

91 年 7 月

定量探討形成表面合金時之擴散活化能

蔡佩蒼* 周棟煥* 蔡志申*

摘 要

由於表面合金的形成只牽涉到最表面一兩層的原子，古典方法上應用連續流概念處理擴散現象將不再適用。在此我們將報告如何運用蒙地卡羅電腦數值模擬分析配合低能量電子繞射術與歐傑電子能譜術，決定表面原子在表面合金化過程時的活化能。以厚度不超過一個原子層的銀/鉑(111)超薄膜為例，在加熱退火的過程中銀原子混合進入鉑單晶的最表面層而形成二維的表面合金。我們使用蒙地卡羅電腦模擬的方法與實驗所得的數據比較，得到了當形成二維的表面合金結構時，在銀/鉑(111)超薄膜系統中表面原子的擴散活化能為 $0.95 \pm 0.11 \text{ eV}$ 。銅在 525K 時，開始與鉑(111)基底產生界面擴散作用，此表面合金化現象只限於最表面的兩個原子層。配合蒙地卡羅電腦數值模擬分析與歐傑電子能譜術，可以推算出形成銅/鉑表面合金時表面原子的活化能為 $1.11 \pm 0.12 \text{ eV/atom}$ 。

關鍵詞：擴散、表面合金、低能量電子繞射術、歐傑電子能譜術、蒙地卡羅電腦數值模擬。

一、前 言

在材料物理領域中，合金化現象是一個相當重要的課題。某些種類的元素在一般的狀況下是不會混合在一起的，然而當被侷限在表面的單原子層尺度下，居然可以發現到有二維的合金現象發生[1, 2]。這種表面合金化現象，在表面化學過程的應用上是非常重要的，譬如應用在異質介面的催化上。表面原子在表面合金形成的過程中，它的活化能大小對討論合金形成的速率是一個很重要的參數。由於表面合金的形成只牽涉到最表面一兩層的原子，古典方法上應用連續流概念的 Fick's 定律不再適用[3, 4]。在此我們將報告如何運用蒙地卡羅(Monte Carlo)電腦數值模擬分析配合低能量電子繞射術與歐傑電子能譜術，決定表面原子在表面合金化過程時的活化能。並以僅限於最表面層的銀/鉑及銅₅₀鉑₅₀表面合金為例，進行表面合金動態的研究。

二、儀器裝置

本實驗環境是在超高真空環境下進行，背景壓力維持在 3×10^{-10} Torr 以下。我們藉由離子真空計和殘餘氣體分析儀來作壓力的讀取與檢查。在超高真空腔裡，裝置了四極式低能量電子繞射儀、歐傑電子能譜分析儀和紫外光電子能譜分析儀。低能量電子繞射圖形是由電腦控制影像處理器所記錄下來，並利用電腦程式去分析灰階的分佈，藉此可觀察低能量電子繞射亮點的強度。

所使用之鉑(111)單晶樣品由 x 射線繞射方式確定其方向不準度在 0.5° 以內，鉑(111)樣品表面是利用氫離子轟擊方式和加熱退火來處理，退火溫度約 1100K。如此的離子濺射和退火處理過程將持續到所觀察到的低能量電子繞射圖形呈現 1×1 排列、明亮的繞射亮點，還有低繞射背景強度。在離子濺射之前，鉑(111)表面上剩餘的碳，必須在 5×10^{-7} Torr 的氧壓下加熱到 870K 去除之。樣品表面上是否殘存雜質是利用歐傑電子能譜分析儀來檢驗。薄膜成長速率是以歐傑訊號對時間的圖形和低能量電子繞射亮點強度振盪圖形來決定，而覆蓋層的厚度也另外利用石英振盪膜厚計作校準確認[5,6]。

三、實驗結果與討論

在鉑(111)上銀超薄膜是以偽晶方式成長，顯示銀原子在鉑(111)表面上是最緊密堆積方式排列。在低於 750K 的溫度下加熱退火後，低能量電子繞射的圖譜上依舊看到表面原子呈現 1×1 的結構排列。在高溫下低能量電子繞射點顯現模糊擴散現象，然而並沒有新繞射亮點出現。我們控制退火溫度低於 750K，因為吸附在鉑(111)上的銀原子在更高溫下，會退吸附而脫離基材表面[7, 8]。由相關的掃描式穿隧電子顯微鏡對次單層銀薄膜的研究可知，低於 270K 時銀薄膜的結構處於亞穩態，在高於 300K 之溫度下加熱退火，所有低溫結構轉換成較緊密的結構[9]。以掃描式穿隧電子顯微鏡觀察 1.5 原子單層(ML, monolayer)銀/鉑(111)超薄膜結構[10]，發現最上層的原子為 1×1 結構，下層原子因不相稱的重排而趨於緩和，這就是為什麼我們在低能量電子繞射圖形中可以看到原子呈 1×1 排列的原因。

圖一是 0.5ML 銀/鉑(111)低能量電子繞射亮點強度的對數值 $\ln(I)$ 對表面溫度的關係圖形。量度低能量電子繞射圖譜時，電子能量選為 66.2 eV，此能量範圍的電子具有很好的表面

敏感度，實驗中電子的入射角接近法線方向。以下我們的量度選定為對表面台階密度具有高靈敏度的(00)亮點[3,7]。從低能量電子繞射亮點強度對數值對溫度的關係圖形，我們看到在550K 溫度以下的數據點隨著溫度的上升而呈線性下降。根據德拜-瓦拉效應(Debye- Waller effect)，低能量電子繞射亮點強度的對數值正比於表面原子位移的均方值 $\langle u^2 \rangle$ 。在二維的系統中，我們可得到以下的公式[11]：

$$\ln I = \ln I_0 - \Delta k^2 \langle u^2 \rangle = \ln I_0 - (12Nh^2 \cos^2 \phi / Mk_B \lambda^2 \theta_D^2) T \quad (1)$$

Δk ：表面電子互相作用的散射向量

N ：亞佛加厥常數

h ：普朗克常數

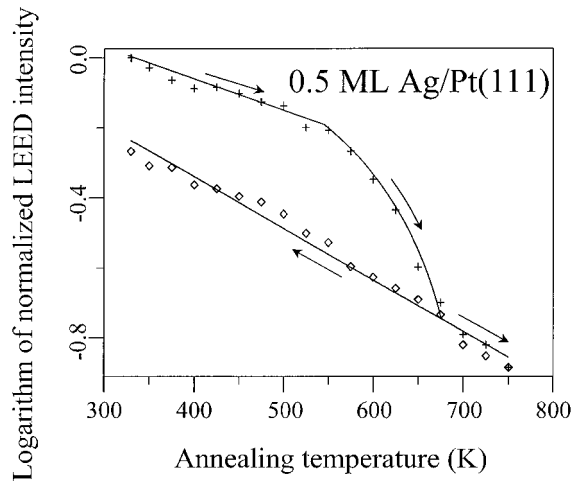
ϕ ：入射角

M ：原子質量

k_B ：波茲曼常數

λ ：電子的波長

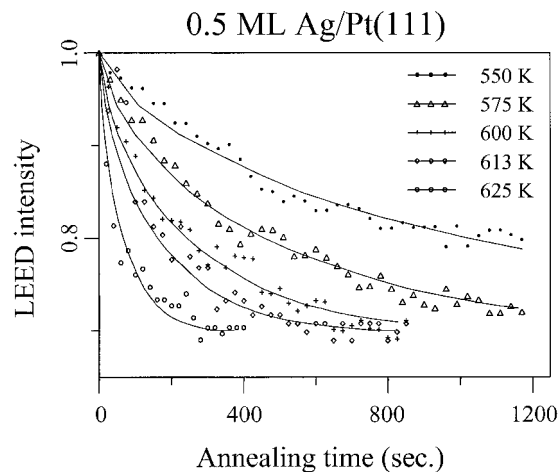
θ_D ：表面德拜溫度



圖一：0.5ML 的銀/鉑(111)薄膜之低能量電子繞射強度峰值對數值與表面溫度的關係圖形。在加熱過程中，低能量電子繞射亮點強度對數值呈線性遞減，但在550到650K 溫度間，則有不尋常的驟降現象。而在降溫過程中，低能量電子繞射亮點強度對數值則呈線性增加。在此我們觀察到有熱滯後現象的發生。

從圖一中可看到 0.5ML 銀/鉑(111)在溫度 550K 以下,低能量電子繞射亮點強度對數值在加熱過程中隨溫度上升而呈線性減少,但在 550 到 675K 之間斜率驟降,當超過 675K 後,又恢復線性遞減。而在降溫過程中,亮點強度的對數值則呈線性增加,並維持相同斜率。在圖一中,所有線性部分皆遵守德拜-瓦拉效應,而且皆為可逆反應,這表示在這些線性部分範圍內,表面結構並沒有改變。有趣的是在加熱溫度介於 550 到 675K 之間,薄膜的形態有顯著的改變,而由歐傑電子能譜術研究表面組成發現,在低於 750K 的溫度以下,最表面層的銀原子濃度維持一定,因此由低能量電子繞射的結果可以推論在鉑(111)上的銀薄膜發生了不可逆的結構轉變,形成二維的表面合金結構。

為了定量研究表面合金化現象,我們進行了一系列系統化的退火效應研究。在溫度介於 550 到 625K 之間,0.5ML 銀/鉑(111)的低能量電子繞射亮點強度跟退火時間的關係作圖如圖二所示。低能量電子繞射亮點強度在退火後單調地遞減。愈高的退火溫度,低能量電子繞射亮點強度衰減得愈快。在此系統中低能量電子繞射亮點強度的衰減是由表面台階數目和其它缺陷的增加而來的,這是因為(00)繞射線的動量改變恰好垂直表面方向。在低能量電子繞射實驗中,此種繞射亮點強度的衰減現象顯示退火並無法使超薄膜表面平滑,相反會使得表面更加粗糙。表面上的台階和凹洞的產生,是由於合金現象所帶來的。檢視其他的薄膜厚度後,我們發現此現象,只限於厚度不超過一原子單層的範圍才會發生。從掃描式穿隧電子顯微鏡實驗得知,退火溫度達到 620K 以上,在鉑(111)上的次單層銀薄膜原子會混合進入最表面層而變成二維的表面合金[12]。這種表面混合現象,增加了表面台階和凹洞產生的機會。



圖二、0.5ML 的銀/鉑(111)低能量電子繞射強度峰值與時間的關係圖形。繞射峰強度在加

熱退火過程中單調地遞減。

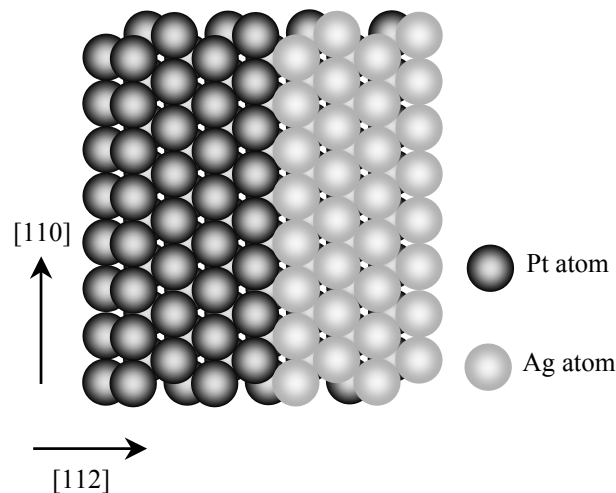
為了觀察原子在二維的表面合金化時的活化能，我們利用蒙地卡羅電腦模擬的方法，去作資料比對(data fitting)的工作。基材被模擬成二維的陣列，原子排列成三角晶格。電腦模擬中使用 64×64 的陣列原子，並利用週期性的邊界條件來降低樣品四邊末端延伸的不連續性。在合金化之前，由於長在鉑(111)表面上的銀原子為最緊密堆積，所以最上層原子可如圖三所示分成兩個區域。銀-鉑表面合金的動態模擬如下所示：一開始隨機選擇在最上層中的一個原子進行擴散運動，此原子擴散到任一個最臨近位置的機率是相等的。它的跳躍速率如下式：

$$R = R_0 \exp(-E/k_B T) \quad (2)$$

$R_0 : k_B T/h$

E : 表面原子合金現象所需的活化能

由於銀和鉑的原子大小不同，所以鄰近兩異種原子便會產生一個原子階梯。原子沿著



$[1\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}01]$ 、 $[01\bar{1}]$ 方向作跳躍，原子階梯的總數目用 N_s 來表示，重複這個過程直到我們得到飽和的 N_s 值。

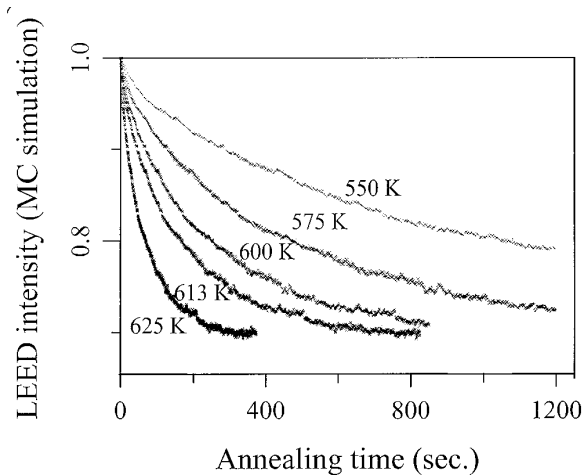
圖三、銀原子在鉑(111)表面是以最緊密堆積的方式排列。在合金現象發生之前，0.5ML 銀/鉑(111)薄膜表面分成兩個區域。

根據低能量電子繞射的運動學理論，低能量電子繞射強度峰值高度跟散射面積的平方成正比[13]。當表面原子產生缺陷，如點凹陷、階梯和錯位發生，均代表著有效散射面積的減少。在電腦模擬中我們假設一個原子階梯的產生相當於減少有效散射面積 A_k 。由低能量電子

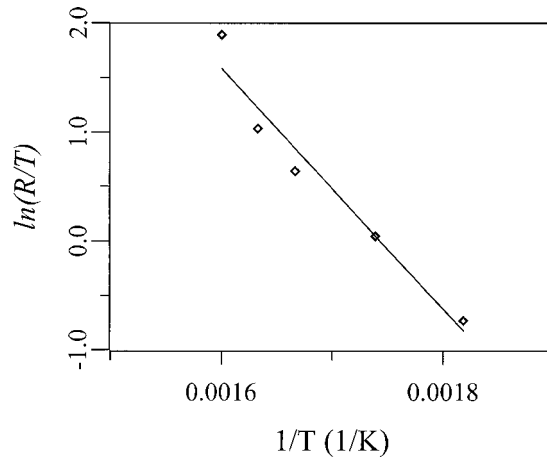
繞射的運動學理論，一個完美的表面，其低能量電子繞射亮點強度的峰高值正比於散射面積 A_0 的平方值， $I = A_0^2$ 。因此在表面合金現象中，我們可以得到 I 和 N_s 的兩者關係如下所示：

$$I = (A_0 - N_s A_k)^2 \quad (3)$$

把表面合金現象一開始和最後狀態的實驗數據和模擬得到的結果 N_s 比較過後，我們得到 A_0 和 A_k 值分別為 1.008 和 2.80×10^{-5} 。整理所得的 R 值和綜合以上步驟所給予的低能量電子繞射強度和原子跳躍數目的比較圖形，我們可以得到符合圖二中的曲線圖形，如圖四所示。當退火的時間增加時，低能量電子繞射亮點強度逐漸降低，直到混合完全為止。由計算而得的低能量電子繞射亮點強度跟我們實驗上所觀察到的數據互相吻合。運用第(2)式，對 $\ln(R/T)$ 和 $1/T$ 作圖，所得結果如圖五所示，由其斜率可得到擴散活化能。在此二維表面合金的系統中，我們得到表面合金化時原子的擴散活化能約為 $0.95 \pm 0.11 \text{ eV/atom}$ 。

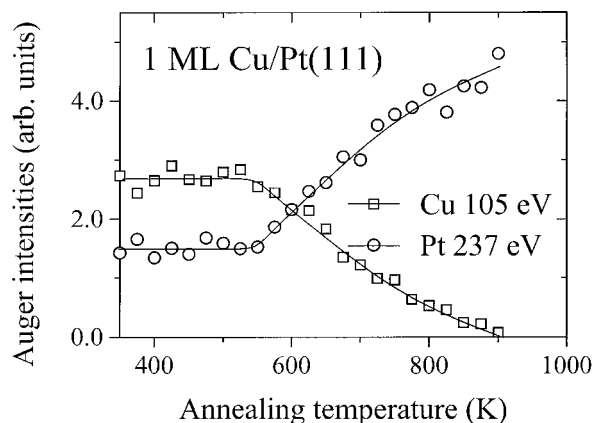


圖四、調整 R 值後可得到了與圖二符合的曲線圖形。當退火的時間增加，低能量電子繞射強度隨之衰減，直到銀鉑原子混合結束為止。



圖五、0.5ML 的銀/鉑(111)薄膜之 $\ln(R/T)$ 與 $1/T$ 的關係圖形。在此可求出形成二維的表面合金時原子擴散活化能為 $0.95 \pm 0.11 \text{ eV/atom}$ 。

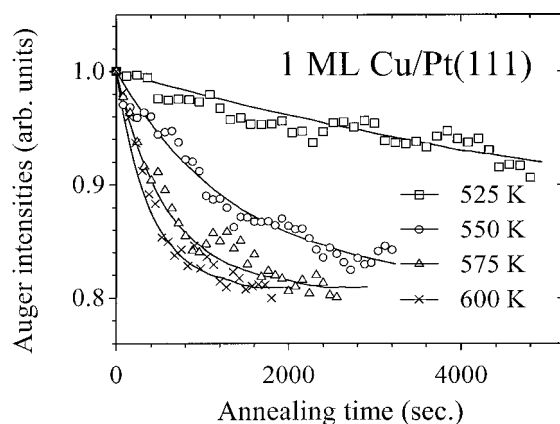
由於低能量歐傑電子具有非常好的表面敏感度，所以我們使用歐傑電子能譜儀來檢測經過退火處理的樣品之表面組成訊息。圖六是一原子層銅/鉑(111)薄膜的歐傑電子強度對退火溫度關係圖，圖中每一個數據點是在不同的溫度各加熱一分鐘後所量測到的歐傑電子強度。由圖六可知溫度在 525K 以下時，銅 105eV 和鉑 237eV 的歐傑電子強度維持不變 溫度超過 525K 時，銅的歐傑訊號逐漸減小，而鉑歐傑訊號則逐漸增加，這個結果顯示大約在 525K 時，銅會開始往基底方向擴散，導致歐傑訊號減弱，而原本被覆蓋的鉑原子則會逐漸往上浮現，亦即在 525K 開始產生介面擴散現象。



圖六、將 1ML 銅/鉑(111)薄膜在各個溫度加熱退火一分鐘後所量測到的銅 105eV 和

鉑 237eV 的歐傑訊號。我們發現當溫度超過 525K 時，歐傑訊號開始有明顯的變化。

表面合金形成的快慢與所選取的溫度有關，我們取一原子層銅/鉑(111)系統之銅 105eV 歐傑訊號強度對退火時間作圖，並從 525K 至 600K 之間取不同的退火溫度分析探討，如圖七所示。由圖中我們可以觀察到隨著退火溫度增加，銅 105eV 的歐傑電子強度遞減加快。但在高溫下，若退火時間拉長曲線會趨於平緩，最後幾乎維持定值，例如 575 和 600K 的曲線。這是因為銅在合金形成過程中是被侷限在表面層附近，不會再往基底的方向擴散，所以銅/鉑(111)介面擴散作用跟一般古典理論不同，Fick 定律在此並不適用。另外，在此溫度範圍內，低能量電子繞射儀觀察不到額外的繞射亮點，表面仍維持 1 × 1 結構。



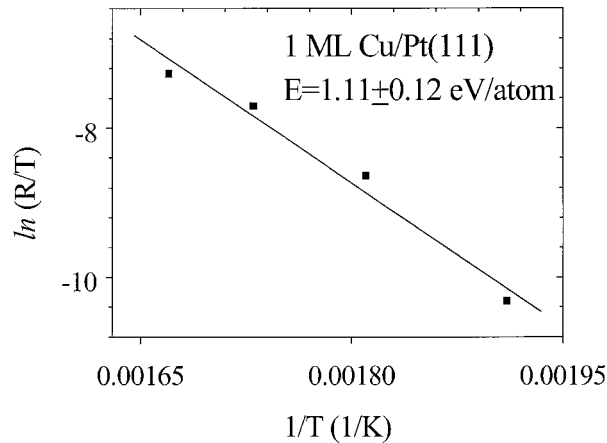
圖七、針對 1ML 銅/鉑(111)系統，取銅 105eV 的歐傑訊號對退火時間作圖；圖上的符號為實驗數值，而實線部分為模擬的結果。

圖七中銅的歐傑訊號經過長時間退火會趨近一個定值，顯示因有阻礙擴散作用的表面效應，使得薄膜產生表面合金化的現象[14, 15]。結合離子濺射和歐傑電子能譜術做深度的組成分析，證實了在 575 K 做四十分鐘熱處理後的銅/鉑(111)薄膜形成只限於最表面兩原子層的 $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ 表面合金[6]。能譜學上的證據也支持在此系統中存在此種表面合金[14]。

因為銅/鉑(111)系統不符合古典擴散現象，從圖七的數據可知 Fick 定律並不適用，我們嘗試用蒙地卡羅電腦模擬探討銅原子表面合金化時所需的擴散活化能。在面心立方(FCC)晶格中，鄰近一原子平面有 3 個最接近的原子，同一原子平面內則有 6 個最接近的原子，其比例為 1:2；在我們的模型中，簡化模擬系統為二維方正晶格矩陣，其最接近的原子數比亦為 1:2。退火處理前銅原子停留在最表面層，接著隨機在最表面的兩原子層中選擇一個原子，此

原子擴散至最鄰近位置的機率為 $R = R_0 \exp(-E/k_B T)$ 。所有的擴散運動都被侷限在最表面的兩層，由於第二層的歐傑電子強度衰減因子為 $e^{-d/\lambda}$ ，造成圖七中歐傑訊號逐漸遞減，其中 d 為單原子層厚度， λ 為平均自由徑。考慮衰減因子，模擬計算原子每經一個跳躍後系統的歐傑訊號強度，直到歐傑訊號達到平穩。為了降低統計誤差，我們模擬了超過 200 次的擴散實驗再加以平均。

改變 R 值，利用蒙地卡羅法模擬最吻合圖七曲線的實驗數據，隨著退火時間增加，模擬的銅歐傑訊號逐漸遞減，直到銅鉑完全混合才趨於平緩，實驗與模擬的歐傑訊號都符合這個趨勢。利用第(2)關係式，取 $\ln(R/T)$ 對 $1/T$ 作圖，如圖八所示，由圖上斜率可得到表面合金化時原子的活化能，其值為 $1.11 \pm 0.12 \text{ eV/atom}$ 。



圖八、 $\ln(R/T)$ 對 $1/T$ 作圖，在此可求出表面合金化時原子活化能為 $1.11 \pm 0.12 \text{ eV/atom}$ 。

四、結 論

厚度不超過一個原子層的銀/鉑(111)超薄膜在加熱退火的過程中，由低能量電子繞射與歐傑電子能譜術的實驗結果可知銀原子混合進入鉑單晶的最表面層而形成二維的表面合金。在較高的退火溫度下表面原子混合得更快。為了獲得二維系統中表面原子在合金化過程中擴散活化能的大小，我們使用蒙地卡羅電腦模擬的方法與實驗所得的數據比較，得到了當形成二維的表面合金結構時，在銀/鉑(111)超薄膜系統中表面原子的擴散活化能為 $0.95 \pm 0.11 \text{ eV}$ 。銅在 525K 時，開始與鉑(111)基底產生界面擴散作用。深度組成分析證實了一個原子層銅/鉑(111)系統的表面合金化現象只限於最表面的兩個原子層，因而古典方法上應用連續流概念的

Fick's 定律不再適用。配合蒙地卡羅電腦數值模擬分析與歐傑電子能譜分析術，可以推算出形成銅/鉑表面合金時表面原子的活化能為 $1.11 \pm 0.12 \text{ eV/atom}$ 。

部分內容已用英文發表於 *Phys. Rev. B* **58**, 3609 (1998)與 *Thin Solid Films* **397**, 152 (2001)。

參考文獻

- [1] U. Bardi, *Rep. Prog. Phys.*, **57**, 939 (1994) and references therein.
- [2] J. S. Tsay, Y. D. Yao, and C. S. Shern, *Phys. Rev. B* **58**, 3609 (1998).
- [3] Y. -L. He, J. -K. Zuo, G. -C. Wang, and J. J. Low, *Surf. Sci.* **255**, 269 (1991).
- [4] J. S. Tsay and C. S. Shern, *J. Appl. Phys.* **80**, 3777 (1996).
- [5] J. S. Tsay and C. S. Shern, *Chin. J. Phys.* **34**, 130 (1996).
- [6] J. S. Tsay, T. Mangen, and K. Wandelt, *Thin Solid Films* **397**, 152 (2001).
- [7] J. S. Tsay and C. S. Shern, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2522 (1996).
- [8] M. T. Paffett, C. T. Campbell, and T. N. Taylor, *Langmuir* **1**, 741 (1985).
- [9] H. Röder, H. Brune, J. -P. Bucher, and K. Kern, *Surf. Sci.* **298**, 121 (1993).
- [10] H. Brune, H. Röder, C. Boragno, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **49**, 2997 (1994).
- [11] F. C. M. J. M. van Delft, M. J. K. van Groos, R. A. G. de Graaff, A. D. van Langeveld, and B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, **189/190**, 695 (1987).
- [12] R. Schuster, H. Röder, K. Bromann, H. Brune, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **54**, 13476 (1996).
- [13] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2nd ed. (VCH, Weinheim, 1985).
- [14] N. T. Barrett, R. Belkhou, J. Thiele, and C. Guillot, *Surf. Sci.* **331-333**, 776 (1995).
- [15] R. Belkhou, J. Thiele, and C. Guillot, *Surf. Sci.* **377-379**, 948 (1997).

Determination of the energy barrier of diffusion for surface atoms during the formation of a surface-confined alloy

P. C. Tsay* T. H. Chou* J. S. Tsay*

Abstract

Under certain conditions the dissolution of thin absorbed films into an underlying single crystal substrate may be slowed down or even confined to a thin layer near the surface. The result is called a surface alloy. An important parameter for describing the process of surface alloying is the energy barrier of interdiffusion. We report on the determination of the energy barrier of site exchange under the restriction within very few layers near the surface using Monte Carlo simulation combined with lower-energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy measurements. Annealing of submonolayer Ag/Pt(111) ultrathin film above 550 K causes formation of a two-dimensional surface alloy. The energy barrier of diffusion for surface atoms can be determined to be 0.95 ± 0.11 eV obtained from data consistent with result of Monte Carlo simulation. Starting with one monolayer of Cu on Pt(111) concentration changes are determined as a function of annealing temperature up to 600 K and annealing time. Comparison of the experimental data with Monte Carlo simulations give the best result for the assumption of a $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$ surface alloy yielding an energy barrier for interlayer mixing of 1.11 ± 0.12 eV/atom.

Keywords: diffusion, surface-confined alloy, low-energy electron diffraction, Auger electron spectroscopy, Monte Carlo simulation

* Department of Physics, Tunghai University, Taichung 407, TAIWAN