

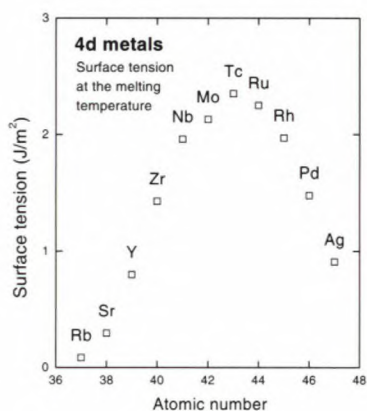
Metaloverflader

Hans L. Skriver

Eriksen's sætning

Lektor Eriksen, min fysiklærer i gymnasiet, påstod altid, at fysik var en eksperimentel videnskab. Denne tilsyneladende selvindlysende sandhed, som jo ikke er opdaget af lektoren alene, har afstedkommet mangt et overbærende smil blandt eksperimentalister, særligt når teoretikere har forsøgt at efterrationalisere dette eller hint måleresultat. En rigtig teori skal forudsige noget og "bagudsigelse" virker ærligt talt patetisk. De nye superledere med høje overgangstemperaturer blev jo heller ikke fundet på baggrund af systematiske elektronstrukturberegninger. Hvis man vil vide noget om et materiales egenskaber, er det derfor bedst at måle dem.

Overfladespænding



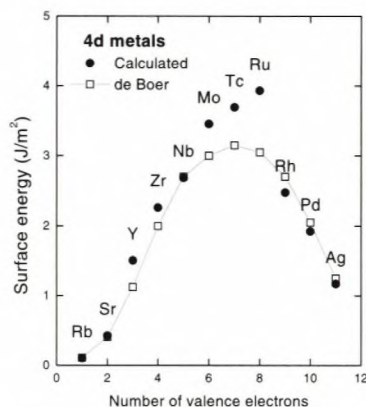
Figur 1: Overfladespænding for 4d metallerne målt ved smeltepunktet.

Hvad nu hvis de egenskaber, man ønsker viden om, er vanskelige, eller måske endda umulige, at måle? Lad os som eksempel se på den energi, der kræves tilført for at skabe en kvadratmeter overflade på et stykke metal. Størrelsen af denne energi, som vi her kalder overfladespændingen, er nøje knyttet til de særlige bindingsforhold, som optræder ved en overflade, hvor det enkelte atom jo har mistet nogle af sine nærmeste naboer. De samme ændrede bindingsforhold spiller også en afgørende rolle for alle andre overfladeegenskaber, og overfladespændingens størrelse vil derfor være et godt mål for de fysiske, mekaniske og kemiske egenskaber, man vil kunne finde på overfladen af et fast stof.

Det er forholdsvis nemt at måle en væskes overfladespænding, når man kender faconen på en dråbe af væsken. Et eksempel på resultatet af sådanne målinger, hentet fra Alonso og March ¹, er vist på figur 1. Der er

dog et enkelt metal i den viste 4d serie, nemlig technetium, hvor man ikke har målt overfladespændingen, simpelthen fordi technetium er radioaktivt, og grundstoffet må fremstilles kunstigt. I dette tilfælde er værdien på figuren derfor resultatet af et informeret gæt.

Det næste problem, der viser sig, betår i at bestemme, hvad overfladespændingen er ved 20 C, hvor det smeltede metal er blevet fast. Der findes ganske vist metoder til at måle overfladespændingen i et fast stof, men de er yderst usikre og anvendes kun i få tilfælde. Man er derfor henvist til at reducere de eksperimentelle værdier i figur 1 ved hjælp af en målt temperaturafhængighed. For alle 4d metallerne anvender man samme temperaturafhængighed, så også denne procedure er behæftet med fejl af en ukendt størrelse. I denne situation er det så, at man overvejer om ikke det var bedre at beregne overfladespændingerne.



Figur 2: Beregnet overfladeenergi for 4d metallerne sammenlignet med overfladespændingerne på figur 1 reduceret til 0 K ³. Beregningerne er foretaget for den tættest pakkede overflade, der findes i hvert af metallerne.

Overfladeenergi

På figur 2 er vist et sæt overfladespændinger beregnet af Vitos *et al.* ² ved 0 K - de kaldes derfor i det følgende for overfladeenergi - sammen med dataene fra figur 1 nu reduceret til 0 K. At foretage denne reduktion kræver også en vis teoretisk forståelse ³, så at kalde disse overfladeenergi eksperimentelle er lidt af en tilsnigelse.

Vi ser med det samme på figuren, at for nogle metaller er der næsten perfekt overensstemmelse mellem de to sæt data. Vi tager dette som udtryk for gyldigheden af målingerne og den følgende reduktion til 0 K samt af nøjagtigheden af de beregnede værdier. I betragtning af at det væsentligste input til beregningerne er metallernes atomnummer, må man vel sige, at teorien her har en vis success. På den anden side, er det også tydeligt, at der

TopoMetrix er en af de førende producenter af **Scanning Probe Microscopes** i Silicon Valley, USA. **TopoMetrix** har været på forkant med udviklingen lige siden starten.

Flexibilitet er nøgleordet blandt ingeniørerne hos **TopoMetrix**. Det modulære design gør det muligt for brugeren at tilpasse software og hardware til egne nutidige og fremtidige behov. Dette indebærer en optimal udnyttelse af investeringen.

Fordele ved SPM: Mulighed for af se prøver ned til atomar størrelse. 3D-forstørrelse. Kan arbejde under vakuum, atmosfærisk tryk og i væsker. Ved SPM kræves der ingen forberedelse af prøverne.

Anvendelses områder: Biologiske undersøgelser under fysiologiske betingelser. Udvikling af mikroelektronik, elektrokemiske undersøgelser af materialer i deres oprindelige miljø. Materialeforskning, hvor der ses på fibre, ultraflade overflader, evaluering af overfladebehandling, etc.

AFM billede af multilags semi-conductor taget med TopoMetrix Voyager.

E-mail: dkbuchol@ibmmail.com **Buch & Holm A/S**

Marielundvej 36 - 2730 Herlev ☎ 42 91 75 11 Fax 44 92 31 00

er afvigelser mellem de to sæt data, så hvilket skal man anvende?

Det er en kendsgerning, at de reducerede eksperimentelle data stammer fra målinger på en væske, og at de af den grund ikke kan indeholde information om den krystalstruktur, som det størknede metal antager. De såkaldte eksperimentelle data refererer derfor til et isotropt materiale. På den anden side er beregningerne foretaget for overflader skåret i bestemte krystalretninger. De indeholder derfor information om både det pågældende metals krystalstruktur og om overfladens orientering i forhold hertil. For eksempel skyldes det store spring mellem Ru og Rh, at krystalstrukturen ændrer sig fra heksagonal i Tc og Ru til kubisk fladecentreret i Rh. Med andre ord, de beregnede overfladeenergier indeholder information, som ikke findes i de eksperimentelle data, og som vanskeligt kan fremskaffes eksperimentelt. Man har i dette tilfælde derfor ganske enkelt ikke noget valg, hvis man har brug for viden om bestemte krystalorienteringers overfladerenergi. Man er tvunget til at benytte de teoretiske data!

Den egentlige pointe, som bør anføres her, og som er baseret på utallige totalenergiberegninger analoge til dem, vi har præsenteret i det foregående, er imidlertid langt mere vidtrækkende: Selv om man havde kunnet

måle overfladeenergien af en bestemt metaloverflade med stor nøjagtighed, ville den målte værdi ikke have afvejet væsentligt fra den beregnede. Læg dertil at det ikke er noget problem at beregne overfladeenergien andre overfladeorienteringer end dem, der er vist på Figur 1. Mon ikke man står sig ved at benytte de teoretiske data?

Friedel

Vi har nu konstateret, at en teoretisk beskrivelse af metaloverflader ikke alene kan føre til overfladeenergier, der er i overensstemmelse med virkeligheden, men også kan levere data, som det vil være yderst vanskeligt at fremskaffe eksperimentelt. Spørgsmålet er nu, hvad vi har lært, ud over den indlysende kendsgerning, at den underliggende kvantemekaniske beskrivelse er korrekt. Svaret er: Ikke ret meget! Med andre ord, vi behøver en simpel model for at kunne håndtere både de eksperimentelle og de teoretiske resultater.

Der findes faktisk en simpel model for totalenergien i et fast krystallinsk metal. Denne model, der skyldes J. Friedel⁴, bygger på en detaljeret viden om elektrontilstandene i en krystal og på en simpel beskrivelse af deres tilstandstæthed. Modellen har haft stor betyd-

ning for forståelsen af overgangsmetallernes fysiske egenskaber. Friedel tager sit udgangspunkt i totalenergien, som beskrives alene ved énelektronbidraget fra d -elektronerne, dvs.,

$$E_{tot} \approx \int_B^{E_F} (E - \epsilon_d) D_d(E) dE, \quad (1)$$

hvor $D_d(E)$ er tilstandstætheden, B bunden af valensbåndet, ϵ_d tilstandstæthedens tyngdepunkt, som sættes lig med det atomare d -niveau og E_F Fermienergien, der er energien af den øverste énelektrontilstand, der kan besættes ifølge Pauliprincippet. Et eksempel på en tilstandstæthed er vist i figur 3. I Friedels model karakteriseres et overgangsmetal endvidere ved antallet n_d af d -elektroner eller ved fyldningsgraden

$$f = \frac{n_d}{10} = \frac{1}{10} \int_B^{E_F} D_d(E) dE, \quad (2)$$

af d -båndet defineret til at være 0 for et tomt bånd, dvs. $E_F = B$, og 1 for et fuldt bånd, dvs. $E_F = A$. For Rh på figur 3 er f beregnet til at være 0.75.

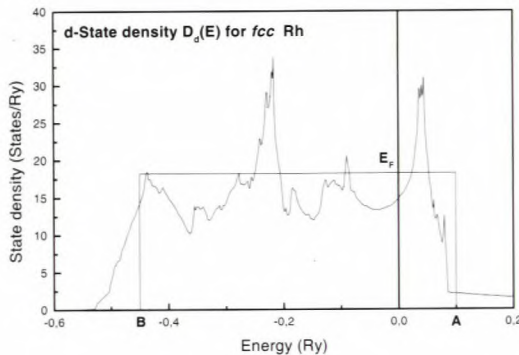


Figure 3: Tilstandstætheden for $4d$ -elektroner i Rh. Energiskalaen er forskudt, så Fermienergien, E_F , er nul. I Friedels model tilnærmes tilstandstætheden med det viste rektangel.

Friedels ide er nu at tilnærme tilstandstætheden med et rektangel, der normeres således, at det kan indeholde 10 elektroner ligesom et fuldt d -bånd, dvs.,

$$D_d(E) = \begin{cases} \frac{10}{W} & \text{for } B \leq E \leq A \\ 0 & \text{ellers,} \end{cases} \quad (3)$$

hvor $W = A - B$ er båndbredden. Integralerne (1) og (2) kan nu nemt udregnes, og man finder, at totalenergien, som i dette tilfælde er den kohesive energi, dvs., den energi, der vindes ved at danne et metal ud fra en samling frie atomer, kan skrives

$$E_{coh} = 5Wf(1 - f). \quad (4)$$

Som funktion af fyldningsgraden er dette en parabel med toppunkt for $f = 0.5$, hvilket udtrykker det faktum, at grundstofferne i midten af overgangsserien danner de

mest stabile metaller, hvis fysiske egenskaber det er vanskeligt at ændre ved ydre påvirkninger såsom træk og tryk. Disse metaller har de mindste gitterkonstanter og sammentrykkeligheder, de højeste mekaniske brud- og slidstyrker, de mest stabile krystalstrukturer og de højeste overfladeenergi.

I den såkaldte tight-binding teori for énelektrontilstande i faste stoffer fremgår det, at båndbredden W , som indgår i udtrykket for den kohesive energi, varierer som $\sqrt{z}$, hvor z er koordinationsstallet, dvs. antallet af nærmeste naboer. For et atom dybt inde i en fladecentreret kubisk krystal af for eksempel Rh er koordinationsstallet 12 mens z for et atom ved eksempelvis (100) overfladen kun er 8. Derved falder båndbredden for et atom i overfladen til $W\sqrt{8/12} \approx 0.8W$, og den kohesive energi mindskes derved til 80 % af værdien for et atom midt i krystallen. Forskellen i kohesiv energi for de to typer af atomer kaldes overfladeenergien γ , og den er derfor ca. 20 % af den kohesive energi,

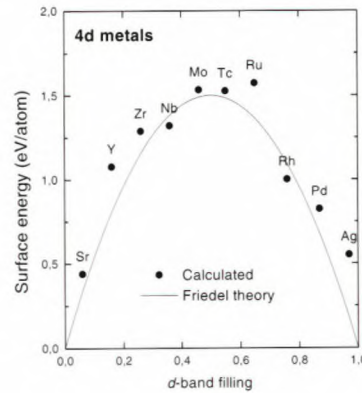


Figure 4: De beregnede overfladeenergi for $4d$ metallerne omsat til [eV/atom] og sammenlignet med Friedels parabel, $E = Wf(1 - f)$, hvor f er fyldningen af d -båndet og W d -båndbredden, her 6 eV.

$$\gamma = Wf(1 - f). \quad (5)$$

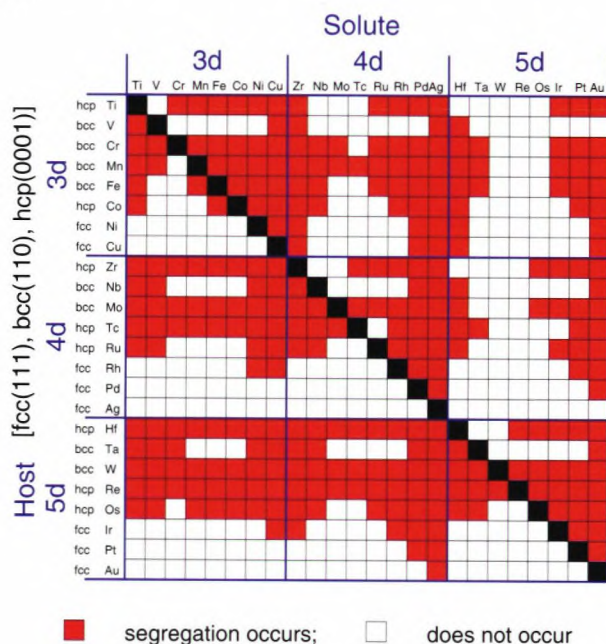
På figur 4 er vist de beregnede overfladeenergi for $4d$ -serien - plottet i (eV/atom) og som funktion af d -båndsfyldningen - sammen med Friedels parabel (5) for et realistisk valg af d -båndbredde. Vi ser tydeligt forbindelsen mellem de beregnede overfladeenergi, Friedels model og de "målte" værdier på figur 2. Vi konkluderer, at den rektangulære tilstandstæthed fører til en korrekt beskrivelse af overfladeenergiens variation gennem $4d$ overgangsserien. En lignende konklusion finder man for de to andre serier af overgangsmetaller.

Overfladesegregering

I praksis er det naturligvis sådan, at en metaloverflade ikke normalt vil være helt ren. Derfor kan svaret på spørgsmålet om sammensætningen af de yderste overfladelag i et metal indeholdende urenheder være af stor betydning. Vi vil altså gerne vide, hvilke urenheder, der i et givet metal vil segregere til overfladen, og hvilke der vil forblive i det indre. Den fysiske størrelse, som kan give svaret på

dette spørgsmål er segregeringsenergien, dvs., forskellen i opløsningsenergi af en urenhed B i overfladen eller i det indre af en vært A .

På samme måde, som det er tilfældet med overfladeenergien, er en nøjagtig segregeringsenergi vanskelig at bestemme eksperimentelt. Derimod kan den findes direkte ved hjælp af totaleenergiberegninger. Resultatet af sådanne beregninger, foretaget af Christensen *et al.* ⁵, er vist på figur 5. Der findes flere klare tendenser på figuren, men først og fremmest hæfter vi os ved, at de tre diagonalblokke, dvs., $3d$ - $3d$, $4d$ - $4d$ og $5d$ - $5d$, er næsten ens.



Figur 5: Fortegnet for de beregnede segregeringenergi i de tre overgangsserier. Et gråt felt betyder negativ segregeringsenergi, dvs., den opløste urenhed vil segregere til overfladen.

Friedel igen

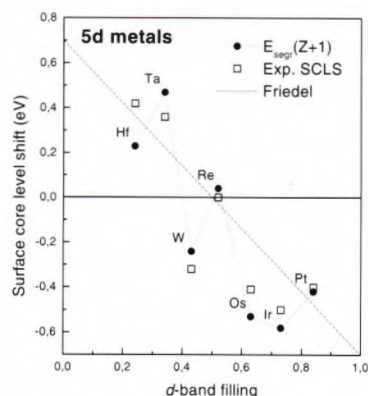
I den simpleste tilnærmelse er segregeringsenergien lig med overfladeenergien af urenheden B minus overfladeenergien af værten A . Benytter vi nu igen Friedels model, finder vi at

$$E_{segr}^{(B \rightarrow A)} = \gamma(f^B) - \gamma(f^A), \quad (6)$$

hvor γ er overfladeenergien taget fra (5) med $f^{A(B)} = n_d^{A(B)}/10$. Det er nu en let sag at konstruere et segregeringsskema for $4d$ -metallerne. Vælg f.eks. Zr som urenhed B . Vi ser da på figur 6, at værterne $A = Nb, Mo, Tc, Ru$ og (Rh) alle har en højere overfladeenergi end Zr. Følgelig er segregeringsenergien negativ, og Zr vil segregere til overfladen af disse værter. Til gengæld har Pd og Ag lavere overfladeenergi end Zr, og i disse værter vil Zr forblive i det indre. Det ses også på figuren, at Ag vil segregere til overfladen af snart sagt hvad som helst.

Hvis vi nu sammenligner det ideelle segregeringsskema figur 6 med det beregnede figur 5, ser

vi klare ligheder mellem de to, især hvad angår diagonalblokkene. Vi konstaterer også, at det brede gab i segregeringen for $5d$ -metaller i $3d$ og $4d$ -metallerne skyldes, at $5d$ -metallerne har den største d -båndbredde. De har derfor også de største overfladeenergi, hvilket undertrykker tendensen til overfladesegregering. På den anden side fremmer den store d -båndbredde overfladesegregeringen af $3d$ og $4d$ i $5d$ -serien, som det også fremgår af figur 5. Vi konkluderer derfor, at Friedels simple model fører til en korrekt generel beskrivelse af overfladesegregeringen i de tre overgangsserier.

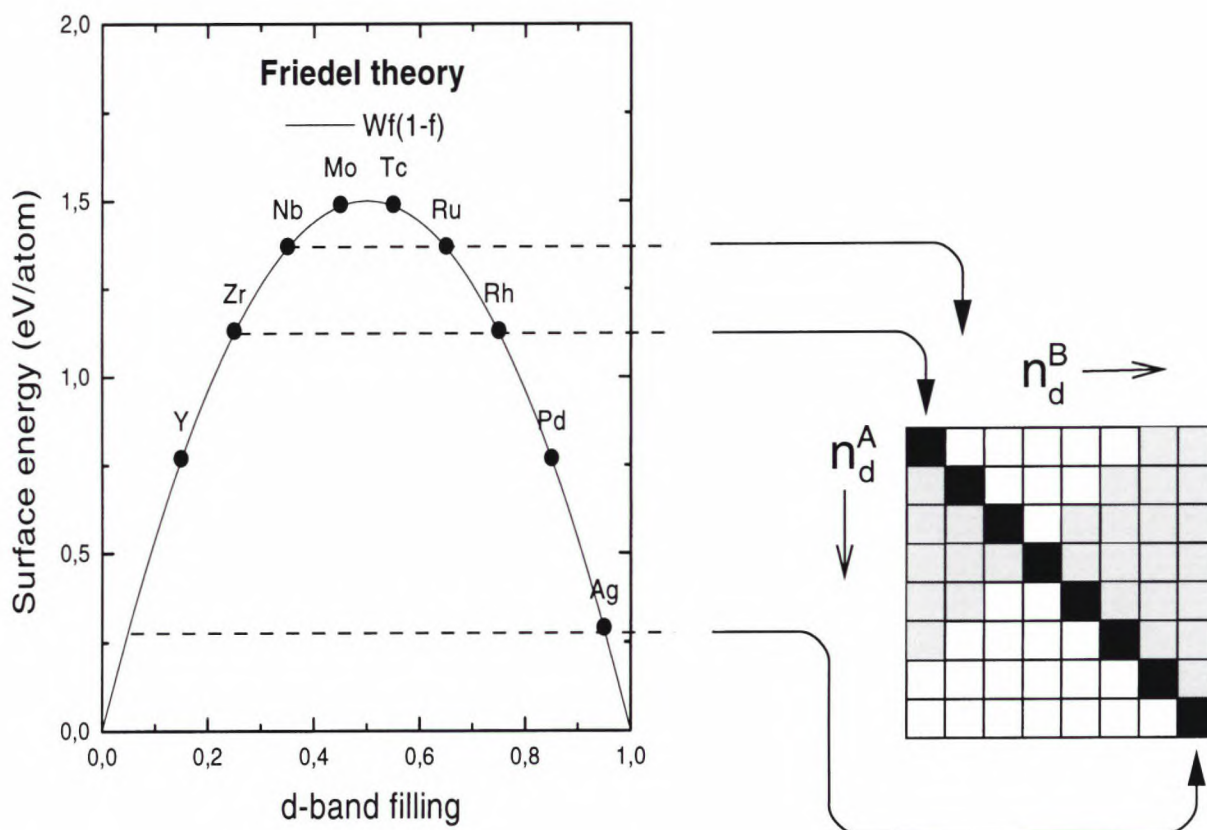


Figur 7: Målte surface core level shifts for $5d$ -metallerne sammenlignet med beregnede segregeringsenergi. Hine svarer i $Z+1$ tilnærmelsen til: Ta i Hf, W i Ta, Re i W, Os i Re, Ir i Os, Pt i Ir og Au i Pt. De eksperimentelle værdier for Hf og Ta er målt på polykrystallinske prøver mens resten er målt på eenkrystaller.

På $5d$ - $5d$ segregeringsskemaet i det nederste hjørne af figur 5 finder vi følgende afvigelser fra den ideelle opførsel: 1) Hf i Ir, 2) Re, Os og Ir i Hf samt 3) Ir og Pt i Ta. Af disse er Hf i Ir et grænsetilfælde med lav segregeringsenergi og udgør derfor reelt ikke et brud på den ideelle opførsel. Se f.eks. Rh i Zr på figur 6. De andre afvigelser skyldes krystalstrukturens indflydelse på segregeringsenergien. Når Re opløses i Hf, øges fyldningen af d -båndet lokalt til en værdi svarende til Ta. I omegnen af et enkelt Re atom opløst i Hf burde krystalstrukturen derfor være bcc som i Ta. Nu er strukturen af Hf imidlertid hcp , og det koster derfor mere energi at opløse Re i det indre af Hf end på overfladen. Altså segregerer Re til overfladen, selv om det ikke skulle forventes ifølge Friedels model. Samme argument kan bruges på Os og Ir i Hf. På den anden side, når Ir opløses i Ta burde krystalstrukturen lokalt være bcc som i W. Det er den imidlertid også, så her kan det bedst betale sig at opløse Ir i det indre af en Ta krystal. Derfor segregerer Ir og Pt ikke til overfladen af Ta.

Eksperimentelle segregeringsenergi

Det ser ud til at være næsten umuligt at måle segregeringsenergi direkte. Der findes imidlertid en fysisk effekt -



Figur 6. Konstruktion af et segregeringsskema for overgangsmetaller på basis af Friedelmodellen

på engelsk kaldet *surface core-level shifts* (SCLS)- som bygger på den kendsgerning, at de atomare energiniveauer afhænger af atomets omgivelser. Der kan derfor være et ikke ubetydeligt skift i disse niveauer, afhængig af om atomet befinder sig i det indre eller på overfladen af en krystal. Et sådant skift kan måles nøjagtigt, og da det kan relateres til segregeringsenergien for en $Z+1$ urenhed i en vært med atomnummer Z , har vi en mulighed for at kontrollere i det mindste nogle af resultaterne på figur 5. Figur 7 viser en sådan sammenligning mellem målte SCLS og beregnede $Z+1$ segregeringsenergies. I betragtning af, at de eksperimentelle værdier burde korrigeres med op til 0.1 eV for SCLS i det andet overfladelag, kan vi konkludere, at man kan beregne segregeringsenergies med stor nøjagtighed.

Friedel atter en gang

Antager vi, at segregeringsenergies for $Z+1$ i Z kan beskrives ved hjælp af Friedels model finder vi

$$\begin{aligned} E_{segr.}^{Z+1 \rightarrow Z} &= \gamma(f^{Z+1}) - \gamma(f^Z) \\ &\approx \frac{d\gamma}{df} \frac{df}{dn_d} \end{aligned} \quad (7)$$

$$= \frac{W}{10}(1 - 2f),$$

Ligningen beskriver den rette linie indtegnet på figur 7 med en d -båndbredde på 7 eV. Vi ser endnu en gang, at Friedels model giver en god beskrivelse af de generelle tendenser for segregering og SCLS, og som før skyldes afvigelserne krystalstrukturens indflydelse på segregeringsenergies.

Afslutning

Under et foredrag om supraledning fremsatte Bernd Matthias for ca. 20 år siden den påstand, at en teori ikke er en teori med mindre, den kan forudsige noget. Denne påstand provokerede Fred Müller og andre elektronstrukturfolk til at vædde 100 \$ om, at inden for de næste 10 år ville en ny supraleder blive fundet ved hjælp af elektronstrukturberegninger. Sådan gik det som bekendt ikke, og Fred tabte sit væddemål. På den anden side peger resultaterne af mange års totalenergiberegninger - heriblandt grundlaget for nærværende artikel - på, at det, man på engelsk kalder *computational physics*, har nået konfirmationsalderen. Det betyder, at man med en vis sikkerhed kan benytte beregnede fysiske størrelser som rettesnor i design af materialer med forbedrede egenskaber.

Forfatteren takker Asbjørn Christensen, Levente Vitos og Andrei Ruban, som har foretaget de beregninger, der ligger til grund for denne artikel.

5) A. Christensen, A.V. Ruban, P. Stoltze, K.W. Jacobsen, H.L. Skriver og J.K. Nørskov, Phys. Rev. B **56**, 5822 (1997).

Referencer:

- 1) J.A. Alonso og N.H. March, *Electrons in Metals and Alloys*, Academic Press (1990).
- 2) L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver og J. Kollár, Surface Science, submitted.
- 3) F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, *Cohesion in Metals* (North-Holland, Amsterdam, 1988).
- 4) J. Friedel, in *The Physics of Metals*, edited by J. M. Ziman (Cambridge University Press 1969), p. 494.



Hans L. Skriver er professor i teoretisk materialefysik ved Institut for Fysik, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby og tilknyttet Center for Atomic-scale Materials Physics (CAMP)



Anvendelse:

- ★ Kvalitetskontrol
- ★ Forskning og udvikling
- ★ Analyseudstyr
- ★ Høj -og ultrahøjvakuum

Læksøger på heliumbasis

Hvilke krav stilles der?

- ★ Hurtig
- ★ Nem og entydig betjening
- ★ Oliefri indsugning
- ★ Robust
- ★ Enkelt service
- ★ Prisbillig

Leybold ApS
Roskildevej 342A
2630 Tåstrup
Tlf.: 43996444
Fax: 43996544

