

Колебательные состояния на поверхностях Cu (100) с адслоями Ni

© Г.Г. Русина*, И.Ю. Складнева**,*, Е.В. Чулков**,**

* Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

** Donostia International Physics Center (DIPC),

20018 San Sebastian/Donostia, Spain

*** Universidad del Pais Vasco/Euscaal Herriko Unibertsitatea,

20080 San Sebastian/Donostia, Spain

E-mail: rusina@sms.tsc.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2002 г.)

С использованием метода погруженного атома проведены расчеты колебательных спектров для поверхности Cu(100) с одним и двумя монослоями Ni. Детально обсуждаются релаксация поверхности, дисперсия поверхностных фононов, а также поляризация колебательных мод адсорбента и подложки. Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и могут использоваться для их интерпретации. Обсуждается изменение межатомных взаимодействий при нанесении адсорбатов.

Работа выполнена при поддержке Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации (грант №40-012.1.1.1153).

Динамические свойства металлических поверхностей с адсорбатами вызывают большой интерес, так как адсорбированный слой модифицирует спектр поверхностных фононов и может приводить к образованию новых локализованных или резонансных мод. Кроме того, исследование колебательных спектров позволяет лучше понять механизмы взаимодействия подложки с адслоями [1,2].

Экспериментальное изучение фононных мод чистых поверхностей Cu и Ni, а также поверхностей этих металлов с адсорбатами проводится в основном с использованием методов высокоразрешающей спектроскопии потерь энергии электронов (HREELS) [3] и неупругого рассеяния атомов гелия (HAS) [1]. Например, в работе [3] изучалась дисперсия релеевской моды и поверхностного резонанса вдоль направления $\overline{\Gamma M}(100)$ при нанесении одного (1 ML) и двух (2ML) монослоев Ni на поверхность Cu(100). Теоретическая трактовка экспериментальных результатов дается, как правило, в моделях силовых постоянных, подогнанных под экспериментальное поведение релеевской моды [3].

В настоящей работе для расчета колебательных спектров релаксированных поверхностей n ML Ni/Cu(100), где $n = 1, 2$, использовался метод погруженного атома (МПА), в котором имеется вклад в полную энергию, определяемый электронной плотностью и описывающий многочастичные взаимодействия [4,5]. Этот метод успешно применяется для исследования различных свойств поверхности чистых металлов, сплавов, а также поверхностей с адсорбатами [5–8].

1. Метод расчета

В МПА [4,5] потенциальная энергия имеет вид

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + 1/2 \sum_{ij} \varphi(r_{ij}). \quad (1)$$

В этом выражении второе слагаемое представляет собой парный потенциал взаимодействия атомов, где r_{ij} — расстояние между атомами i и j . Первое слагаемое описывает многочастичные эффекты, здесь F_i — энергия погруженного атома, которая определяется электронной плотностью в узле r_i . Последняя находится как суперпозиция атомных электронных плотностей

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}), \quad (2)$$

где ρ_j^a получаются из решения задачи для свободного атома в приближении функционала локальной плотности [9]. Взаимодействия учитывались до четвертой координационной сферы включительно. Параметры метода подгонялись под экспериментальные данные для меди и никеля по энергии сублимации, равновесному объему, энергии образования вакансии, модулю всестороннего сжатия, модулю упругости, а также по энергии образования сплава Ni–Cu [5].

2. Результаты расчета. Обсуждение

Равновесное положение поверхностных слоев (релаксированная геометрия) находилось методом молекулярной динамики при нулевой температуре. Расчет для поверхности 1ML Ni/Cu(100) показал, что расстояние между поверхностными слоями $d_{\text{Ni-Cu}_1}$ уменьшается на 9.6% по сравнению с межслоевым расстоянием в объемной меди. В случае 2ML Ni/Cu(100) первое межслоевое расстояние $d_{\text{Ni}(s)-\text{Ni}(t)}$ (s — поверхность, t — интерфейс) меньше, чем в объемном никеле, на 3.7%, а расстояние между подложкой и интерфейсовым адслоем никеля $d_{\text{Cu}_1-\text{Ni}(t)}$ также на 2% уменьшается и практически соответствует межслоевому расстоянию в никеле. Причем в обоих случаях поверхностный слой

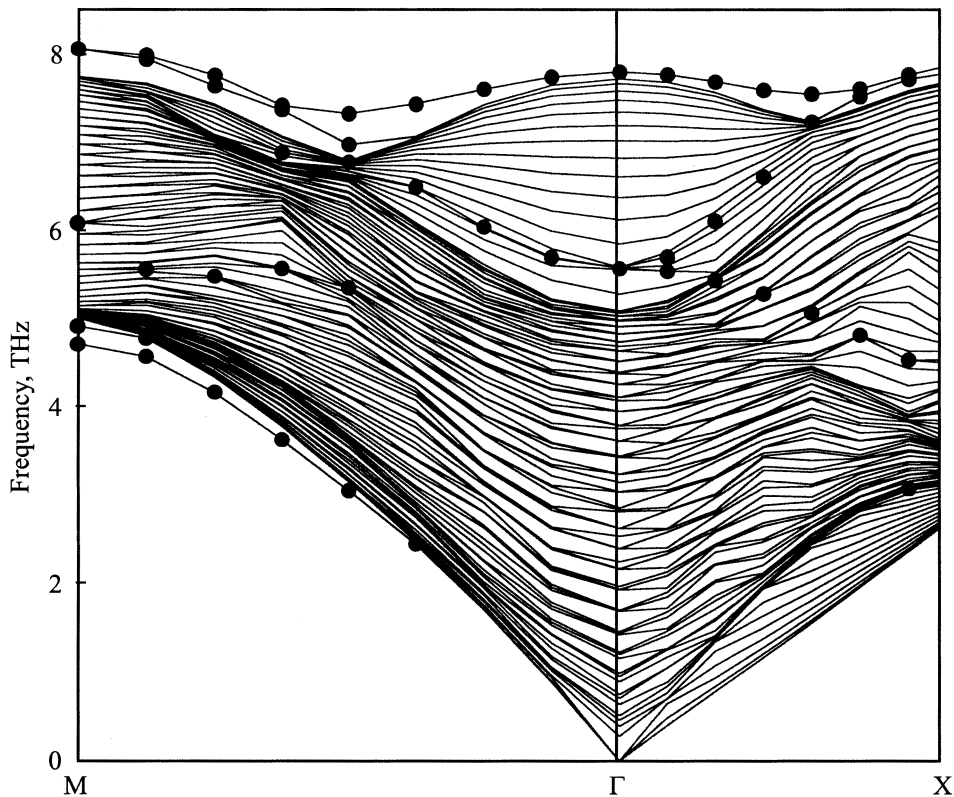


Рис. 1. Рассчитанные фоновые дисперсионные кривые для релаксированной 30-слойной пленки 2ML Ni/Cu(100). Поверхностные состояния показаны черными кружками.

подложки релаксирует по направлению к адслоям, в результате чего первое межслоевое расстояние в подложке $d_{\text{Cu}_1-\text{Cu}_2}$ увеличивается на 0.4–1.2%. Такое поведение не характерно для чистых поверхностей ГЦК металлов с плотной упаковкой (100) и (111), где изменение межслоевое расстояние на поверхности обычно не превышает нескольких процентов. Так, например, релаксация верхнего атомного слоя для Cu(100) и Ni(100) составляет $\sim 1.4\text{--}2.0\%$, что хорошо согласуется с другими расчетами [10,11]. Таким образом, с одной стороны, наблюдается усиление релаксации поверхности при нанесении адслоев, с другой стороны, полученные результаты показывают, что с увеличением толщины покрытия (Ni) и удалением поверхностного слоя Ni от подложки Cu релаксация в поверхностном слое уменьшается.

Расчет колебательных спектров проводился в модели тонких пленок. Для этого использовалась 30-слойная пленка Cu(100), на которую с обеих сторон наносился слой (1 или 2ML) никеля со структурой $p(1 \times 1)$. Дисперсионные кривые рассчитывались для релаксационных поверхностей 1ML Ni/Cu(100) и 2ML Ni/Cu(100) вдоль всех направлений двумерной зоны Бриллюэна (ЗБ). Спектр поверхностных состояний и его подробное описание для 1ML Ni/Cu(100) опубликованы в [8].

Основным результатом в этом случае является наличие сильной гибридизации вертикально поляризованной моды адслоя с релеевской модой подложки при уменьшении волнового вектора \mathbf{k} . Частота этого состояния уменьшается значительно быстрее, чем в случае поверхности Ni(100) [3,8]. Чем меньше \mathbf{k} , тем глубже релеевская мода проникает в подложку и тем слабее влияние адсорбата. Это приводит к тому, что при малых значениях \mathbf{k} эта мода ведет себя как релеевская мода поверхности Cu(100). Другой особенностью является появление высокочастотных поверхностных состояний выше объемного спектра.

Дисперсионные кривые для 2ML Ni/Cu(100) вдоль направлений $\overline{\Gamma M}$ и $\overline{\Gamma X}$ двумерной ЗБ приведены на рис. 1. В настоящей работе ограничимся рассмотрением этих направлений, поскольку для них имеются экспериментальные данные [3]. Как видно из рисунка, в направлении $\overline{\Gamma M}$ ниже проекции объемных мод имеются два поверхностных состояния. Нижнее, с частотой 4.72 THz в точке M, представляет собой релеевскую моду подложки и связано с колебаниями атомов подложки в направлении, перпендикулярном поверхности. Второе состояние проявляется только в окрестности точки M (4.93 THz), оно полностью локализовано на

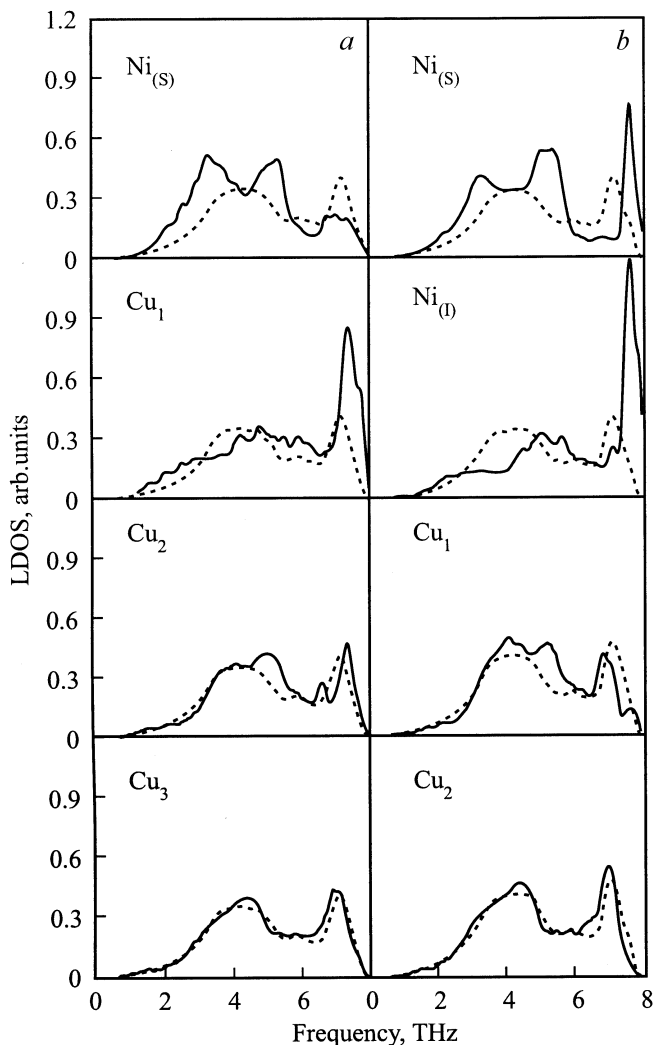


Рис. 2. Локальная плотность состояний (сплошная линия) а) для 1ML Ni/Cu(100); б) для 2ML Ni/Cu(100) вместе с объемной плотностью (штриховая линия).

поверхностном слое никеля и имеет ту же поляризацию, что и предыдущее состояние. Таким образом, при нанесении второго адслоя никеля начинает формироваться релейская мода адслоя. Подобное состояние в случае одного монослоя Ni отсутствует. В работе [3] экспериментально полученное нижнее поверхностное состояние для 2ML Ni/Cu(100) имеет частоту 4.95 THz в точке M , что хорошо согласуется с нашими данными. Выше объемного спектра вдоль всех направлений ЗБ имеется двукратно вырожденное поверхностное состояние, на 100% локализованное в адслоях. В направлении $\overline{\Gamma M}$ и $\overline{\Gamma X}$ эта мода расщепляется на две, которые соответствуют продольным (нижнее) и вертикальным (верхнее) колебаниям атомов. При этом колебательные моды максимально локализованы ($\sim 80\%$) на интерфейсном слое никеля. Подобное состояние имеется и в направлении $\overline{\Gamma X}$, но с поперечными колебаниями атомов в плоскости интерфейса.

Необходимо подчеркнуть, что кроме нижней моды в направлении $\overline{\Gamma M}$, полностью локализованной на подложке, все остальные поверхностные состояния либо относятся к адслоям никеля, либо это смешанные моды, когда в колебаниях участвуют как атомы подложки, так и атомы адсорбата. Последнее свидетельствует о сильной гибридизации колебательных состояний подложки и адслоев. Другой особенностью является появление высокочастотных поверхностных мод в точке Γ . Такие состояния характерны для вицинальных (ступенчатых) металлических поверхностей [12] и не существуют на поверхностях (100) и (111) ГЦК металлов.

Локальная плотность состояний (LDOS) для 1ML Ni/Cu(100) и 2ML Ni/Cu(100) показана на рис. 2. Здесь же (штриховая линия) приведена LDOS для центрального слоя медной пленки, плотность состояний нормирована на единицу. Можно выделить три пика в LDOS для поверхностного слоя. Основной вклад в первый пик дают низкочастотные моды, расположенные ниже объемных состояний. Второй пик определяется состояниями на границе ЗБ в запрещенных щелях. Все они имеют смешанный характер колебаний. Третий (высокочастотный) пик связан с продольными и поперечными колебаниями атомов адслоев. Из рис. 2, б наглядно видно, что максимальная локализация поверхностных состояний приходится на интерфейсный слой никеля ($\sim 70\%$). Наблюдается также смягчение фоновых мод по отношению к объемным состояниям, но значительно менее выраженное, чем в случае чистых поверхностей Cu(100) и Ni(100) [10,11]. Анализ LDOS показал, что уже второй слой подложки практически не отличается от центрального слоя пленки.

Значительное влияние на колебательные спектры оказывает изменение межатомных взаимодействий при нанесении адсорбатов, поэтому мы провели расчет силовых постоянных для 1ML Ni/Cu(100) и 2ML Ni/Cu(100). Анализ полученных результатов показал, что происходит сильное ослабление межатомных взаимодействий в плоскости интерфейсового слоя Ni ($\sim 50\%$) по сравнению с объемными значениями в никеле. Такое ослабление не характерно для чистых поверхностей Cu(100) и Ni(100) и его можно отнести к влиянию подложки. Это изменение межатомного взаимодействия нельзя объяснить только релаксацией поверхности, необходимо также учитывать изменения электронной структуры в пленках никеля. Теоретические расчеты, проведенные для этих систем [13], показали наличие сильной гибридизации электронных орбиталей меди и никеля и переноса заряда из подложки в интерфейсовый слой никеля. Что касается силовых постоянных между первыми двумя слоями в системах 1ML Ni/Cu(100) и 2ML Ni/Cu(100), то они больше объемных значений на 20–30%. Такое поведение характерно для поверхности (100) ГЦК металлов и наблюдалось для чистых поверхностей Cu(100) и Ni(100) [3]. Имеется незначительное усиление ($\sim 3.5\%$) межатомных взаимодействий в поверхностном

слое подложки Cu_1 в сравнении с объемными значениями. Сравнение наших результатов с данными о силовых постоянных в работе [3] показало хорошее согласие.

Таким образом, из расчетов равновесной геометрии поверхности можно сделать вывод, что значительную релаксацию поверхности вызывает присутствие 1ML никеля, при увеличении толщины покрытия и удалении поверхностного слоя (Ni) от подложки (Cu) релаксация в поверхностном слое уменьшается. Проведенные в настоящей работе расчеты колебательных состояний в системах 1ML Ni/Cu(100) и 2ML Ni/Cu(100) показали, что в первой системе при малых значениях волнового вектора \mathbf{k} возникает сильная гибридизация вертикально поляризованной колебательной моды адслоя с релеевской модой подложки. Релеевская мода адсорбата отсутствует и начинает формироваться только при нанесении второго адслоя никеля. Практически все поверхностные состояния в случае 2ML Ni/Cu(100) локализованы на адслоях никеля. Особенностью этой системы является наличие высокочастотных поверхностных мод в точке Γ , что характерно только для вицинальных поверхностей ГЦК металлов. Анализ силовых постоянных для 1ML Ni/Cu(100) и 2ML Ni/Cu(100) показал, что происходит сильное ослабление межатомных взаимодействий в интерфейсовом слое никеля и увеличение силовых постоянных между первыми двумя слоями по сравнению с объемными значениями.

Список литературы

- [1] R. Berndt, J.P. Toennies, Ch. Woll. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **44**, 183 (1987).
- [2] W. Daum. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **44**, 271 (1987).
- [3] C. Stuhlmann, H. Ibach. *Surf. Sci.* **219**, 117 (1989).
- [4] M.S. Daw, M.I. Baskes. *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [5] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
- [6] T.S. Rahman, J.E. Black. *Phys. Rev. B* **48**, 5530 (1993).
- [7] J.E. Black, Z.J. Tian, T.S. Rahman. *Surf. Sci.* **291**, 215 (1993).
- [8] I.Yu. Sklyadneva, G.G. Rusina, E.V. Chulkov. *Surf. Sci.* **433–435**, 517 (1999).
- [9] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [10] M. Rocca, S. Lehwald, H. Ibach, T.S. Rahman. *Surf. Sci.* **171**, 632 (1986).
- [11] M. Wutting, R. Franchy, H. Ibach. *J. Phys. B* **65**, 71 (1986).
- [12] I.Yu. Sklyadneva, G.G. Russia, E.V. Chulkov. *Surf. Sci.* **416**, 17 (1998).
- [13] Wang Ding-sheng, A.J. Freeman, H. Krakauer. *Phys. Rev. B* **26**, 3, 1340 (1982).