10	0.12	Y	0.11	0.13	Lu	0.11	0.13
Ti	0.12	0.12	Zr	0.12	0.13	Hf	0.12	0.13
V	0.14	0.12	Nb	0.13	0.12	Ta	0.13	0.13
Cr	0.12	0.12	Mo	0.12	0.12	W	0.12	0.12
Mn	0.11	0.11	Tc	0.12	0.12	Re	0.12	0.12
Fe	0.10	0.11	Ru	0.11	0.12	Os	0.10	0.11
Co	0.09	0.10	Rh	0.07	0.10	Ir	0.09	0.10
Ni	0.07	0.09	Pd	0.06	0.09	Pt	0.08	0.09
Cu	0.03	0.08	Ag	0.03	0.08	Au	0.01	0.08

два способа определения параметров адсорбционной системы d , r_d , Z_d и $Z_d(1 - Z_d/10)$: геометрическое и арифметическое усреднения (см. подробнее в I). Как и в [5,6,8], принимали $Z_s = 1.5$ для всех случаев, кроме Cu, Ag и Au, где полагали $Z_s = 2$. Из таблицы следует, что в случае геометрического усреднения параметр Ω имеет слабовыраженный максимум для третьего элемента d -ряда, тогда как при арифметическом усреднении Ω слабо убывает от начала к концу d -ряда.

Сопоставим рассчитанные значения параметра гофрировки с имеющимися, к сожалению, малочисленными (хотя адсорбция и диффузия атомов переходных металлов на $W(110)$ исследована по сравнению с другими адсорбционными системами наиболее тщательно), экспериментальными данными [1,5,9–11]. Рассмотрим $3d$ -ряд. Для E_{dif} титана в [1] приведено значение 0.95 eV. Наш расчет дает 0.88 и 1.03 eV для геометрического и арифметического усреднений соответственно. Для E_{des} в [1] приведено лишь оценочное значение 5.64 eV (соответствующее экспериментальное значение отсутствует), что дает $\Omega = 0.17$. Нам эта величина представляется завышенной. Для никеля $\Omega = 0.11$. Для меди $\Omega = 0.15$ [1,5]. Наши значения гораздо ниже, что объясняется особенностями расчета E_{des} для Cu, Ag и Au (см. обсуждение этого вопроса в I). Для $4d$ -ряда по данным работы [1] $\Omega = 0.11$, 0.11 и 0.095 для Rh, Pd и Ag соответственно, что хорошо согласуется с нашими оценками. Для тантала ($5d$ -ряд) по данным [1] $\Omega = 0.10$, 0.11. По

данным, приведенным в работе I, $\Omega = 0.10 \div 0.13$. Для вольфрама $\Omega = 0.087, 0.11, 0.15$ [1]; для рения — 0.10 [1,5]; для иридия — $0.12, 0.13$ по данным [1], по данным из работы I $\Omega = 0.10 \div 0.13$. Для платины имеем: $\Omega = 0.12$ [1] и $\Omega = 0.10 \div 0.12$ [5]; для золота $\Omega = 0.13$.

Таким образом, за исключением меди и золота, наши результаты довольно хорошо согласуются с данными эксперимента. Для Cu, Ag и Au арифметическое усреднение работает значительно лучше, чем геометрическое; для атомов остальных переходных металлов оба приближения дают почти одинаковые результаты. Отметим, что, несмотря на значительные изменения энергии десорбции и энергии активации диффузии в пределах d -рядов, параметр гофрировки меняется слабо. Это свидетельствует о том, что между изменениями E_{des} и E_{dif} существует корреляция. Анализ показывает, что в основе этой корреляции лежит изменение параметра $Z_d(1 - Z_d/10)$, что свидетельствует о доминирующей роли d -зоны в формировании адсорбционных характеристик.

Работа выполнена в рамках программы "Поверхностные атомные структуры".

Список литературы

- [1] *Seebauer E.S., Allen C.E.* // Prog. Surf. Sci. 1995. V. 49. N 1. P. 265–330.
- [2] *Liu C.L., Cohen J.M., Adams J.B., Voter A.F.* // Surf. Sci. 1991. V. 253. N 2. P. 334–344.
- [3] *Chang C.M., Wei C.M., Chen S.P.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 23. P. 17083–17096.
- [4] *Feibelman P.J., Nelson J.S., Kellogg G.L.* // Phys. B. 1994. V. 49. N 15. P. 10548–10556.
- [5] *Davydov S.Yu., Tikhonov S.K.* // Surf. Sci. 1997. V. 371. N 1. P. 157–167.
- [6] *Wills J.M., Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 10. P. 5486–5490.
- [7] *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [8] *Wills J.M., Harrison W.A.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 8. P. 4363–4373.
- [9] *Naumovets A.G., Vedula Yu.S.* // Surf. Sci. Rep. 1985. V. 4. N 7/8. P. 365–434.
- [10] *Tsong T.T.* // Rep. Prog. Phys. 1988. V. 51. N 6. P. 659–832.
- [11] *Gomer R.* // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. N 6. P. 917–1002.