Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 4, с. 261 – 266

Атомная структура и фононы сверхтонкой пленки Pb на поверхности Al(100)

Г. Г. Русина[1]*, С. Д. Борисова, Е. В. Чулков*[+]

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия

Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

[+]*Donostia International Physics Center (DIPC), and CFM, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Departamento de Física de Materiales, UPV/EHU, 20080 San Sebastián, Spain*

Поступила в редакцию 7 июля 2014 г.

Представлены результаты теоретического исследования атомной и фононной структуры сверхтонкой пленки Pb на поверхности Al(100). Обсуждаются поверхностная релаксация, локальная плотность колебательных состояний и поляризация фононных мод адатомов и атомов подложки. Показано, что адсорбция Pb приводит к осциллирующей релаксации поверхности подложки и появлению коробления структуры в подповерхностных слоях. Сравнительный анализ колебательных характеристик чистой поверхности подложки и поверхности в присутствии адатомов показал, что адсорбционное взаимодействие в системе и ее динамическая устойчивость определяются новыми колебательными модами, не свойственными чистым поверхностям Al и Pb.

DOI: 10.7868/S0370274X14160048

Тонкие пленки свинца, выращенные на поверхностях металлов и полупроводников, привлекают большое внимание благодаря обнаруженным квантово-размерным эффектам [1]. Влиянием этих эффектов определяются многие свойства пленок, в том числе такие, как температура перехода в сверхпроводящее состояние [2–4] и электрон-фононные взаимодействия [5, 6]. К настоящему моменту достаточно подробно исследованы структурные и электронные характеристики пленок свинца [7–11]. Не меньший интерес вызывают их колебательные свойства. Осаждение адатомов вызывает изменение структурных характеристик поверхности подложки и, как следствие, модификацию ее фононного спектра. Информация о частотах колебательных мод и их поляризации может дать представление об особенностях связи между пленкой и подложкой. Поэтому в последнее время фононная структура пленок свинца различной толщины исследовалась как экспериментально [12, 13], так и теоретически [14, 15]. Необходимо отметить, что наиболее полная экспериментальная информация имеется лишь для системы Pb/Cu [12]. Были получены дисперсионные кривые и определены частоты колебательных мод пленок Pb толщиной от 1 до 50 монослоев (ML), осаждаемых на поверхность (111) медной подложки. Теоретические исследования, как правило, проводились для свободной пленки свинца и преимущественно для центра двумерной зоны Бриллюэна (ЗБ) [14–16]. Такое ограничение обусловлено необходимостью использования для расчетов элементарных ячеек с большим базисом, что делает их затратными по временным и компьютерным ресурсам. Однако для низкоразмерных систем характерно проявление особенностей в поведении дисперсионных кривых именно вблизи границ двумерной ЗБ [12]. В этой ситуации наиболее эффективным представляется использование полуэмпирических методов, в которых учитывается многочастичный характер взаимодействия и которые позволяют описывать дисперсионные кривые вдоль всех симметричных направлений и на границе двумерной ЗБ.

Цель данной работы состоит в выяснении (с использованием эффективного модельного подхода) микроскопической природы взаимодействия адатомов свинца и металлической подложки на основе анализа поверхностной релаксации, фононных спектров и локальной плотности колебательных состояний. Мы представляем результаты микроскопического расчета атомной и фононной структуры ультратонкой пленки Pb на поверхности Al(100). Интерес к данной системе вызван не только ее широким технологическим применением, но и тем, что в силу своих физико-химических характеристик система

[1]e-mail: rusina@ispms.tsc.ru

Pb/Al является удобной моделью для изучения различных процессов, протекающих на интерфейсе и в пленке [17–19]. Имеющаяся экспериментальная информация о формирующейся структуре при малых степенях адсорбции свинца позволяет использовать адекватную геометрическую модель атомной структуры для исследования колебательных свойств системы.

Структурные исследования начальных этапов роста пленки Pb на поверхности (100) большинства металлов показали, что при субмонослойной адсорбции формируется “смачивающий” слой. Дальнейшее увеличение степени адсорбции приводит к устойчивому росту островков Pb на этом слое [13, 11, 17]. Исходя из этих данных наше исследование проводилось для упорядоченного поверхностного сплава $c(2\times2)$-Pb-Al(100), который формируется при адсорбции 0.5 ML Pb на поверхности Al(100), а также для объемного кластера Pb_5, адсорбированного на поверхностный сплав. Геометрические модели структуры свободного поверхностного сплава Al(100)-$c(2\times2)$-Pb, а также стуктуры с адкластером Pb_5 представлены на рис. 1a и b. Элементарные ячейки выбирались равными (2×2) для $c(2\times2)$-Pb-Al(100) и (6×6) для $Pb_5/c(2\times2)$-Pb-Al(100). Там же приведены соответствующие двумерные ЗБ. Начальные условия задаются в виде положения адатомов в узлах идеальной ГЦК-решетки, нулевых скоростей и нулевой температуры. В поверхностном сплаве атомы свинца замещают каждый второй атом алюминия и находятся на расстоянии параметра решетки подложки (4.02 Å).

Оптимизация атомной структуры (релаксация) проводилась методом молекулярной динамики с использованием скоростной схемы Верлета [20] с временным шагом $h = 1\cdot10^{-14}$ с. Межатомные силы представлялись как первая производная от полной энергии системы, определяемой в рамках метода погруженного атома (МПА) [21]. Параметры метода подгонялись под экспериментальные значения постоянной решетки, энергии образования вакансии и энергии сублимации чистых элементов. Ранее наши МПА-потенциалы успешно применялись при исследовании колебательных характеристик сверхтонких пленок щелочных металлов, а также металлических адкластеров на низкоиндексных поверхностях Al и Cu [22, 23]. Потенциал взаимодействия Pb–Al использовался в форме, представленной в работе [24]. Для расчетов колебательных характеристик применялась модель пленки из 31 слоя Al(100) с нанесенными на обе ее стороны адатомами Pb. Частота колебаний и поляризация колебательных мод рассчитывались из динамической матрицы.

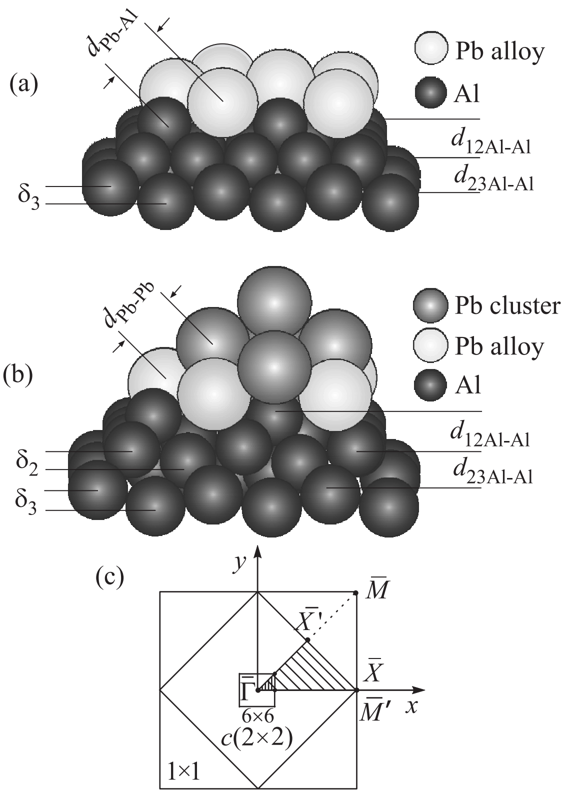

Рис. 1. Геометрические модели поверхностного сплава $c(2\times2)$-Pb-Al(100) (a), адсорбированного кластера $Pb_5/c(2\times2)$-Pb-Al(100) (b) и двумерные ЗБ для $c(2\times2)$, (6×6) и (1×1) (c). Атомы Al, Pb и Pb_5 показаны черным, светло-серым и темно-серым цветом соответственно

Оптимизированные значения межслоевых расстояний поверхности Al(100)*)

Δ_{ij}, %	Al	$c(2\times2)$Pb-Al	$Pb_5/c(2\times2)$Pb-Al
Δ_{12}	−2.7	−5.3	−7.7, −4.9
Δ_{23}	−0.2	−(0.5, +0.3)	−2.0, +0.3
δ_1, Å	–	–	0.084
δ_2, Å	–	–	0.058
δ_3, Å	–	0.005	0.026
δ_4, Å	–	–	0.011
δ_5, Å	–	–	0.005

*) Δ_{ij} – изменение межслоевых расстояний, знаки “−, +” обозначают сжатие и расширение расстояний соответственно, δ_i – величина коробления структуры в подповерхностных слоях

Полученные значения релаксации Δ_{ij}, определяемой как изменение межслоевого расстояния по отношению к его объемному значению, представлены в таблице. Видно, что при адсорбции 0.5 ML свинца сокращаются первые два межслоевых расстояния в подложке и появляется коробление δ_3 структуры в ее третьем подповерхностном слое. Такое коробление

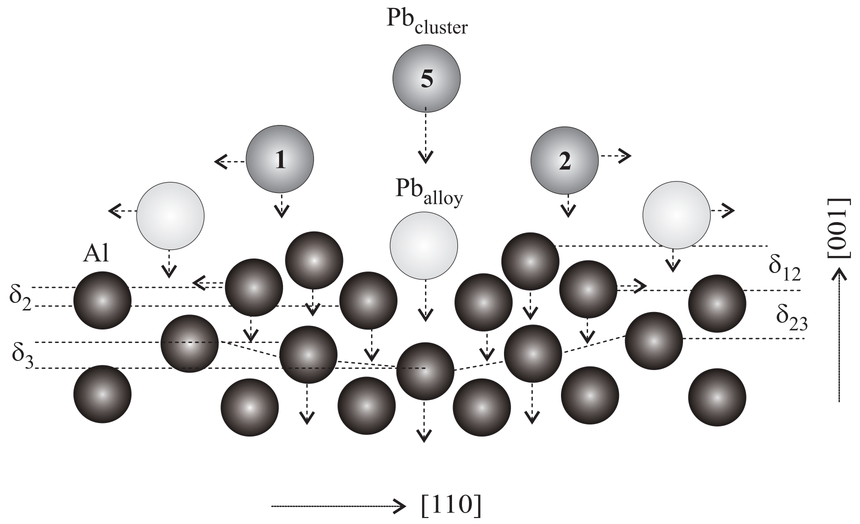

Рис. 2. Релаксационные смещения адатомов Pb и поверхностных атомов подложки для системы $Pb_5/c(2\times2)$-Pb-Al(100)

возникает вследствие разнонаправленных смещений атомов, расположенных непосредственно под адатомом, и всех остальных атомов (см. рис. 1a). При последующей адсорбции кластера вертикальная релаксация подложки становится осциллирующей, а коробление структуры обнаруживается в пяти подповерхностных слоях. В данном случае, помимо вертикальной релаксации, наблюдается и латеральная релаксация. Атомы кластера и подложки смещаются от центра масс кластера, увеличивая длину связи (см. рис. 2). При адсорбции на поверхностный сплав изначальная длина связи Pb–Pb в основании кластера после релаксации возрастает с 3.34 до 3.54 Å, что близко к объемному значению 3.55 Å. Для атомов Al, расположенных под кластером, увеличение длины связи составляет $\sim 10\,\%$.

Распределение локальной плотности фононных состояний (LDOS) для поверхности Al(100), поверхностного сплава $c(2\times2)$-Pb-Al(100) и адсорбированного на $c(2\times2)$Pb-Al(100) объемного кластера Pb_5 показано на рис. 3a, b и c соответственно. Состояния, локализованные на атомах Pb и атомах Al, изображены раздельно. Сравнение LDOS чистой поверхности Al(100) и $c(2\times2)$-Pb-Al(100) продемонстрировало, что колебательный спектр поверхностного слоя подложки испытывает значительные изменения. Энергия рэлеевской моды (RM) повышается с 14.2 до 14.7 мэВ. В случае чистой поверхности эта мода на границе ЗБ на 100 % локализована на атомах поверхностного (первого) слоя. При адсорбции Pb вследствие релаксационного усиления межслоевых взаимодействий RM определяется вертикальными колебаниями первого и третьего слоя со степенью локализации в слое 48 и 25 % соответственно. Моды продольных колебаний, максимально (95 %) локализованных во втором и третьем подповерхностных слоях, так же как и щелевые моды (локализованные в области запрещенных объемных колебаний), повышают свою энергию на $\sim 1.5-2.0$ мэВ и смещаются в область объемных колебаний. В низкочастотной области появляются новые моды с продольной и вертикальной поляризацией, обусловленные адсорбционным взаимодействием с адатомами Pb. Появление продольной моды обусловлено кратным ослаблением внутрислоевого взаимодействия Al–Al для $c(2\times2)$-Pb-Al(100) и вовлечением поверхностных атомов Al в совместные с адатомами трансляционные смещения. Низкочастотный пик в LDOS, соответствующий вертикальным смещениям атомов Al, является расщепленным из-за гибридизации только с x- или только с y-смещениями адатомов. Такой характер смещений обусловлен различным атомным окружением вдоль направлений [110] и $[\bar{1}10]$ в плоскости поверхности. Максимальная локализация этих пиков наблюдается при 6.4 и 7.3 мэВ. Влияние адатомов сказывается и в подповерхностном слое подложки. Там также появляются новые низкочастотные колебания. В области энергий 16–24 мэВ возрастает плотность локализованных вертикальных мод, распространяющихся в сагиттальной плоскости.

В LDOS для адатомов Pb имеется три выраженных пика. Резонансный пик вертикальных колебаний с энергией 3.7 мэВ соответствует рэлеевской моде поверхности Pb(100)[14]. Мода одновременных xy-колебаний всех адатомов расположена на 0.7 мэВ ниже рэлеевской моды. В LDOS ей соответствует первый пик. Второй пик с незначительным расщеплением определяется строго x- или y-смещениями атомов

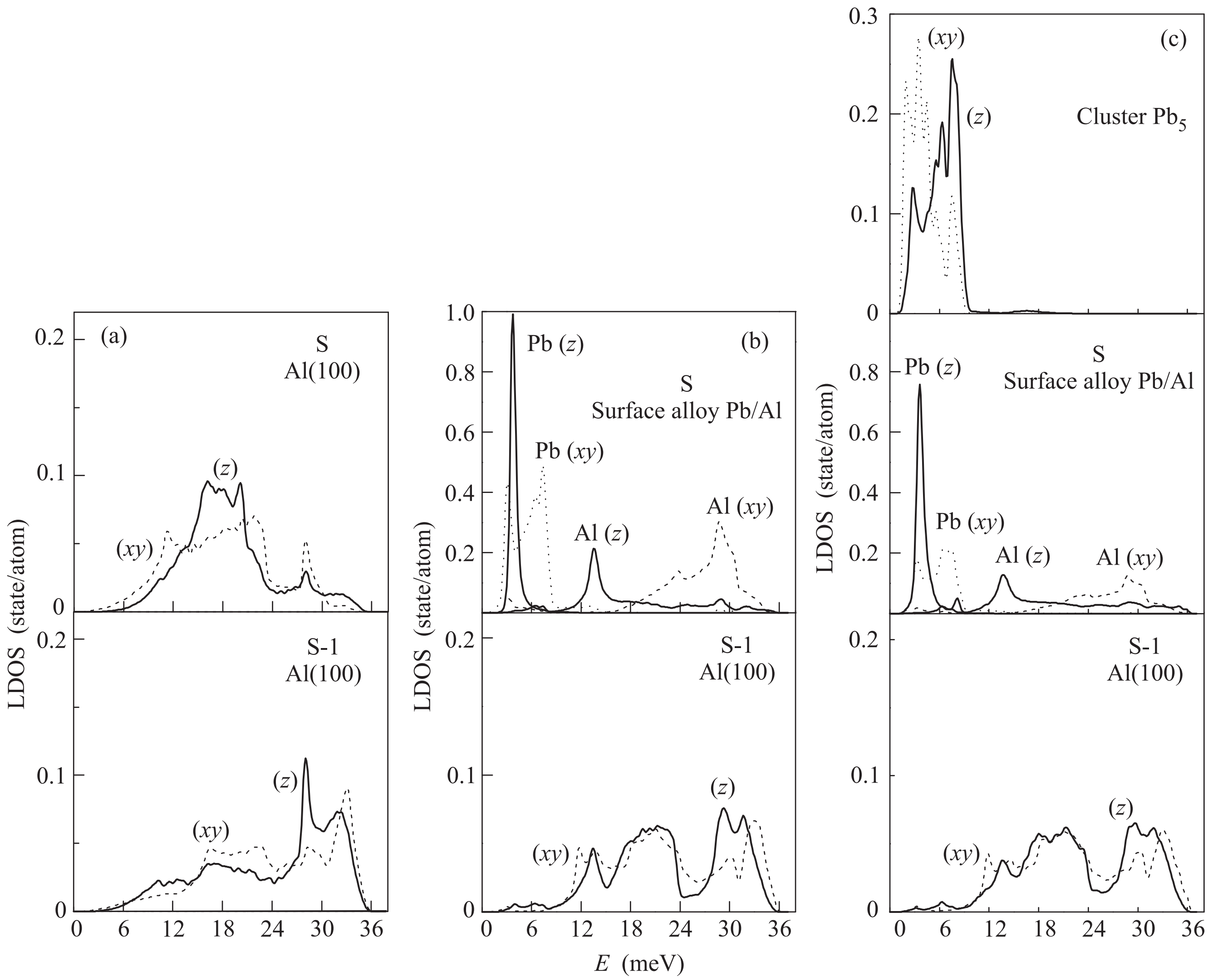

Рис. 3. Локальная плотность фононных состояний (LDOS) Al(100) (a), $c(2 \times 2)$-Pb-Al(100) (b) и $Pb_5/c(2 \times 2)$-Pb-Al(100) (c)

Pb. В области энергий от 6.38 до 7.58 мэВ эти колебания гибридизируются с низкочастотными вертикальными колебаниями атомов подложки, формируя моду несостоявшихся трансляций адатомов [12]. Выше энергии объемных колебаний свинца (9.02 мэВ) была обнаружена группа продольных мод адатомов, гибридизированных с рэлеевскими колебаниями подложки. Все колебательные моды группы распространяются в подповерхностные слои подложки и имеют резонансный характер. В высокочастотной области при энергии 8.2 мэВ имеется слабо выраженный пик, соответствующий оптическим колебаниям атомов Pb, поляризованным перпендикулярно поверхности. Количество локализованных на адатомах Pb мод и их поляризация согласуются с данными эксперимента и *ab initio* расчета фононных спектров ультратонких пленок Pb[12, 14].

При адсорбции кластера Pb_5 на поверхностный сплав в LDOS (см. рис. 3c) имеется три выраженных пика вертикальных смещений атомов кластера. Первый пик с энергией 2.7 мэВ соответствует вертикальным колебаниям атомов кластера, лежащих в его основании и непосредственно взаимодействующих с атомами поверхностного сплава. Эти колебания, гибридизируясь с аналогичными колебаниями поверхностных атомов Pb, формируют дипольно активную моду связи Pb–Pb. Необходимо отметить, что в случае поверхностного сплава такая локализованная мода связи Pb–Al отсутствовала. В эту же область энергий попадают моды трансляционных смещений кластера и поверхностных атомов свинца.

Пик при 6.3 мэВ определяется собственными деформационными колебаниями кластера с незначительным вкладом от продольных колебаний атомов Pb поверхностного сплава. Пик при 7.58 мэВ соответствует сложной совокупности собственных деформационных, симметричных сдвиговых и оптических колебаний всех атомов кластера и ближайших поверхностных атомов Pb.

Помимо трансляционных смещений атомов кластера, имеются смещения, связанные с поворотом кластера как целого. Их взаимодействие с продольными и вертикальными колебаниями поверхностных атомов Pb приводит к вовлечению последних в совместные поворотные смещения. В зависимости от совпадения или несовпадения направлений поворотных смещений адкластера и трансляционных смещений поверхностных атомов последние совершают синфазный (пик при 2.0 мэВ) или противофазный (пик при 3.5 мэВ) поворот. Все моды трансляционных и поворотных колебаний обусловлены адсорбционным взаимодействием и имеют возвратный характер. При 4.5 и 5.6 мэВ в LDOS имеются пики, соответствующие собственным деформационным и симметричным колебаниям кластера с незначительным вкладом от колебаний подложки.

Влияние адкластера на фононный спектр поверхностного сплава проявляется в понижении локализации всех колебательных мод за исключением высокочастотной оптической моды. При неизменном значении энергии 8.2 мэВ, степень ее локализации возрастает. Также сохраняется группа резонансных высокочастотных мод, распространяющихся вдоль всех симметричных направлений двумерной ЗБ и далеко распространяющихся в глубь подложки. Общая картина LDOS характеризуется полной гибридизацией колебаний атомов кластера и поверхностных атомов свинца.

Таким образом, в работе показано, что при адсорбции 0.5 ML свинца динамическая устойчивость поверхностного сплава $c(2\times2)$-Pb-Al(100) обеспечивается гибридизацией собственных колебаний адатомов с низкочастотными колебаниями поверхностных атомов подложки, не свойственными для чистой поверхности Al(100). Гибридизация с рэлеевскими колебаниями подложки приводит к появлению дисперсионных кривых адатомов, расположенных выше максимальных значений их объемных колебаний. Эти колебания имеют резонансный характер и распространяются в сагиттальной плоскости вдоль всех симметричных направлений двумерной ЗБ. Анализ LDOS показал, что они преимущественно локализованы в “смачивающем” слое и не проявляются в колебательном спектре адкластера. При адсорбции кластера Pb_5 наблюдается полная гибридизация собственных колебаний кластера с колебаниями атомов Pb, входящих в состав поверхностного сплава. Это свидетельствует о балансе взаимодействий адатом–адатом и адатом–подложка и динамической устойчивости системы. Высокочастотная оптическая мода адатомов, поляризованная перпендикулярно поверхности и характерная для пленок свинца большей толщины, проявляется уже при субмонослойной адсорбции, а ее энергия при адсорбции кластера не изменяется.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. Численные расчеты проводились на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском госуниверситете.

---

1. B. J. Hinch, C. Koziol, J.-P. Toennies, and G. Zhang, Europhys. Lett. **10**, 341 (1989).
2. Y. Guo, Y.-F. Zhang, X.-Y. Bao, T.-Z. Han, Z. Tang, L.-X. Zhang, W.-G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, Z.-F. Jia, Z.-X. Zhao, and Q.-K. Xue, Sciene **306**, 1915 (2004).
3. C. Brun, I.-P. Hong, F. Patthey, I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, P. M. Echenique, K.-P. Bohnen, E. V. Chulkov, and W. D. Schneider, Phys. Rev. Lett. B **102**, 207002 (2009).
4. Y. Chen, A. A. Shanenko, and F. M. Peeters, Phys. Rev. B **85**, 224517 (2012).
5. I.-P. Hong, C. Brun, F. Patthey, I. Yu. Sklyadneva, X. Zubizarreta, R. Heid, V. M. Silkin, P. M. Echenique, K.-P. Bohnen, E. V. Chulkov, W.-D. Schneider, Phys. Rev. B **80** 081409 (2009).
6. I. Yu. Sklyadneva, G. Benedek, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, R. Heid, K.-P. Bohnen, and J. P. Toennies, Phys. Rev. Lett. B **107**, 095502 (2011).
7. P. S. Kirchmann, M. Wolf, J. H. Dil, K. Horn, and U. Bovensiepen, Phys. Rev. B **76**, 075406 (2007).
8. E. Ogando, N. Zabala, E. V. Chulkov, and M. J. Puska, Phys. Rev. B **71**, 205401 (2005).
9. P. S. Kirchmann, L. Rettig, X. Zubizarreta, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and U. Bovensiepen, Nature Phys. **6**, 782 (2010).
10. Y. Jia, B. Wu, H.H. Weitering, and Z. Zhang, Phys. Rev. B **74**, 035433 (2006).
11. C. Nagl, E. Platzgummer, O. Haller, M. Schmid, and P. Varga, Surf. Sci. **331–333**, 831 (1995).
12. J. Braun, P. Ruggerone, G. Zhang, J. P. Toennies, and G. Benedek, Phys. Rev. B **79**, 205423 (2009).
13. N. S. Luo, P.Ruggerone, and J. P. Toennies, Phys. Rev. B **54**, 5051 (1996).

14. I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, J. Phys.: Cond. Matt. **24**, 104004 (2012).
15. F. Yndurain and M. P. Jigato, Phys. Rev. Lett. **100**, 205501 (2008).
16. R. Otero, A. L. Vazquez de Parga, and R. Miranda, Phys. Rev. B **66**, 115401 (2002).
17. C. Argile and G. E. Rhead, Surf. Sci. B **78** 125 (1978).
18. A. Landa, P. Wynblatt, E. Johnson, and U. Dahmen, Acta. Mater. **48**, 2557 (2000).
19. Z. Shi, J. Lowekamp, and P. Wynblatt, Metall. Matter. Trans. A **33**, 2569 (2002).
20. D. W. Heerman, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer (1990).
21. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
22. Г. Г. Русина, Е. В. Чулкову, Успехи химии **82**, 483 (2013) [G. G. Rusina and E. V. Chulkov, Russ. Chem. Rev. **82**, 483 (2013)].
23. Г. Г. Русина, С. Д. Борисова, Е. В. Чулков, Журнал физической химии **84**, 1 (2010) [G. G. Rusina, S. D. Borisova, and E. V. Chulkov, Russian Journal of Physical Chemistry **84**, 1934 (2010)].
24. R. A. Johnson, Phys. Rev. B **39**, 12554 (1989).