

ДИФфуЗИЯ ЛЕГКИХ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА И ПРОЦЕССЫ КЛАСТЕРИЗАЦИИ

© А.А.Берзин, А.И.Морозов, А.С.Сизов

Московский институт радиотехники, электроники и автоматики,
117454 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 19 октября 1995 г.)

Рассмотрен процесс диффузии легких атомов на поверхности кристалла. Численный эксперимент по диффузии адатомов на поверхностях разной кристаллографической ориентации показал, что образование кластеров кардинально подавляет процесс диффузии. В случае отсутствия связанных состояний двух адатомов на поверхности возникает двумерный вигнеровский кристалл, что также приводит к резкому падению коэффициента диффузии.

Теоретическое рассмотрение характера диффузии легких атомов, адсорбированных на поверхности кристалла (адатомов), показало, что в том случае, когда короткодействующее взаимодействие между ними является отталкивательным, наличие связанных состояний адатомов определяется видом дальнедействующей части межатомного взаимодействия $[1,2]$. Последнее в свою очередь существенно зависит от ориентации поверхности кристалла относительно кристаллографических осей. На одних срезах это взаимодействие может носить чисто отталкивательный характер, и связанные состояния адатомов не возникают. На других срезах оно является знакопеременным и неизбежно ведет к кластеризации адатомов с понижением температуры, в результате чего происходит резкое уменьшение коэффициента диффузии.

Ниже температуры кластеризации T_c термодинамически равновесному состоянию отвечает крупномасштабное расслоение на двумерные фазы с высокой и низкой концентрацией адатомов. Но в случае малой степени покрытия поверхности, т.е. при малой величине отношения x числа адсорбированных атомов к числу атомов кристалла, образующих поверхность, такое термодинамически равновесное состояние не достигается. При охлаждении система попадает в одно из метастабильных состояний, характеризующихся наличием мелких кластеров из нескольких адатомов. Возникновение таких кластеров существенно снижает скорость релаксации к равновесному состоянию, которое в реальном масштабе времени не наблюдается.

Аналитическое описание диффузии при наличии большого числа мелких кластеров различных размеров и форм связано с существенными трудностями. Поэтому нами проведено математическое моделирование процесса диффузии легких атомов на поверхности кристалла.

Результаты аналогичных расчетов для случая чисто короткодействующего притягивательного взаимодействия между атомами, когда характер среза не играет столь важной роли, были опубликованы в [3,4].

1. Описание модели

Дальнедействующая часть взаимодействия между атомами на поверхности металла представляет собой сумму упругого взаимодействия W_{elas} и взаимодействия через фриделевские осцилляции электронной плотности W_{el} .

Первое слагаемое на срезе (100) кубического кристалла в случае слабой анизотропии имеет вид

$$W_{\text{elas}}(\rho) = \alpha \left[\frac{3}{5} - \left(\frac{x}{\rho} \right)^4 - \left(\frac{y}{\rho} \right)^4 \right] d^3 / \rho^3, \quad (1)$$

где d — межатомное расстояние, $\rho = (x, y)$ — двумерный вектор, параллельный поверхности кристалла, а знак константы α определяется знаком комбинации упругих модулей $2c_{44} + c_{12} - c_{11}$ [5].

В случае среза (111) кубического кристалла $W_{\text{elas}}(\rho) = \alpha' d^3 / \rho^3$, где $\alpha' = \text{const}$. В объеме кристалла $\alpha' = 0.1\alpha$, но на поверхности это соотношение может измениться.

Как показано в [2], в отсутствие частично заполненной поверхностной электронной зоны характер спадания фриделевских осцилляций электронной плотности в направлении, задаваемом единичным вектором $\mathbf{n} = \rho/\rho$, определяется экстремальным размером поверхности Ферми (ПФ) в этом направлении $2k_F(\mathbf{n})$.

Если единственному экстремальному размеру отвечает значение $k_z = 0$ (k_z — компонента волнового вектора, перпендикулярная поверхности кристалла), то

$$W_{\text{el}}(\rho) = W_0 \cos[2k_F(\mathbf{n})\rho] d^5 / \rho^5, \quad W_0 = \text{const}, \quad (2)$$

т.е. взаимодействие через фриделевские осцилляции электронной плотности убывает по закону ρ^{-5} . Для сферической ПФ этот результат был получен в [6]. При наличии экстремального размера ПФ при $k_z \neq 0$

$$W_{\text{el}}(\rho) = W_0 \cos[2k_F(\mathbf{n})\rho] d^3 / \rho^3, \quad (3)$$

как и в объеме кристалла [2].

Если существует частично заполненная поверхностная электронная зона, то $W_{\text{el}}(\rho) \sim \rho^{-2}$ [6].

Константы W_0 и α имеют один и тот же порядок величины: $10^2 - 10^3$ К.

Мы рассмотрели случай, когда зависимость $W_{\text{el}}(\rho)$ описывается формулой (3). Если же $W_{\text{el}} \sim \rho^{-5}$, то более быстрое по сравнению

с W_{elas} убывание W_{el} с расстоянием позволяет считать что дальнедействующее взаимодействие между адатомами обусловлено только упругим взаимодействием.

В силу знакопеременного характера W_{elas} (1) и W_{el} (3) можно утверждать, что на срезе (100) при понижении температуры неизбежно образуются связанные состояния адатомов, в то время как на срезе (111) их возникновение зависит от знака α' и соотношения между α' и W_0 . В случае $\alpha' > 0$ и $\alpha' > W_0$ связанные состояния адатомов будут отсутствовать.

При проведении моделирования мы ограничились рассмотрением этих двух срезов. В случае среза (100) равновесные положения адсорбированных атомов на поверхности кристалла образуют квадратную решетку. Мы рассмотрели участок этой решетки 100×100 , периодически продолженный в пространстве, на котором расположили 100 адатомов. Это соответствует концентрации $x = 10^{-2}$. Взаимодействие между адатомами описывается первым потенциалом

$$W_{ij} = \left\{ B \left[3/5 - (\tilde{x}_{ij}/\tilde{\rho}_{ij})^4 - (\tilde{y}_{ij}/\tilde{\rho}_{ij})^4 \right] + (1 - B) \cos(\gamma\tilde{\rho}_{ij}) \right\} / \tilde{\rho}_{ij}^3, \quad (4)$$

где $\tilde{\rho}_{ij}$ — вектор с целочисленными координатами, соединяющий два узла квадратной решетки, а $\gamma = 0.75$. При таком выборе потенциала величина B определяет относительный вклад упругого взаимодействия между дефектами, а температура измеряется в единицах α/B .

На срезе (111) равновесные положения адатомов образуют плоскую решетку, элементарной ячейкой которой является ромб с углом 60° и стороной в $2^{1/2}$ раза большей, чем в случае квадратной ячейки на срезе (100). Для рассмотрения выбирался участок 100×100 элементарных ячеек, также периодически продолженный в пространстве, на котором располагалось 100 адатомов.

Потенциал взаимодействия адатомов в этом случае имел вид

$$W_{ij} = \left\{ 0.1B + (1 - B) \cos\left(2^{1/2}\gamma\tilde{\rho}_{ij}\right) \right\} / \left(2^{1/2}\tilde{\rho}_{ij}\right)^3, \quad (5)$$

где $\tilde{\rho}_{ij}$ — безразмерный вектор (выраженный в постоянных решетки), соединяющий узлы косоугольной решетки. Используя выражения (4), (5), можно определить потенциальную энергию адатома в любом узле решетки.

Для исследования динамики адатома использовалась схема Метрополиса метода Монте-Карло [7], в соответствии с которой случайным образом выбирались адатом и соседний узел решетки, в который он мог бы совершить переход. Переход в узел, занятый другим адатомом, был запрещен.

Вероятность ω_{ij} перехода в соседний вакантный узел j из узла i выбиралась в виде

$$\omega_{ij} = \begin{cases} 1, & \xi_{ij} \leq 0, \\ \exp(-\xi_{ij}/T), & \xi_{ij} \geq 0, \end{cases} \quad (6)$$

где ξ_{ij} — изменение потенциальной энергии адатома в поле остальных адатомов

$$\xi_{ij} = \sum_{m \neq i} (W_{jm} - W_{im}), \quad (7)$$

суммирование происходит по всем адатомам, кроме совершающего скачок.

Для нахождения коэффициента диффузии мы воспользовались соотношением Эйнштейна между коэффициентом диффузии D и подвижностью μ

$$D = T\mu, \quad (8)$$

где μ — коэффициент пропорциональности между скоростью направленного движения адатомов и приложенной силой. Создавая слабый градиент потенциала вдоль одной из кристаллографических осей и добавляя его к ξ_{ij} , мы случайным образом выбирали начальные координаты адатомов. После этого проводился отжиг системы адатомов при заданной температуре, т.е. имела место релаксация системы к стационарному состоянию. Действительно, вследствие взаимодействия между адатомами их взаиморасположение, вообще говоря, не является случайным. Выход на стационарный режим контролировался по величине суммарной потенциальной энергии адатомов.

После достижения стационарного состояния определялся поток частиц, создаваемый приложенной силой. Отношение потока частиц к величине силы давало значение подвижности. Величина силы F выбиралась так, чтобы выполнялось неравенство $Fd \ll T$. Это необходимо для того, чтобы градиент потенциальной энергии не сказывался на вероятности ω_{ij} перехода адатома в соседний узел (6).

Выбор температурной зависимости вероятности скачка в виде (6) подразумевает, что она нормирована на вероятность скачка для невзаимодействующих друг с другом адатомов. Следовательно, в результате моделирования мы получали не сам коэффициент диффузии, а величину отношения D/D_0 , где D_0 — коэффициент диффузии невзаимодействующих друг с другом адатомов.

2. Обсуждение результатов

1) С в я з а н н ы е с о с т о я н и я. На рис. 1 приведены температурные зависимости отношения D/D_0 в случае наличия на поверхности связанных состояний адатомов. Общей чертой этих зависимостей является то, что с понижением температуры происходит резкое падение величины D/D_0 от значения, близкого к единице (область высоких температур), к практически нулевому значению (область кластеров). Согласно результатам предшествующих работ авторов [8-10],

$$D/D_0 = \left[1 + \beta x \exp(w/T) \right]^{-1}, \quad (9)$$

где $\beta \sim 1$, а w — характерная (усредненная по кластерам) удельная энергия связи адатомов в кластере. Температура кластеризации равна

$$T_c = w/|\ln x|. \quad (10)$$

Мы аппроксимировали полученные данные зависимостью

$$D/D_0 = a \left[1 + b \exp(c/T) \right]^{-1}, \quad (11)$$

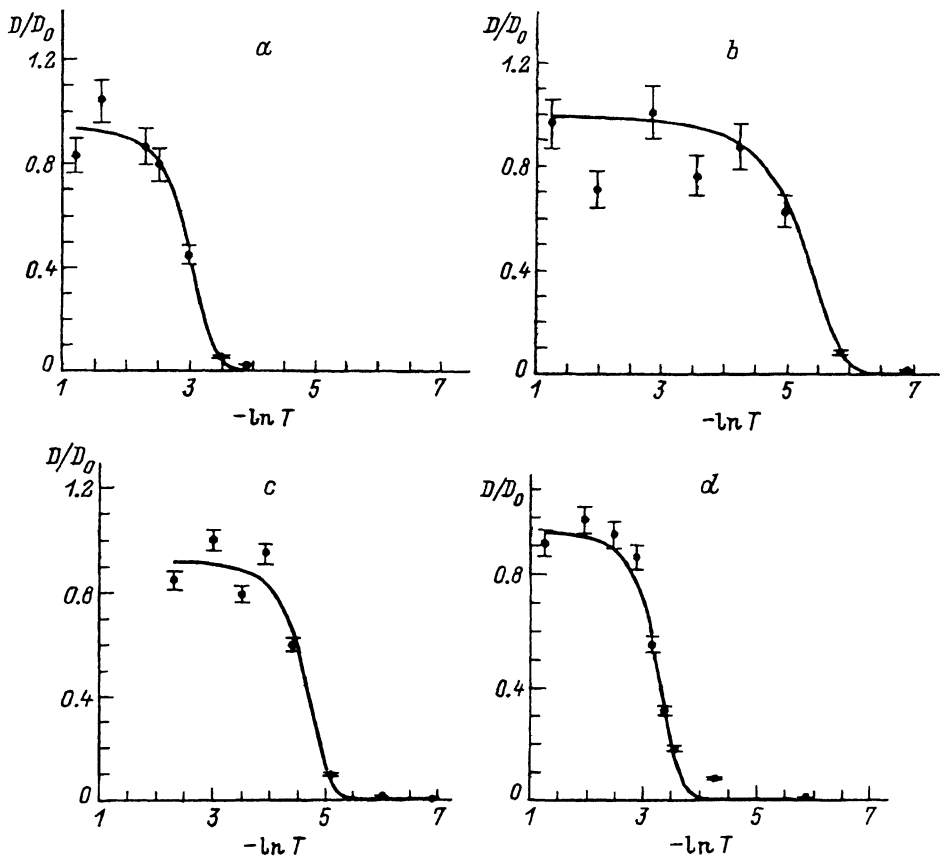


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии адатомов. *a* — (100), $B = 0.8$, *b* — (111), $B = 0.8$, *c* — (100), $B = 0.5$, *d* — (111), $B = 0.5$.

где *a*, *b* и *c* — были свободными параметрами. Оказалось, что *a* с точностью до нескольких процентов не отличается от единицы, $b \sim 10^{-2}$, хотя и определяется с большой погрешностью. Значения *c*, полученные по формуле (10), теоретические значения температуры кластеризации T_c и экспериментальные значения T_c , соответствующие величине $D/D_0 = 0.5$, для срезов (100) и (111) и различных значений B приведены в таблице.

Погрешность величины D/D_0 , изображенная на рис. 1, связана с разбросом значений D/D_0 , получающихся для одной и той же темпера-

Удельные энергии связи и температуры кластеризации адатомов

Номер п/п	Срез	B	c	T_c^{calc}	T_c^{exp}
1	(100)	0.8	0.23	0.050	0.051
2	(111)	0.8	0.014	0.0029	0.0051
3	(100)	0.5	0.039	0.0085	0.0097
4	(111)	0.5	0.17	0.036	0.038

туры при различных исходных случайных распределениях дефектов, т. е. при различных реализациях. Такой разброс является следствием ограниченности выбранного участка поверхности. Это необходимо учитывать и при экспериментальных исследованиях. При нахождении коэффициента диффузии адатомов методом сканирующей туннельной микроскопии сканируется ограниченный участок поверхности кристалла, поэтому необходимо проводить усреднение по различным участкам поверхности или по различным начальным распределениям адатомов.

Тот факт, что убывание величины отношения D/D_0 связано с кластеризацией дефектов, демонстрирует рис. 2, на котором приведено распределение адатомов на поверхности кристалла при температурах выше и ниже T_c . В области $T \gg T_c$ корреляции в расположении адатомов практически отсутствуют (рис. 2,а). При $T \ll T_c$ возникают мелкие кластеры, вид и размеры которых определяются характером взаимодействия (величиной B) и срезом поверхности кристалла (рис. 2,б-е). Причем изменение константы B может по-разному сказаться на различных срезах. При $B = 0.5$ ближайшие соседи в кластере как на срезе (100), так и на срезе (111) расположены через один узел (рис. 2,б,д). При увеличении значения B до 0.8 на срезе (100) адатомы в кластере садятся в ближайшие узлы (рис. 2,с). В то же время на срезе (111) структура кластера становится более рыхлой (рис. 2,е). Это связано как с анизотропией и осциллирующим характером взаимодействия (5), так и с различием в параметрах решетки, образуемой положениями равновесия адатомов на различных срезах.

Следует отметить, что возникновение на срезе (100) кластеров в виде цепочек атомов, параллельных направлениям $[010]$ и $[001]$, обусловлено анизотропией упругого взаимодействия адатомов. Аналогичные цепочки атомов индия при расчетах с потенциалом взаимодействия, вычисленным из первых принципов в рамках микроскопической модели, возникали на поверхности Cu (100) [11].

В области $T \lesssim T_c$, когда мелкие кластеры оказываются неустойчивыми из-за малой величины удельной энергии связи, в ряде случаев наблюдалось возникновение одного большого кластера (рис. 2,ф).

Представленные на рис. 2 результаты позволяют увидеть, что число некластеризовавшихся адатомов при $T \ll T_c$ мало. Формула (9) была получена в предположении, что основной вклад в диффузию вносят некластеризовавшиеся частицы, концентрация которых при $T \ll T_c$ экспоненциально мала. На самом деле существует конечная подвижность кластеров, которая зависит от их формы и числа частиц в кластере и носит активационный характер [12,13]. Проводимое нами моделирование учитывает оба этих вклада в коэффициент диффузии.

2) В и г н е р о в с к и й к р и с т а л л. Мы отдельно рассмотрели случай $B = 1$ для среза (111), когда связанные состояния адатомов не возникают, поскольку взаимодействие между ними носит чисто отталкивательный характер. При этом влияние чисто отталкивательного взаимодействия на коэффициент диффузии сказывается при существенно более низких температурах, чем в случае наличия связанных состояний.

Оценим температуру, ниже которой формируется двумерный вигнеровский кристалл адатомов. Поскольку упругое взаимодействие ада-

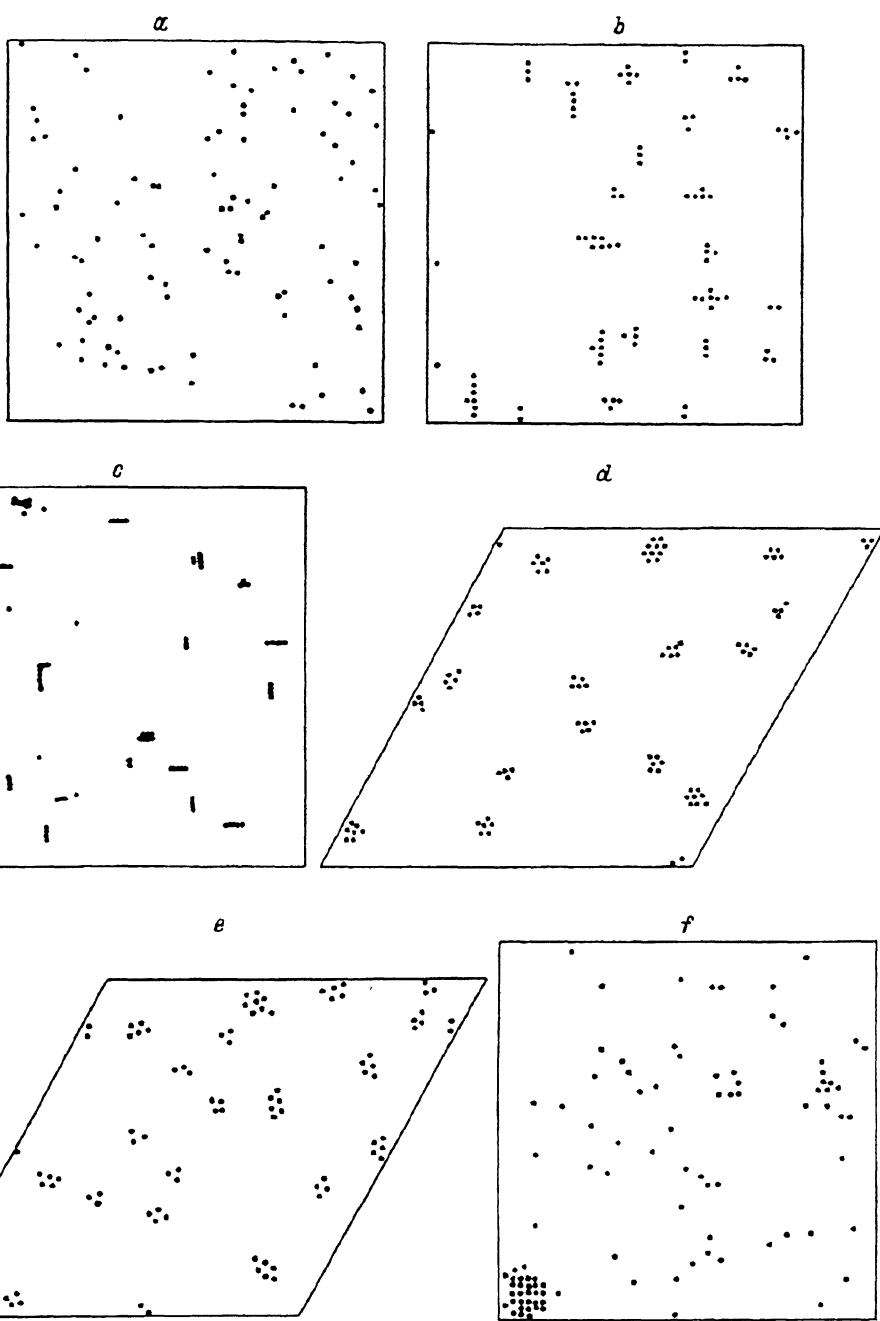


Рис. 2. Распределение адатомов по поверхности кристалла.
a — (100), $B = 0.8$, $T = 0.3$, *b* — (100), $B = 0.5$, $T = 0.001$, *c* — (100), $B = 0.8$, $T = 0.03$,
d — (111), $B = 0.5$, $T = 0.005$, *e* — (111), $B = 0.8$, $T = 0.001$, *f* — (100), $B = 0.5$, $T = 0.012$.

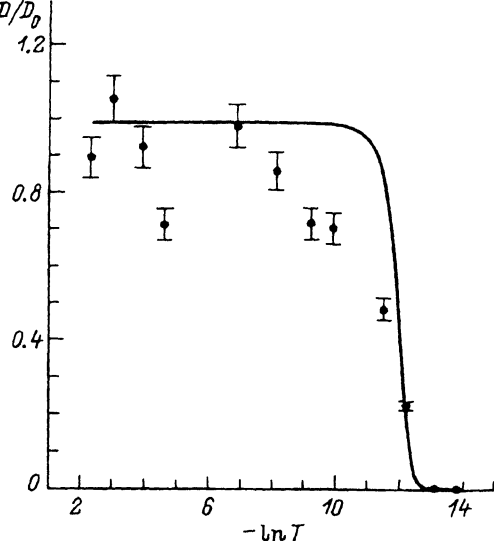


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии адатомов при отсутствии связанных состояний двух адатомов (111), $B = 1$.

томов (1) спадает с расстоянием как ρ^{-3} , то на средних расстояниях между адатомами $\langle \rho \rangle \sim x^{-1/2} d$ оно составляет $T^* \simeq 0.1(x/2)^{3/2} B$, т. е. для $B = 1$ и $x = 2 \cdot 10^{-2}/3^{1/2}$ по порядку величины равно $4.4 \cdot 10^{-5}$. Следует отметить существенно более сильную концентрационную зависимость величины T^* по сравнению с температурой кластеризации T_c . Температурная зависимость коэффициента диффузии для данного случая изображена на рис. 3. Аппроксимируя ее функцией (11), получаем значение $c = 2.2 \cdot 10^{-5}$.

Именно в области температур $T \sim T^*$ значение D/D_0 начинает отклоняться от единицы. А при $T \ll T^*$ формируется плоская треугольная решетка адатомов, аналогичная решетке, образуемой абрикосовскими нитями на поверхности сверхпроводника. Вид этого двумерного вигнеровского кристалла приведен на рис. 4. Образование кристалла приводит к локализации адатомов и к экспоненциальному уменьшению величины D/D_0 .

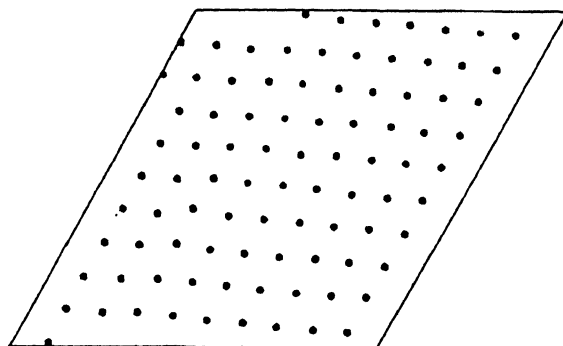


Рис. 4. Двумерный вигнеровский кристалл адатомов.

Список литературы

- [1] Morosov A.I., Sigov A.S. Surf. Sci. **307-309**, 614 (1994)
- [2] Морозов А.И., Сигов А.С. ФТТ **37**, 3, 691 (1995)
- [3] Ala-Nissila T., Kjoll J., Ying S.C. Phys. Rev. **B46**, 2, 846 (1992)
- [4] Cao P.-L. Phys. Rev. Lett. **73**, 19, 2595 (1994).
- [5] Masumura R.A., Scines G. J. Appl Phys **41**, 10, 3930 (1970)
- [6] Law K.H., Kohn W. Surf Sci **75**, 69 (1978)
- [7] Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера М (1982) 400 с.
- [8] Morosov A.I., Sigov A.S. Solid State Commun. **67**, 9, 841 (1988)
- [9] Морозов А.И., Сигов А.С. ЖЭТФ **95**, 1, 170 (1989)
- [10] Морозов А.И., Сигов А.С. УФН **164**, 3, 243 (1994).
- [11] Breenan M., Barkema G.T., Voema D.O. Phys. Rev. **B49**, 7, 4871 (1994)
- [12] Kellogg G.L. Phys. Rev. Lett. **73**, 13, 1833 (1994).
- [13] Wen J.M., Chang S.-L., Burnett J.W. et al. Phys. Rev. Lett. **73**, 19, 2591 (1994)