

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 (Davydov 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  $\Omega$  [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  $\Omega$  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

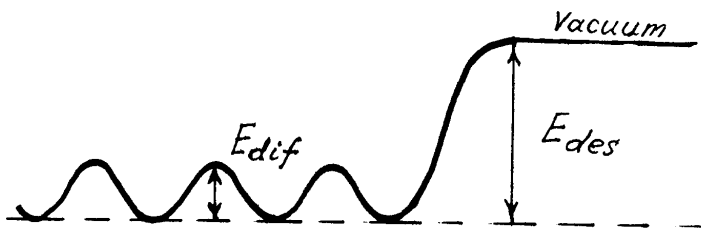


Рис. 1. Потенциальный рельеф адсорбционной системы.

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

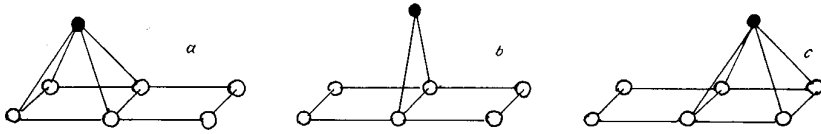
В работе I на основании экспериментально наблюдаемой корреляции между энергией десорбции атомов переходных металлов на  $W(110)$  и энергией когезии кристаллов, образованных этими атомами, было предложено описывать энергию десорбции как энергию когезии "перенормированного атома", или адатома. Было показано 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  $\Omega$  приведены в таблице. Значения  $d$  взяты из работы [7],  $r_d$  — из [8]. При расчете использовались

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

Адагом	$\Omega$		Адагом	$\Omega$		Адагом	$\Omega$	
	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  $\Omega$  имеет слабовыраженный максимум для третьего элемента  $d$ -ряда, тогда как при арифметическом усреднении  $\Omega$  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.