

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДАТОМОВ Ag НА ПОВЕРХНОСТИ КЛАСТЕРА Ag₁₆Cl₁₆

© 2011 А. Б. Даринский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 22.03.2011 г.

Аннотация. С использованием программы GaussView 3.07 проведены расчеты энергетических характеристик адатома серебра на плоском квадратном кластере Ag₈Cl₈, важных для определения механизма тепловой и фотоиндуцированной диффузии. Указаны равновесные позиции и маршруты диффундирующих адатомов и положительно заряженных ионов серебра. Показано, что в результате поглощения кванта света адатомом на поверхности ионного кристалла последний может приобретать энергию, большую по величине, чем энергия активации поверхностной диффузии, что приводит к существенному возрастанию скорости миграции.

Ключевые слова: поверхность, ионный кристалл, диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Галогениды серебра по сравнению с другими ионно-ковалентными кристаллами обладают исключительно высокой светочувствительностью, что позволило их использование в фотографии. Детальные исследования [1, 2] показали, что этот эффект обусловлен поверхностными атомами серебра и адсорбированными серебряными кластерами атомно-молекулярной дисперсности. Это свидетельствовало о том, что в этих процессах серебряные атомы могут мигрировать по поверхности и объединяться в атомные кластеры. Эти же центры реагируют на приложенное электрическое поле, явно указывая на то, что в их образовании участвуют ионы серебра [3]. Обработка образцов атомами хлора убедительно доказала природу этих центров [4]. Позже [5] прямым напылением на поверхность монокристалла AgCl ионов серебра было подтверждено, что эти центры являются адсорбированными атомами серебра, а энергия их десорбции оказалась равной 0,34 эВ. Таким образом, в настоящее время можно считать доказанным, что по поверхности кристаллов галогенидов серебра при воздействии световых потоков мигрируют атомы серебра с энергиями активации 0,01 эВ, при этом энергия десорбции атомов более чем на порядок выше. В работе [6] предложен механизм миграции, который заключался в последовательной перезарядке адсорбированных серебряных частиц в процессе их перехода из одного положения в другое на поверхности кристалла галогенида серебра. Для выяснения альтер-

нативы о равновесных положениях адатома серебра на поверхности кристалла были проведены расчеты в рамках полуэмпирических физико-математических модели [7,8], которые, будучи физически наглядными, остаются приближенными, что оставляет различные сомнения об адекватности при описании различных явлений. Это стимулирует продолжение исследования проблемы другими методами, развитыми после выхода работ [7, 8].

Целью настоящей работы явилось вычисление энергий адатома и иона серебра в различных равновесных положениях вблизи плоского квадратного кластера Ag₁₆Cl₁₆, важных для определения механизма тепловой и фотоиндуцированной диффузии

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Расчеты проводились по программе GaussView 3.07 полуэмпирическим методом ВЗЛР в базе 3-21G. Предполагается, что результаты, полученные для принятого кластера, могут быть качественно перенесены на макроскопический кристалл AgCl.

Результаты расчета представлены в табл. 1.

В верхней строке таблицы обозначены атомы плоского кластера, над которыми располагался адатом серебра. Расчет энергий проводился для адатома, над атомом серебра, хлора и центром атомного кластера, результаты представлены в электронвольтах. В столбцах «Положение» указаны высоты в ангстремах минимальных значений энергии адатома. При этом энергии адатома отсчитыв-

Таблица 1. Положения и энергии адатомов на поверхности хлорида серебра

	Ag		Cl		Середина ячейки	
	Положение	Энергия	Положение	Энергия	Положение	Энергия
Ag ⁰	3.4	1.2	2.4	0.0	2.3	0.4
Ag ⁻	4.5	0.026	2.7	0.0	2.4	0.2

вались от их минимальных значений. Расчеты показали, нейтральный атом серебра имеет минимальную энергию в позиции над атомом хлора, поэтому в клетке энергии Ag⁰Cl таблицы стоит цифра ноль. Для адсорбированного иона серебра максимальное значение энергии достигается в позиции над атомом серебра. Для обоих зарядовых состояний адатома серебра середина ячейки является седловой позицией. Поэтому тепловая диффузия адатомов серебра в обоих зарядовых состояниях происходит путем термофлуктуационного преодоления потенциального барьера, расположенного в центре ячейки.

В ячейках таблицы «Положение» указаны высоты в ангстремах, на которых достигаются минимальные значения энергии адатомов и адсорбированных ионов.

Для качественной оценки точности поведенных расчетов были вычислены энергии и атомные элект-

рические заряды для кластера Ag₁₆Cl₁₆ без присоединенного адатома серебра. Были найдены эти характеристики для основного и первого возбужденного состояния. Результаты представлены на рис. 1.

На первом рисунке изображен кластер Ag₁₆Cl₁₆ в основном состоянии с указанием заряда, сосредоточенного на соответствующем атоме. На втором рисунке представлено распределение зарядов для кластера в первом возбужденном состоянии. Энергия возбуждения получилась равной 5,2 эВ. Как видно из рисунка прирост энергии кластера связан с некоторым перераспределением заряда. Если энергию возбуждения сопоставить с шириной запрещенной зоны бесконечного кристалла, составляющую величину 3,2 эВ, то, учитывая эффект размерного квантования, можно полагать, что проведенные расчеты дают правильную адекватную картину в качественном плане.

Атомный кластер Ag₁₆Cl₁₆ с адатомом серебра в основном состоянии изображен на рис. 2. Интересно отметить, что адсорбированный атом серебра имеет отрицательный дробный заряд, отрицательный заряд контактирующего атома хлора оказывается меньше заряда других атомов, что свидетельствует о ковалентной связи между этим атомом и подложкой.

В случае заряженного кластера в основном состоянии лишний электрон располагается на адато-

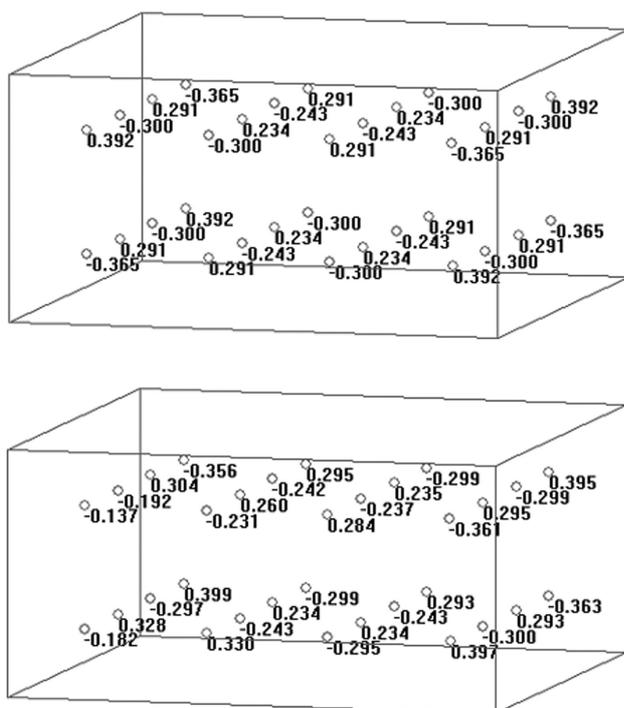


Рис. 1. Распределения зарядов по атомам в основном и первом возбужденном состояниях кластера Ag₁₆Cl₁₆

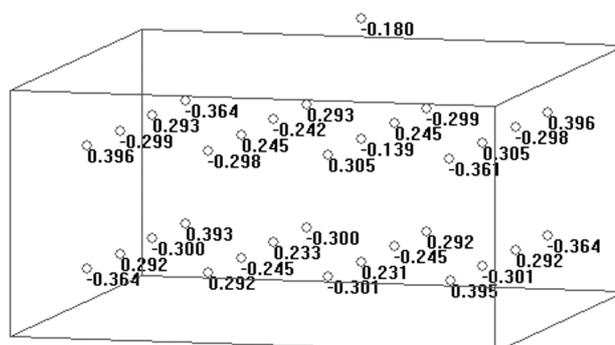


Рис. 2. Атомные заряды электронейтрального кластера Ag₁₆Cl₁₆ с адатомом серебра над хлором

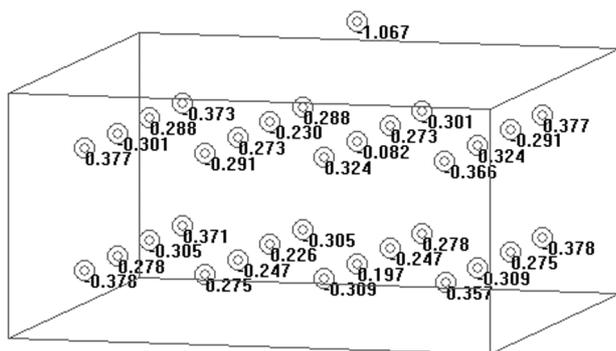


Рис. 3. Атомные заряды кластера $\text{Ag}_{16}\text{Cl}_{16}^-$ с адатомом серебра над хлором

ме и может срываться в кластер при возбуждении электронной системы (рис. 3)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При облучении светом происходит возбуждение зарядового состояния адатомов серебра. В результате возникает увеличение его кинетической энергии. Из результатов проведенных расчетов можно указать следующий механизм этого процесса. В соответствии с принципом Фрака-Кондона после поглощения фотона, скачком меняется волновая функция электрона, в то время как положение атомного ядра остается прежним. Поэтому при смене положения минимума энергии происходит преобразование потенциальной энергии в кинетическую, величина которой может существенно превосходить тепловую энергию и, возможно, потенциальную энергию барьера. Расчеты показали, что изменение потенциальной энергии при возбуждении адатома может достигать 0,1 эв. В этой ситуации адатом двигается, почти как свободная частица в периодическом поле подложки, и за время релаксации, как показывают оценки [9], про-

ходит траекторию длиной порядка 10^3 \AA . Этот механизм существенно ускоряет диффузию и, по-видимому, играет важную роль в процессе образования атомных кластеров на поверхности хлористого серебра, происходящем при создании изображения в результате фотографирования. В заключение отметим, что другим важным механизмом ускорения миграции адатомов выявляются безызлучательные переходы в электронной подсистеме, при которых происходит прямая передача энергии электронного возбуждения в энергию движения ядер. Этот механизм предполагается исследовать в будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кушир М. А., Латышев А. Н., Чибисов К. В., Ефимова М. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 2. С. 364—366.
2. Латышев А. Н., Бокарев В. В., Волошина Т. В. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. 1982. Т. 37. № 4. С. 580—585.
3. Джафаров Т. Д. Фотостимулированные атомные процессы вполупроводниках. М: Энергоатомиздат, 1984. С. 134.
4. Экитайн В. Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. Москва, Мир, 1995. С. 321.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Том VII. Теория упругости. 1987. М. Наука, С. 248.
6. Латышев А. Н., Чибисов К. В. // Журнал научной и прикладной фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28. № 3. С. 209—212.
7. Молоцкий М. И., Латышев А. Н., Чибисов К. В. Квазимолекулярная модель атомов, адсорбированных на поверхности ионного кристалла // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 2. С. 383—386.
8. Молоцкий М. И., Латышев А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 2. С. 359—360.
9. Даринский А. Б. // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 10. С. 25—29.

Даринский Александр Борисович — аспирант кафедры оптики и спектроскопии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 277-2727, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Darinskii Alexandr B. — the postgraduate student, department of optics and spectrography, Voronezh State University; tel.: (473) 277-2727, e-mail: opt@phys.vsu.ru