

versenytársai lehetnek, sőt, le is körözhetik azokat, hiszen a fény lényegesen gyorsabban terjed, mint az áram. Ezért azt is reméljük, hogy nem lesz szükség arra egy információtovábbító rendszerben, hogy egy optikai szálon érkező információt árammá alakítsunk, majd ezt feldolgozva egy elektronikus csip segítségével, az információ továbbviteléhez visszaalakítsuk fényvé, melyet optikai szálon továbbítunk. Ez olcsóbbá is teheti az információtechnológiai rendszereket. Véleményem szerint ez a lehetőség potenciálisan egy olyan jelentős paradigmaváltást eredményezhet, mint amikor az elektroncsövekről tranzisztorokra tértünk át. A felületi plazmonok nem-klasszikus tulajdonságai pedig azt a lehetőséget is magukban hordozzák, hogy a kvantuminformáció feldolgozásban ugyancsak ilyen eszközöket használjunk.

Összefoglalásképpen azt mondhatjuk, hogy a felületi plazmonok új típusú fénynek tekinthetők. Ez az új típusú fény olyan potenciális lehetőségeket rejt magában,

amelyek az alkalmazások igen széles spektrumát tehetik lehetővé, kezdve a közelítér-mikroszkópiától a teljesen optikai elven működő integrált „áramkörökig”, a kvantuminformáció feldolgozásban és még egy sor más területen. Mindez nemcsak azért lehetséges, mert a felületi plazmonokra nem érvényes a diffrakciós limit, hanem azért is, mert ezen túl még óriási elektromos térrel is rendelkeznek, több nagyságrenddel nagyobb, mint a gerjesztő fotonok tere. Ez azért áll elő, mert a gerjesztő fotonok energiája a felülethez kötve „kis térre” koncentrálódik. Ebben az óriási térben egy sor fizikai folyamat, például a Raman-szórás, sok nagyságrenddel (egyes esetekben 10^{12} – 10^{15} -szörösen) felerősödik, ami egyetlen molekula Raman-szórásának detektálását is lehetővé teszi. De ez az óriási tér élő szervezetek, például sejtek befolyásolására is alkalmas, ami például az orvosi alkalmazásokban (pl. rákterápia) adhat új eszközöket a kezünkbe. Az új lehetőségek részletezése azonban már túlmutat a jelenlegi írás keretein.

FÉMEK FELÜLETI STRUKTÚRAINAK KVANTUMMECHANIKÁJA

Kollár János
MTA SZFKI

Az anyagok felületét olyan ablaknak tekinthetjük, amelyen keresztül megismerhetjük az anyag belsejének fizikai és kémiai tulajdonságait, az anyag és környezete között lezajló reakciók mechanizmusát. Egy megfelelően előkészített, adott kémiai összetételű fémfelület gátolhat vagy elősegíthet különböző kémiai reakciókat. Egy megfelelően kialakított kristályos mikroszerkezet lényegesen javíthatja a fémfelületek tribológiai tulajdonságait. Ugyanakkor az elektronikai ipari technológiák hihetetlenül gyors fejlődése, a méretek rohamos csökkenése is egyre inkább nélkülözhetetlenné teszi az anyagok felületi tulajdonságainak pontos, kvantummechanikai leírását, az ott zajló folyamatok atomi szintű megértését.

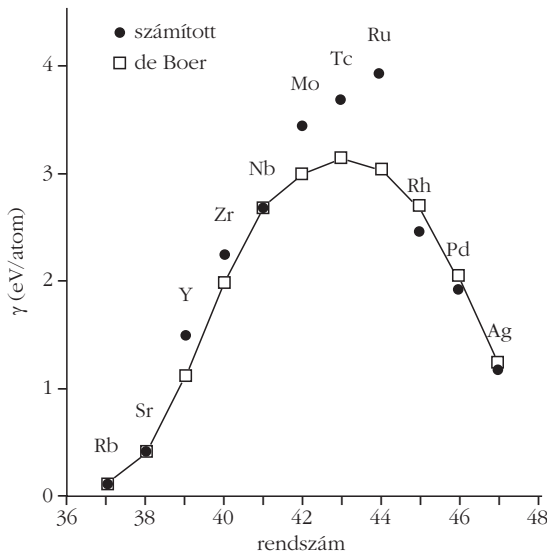
A felületfizikában az olyan alapvető fontosságú fizikai mennyiségek, mint a felületi energia, felületi feszültség, vagy a különböző felületi alakzatok, felületi lépcsők képződési energiája csak nagy bizonytalansággal mérhető. A felületi energia kísérleti értékei például többnyire fémolvadékcseppek felületi feszültségének méréséből, majd $T = 0$ K-re extrapolált értékéből származnak. Az így kapott értékek bizonytalansága meglehetősen nagy, és természetesen csak izotróp kristályokra vonatkoznak. Ezért e mennyiségek pontos értékeinek meghatározásában a kvantummechanikai számítási módszerek szerepe megnő. Az elmúlt években ezek közül kiemelkedő szerepet játszott a *sűrűségfüggő elmélet*, amely a bonyolult, sok atomot tartalmazó rendszerek leírásában szinte egyeduralkodóvá vált.

A sűrűségfüggő elmélet megalapozása *Hohenberg* és *Kohn* nevéhez fűződik [1]. (Az elmélet meg-

alozásáért Walter Kohn 1998-ban Nobel-díjat kapott.) Lényege, hogy egy külső térben mozgó elektronrendszer alapállapot energiáját az elektronsűrűség egyértelműen meghatározza. Így az alapállapot energiája az elektronsűrűség funkcionálja (függvénye), amelyre variációs elv érvényesül: a ténylegesen megvalósuló elektronsűrűség az alapállapot energiafunkcionált minimalizálja. A funkcionál pontos alakját nem ismerjük, de különböző pontosságú közelítéseit igen. A variációs elv alkalmazása a gyakorlati számításokban egy-elektron Schrödinger-egyenletek megoldására vezet, melyekben az elektronok közötti kicserélődési és korrelációs kölcsönhatást leíró, sűrűségfüggő effektív potenciál lép fel. Ez lehetővé teszi az egyenletek önkonzisztens megoldását, mivel az egyenletek megoldása után, az adott számú elektronállapot feltöltésével kapott elektronsűrűségnek meg kell egyeznie az effektív potenciál számításánál használt elektronsűrűséggel. A módszer segítségével meghatározhatjuk a rendszer teljes energiáját az atomok különböző elrendeződése esetén, így a felületi energiát, vagy a felületi feszültséget is.

A felületi energia

Felületi energiának (γ) nevezzük egy adott kristálytani irányban egységnyi felület létrehozásához szükséges többlet-szabadenergiát. Bármely egyensúlyi rendszerre a felületi energia mindig pozitív, hiszen negatív felületi energia spontán felületképződéshez,



1. ábra. 4d sorozatbeli fémek felületi energiái (eV/atom)

az anyag széteséséhez vezetne. Az 1. ábrán példaként összehasonlítjuk a 4d sorozat elemeinek „szoros illeszkedésű” felületeire számított felületi energiákat [2] de Boer és munkatársai mérési eredményeivel [3]. A számított értékek az elemek alapállapotú kristályszerkezetének legszorosabb illeszkedésű felületeire vonatkoznak, míg a kísérleti értékek olvadákcseppek felületi feszültségének $T = 0$ K-re extrapolált, mért értékei. A legtöbb fém esetén igen jó az egyezés a számított és mért értékek között, de molibdén, technécium és ruténium esetén lényeges eltéréseket tapasztalunk. Ennek fő oka, hogy a mérések izotróp anyagra, míg a számítások a kristály egy adott irányú felületére vonatkoznak. Az átmeneti fémek felületi energiái – a kohéziós energiához hasonlóan – jellegzetes, parabolikus rendszámfüggést mutatnak, a sorozat közepe körül maximálisak (*Friedel-parabola*). Ezt a viselkedést az energiasávok kialakulásának közismert fizikai képe alapján érthetjük meg, miszerint a sorozat elején az atomi szintnél alacsonyabb energiájú, „kötő” elektronpályák töltődnek fel, majd a sorozat közepétől kezdődően az atomi szintnél magasabb energiájú, „lazító” pályák. A felületi ener-

gia mintegy ötöde a kohéziós energiának. Ezt a felületi koordinációs szám (legközelebbi szomszédok száma) csökkenésével magyarázhatjuk meg, ami a sávszélesség csökkenésére vezet.

A felületi energia anizotrópiája

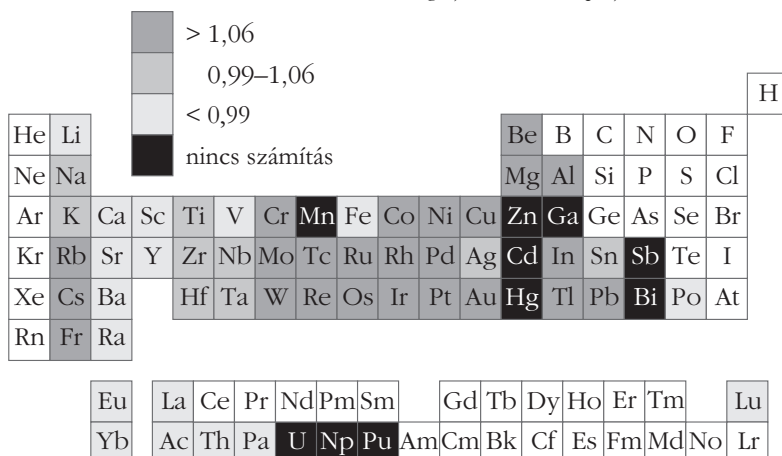
A felületi energia kristályos anyagok esetében irányfüggő. Általában azt várjuk, hogy a legszorosabban pakolt felület (lapcentrált szerkezetnél az (111), tércentrálnál az (110), hexagonális szoros illeszkedésű szerkezetnél pedig a (0001) Miller-indexű felület) a legalacsonyabb energiájú, de ez nincs mindig így. A felületi energia anizotrópiáját jellemezhetjük az alacsony indexű felületek felületi energiáinak hányadosával, így lapcentrált (fcc) esetben a $\gamma_{100}/\gamma_{111}$, tércentrálnál (bcc) a $\gamma_{100}/\gamma_{110}$ mennyiséggel, míg hexagonális szoros illeszkedésű szerkezetnél (hcp) a $\gamma_{10\bar{1}0}/\gamma_{0001}$ mennyiség átlagával. Izotróp esetben a fenti anizotrópia-faktor nyilvánvalóan egységnyi, és értéke annál inkább eltér egytől, minél anizotrópabb a felületi energia.

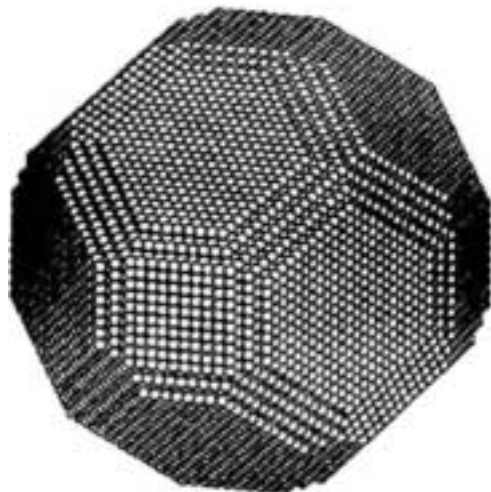
Eredményeinket a periódusos rendszerben található legtöbb fémre a 2. ábrán összegeztük. A fémes kötés természetétől függően három csoportot különböztethetünk meg. Az első csoportba tartoznak azok a fémek, amelyekben az atomok viszonylag távol vannak egymástól és a kötési elektronok nagyrészt az atomok körül helyezkednek el, az intersticiális tartományok járuléka a felületi energiához elhanyagolható. Ebben az esetben az atomonkénti felületi energia jó közelítéssel állandó, és a felületi energiasűrűség (γ) az egységnyi felületen lévő atomok számának csökkenésével csökken. E fémeknél az anizotrópia-faktor kisebb egynél: ide tartoznak a könnyű alkáli, és alkáli földfémek, valamint az átmeneti fémsorozatok első elemei.

A második csoportban a kötési elektronoknak egy lényeges hányada egyenletesen oszlik el az intersticiális tartományban, itt a felületi energia csak kevésbé függ a felület orientációjától. Ez a viselkedés jellemző a titán- és vanádium-csoport elemeire.

A harmadik csoportba azok a fémek tartoznak, amelyekben a fémes kötés erősen kovalens jellegű, itt a kötési elektronok lényeges hányada halmozódik fel az atomok közötti tartományban. A fémes kötés kovalens jellege abban nyilvánul meg, hogy a felületi energiát első közelítésben az határozza meg, hogy egy adott irányú felület létrehozásához hány legközelebbi szomszéd kötetést kell elvágnunk. Az átmeneti fémsorozatok közepén és végén elhelyezkedő elemek, valamint a p-fémek jellemezhetők ezzel az erős anizotrópiával. A tércentrált szerkezetű vas mágneses alapállapota következtében anomális viselkedést mutat. A mágneses energiajáruléka erősen csökkenti az (100) felület felületi energiáját a legszorosabb illeszkedésű (110) felületéhez képest.

2. ábra. Fémek felületi energiájának anizotrópiája





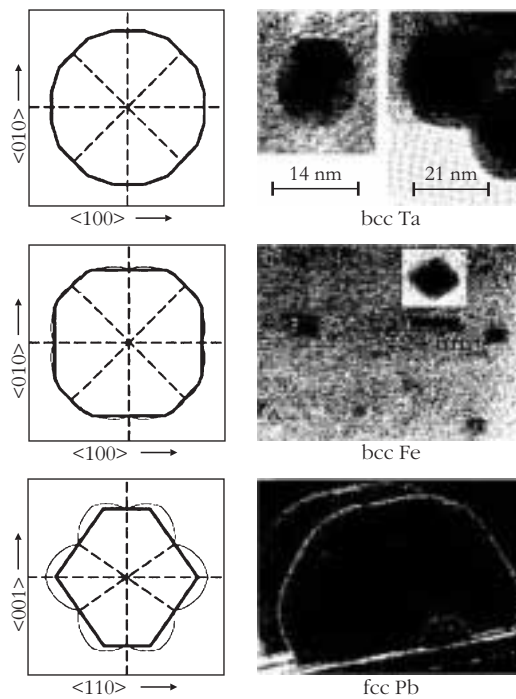
3. ábra. Nb-nanorészecske egyensúlyi alakja

Nanoméretű kristályok egyensúlyi alakja

A nanoméretű egykristályok egy adott hőmérsékleten olyan egyensúlyi alakot vesznek fel, amely a felületi szabadenergiájukat minimalizálja, ezért $T=0$ K hőmérsékleten az egykristályok egyensúlyi alakját a nanoméretetek tartományában a felületi energia $\gamma(\mathbf{n})$ irányfüggése teljes egészében meghatározza. Emiatt gyenge anizotrópiánál az átmeneti fém-sorozatok elején az egyensúlyi alak gömb, míg a sorozatok közepén és végén, valamint a p-fémeknél komplex poliéder.

A felületi energiát minimalizáló egyensúlyi alakot az úgynevezett Wulff-szerkesztéssel [4] határozhatjuk meg, ami feltételezi a $\gamma(\mathbf{n})$ függvény ismeretét. Ennél a geometriai minimalizálási eljárásnál egy adott pont körül felmérjük a felületi energia $\gamma(\mathbf{n})$ értékeit, majd a végpontokban a sugárra merőleges síkokat fektetünk. A síkok burkoló poliédere lesz a felületi energiát minimalizáló egyensúlyi alak. Erre mutatunk példát a 3. ábrán bcc nióbiumra.

A nanoméretű fémrészecskéknél a kvantummechanika első elveiből számolt egyensúlyi alakjára mutatunk néhány példát a 4. ábrán. Látható, hogy általában, ahol a felületi energia közel izotróp irányfüggést mutat, a nanorészecske közelítőleg gömb alakú. A jóval erősebb anizotrópiát mutató vas és ólom esetében az egyensúlyi részecskealak metszete négyzet-, illetve hatszög alakú, a megfigyelésekkel jó egyezésben.

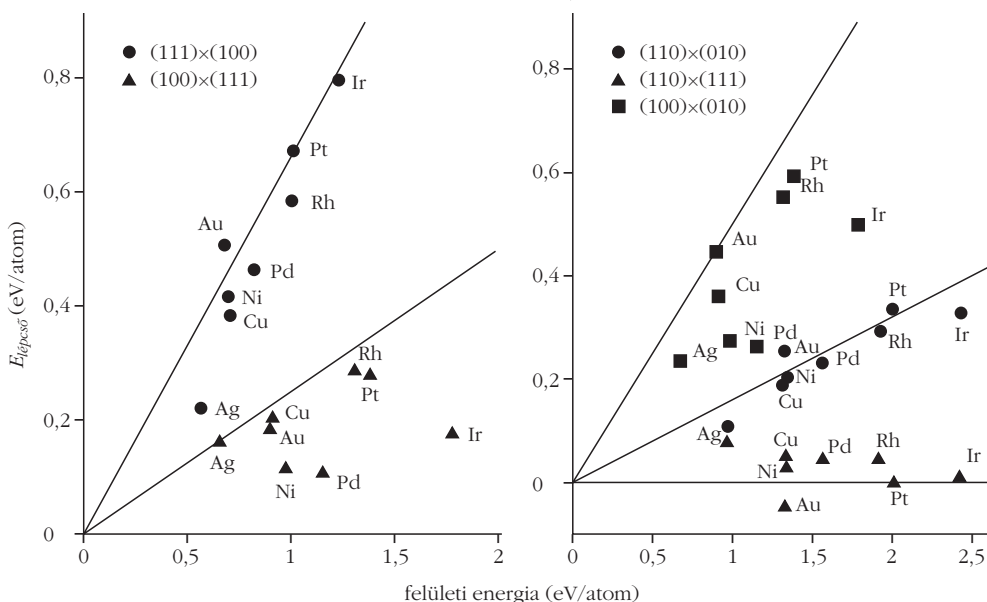


4. ábra. Nanorészecskék egyensúlyi alakja

Felületi lépcsők és szigetek

A fémfelületeken kialakuló geometriai alakzatok közül az egyik leggyakoribb az egy- vagy többatomos felületi lépcső. Az egyatomos felületi lépcsők képződési energiáját a felületi rekonstrukció alappennyiségének tekinthetjük. Sajnos a lépcsők képződési energiájának közvetlen mérése nem kivitelezhető, és az alacsony hőmérsékleti adatok legtöbb esetben a felületi szabadenergia magas hőmérsékleten mért irányfüggésének $T=0$ K-re extrapolált értékeiből származnak. Ezért a lépcsők képződési energiájának pontos, kvantummechanikai számítása alapvető fontosságú.

5. ábra. Felületi lépcsők energiája fcc szerkezetre



Egy tökéletes (hkl) Miller-indexű felületen kialakuló ($h'k'l'$) indexű lappal határolt egyatomos lépcsőt az egységnyi hosszúságra jutó β többlet-szabadenergiával, vagy az egy atomra jutó $E_{lépcső} = \beta d$ képződési energiával jellemezhetjük (d az atomok távolsága a lépcső éle mentén). A lépcsőt a $(hkl) \times (h'k'l')$ szimbólummal jelöljük. A számítások részleteinek ismertetésétől ismét eltekintve, csak az eredményeket mutatjuk be néhány felületi lépcsőre az 5. ábrán lapcentrált szerkezetű, a 6. ábrán tércentrált szerkezetű átmeneti és nemesfém esetében [5]. A lépcsőképződési energiákat a „lépcsőterasz”-nak, azaz a (hkl) indexű felület felületi energiájának függvényében ábrázoltuk. Egy csak legközelebbi szomszédokat tartalmazó kötésmodellben ugyanis a lépcsőképződési energia a felületi energiával egyenesen arányos, az egyenes meredeksége pedig csak a felület geometriájától függ (attól, hogy hány elsőszomszédkötést vágunk el a lépcső létrehozásakor). Legnagyobb képződési energiája annak a lépcsőnek van, ahol a legnagyobb az atomok távolsága a lépcső éle mentén, és a terasz a legszorosabb illeszkedésű felületnek felel meg (lapcentrált köbös esetben az $(111) \times (100)$, tércentrált esetben az $(110) \times (001)$ lépcső). Az 5. ábráról látható, hogy a lépcsőképződési energiák lapcentrált köbös szerkezetnél általában jól követik az egyeneseket, ami azt tükrözi, hogy csupán legközelebbi szomszéd párkölcsönhatással a felület energetikája jól leírható. Nem ez a helyzet tércentrált köbös felületi lépcsők esetén, ahol a második szomszéd kölcsönhatások szerepe megnő, bár itt is világosan megfigyelhető a kapcsolat a lépcsők képződési energiája és a felületi energia között.

A lépcsőképződési energia anizotrópiája meghatározza a felületen képződő szigetek egyensúlyi alakját. A lapcentrált köbös (100) felületen az ábrák alapján az anizotrópiára azt kapjuk, hogy $\beta_{(110) \times (010)} / \beta_{(100) \times (111)} =$

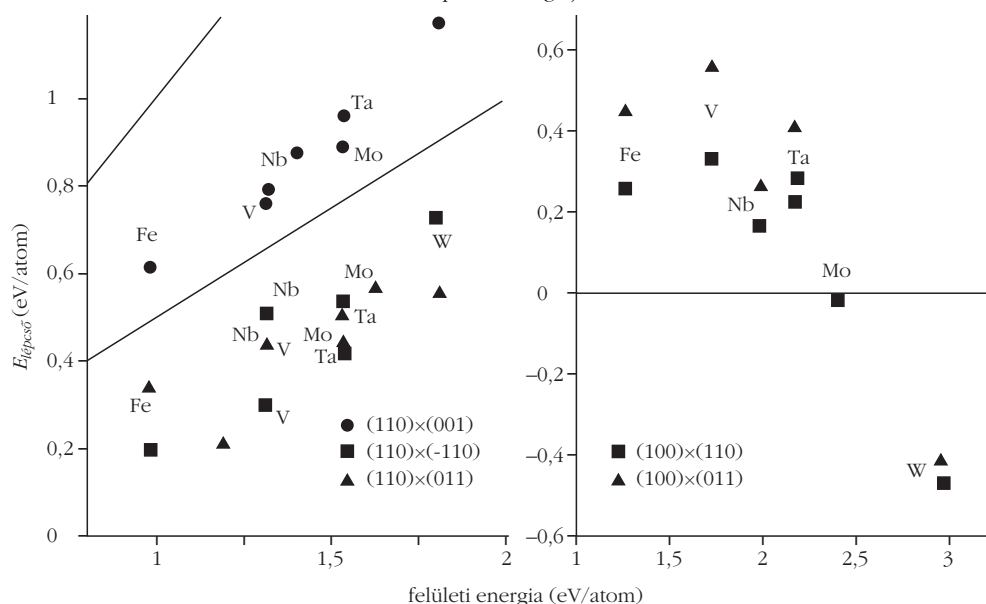
1,1–1,9. A kétdimenziós Wulff-szerkesztés segítségével ennek alapján azt várjuk, hogy a képződő szigetek négyzetesek lesznek, az (110) iránnyal párhuzamos oldalakkal (ha az arány $2^{1/2}$ -nél nagyobb, az egyensúlyi alak szabályos négyzet, különben nyolcszög). Ezt alátámasztják a kísérleti megfigyelések, melyek azt mutatják, hogy az Ag (100) felületen nagy valószínűséggel $(100) \times (111)$ lépcsők képződése figyelhető meg [6], Ir (100) esetén pedig a szigetek megfigyelt egyensúlyi alakja négyzet (110) irányú oldalakkal [7]. Az fcc (110) felületen a legtöbb átmeneti fémre $\beta_{(110) \times (010)} \approx \beta_{(110) \times (\bar{1}11)}$ és $\beta_{(110) \times (111)} / \beta_{(110) \times (010)} \approx 1$. Ezért azt várjuk, hogy az esetlegesen képződő szigetek az (110) iránnyal párhuzamos, hosszú élekkel rendelkeznek.

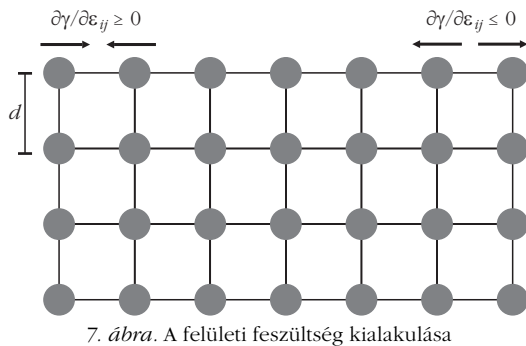
A bcc (110) szerkezetnél a lépcsőképződési energia anizotrópiájára a két fő irányban azt találtuk, hogy a $\beta_{(110) \times (001)} / \beta_{(110) \times (\bar{1}10)}$ arány 1,1 és 1,7 közé esik a vas kivételével, ahol ez az arány 2,2. Ezért valószínűtlen, hogy vas (110) felületen $(110) \times (001)$ típusú lépcsők képződjenek. A kétdimenziós Wulff-szerkesztés alapján az jósolható, hogy az (110) felületen V, Nb és Ta esetében kissé deformált nyolcszög alakú szigetek, Mo és W esetében pedig hatszög alakú szigetek képződhetnek. A bcc (100) felületeken – Mo és W kivételével – nyolcszög alakú szigetek képződése várható.

A felületi és lépcsőképződési energiák alapján következtethetünk egyes felületek stabilitására, illetve instabilitására, rekonstrukciójára is. Az fcc (110) és bcc (100) felületeken az atomok viszonylag ritkán helyezkednek el. Ha ezeken a felületeken hozunk létre olyan lépcsőket, ahol a legkisebb az atomok távolsága az élek mentén (mint az fcc $(110) \times (111)$, vagy a bcc $(100) \times (110)$ és $(100) \times (011)$ lépcsőknél), akkor a lépcsők létrehozásához nem vágunk el többlet elsőszomszédkötéseket, azaz ezeknek az energiája elsőszomszéd-közelítésben nulla. Ez látható az 5. és 6. ábrákon.

Ezekben az esetekben a lépcsőképződési energiák általában kicsik, és értéküket a második, harmad stb. kölcsönhatások szabják meg. Az ábrákról látható, hogy Pt és Au, valamint a Mo és W esetében a lépcsőképződési energia negatív, ami a felület instabilitására, spontán felületi rekonstrukcióra utal. Ez összhangban van a Pt és Au (110) felületén megfigyelt „sorhiány” rekonstrukcióval [8] (missing row reconstruction), vagy a W (100) felületén megfigyelt 2×2 -es felületi rekonstrukcióval [9].

6. ábra. Felületi lépcsők energiája bcc szerkezetre





7. ábra. A felületi feszültség kialakulása

Felületi feszültség és relaxáció

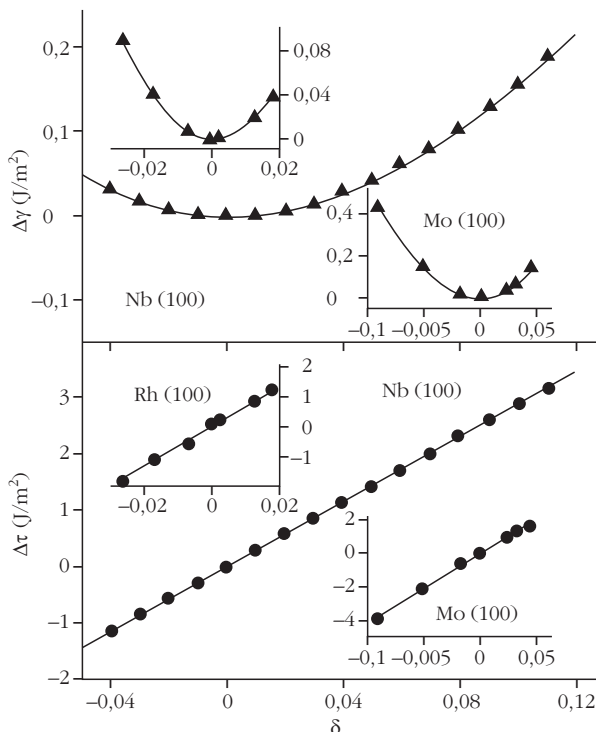
Az előzőekben láttuk, hogy a felületi alakzatok képződési energiáinak kvantummechanikai számítása alapján értékes információk nyerhetők a fémfelület morfológiájáról. Felmerül a kérdés, hogy van-e olyan fizikai mennyiség, amelynek értékéből következtetni lehet egy esetleges felületi rekonstrukció bekövetkezésére. Ez a fizikai mennyiség a felületi feszültség, ami a fémfelületen akkor keletkezik, ha a felületi réteg az anyag belsejétől eltérő rácsállandót preferál. Általában ez a helyzet valósul meg, hiszen az elektronok sűrűségeloszlása a felületen és az anyag belsejében különböző. A felületi feszültség keletkezését a 7. ábrán szemléltetjük. Előjelét az határozza meg, hogy a γ felületi energia a felület ϵ_{ij} deformációja során hogyan változik. Ha a felületi energia nyújtásra nő, akkor nyújtó felületi feszültségről, ha csökken, akkor összenyomó felületi feszültségről beszélünk, amit az anyag belsejének geometriája kényszerít rá a felületre. Ha túl nagy a feszültség, akkor a felület rekonstruálódhat.

Most csak olyan esetekről beszélünk, amikor a felületi feszültség nem éri el a rekonstrukcióhoz szükséges mértéket, és a felület ideális marad. Ekkor a felületi geometria megengedett változása a felület relaxációja során csak a felületi rétegtávolság relaxációja. Az ábrán d -vel jelöltük a felületi rétegtávolságot, ami általában eltérhet az anyag belsejében mért rétegtávolságtól. A felületi feszültséget és energiát a Shuttleworth-egyenlet kapcsolja össze:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{A} \frac{\delta A\gamma}{\delta \epsilon_{ij}} = \gamma \delta_{ij} + \frac{\delta \gamma}{\delta \epsilon_{ij}}$$

Folyadékoknál az atomok szabadon átrendeződhetnek a felület deformációja (nyújtása, összenyomása) során, így a felületi energia nem változik, azaz az utolsó tag nulla. Ezért ebben az esetben a felületi energia és feszültség egyenlő, ami gyakran azt eredményezi, hogy a két mennyiséget összekeverik. Szilárd felületeknél a két mennyiség különböző, a felület relaxációja során a rétegtávolságtól való függésük is teljesen eltérő. Erre mutatunk néhány példát a 8. ábrán a 4d sorozatból.

Az ábráról a Nb, Rh és Mo példáján látható, hogy míg a felületi energia kvadratikusan függ a $\delta = \Delta d/d$



8. ábra. Felületi energia és feszültség a rétegtávolság függvényében

relatív rétegtávolságtól és a vizsgált tartományban nagyon keveset változik (nyilvánvalóan minimumot mutat az egyensúlyi értéknél), addig a felületi feszültség változása több, mint egy nagyságrenddel nagyobb, és jó közelítéssel lineárisnak tekinthető. A felületi feszültség értékének számításánál a felületi réteg egyensúlyi relaxációjának pontos meghatározása ezért rendkívül fontos.

Az elmondottak alapján talán az olvasó számára is világossá vált a kvantummechanikai számítások fontossága a felületfizika „vizsgálati módszerei” között. E számítások szerepe egyre nő a számítástechnikai lehetőségek növekedésével. Jelentőségük abban áll, hogy segítségükkel képesek vagyunk „ideális” felületeket vizsgálni, és ezekre meghatározni az alapmennyiségeket. A kísérletekben természetesen ideális felület nem létezik, legfeljebb egyre inkább törekedhetünk az ideális állapot megközelítésére. Ugyanakkor egy realiztikusabb, komplex felület leírása további kihívást jelent az elmélet számára.

Irodalom

1. P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* 136 (1964) B864; W. Kohn, L.J. Sham, *Physical Review* 140 (1965) 1133
2. L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, *Surface Science* 411 (1998) 186
3. F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, *Cobeston in Metals*. North-Holland, Amsterdam (1988)
4. G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie* 34 (1901) 449
5. L. Vitos, H.L. Skriver, J. Kollár, *Surface Science* 425 (1999) 212
6. Ch. Teichert, Ch. Ammer, M. Klaua, *Physica Status Solidi* 146a (1994) 223
7. Chonglin Chen, Tien T. Tsong, *Surface Science* 336 (1995) L735
8. H. Hornis, J.R. West, E.H. Conrad, R. Ellialtioglu, *Physical Review* B47 (1993) 13055
9. R.A. Barker, P.J. Estrup, F. Jona, P.M. Marcus, *Solid State Communication* 25 (1978) 375