

## ВАКАНСИОННЫЙ МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. Н. Девятко\*, С. В. Рогожкин, В. И. Троян

Московский инженерно-физический институт  
115409, Москва, Россия

Е. П. Гусев

IBM T. J. Watson Research Center, Yorktown Heights  
NY 10598, USA

Т. Густавсон†

Departments of Physics and Chemistry, Rutgers University, Piscataway  
NJ 08855, USA

Поступила в редакцию 10 июня 1999 г.

Для объяснения аномального увеличения среднеквадратичных смещений атомов поверхностного монослоя переходных металлов предложена модель, учитывающая существенный вклад вакансий при средних и высоких температурах. Объяснена зависимость эффектов от ориентации поверхности. В рамках предложенной модели получены энергии образования вакансий и значения температуры Дебая для различно ориентированных поверхностей.

PACS: 68.35.Bs, 68.35.Dv, 68.35.Ja, 61.18.Bn

1. Многочисленные эксперименты, выполненные различными методами (MEIS, LEED, упругое рассеяние ионов  $\text{He}^+$ , спектроскопия электронных потерь энергии (EELS), разрешающая по углам фотоэмиссия, обратное резерфордское рассеяние), выявили значительные аномалии в поведении атомов поверхностных монослоев монокристаллов переходных металлов в области средних и высоких температур:

амплитуды колебаний атомов поверхности существенно превышают объемные значения [1–7];

амплитуды колебаний атомов в плоскости одного порядка с амплитудами колебаний в перпендикулярном направлении, а в ряде случаев заметно превышают их [3, 8, 9]; обнаружен значительный ангармонизм в колебаниях атомов поверхности [10]; отмечен аномальный рост коэффициента температурного расширения [11, 12]; наблюдается смягчение фоннового спектра [13, 14].

Все эти эффекты по-разному проявляют себя при различной ориентации среза монокристалла. Для ГЦК-кристаллов наиболее резкие зависимости наблюдаются для граней, имеющих ориентацию (110), а наименьшие — для грани (111) [1, 4, 10, 12]. В частности, аномальное температурное расширение поверхности Ni(100) наблюдалось с

\*E-mail: devyatko@veshn.mephi.msk.su

†T. Gustafsson.

помощью LEED при температурах 900–1300 К [10]. Однако исследование с помощью MEIS поверхности Ni(111) не обнаружило увеличения расширения поверхностных слоев вплоть до 1100 К [4]. В отличие от никеля, поверхности Ag(111) [2] и Cu(111) [6] значительно расширяются (Ag(111) до 10%, а Cu(111) до 4.3%) при высоких температурах.

Атомный потенциал на поверхности отличается от объемного вследствие нарушения 3D-симметрии, что приводит к появлению ангармонизма колебаний атомов в направлении, перпендикулярном атомной плоскости. Однако попытки объяснить наблюдаемые явления только на основе указанного ангармонизма не увенчались успехом (см., например, [15]). Более того, указанный ангармонизм никаким образом не объясняет аномальные колебания в плоскости.

Теоретические подходы, предложенные для объяснения перечисленных выше температурных эффектов [16–22], используют метод молекулярной динамики. Взаимодействие между атомами описывается потенциалами, полученными в рамках методов парных межатомных взаимодействий [23], псевдопотенциала [24], погруженного атома (embedded-atom method — EAM) [25]. Аномальные амплитуды атомных колебаний на поверхностях Ag(110) и Cu(100) Янгу и др. [16] удалось объяснить за счет поверхностных фононных мод. Для Ni(100) эффект ангармонизма колебаний был объяснен в квазигармоническом приближении с помощью EAM-потенциала [17].

В теоретических моделях [16–20] поверхность рассматривается как совершенная (бездефектная) структура, определяемая объемом. Однако изучение поверхностей Ni(110) [10], Pb(100) [26] (с помощью LEED высокого разрешения) и поверхности Pt(111) [27] (с помощью отражающей электронной микроскопии) выявило аномальное уменьшение дифракционной интенсивности при повышении температуры. Одновременно наблюдалось увеличение интенсивности основного фона, что объяснялось формированием поверхностных вакансий. Для описания среднеквадратичных смещений на поверхностях Ag(110) и Cu(110) в моделях [21, 22] вводились пары адатом-вакансия. В [28] обсуждалось образование пар диадатом-дивакансия для Ni(110). Аномально большое (5–30%) обогащение поверхности вакансиями было получено в экспериментах LEED высокого разрешения для поверхностей Ni(110) [10], Pb(100) [26] и Pt(111) [27]. Авторы этих работ отмечают, что образование вакансий играет доминирующую роль в процессах огрубления и разупорядочения поверхности при средних температурах.

Расчеты энергии образования поверхностных вакансий  $\epsilon_f$ , проведенные при помощи EAM [29], показали, что эта величина сравнительно невелика и составляет для рассматриваемой группы металлов (Ag, Cu, Ni)  $\epsilon_f = (0.2–0.8)$  эВ. Оценки показывают, что при повышенных температурах концентрация поверхностных вакансий, отвечающая указанным энергиям образования, достигает величины  $\sim 1.0\%$ . Поскольку плавление металлов наступает уже при концентрации вакансий в объеме  $\sim 0.01\%$ , очевидно, что указанная высокая концентрация поверхностных вакансий не может не оказывать значительного влияния на поверхностные явления при повышенных температурах.

Цель настоящей работы — исследовать роль и вклад вакансий в среднеквадратичные смещения атомов поверхностного монослоя переходных металлов при повышенных температурах.

2. Микроскопический расчет среднеквадратичных смещений проводится в рамках разложения потенциальной энергии  $\Phi$  по отклонениям атомов  $u(\mathbf{R}_k)$  от положения равновесия  $\mathbf{R}_k$ :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_k, \mathbf{R}_i} u_\alpha(\mathbf{R}_k) D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i) u_\beta(\mathbf{R}_i) + \dots, \quad (1)$$

где  $D_{\alpha\beta}$  — динамическая матрица (см., например, [23]).

Для атомов поверхности  $\mathbf{R}_k$  представляют собой положения атомов в условии равновесия (в бездефектном кристалле) при низких температурах (с учетом низкотемпературной релаксации поверхности).

Наличие вакансий приводит к изменению потенциальной энергии системы  $\bar{\Phi} \rightarrow \Phi + \delta V$  за счет как исчезновения атомов, так и связанной с этим перестройкой электронной структуры. Как следствие, изменяются параметры динамической матрицы  $D_{\alpha\beta}$ . Очевидно, что уменьшение плотности приводит к уменьшению упругих констант. Отметим, что для ближайших к вакансии узлов кристалла возмущение  $\delta V$  не является малым. Вакансии приводят к принципиально новому вкладу в потенциальную энергию системы  $\Phi$  [30], нарушая трансляционную симметрию кристалла. В отсутствие дефектов силы, действующие на атом в узле  $\mathbf{R}_k$ , равны нулю. Иная ситуация складывается при наличии дефектов. К атому, находящемуся в узле  $\mathbf{R}_k$ , со стороны других приложена сила

$$F_\alpha = -\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial (\mathbf{R}_k)_\alpha} \rightarrow \begin{cases} = 0, & c_v = 0, \\ \neq 0, & c_v \neq 0. \end{cases}, \quad (2)$$

Здесь  $c_v$  — концентрация вакансий. В результате появляется линейное слагаемое в разложении (1) потенциальной энергии в ряд по малым смещениям, а действие силы  $F$  (2) приводит к смещению положений равновесия атомов.

Таким образом, появление вакансий приводит к изменению среднеквадратичных смещений  $\langle \Delta u^2 \rangle_s$  атомов внешнего монослоя: происходит статическое смещение атомов и изменение амплитуд их колебаний.

В экспериментах изучается температурная зависимость величины относительного смещения  $\delta = \sqrt{\langle \Delta u^2 \rangle_s} / \langle \Delta u^2 \rangle_b$ , где  $\langle \Delta u^2 \rangle_b$  — среднеквадратичное смещение атомов в объеме образца. Для описания экспериментальных зависимостей поведения среднеквадратичных смещений атомов рассмотрим простую модель. Будем считать, что все изменения происходят только у атомов ближайшего к вакансии окружения ( $z$  — число таких атомов), а на поведении остальных атомов поверхностного слоя появление вакансий не сказывается. Вакансии не взаимодействуют друг с другом, и поэтому вклад вакансий пропорционален их концентрации.

Усредняя по ансамблю атомов на поверхности, для среднеквадратичного смещения получим

$$\langle \Delta u^2 \rangle_s = \langle \Delta u^2 \rangle_0 + (\langle \Delta u^2 \rangle_v - \langle \Delta u^2 \rangle_0) z c_v, \quad (3)$$

где  $\langle \Delta u^2 \rangle_v$ ,  $\langle \Delta u^2 \rangle_0$  — среднеквадратичные смещения атомов соответственно вблизи и вдали от вакансии.

Используя аррениусовскую зависимость концентрации вакансий от температуры  $T$ , получим следующую зависимость величины  $\delta(T)$  (постоянная Больцмана  $k_B = 1$ ):

$$\delta = \sqrt{\xi + \frac{\psi}{T} \exp\left(-\frac{\epsilon_f}{T}\right)}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_f$  — эффективная энергия образования вакансий, которая уменьшается при приближении к поверхности [31]; параметр  $\xi$  — отношение среднеквадратичных смещений атомов на поверхности к соответствующему объемному значению при низких температурах ( $T \ll \epsilon_f$ ); параметр  $\psi$  есть  $\psi = z \langle u^2 \rangle_v K_b e^{\Delta S}$  ( $\Delta S$  — изменение энтропии, обусловленное изменением свойств атомов вследствие появления дефекта, в частности, изменением частоты колебаний;  $K_b$  — объемное значение упругого модуля).

Из экспериментальных данных для различно ориентированных поверхностей Ag, Cu, Ni методом наименьших квадратов определены параметры зависимости относительного смещения  $\delta$  от температуры (4). В качестве примера на рис. 1–3 приведены полученные теоретические зависимости (4) для Cu(111), Cu(100), Cu(110). Экспериментальные данные [1, 3, 6] на рис. 1–3 показаны точками. Энергии образования вакансий на различных поверхностях приведены в табл. 1. Видно, что для одного и того же материала энергия образования вакансий последовательно возрастает от грани (110) к грани (100), а затем к грани (111). Как следствие, при заданной температуре концентрация вакансий на поверхности уменьшается от грани к грани в следующем порядке: (110)  $\rightarrow$  (100)  $\rightarrow$  (111), что совпадает с зависимостью величины среднеквадратичных смещений атомов от ориентации грани, наблюдаемой экспериментально. Экспериментально полученные величины энергий образования вакансий близки к рассчитанным методом погруженного атома [29] (см. табл. 1).

Зависимость (4), помимо энергии  $\epsilon_f$ , содержит еще два параметра:  $\xi$  и  $\psi$ . Свяжем их с физическими величинами. Без учета вакансий величина относительного отклонения  $\delta$  равна  $\delta = \sqrt{\xi}$ . В модели Дебая (для температур выше дебаевской) величина  $\delta$  есть отношение температур Дебая внутри образца и на поверхности:  $\delta = \Theta_b / \Theta_s$ . В гармоническом приближении  $\delta$  определяется отношением силовых констант в объеме к соответствующим величинам на поверхности  $\delta = \sqrt{K_b / K_s}$ . Значения температур Дебая  $\Theta_s$  для различно ориентированных поверхностей, полученные нами из экспериментальных данных, представлены в табл. 2. Величина  $\Theta_s$  ранее обсуждалась в литературе (см., например, [1]). Соответствующие данные [1, 32] по  $\Theta_s$  также представлены в табл. 2. Для более детального сравнения температур Дебая  $\Theta_s$  требуется учесть анизотропию поверхностей с низкими индексами Миллера и геометрию рассеяния в рассматриваемых экспериментах.

Величины  $\psi$  также были получены из экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Полученные из  $\psi$  среднеквадратичные смещения атомов вблизи вакансии  $\langle \Delta u^2 \rangle_v$  включают в себя как локальные деформации, так и колебания. При повышенных температурах  $\sqrt{\langle \Delta u^2 \rangle_v}$  сравнимы с величиной постоянной решетки. Столь большое значение параметра  $\langle \Delta u^2 \rangle_v$  требует более детального теоретического рассмотрения, выходящего за рамки предложенной здесь простой модели, учитывающей изменение поведения лишь ближайших к вакансии атомов. Отметим, что согласно критерию Линдемана такая ситуация отвечает плавлению. В нашем случае речь может идти о локальном плавлении.

Выше предполагалось, что параметры  $\xi$  и  $\psi$ , входящие в (4), не зависят от температуры. Возможное усложнение температурной зависимости (4) связано с учетом температурных зависимостей среднеквадратичных смещений атомов вблизи вакансии  $\langle \Delta u^2 \rangle_v$  и силовых констант  $K_s(T)$ . Расчеты показали, что температурная зависимость  $\langle \Delta u^2 \rangle_v$  незначительно уменьшает энергию образования вакансий.

3. Таким образом, учет несовершенства поверхности — наличие вакансий — позволяет объяснить увеличение среднеквадратичных смещений атомов, наблюдаемых в

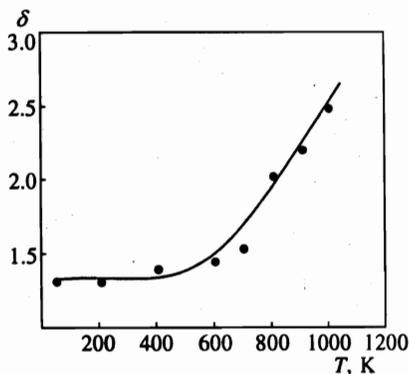


Рис. 1

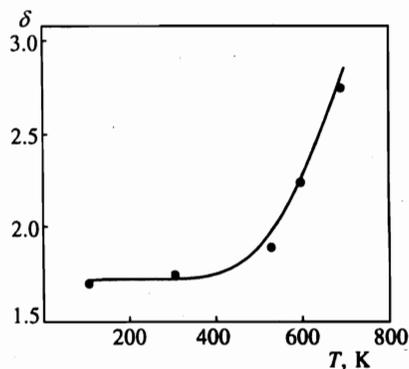


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость параметра  $\delta = \sqrt{\langle \Delta u^2 \rangle_s / \langle \Delta u^2 \rangle_b}$ . Сплошная линия получена методом наименьших квадратов по зависимости (4) с помощью экспериментальных данных (точки) для Cu(110) [1]

Рис. 2. То же, что и на рис. 1 для Cu(100) [3]

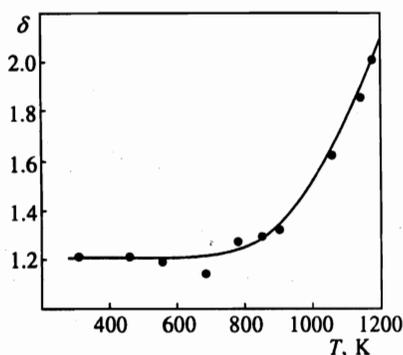


Рис. 3. То же, что и на рис. 1 для Cu(111) [6]

поведении последних слоев монокристаллов переходных металлов в области средних и высоких температур. Вакансия создает поле для атомов решетки, которое смещает атомы ближайшего окружения, одновременно меняя характер их колебаний. В частности, резко нарастают амплитуды (как в плоскости, так и перпендикулярно ей) и ангармонизм колебаний атомов. Меняются также частоты колебаний атомов окружения.

Отметим, что, помимо учтенных, вклад в среднеквадратичное смещение атомов дает смещение, обусловленное ангармонизмом, возникающим вследствие образования вакансий, диффузия которых приводит к поверхностному плавлению при высоких температурах. При этих температурах значения концентрации превышают 1%, и вакансии не могут рассматриваться как изолированные: взаимодействие между вакансиями становится заметным, а его влияние возрастает с ростом концентрации. Учет взаимодействия вакансий приводит к понижению энергии образования вакансий  $\epsilon_f$  и изменяет коэффициент их диффузии [33]. При повышенных температурах вполне вероятно обра-

Таблица 1

Энергия образования вакансий для различно ориентированных поверхностей монокристаллов Cu, Ag и Ni: полученные с помощью экспериментальных данных [1–7] методом наименьших квадратов по зависимости (4)\*, ЕАМ-расчеты [29] и расчеты методом зарядовой плотности [34]. Объемные значения энергии образования вакансий  $\epsilon_v$  [35, 36] приведены для сравнения

| Металл | $\epsilon_v$ |           |                      | $\epsilon_b$ |
|--------|--------------|-----------|----------------------|--------------|
|        | (110)        | (100)     | (111)                |              |
| Ag     | 0.16*        |           | 0.43*                | 1.11         |
|        | 0.22 [29]    | 0.45 [29] | 0.58 [29], 0.67 [34] |              |
| Cu     | 0.35*        | 0.35–0.5* | 0.7*                 | 1.28         |
|        | 0.29 [29]    | 0.58 [29] | 0.72 [29], 0.92 [34] |              |
| Ni     |              |           | 0.5–0.8*             | 1.8          |
|        | 0.34 [29]    | 0.66 [29] | 0.82 [29]            |              |

Таблица 2

Температуры Дебая для различно ориентированных поверхностей монокристаллов Cu, Ag и Ni: полученные с помощью экспериментальных данных [1–7] методом наименьших квадратов по зависимости (4)\* и ЕАМ-расчеты [1]. Объемные значения температуры Дебая  $\Theta_b$  приведены для сравнения [23]

| Металл    | $\Theta_s$     |             |             | $\Theta_b$ |
|-----------|----------------|-------------|-------------|------------|
|           | (110)          | (100)       | (111)       |            |
| Ag        | 205*           |             | 151*        | 215        |
| Cu        | 220*, 250 [32] | 185*        | 260*        | 315        |
|           | 150–240 [1],   | 125–190 [1] | 150–190 [1] |            |
| Теоретич. | 224 [1]        | 246 [1]     | 213 [1]     | 340 [1]    |
| Ni        |                |             | 282*        | 375        |

зование не изолированных вакансий, а пар вакансия — собственный адатом. Поскольку собственные адатомы вносят свой вклад в процессы, происходящие на поверхности кристалла, их вклад в наблюдаемые величины следует рассмотреть отдельно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фондов NATO (грант № НТЕСН.ЛГ 960939) and NSF (грант № DMR-9705367).

## Литература

1. R. Schneider, H. Dürr, T. Fauster, and V. Dose, *Phys. Rev. B* **42**, 1638 (1990).
2. P. Stairis, H. C. Lu, and T. Gustafsson, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3574 (1994).
3. D. E. Fowler and J. V. Barth, *Phys. Rev. B* **52**, 2117 (1995).
4. H. C. Lu, E. P. Gusev, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, *Surface Science* **352-354**, 21 (1996).
5. E. P. Gusev, H. C. Lu, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, *Surf. Rev. and Lett.* **3**, 1349 (1996).
6. K. H. Chae, H. C. Lu, and T. Gustafsson, *Phys. Rev. B* **54**, 14082 (1996).
7. B. W. Busch and T. Gustafsson, *Surface Science* **407**, 7 (1998).
8. Q. T. Jiang, P. Fenter, and T. Gustafsson, *Phys. Rev. B* **42**, 9291 (1990).
9. Q. T. Jiang, P. Fenter, and T. Gustafsson, *Phys. Rev. B* **44**, 5773 (1991).
10. Y. Cao and E. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 447 (1990).
11. J. W. M. Frenken, F. Huussen, and J. F. Van der Veen, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 401 (1987).
12. Y. Cao and E. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2808 (1990).
13. L. L. Kesmodel, M. L. Xu, and S. Y. Tong, *Phys. Rev. B* **34**, 2010 (1986).
14. M. Wuttig, R. Franchy, and H. Ibach, *Solid St. Comm.* **57**, 445 (1986).
15. J. W. Flocken, *Phys. Rev. B* **9**, 5153 (1974).
16. L. Yang, T. Rahman, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **44**, 13725 (1991).
17. Y. Beaudet, L. J. Lewis, and M. Persson, *Phys. Rev. B* **47**, 4127 (1993).
18. L. J. Lewis, *Phys. Rev. B* **50**, 17693 (1994).
19. S. Narashimhan and M. Scheffler, *Z. Phys. Chem.* **202**, 253 (1997).
20. A. Kara, A. Al-Rawi, and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B* **50**, 13440 (1997).
21. T. S. Rahman, Z. J. Tian, and J. E. Black, *Surface Science* **374**, 9 (1997).
22. L. Yang and T. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2327 (1991).
23. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).
24. V. Heine and D. Weaire, in *Solid State Physics*, ed. by H. Enrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, Vol. 24, Academic Press, New York-London (1970).
25. S. M. Folies, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
26. H.-N. Yang, K. Fang, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, *Phys. Rev. B* **44**, 1306 (1991).
27. Y. Uchida and G. Lehmppfuhl, *Surface Science* **243**, 193 (1991).
28. E. T. Chen, R. N. Barnett, and U. Landman, *Phys. Rev. B* **41**, 439 (1990).
29. S. V. Eremeev, A. G. Lipnitskii, A. I. Potekaev, and E. V. Chulkov, *Phys. Low-Dim. Struct.* **3/4**, 127 (1997).
30. A. M. Stoneham, *Theory of defects in solids*, Clarendon Press, Oxford (1975).
31. Ю. Н. Девятко, О. В. Тапинская, *Известия Академии наук СССР, сер. физическая* **54**, 1414 (1990).
32. I. Stensgaard, R. Feidenhans'l, and J. E. Sorensen, *Surface Science* **128**, 281 (1983).
33. Y. N. Devyatko and V. N. Tronin, *Physica scripta* **41**, 355 (1990).
34. H. M. Palatoglou, M. Methfessel, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **45**, 1877 (1993).
35. H. E. Schaefer, *Phys. Stat. Solidi A* **102**, 47 (1987).
36. P. Erhart, in *Physics of Radiation Effects in Crystals*, ed. by R. A. Jonson and A. N. Orlov, North-Holland Publ. Comp. (1986).