

РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 544.7

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ АТОМОВ СВИНЦА, ВНЕДРЕННЫХ В ДЕФЕКТНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ Cu(111)

© 2019 г. А. С. Простнев^{1*}, Б. Р. Шуб¹

¹Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: prstnv@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2018;
после доработки 28.10.2018;
принята в печать 21.11.2018

Представлены результаты квантовохимических расчетов методом функционала плотности энергетических барьеров при диффузии внедренных в поверхностный слой Cu(111) атомов Pb, инициированной диффузией вакансий. Показано, что лимитирующей стадией процесса миграции атомов свинца является не диффузия вакансий, как это наблюдалось для различных примесных атомов на грани Cu(100), а разрушение долгоживущего комплекса Pb–вакансия. Рассчитанные величины барьеров энергии процессов образования этого комплекса и его разрушения составили соответственно 0.51 и 0.83 эВ, в то время как величина диффузионного барьера для одиночной вакансии составила 0.55 эВ. Обсуждается возможность ускорения диффузии примесных атомов Pb при повышенной концентрации вакансий за счет столкновений комплекса Pb–вакансия с другой вакансией.

Ключевые слова: поверхностная диффузия, коэффициент диффузии, примесный атом, вакансия, метод функционала плотности.

DOI: 10.1134/S0207401X19050108

ВВЕДЕНИЕ

Диффузия атомов в поверхностном слое твердого тела играет важную роль во многих физико-химических процессах, включая гетерогенный катализ, рост кристаллов, легирование полупроводников, создание двумерных наноструктур. Экспериментальное изучение массопереноса в поверхностном слое весьма затруднительно, и лишь в последнее время появились работы, выполненные с использованием сканирующего туннельного микроскопа. Важную роль в процессе массопереноса играют вакансии: их зарождение, миграция по поверхности, слипание и образование лакун зачастую являются лимитирующими процессами в поверхностной кинетике. И если вначале исследовались довольно большие кластеры вакансий (подробный обзор полученных результатов на поверхности различных металлов приведен в работе [1]), то в последнее время разработаны методики, позволяющие получать количественные данные для одиночных вакансий. В основном использовалось явление диффузии примесного атома, инициированной диффузией вакансий. По сути исследовались двумерные сплавы, т.е. в верхний слой металлической подложки внедрялись атомы другого металла, и велось наблюдение за их перемещением по поверхности. По температурной зависимости коэффициента диф-

фузии примеси определялась и величина диффузионного барьера для вакансии. В качестве подложки в основном использовалась медь с различной ориентацией кристаллических граней [2–9].

При интерпретации экспериментальных результатов рассматривались два механизма диффузии атома примеси в поверхностном слое – диффузия примеси, инициированная диффузией вакансий, и диффузия примесного атома, вызванная замещением его атомом решетки. В первом случае перемещение примеси происходит при встрече с диффундирующей вакансией, причем весь процесс протекает в одном и том же слое. Во втором случае координата реакции обмена имеет более сложный вид. Сначала атом решетки, находящийся рядом с примесным, выталкивается на террасу, его место занимает примесь, а оказавшийся на террасе атом диффундирует по ней, пока не захватит образовавшейся вакансией. Однако, как показали квантовохимические расчеты [3, 7], в условиях проведения экспериментов вероятность реализации этого механизма оказывается намного меньше вероятности активации диффузии примесного атома диффузией вакансий. Таким образом, в большинстве экспериментальных работ делается однозначный вывод в пользу первого механизма диффузии примеси. Отметим также тот важный результат экспериментов, что среднеквадратич-

ное смещение примеси с достаточной точностью оказалось линейно зависящим от времени, никаких аномалий в процессе диффузии внедренного атома обнаружено не было. Заметим, что измеренные энергии активации диффузии в экспериментальных работах на поверхности Cu(100) оказались близкими, лежащими в области 0.9 эВ и слабо зависящими от примесного атома (In, Pd, Mn, Co). Этот факт также указывает на роль диффузии вакансий как лимитирующей стадии. Исследователи объясняют происхождение такой энергии активации вкладом двух процессов. Во-первых, это собственно перемещение вакансии путем обмена узлами с одним из ближайших атомов решетки с энергией активации E_v . Другой процесс – это зарождение вакансии с энергией активации E_f , которая определяет стационарную степень заполнения поверхности вакансиями, θ_v . Считается, что коэффициент диффузии примеси D_i прямо пропорционален произведению коэффициента диффузии вакансий D_v на θ_v , что разумно для случая малых концентраций вакансий:

$$D_i = \eta \theta_v D_v, \quad (1)$$

где η – корректирующий множитель, зависящий от геометрических параметров решетки и, вообще говоря, от частоты скачков примесного атома ω_i . Заметим, что зависимость корректирующего множителя от ω_i проявляется лишь в кинетическом пределе, когда лимитирующей стадией является перескок примесного атома в свободный узел. В противном случае множитель η существенного влияния на температурную зависимость коэффициента диффузии не оказывает, в результате чего энергия активации диффузии примесного атома оказывается равной сумме $E_f + E_v$.

Разделить вклад в энергию активации диффузии примеси процессов формирования и диффузии вакансии в экспериментах невозможно, поэтому использовались результаты численных расчетов. При расчетах применялись в основном эмпирический метод внедренного атома (EAM) [10, 11] и метод функционала плотности (DFT) [12, 13]. В целом, оба метода приводят к близким результатам, расхождение составляет 20–30 мэВ. Разброс результатов объясняется главным образом различным размером используемых кластеров меди. Отметим здесь работу [13], где к параметрам расчетов были предъявлены повышенные требования. Авторами методом DFT изучалась энергетика поверхности Cu(100) при наличии вакансии и внедренного в поверхностный слой атома In, что соответствует условиям экспериментов, проведенных в работах [4, 5]. Вычисленная энергия активации диффузии вакансии составила 0.43 эВ, а энергетический барьер на перескок атома In в соседний пустой узел оказался равным 0.28 эВ. Последний результат говорит о том, что в условиях проведения цитиро-

ванных выше экспериментов лимитирующей стадией в процессе диффузии примесного атома действительно был перескок атомов решетки.

Что касается диффузии вакансий на поверхности Cu(111), то здесь разброс расчетных данных весьма велик – вычисленные значения E_v составили 0.62 эВ [10], 0.58 эВ [11], а в работе [9], посвященной экспериментальному изучению диффузии Pb/Cu(111), при интерпретации опытных данных значение E_v составило 0.68 эВ. Оценка барьеров для перемещения вакансии в непосредственной близости от внедренного атома, как это сделано для системы In/Cu(100) в работе [13], авторами эксперимента [9] не проводилась. Такие данные необходимы для установления более точного механизма диффузии дефектов в поверхностном слое. Исследования подобных процессов в объеме твердого тела показали, что кинетика диффузии вакансий в локальной области вблизи примеси имеет весьма сложный вид [14], а для ее описания приходится использовать модели, содержащие большое количество параметров [15]. В нашей работе [16], посвященной взаимодействию вакансий на поверхности Cu(100), показано, что барьеры энергий при постепенном сближении заметно снижаются, а димер вакансий является долгоживущим образованием.

В предлагаемой работе представлены расчеты методом DFT барьеров энергии при сближении дефектов на поверхности Cu(111) с различных расстояний между ними. В качестве дефектов выступают внедренный атом A и вакансии V. В работе приводятся данные для основных процессов, определяющих механизм диффузии Pb/Cu(111) как при предельно малых концентрациях вакансий, так и при повышенных значениях θ_v .

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И РЕЗУЛЬТАТЫ

При моделировании диффузии пробной частицы в поверхностном слое металлов методами молекулярной динамики обычно считается, что частота скачков атомов в пустой узел постоянна и не зависит от ближайшего окружения (см., например, [17, 18]). В частности, присутствие поблизости еще одной вакансии означало лишь наличие дополнительного канала перескока. Ясно, однако, что в области вблизи дефектов плотность электронов у поверхности металлов заметно искажается, что должно привести к изменению барьеров на перескоки атомов. В работе [16] нами были исследованы процессы диффузии нескольких вакансий на поверхности Cu(100), приводящие к образованию и разрушению димеров вакансий и показано, что энергетический барьер на распад димера заметно превосходит барьер на его рождение (на 0.2 эВ). В данной работе представлены результаты квантовохимических расчетов

методом функционала плотности энергетических барьеров для атомных скачков в присутствии вакансий на поверхности Cu(111). Рассматриваются перескоки в пустой узел как поверхностного атома Cu (диффузия вакансий), так и внедренного в поверхностный слой атома Pb (диффузия примесного атома). Методика расчетов была такой же, как в работе [16]. Использовался программный пакет OpenMX [19]. Образец моделировался суперячейкой, содержащей 125 узлов ($5 \times 5 \times 5$), с периодическими граничными условиями. Выбранный размер поверхностной ячейки был достаточен для изучения по крайней мере двух дефектов с различными расстояниями между ними. Вакуумный промежуток по оси z составлял пять расстояний между кристаллическими плоскостями в данном направлении. Два нижних слоя суперячейки имели структуру кристалла и были неподвижными, а остальные релаксировали при оптимизации геометрических параметров. Вычисленный нами диффузионный барьер для одиночной вакансии равнялся $E_v = 0.55$ эВ. Это несколько ниже вышеприведенных данных [9–11], что можно объяснить большим размером используемого нами кластера (степень заполнения поверхности вакансиями была равной 0.04). Полученное значение энергии активации диффузии моновакансий, E_v , служит мерой эффективности изучаемых ниже процессов.

Миграция внедренного атома Pb

Перемещение внедренного атома A в поверхностном слое можно представить в виде последовательности элементарных процессов движения вакансии V: $V + A \leftrightarrow VA \leftrightarrow AV \leftrightarrow A + V$, изображенной на рис. 1. Первый процесс описывает встречу диффундирующей вакансии с примесным атомом с образованием комплекса VA. Второй процесс соответствует непосредственному перескоку примеси. Наконец, последняя реакция описывает развал комплекса AV с удалением вакансии и примесным атомом в новом узле поверхностной решетки. Все эти реакции являются обратимыми, поэтому при выяснении их эффективности для процесса диффузии примеси необходимо проводить исследование кинетики с учетом функции пространственного распределения каждого компонента. Здесь мы приводим результаты квантовохимических расчетов энергий активации указанных реакций для случая Pb/Cu(111).

На рис. 1 представлена схема процессов только для линейного сближения вакансии с примесью. Расчеты показали, что барьеры энергии для других траекторий (у атома Pb – шесть ближайших соседей) различаются лишь на несколько миллиэлектронвольт. Такой разницей можно пренебречь как по причине значительно более высокой температуры в экспериментах, так и ввиду соб-

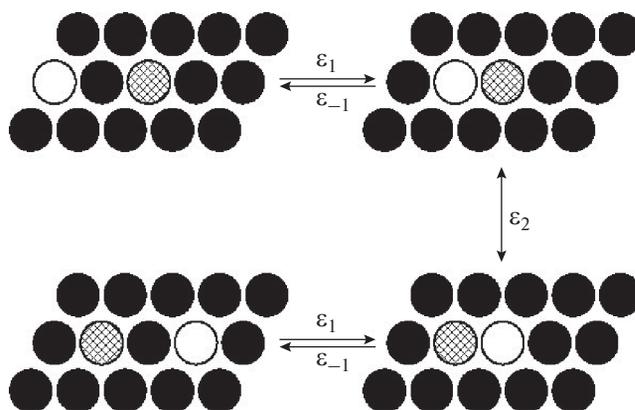


Рис. 1. Схема процессов образования и распада комплексов Pb–вакансия. Светлыми кружками обозначены вакансии, темными – атомы решетки, заштрихованными – атом свинца.

ственных ошибок метода DFT (по разным оценкам различных кинетических процессов на дефектной поверхности Cu(001) точность метода не лучше чем 10 мэВ). В сводной табл. 1 представлены результаты расчетов величин барьеров $\epsilon_1 = 0.51$ эВ, $\epsilon_{-1} = 0.83$ эВ и $\epsilon_2 = 0.55$ эВ. Заметим, что барьер на обмен атомов Pb с вакансией в точности равен энергии активации диффузии одиночных вакансий E_v , и этого достаточно для успешного смещения внедренного атома за характерное время диффузии вакансий. Барьер ϵ_1 на образование комплекса AV на 40 мэВ ниже, однако существенного влияния на кинетику диффузии примеси это не оказывает уже при комнатных температурах.

Барьер на разрушение комплекса AV оказался существенно выше энергии активации диффузии одиночных вакансий. Простая оценка показывает, что при температуре 300 К время жизни комплекса Pb–вакансия в 100000 раз больше характерного времени диффузии вакансий. Этот факт создает серьезные проблемы при выяснении механизма диффузии внедренных атомов Pb. Дело в

Таблица 1. Барьеры энергии для прыжков дефектов при их сближении

Процесс	Барьер, эВ	Процесс	Барьер, эВ
ϵ_1	0.51	ϵ_{-1}	0.83
ϵ_2	0.55	ϵ_{-2}	0.55
ϵ_r	0.92	ϵ_{-r}	0.92
ϵ_3	0.43	ϵ_{-3}	0.79
ϵ_4	0.49	ϵ_{-4}	0.85
ϵ_5	0.37	ϵ_{-5}	0.49
ϵ_6	0.64	ϵ_{-6}	0.55

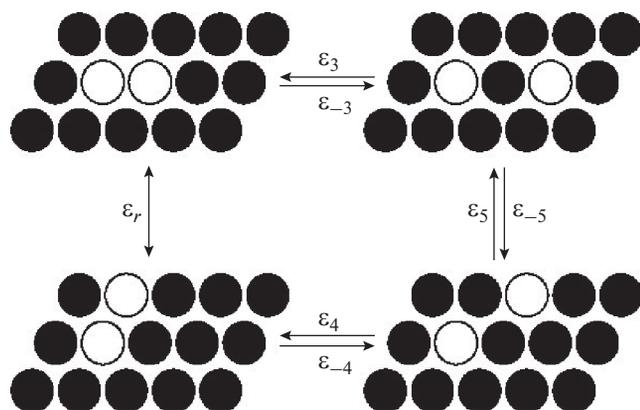


Рис. 2. Схема процессов образования и распада димеров вакансий.

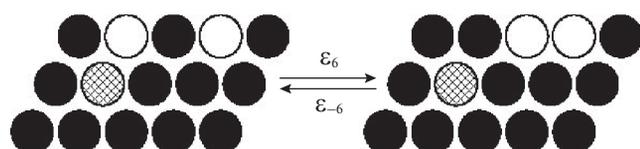


Рис. 3. Одна из конфигураций для протекания реакции $AV + V \leftrightarrow A + VV$.

том, что при $\theta_v > 0.00001$ за время жизни комплекса AV последний испытает множество столкновений с другими вакансиями, которые могут существенно повлиять на сценарий диффузии примеси. В работе [16] нами было показано, что на грани $Cu(100)$ между вакансиями действует эффективное притяжение, поэтому столкновение комплекса AV с вакансией, может привести к дополнительному каналу его распада: $AV + V \leftrightarrow A + VV$, с образованием димера вакансий.

Взаимодействие вакансий на поверхности $Cu(111)$

С целью выяснения эффективности образования димеров вакансий на дефектной поверхности $Cu(111)$ мы провели расчеты, аналогичные сделанным в работе [16]. На рис. 2 представлена цепочка основных процессов, приводящих к образованию димера, а в табл. 1 – их энергетические барьеры. На треугольной поверхностной решетке кристаллической грани (111) каждый узел имеет шесть ближайших соседей, а димеры образуются путем скачков вакансий из вторых ближайших соседних узлов. Что касается миграции вакансий на больших расстояниях, сразу отметим, что энергии активации прыжков оказались близкими к величине E_v . Также отметим, что полные энергии суперячеек с разными ориентациями димеров вакансий на их поверхности были одинаковыми с точностью до 2 мэВ.

Качественная картина зарождения и развала димеров в целом такая же, как на поверхности $Cu(100)$ [16]. Димер вакансий – долгоживущее образование, энергия активации расщепления которого значительно превосходит энергию активации диффузии вакансий и соизмерима с аналогичной энергией для комплекса Pb –вакансия. Вторые ближайшие соседние узлы являются своеобразными прекурсорами: образование димера предпочтительнее движения вакансии в любом другом направлении.

Барьеры энергий процессов при прямолинейном сближении вакансий (верхние конфигурации на рис. 2) на 60 мэВ ниже барьеров для движения вакансии по другому маршруту. Такая разность энергий еще недостаточна для того, чтобы считать этот канал преобладающим, поэтому при построении кинетических моделей следует учитывать все возможности. Отметим также малую вероятность поворота димера: энергия активации перехода между изомерами $\epsilon_r = 0.92$ эВ.

Столкновение вакансии с комплексом AV

Величина стационарной концентрации вакансий на поверхности не определялась ни экспериментально, ни теоретически. Выше было показано, что применимость формулы (1) при наличии сильной связи примесного атома с вакансией ограничена весьма малой степенью заполнения поверхности вакансиями. Именно такая ситуация возникает для внедренного в поверхность $Cu(111)$ атома свинца. При повышенных концентрациях вакансий долгоживущий комплекс AV испытывает множество столкновений с диффундирующими вакансиями. Выше было показано, что вакансии имеют большое сродство как к атому Pb , так и к другой вакансии, поэтому налетающая вакансия может серьезно повлиять на механизм диффузии внедренного атома. Простейшим примером является упомянутая выше реакция обмена: $AV + V \leftrightarrow A + VV$, в результате которой образуются димер вакансий и атом примеси в новой позиции, отличающейся от первоначального положения, до образования комплекса AV . На рис. 3 представлена диаграмма этого процесса, а рассчитанные величины барьеров помещены в последнюю строку сводной табл. 1. Видно, что энергия, необходимая для отщепления вакансии от примеси ($\epsilon_6 = 0.64$ эВ), на весьма большую величину, составившую 0.19 эВ, меньше барьера энергии при моновакансионном распаде. При комнатных температурах скорости этих процессов становятся соизмеримыми уже при степени заполнения поверхности вакансиями $\theta_v = 0.0001$. С другой стороны, обратная реакция имеет меньший барьер, поэтому для определения эффективности воздействия данной реакции на подвижность атомов Pb необходимо проводить детальный кинети-

ческий анализ. В таком случае необходимо рассматривать атаку дополнительной вакансии с любого направления, в том числе и со стороны примесного атома. И уже на основании полученных данных строить кинетическую модель для расчета диффузионных характеристик. Заметим здесь, что для трехмерной диффузии примеси в объеме твердого тела при условии сильного взаимодействия пары примесь—вакансия такие исследования имеются. В работах [20, 21] экспериментально и теоретически изучалась диффузия атомов бора в кремнии, а разработанные в [22] для согласования теории с экспериментом кинетические модели содержат большое количество параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что между внедренным в поверхностный слой Cu(111) атомом свинца и расположенной в ближайшем соседнем узле поверхностной решетки вакансией имеется сильное взаимодействие: энергия, необходимая для разрушения комплекса Pb—вакансия составляет 0.83 эВ, в то время как энергия активации поверхностной диффузии вакансий равна 0.55 эВ. Заметим, что в имеющемся для данной системы эксперименте, описанном в работе [9], температура не варьировалась, все измерения проводились при фиксированной температуре $T = 400$ К, поэтому получить достоверные данные для энергии активации диффузии примесного атома затруднительно. Установление механизма диффузии примеси усложняет также и неопределенность в концентрации вакансий. Расчеты также показали, что и между вакансиями имеется сильное взаимодействие, поэтому уже при весьма умеренной величине степени заполнения поверхности вакансиями столкновение дополнительной вакансии с малоподвижным комплексом AV может значительно изменить и усложнить общую картину диффузии примесного атома.

Работа выполнена в рамках государственного задания России (тема 45.9, 0082-2014-0011, АААА-А17-117111600093-8), а также при поддержке Рос-

сийским фондом фундаментальных исследований (гранты № 16-29-05119 и № 17-03-00275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thiel P.A., Shen M., Da-Jiang Liu, Evans J.W. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 5947.
2. Flores T., Junghans S., Wutting M. // Surf. Sci. 1997. V. 371. P. 14.
3. Schmid A.K., Hamilton J.C., Bartelt N.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 2977.
4. Van Gastel R., Somfai E., Van Saarloos W. et al. // Nature (London). 2000. V. 408. P. 665.
5. Van Gastel R., Somfai E., Van Albada S.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1562.
6. Van Gastel R., Van Moere R., Zandvliet H.J.W. et al. // Surf. Sci. 2011. V. 605. P. 1956.
7. Grant M.L., Swartzentruber B.S., Bartelt N.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 4588.
8. Anderson M.L., Bartelt N.C., Swartzentruber B.S. // Surf. Sci. 2003. V. 538. P. 53.
9. Anderson M.L., D'Amato M.J., Feibelman P.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 126102.
10. Stoltze P. // J. Phys. Cond. Matt. 1994. V. 6. P. 9495.
11. Karimi M., Nomkowski N., Vilali G. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 5364.
12. Kackell E., Beechstedt F., Kresse G. // Ibid. 2000. V. 61. P. 4576.
13. Colizzi G., Biddau G., Fiorentini V. // Ibid. 2009. V. 79. P. 165441.
14. Mirabella S., De Salvador D., Napolitani E. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113 P. 031101.
15. Claire A.L. // J. Nucl. Mater. 1978. V. 69. P. 70.
16. Простнев А.С., Шуб Б.П. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 92.
17. Простнев А.С., Шуб Б.П. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 10. С. 59.
18. Простнев А.С., Шуб Б.П. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 77.
19. <http://www.openmx-square.org>
20. Cowern N.E.B., Janssen K.T.F., Van de Walle G.F.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 2434.
21. Cowern N.E.B., Van de Walle G.F.A., Gravesteijn D.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 212.
22. Tokar V.I. // <https://arxiv.org/abs/1806.08394>