Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 9, с. 621 – 626

Структура и динамическая устойчивость многослойной пленки Na на поверхности Cu (001)

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

[+]*Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, 634021 Томск, Россия*

[*]*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

[×]*Departamento de Física de Materiales, UPV/EHU, and CFM, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20080 San Sebastián, Spain*

Поступила в редакцию 27 марта 2019 г.
После переработки 27 марта 2019 г.
Принята к публикации 3 апреля 2019 г.

Представлены результаты исследования механизмов послойно-атомного формирования равновесной структуры многослойной пленки Na на поверхности Cu(001) с учетом релаксационных и динамических (фононных) процессов. Показано, что атомная перестройка соразмерной с подложкой сверхструктуры c(2×2) первого монослоя Na в ОЦК (110)-ориентированную структуру начинается со 2 монослоя. Проведена оценка динамического вклада в формирование структуры растущей пленки Na и показано, что из статически благоприятных структур фононные моды выбирают экспериментально наблюдаемые структуры. Все расчеты проводились с использованием межатомных потенциалов, построенных в рамках метода погруженного атома. Сравнение рассчитанных значений колебательных частот с имеющимися эксперментальными данными показало их хорошее согласие.

DOI: 10.1134/S0370274X19090108

Адсорбция щелочных металлов (ЩМ) на металлические подложки привлекает внимание исследователей на протяжении уже длительного времени (обзоры [1–3] и ссылки в них). Этот интерес обусловлен, прежде всего, простой электронной структурой атомов щелочных металлов, что позволяет широко использовать их при модельном изучении механизмов формирования адсорбционных структур и роста тонких пленок на различных подложках. Необходимо отметить, что наиболее интенсивно, как экспериментально [4–6], так и теоретически [3, 7–9], исследовались структура и свойства субмонослойных покрытий ЩМ. Как показали структурные исследования, низкотемпературная субмонослойная адсорбция ЩМ на плотноупакованных поверхностях многих металлов, как правило, показывает широкий диапазон квазигексагональных структур [1, 5]. По мере формирования насыщенного монослоя, для большинства систем характерно появление адсорбционного слоя, имеющего соразмерную с подложкой структуру [5, 6]. При дальнейшем увеличении степени адсорбции происходят структурные превращения в растущей пленке. Соразмерная с подложкой структура переходит в структуру, типичную для объемного материала пленки [7]. Для щелочных металлов характерно различие механизмов роста пленки на одинаково ориентированной поверхности ГЦК металлов. Так, для монослойной адсорбции Li на поверхность Cu(001) характерна реконструкция поверхности подложки и формирование поверхностного сплава Li-Cu. Дальнейший рост пленки лития осуществляется за счет роста кластеров адатомов на этом монослое [5]. Авторы работы [10] с использованием дифракции медленных электронов (LEED – Low-Energy Electron Diffraction) определили ротационный механизм эпитаксиального роста монослоя калия на несоразмерной подложке Cu(001). Экспериментальные исследования адсорбции натрия на поверхность Cu(001) с использованием методов неупругого рассеяния атомов гелия (HAS – Helium Atom Scattering) [3, 6, 11, 12] и LEED [5, 13] показали, что при увеличении степени адсорбции, формирующаяся при насыщенном монослое Na соразмерная ГЦК структура c(2×2), эволюционирует в ОЦК (110)-ориентированную структуру. При этом микроскопическая природа такого структурного перехода остается в значительной степени не объясненной.

Целью настоящей работы является исследование условий формирования равновесной структуры осаждаемой пленки в зависимости от ее толщины, на примере адсорбции Na на поверхности Cu(001). Одним из возможных путей исследования механиз-

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

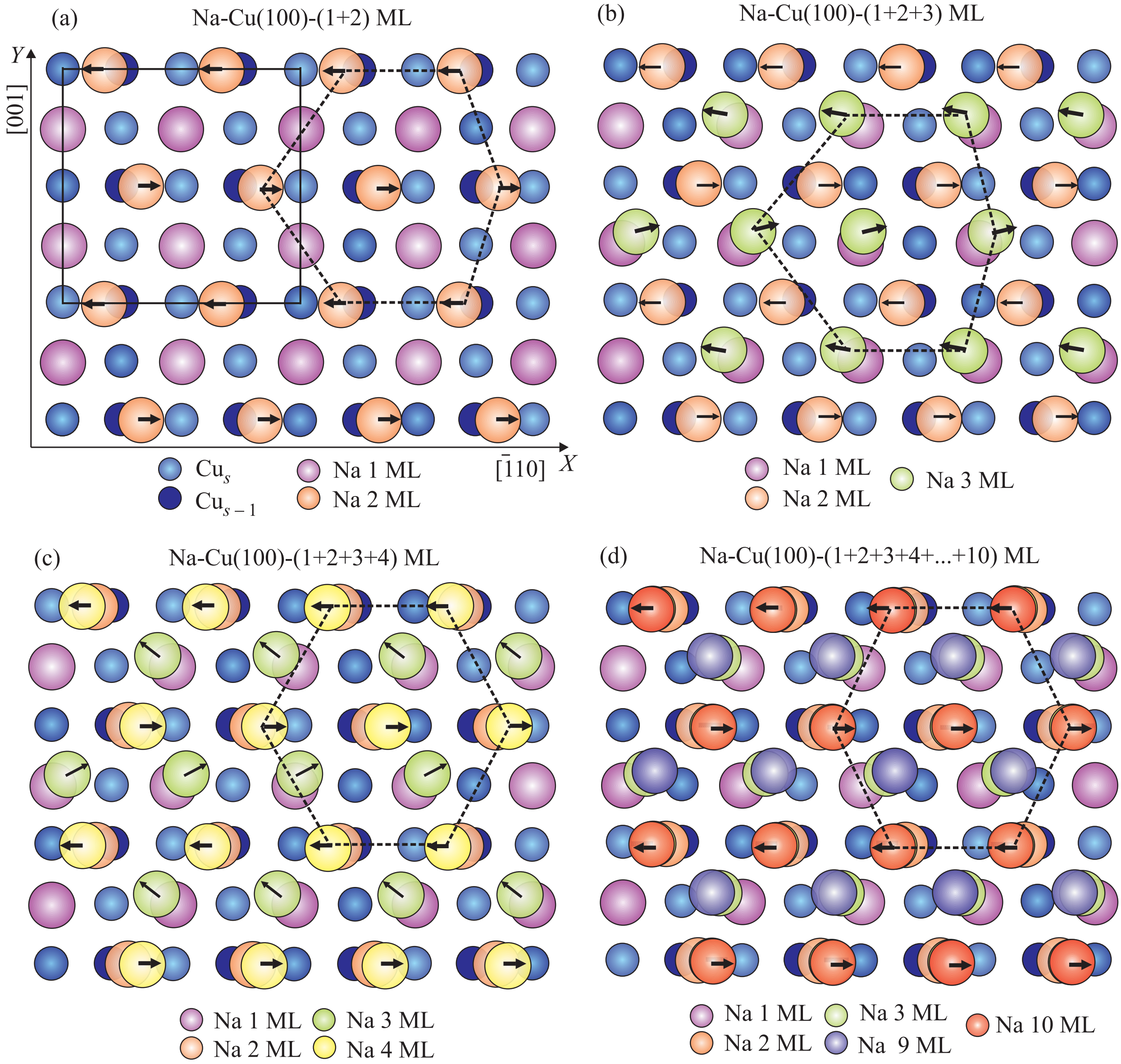

Рис. 1. (Цветной онлайн) Геометрическая модель атомной структуры пленки Na_n на поверхности Cu(001) ($n = 1{-}10$ МС). Прерывистой линией обозначена элементарная ячейка квазигексогональной структуры пленки Na. Расчетная ячейка размерностью (4×4) представлена квадратом. Латеральные смещения атомов Na в адслое вдоль направлений [$\bar{1}$10] и [001] объемного Na, представлены стрелками

ма формирования структуры пленки ОЦК натрия является изучение изменений ее фононной структуры с ростом толщины пленки. Выбор этой адсорбционной системы обусловлен наличием экспериментальных данных о структуре монослоя натрия на поверхности Cu(001), а также частот колебаний адатомов для пленки Na от 2 до 20 монослоев (МС). Это позволяет выбрать модель для исследования структурного перехода при послойном росте пленки натрия. Мы представляем результаты расчета равновесной атомной конфигурации адсорбированных слоев Na на поверхности Cu(001), а также дисперсионные кривые и плотность распределения локализованных колебательных мод по слоям пленки на каждом этапе формирования ее структуры.

Оптимизация структуры адсорбционной системы проводилась методом молекулярной динамики при нуле температуры, с использованием скоростной схемы Верлета [14] (временной шаг $h = 1 \cdot 10^{-14}$ с). Устойчивость структуры определялась по минимуму полной энергии определяемой в рамках EAM [15]:

$$E_{\rm tot} = \sum_i F_i[\sum_{j\neq i} \rho_j^a(r_{ij})] + 1/2 \sum_{ij} \varphi(r_{ij}). \qquad (1)$$

Многочастичные взаимодействия учитываются через функцию погружения F_i. Плотности $\rho_j^a(r_{ij})$ получаются из решения задачи для свободного атома в приближении функционала локальной плотности. Парные взаимодействия между атомами i и j, находящимися на расстоянии r_{ij}, описываются потенциалом $\varphi(r_{ij})$. Потенциал взаимодействия Cu-Na берется в форме [16]:

$$\varphi_{\rm Cu-Na}(r) = \frac{1}{2}\left[\frac{\rho_{\rm Na}(r)}{\rho_{\rm Cu}(r)}\varphi_{\rm Cu}(r) + \frac{\rho_{\rm Cu}(r)}{\rho_{\rm Na}(r)}\varphi_{\rm Na}(r)\right], \quad (2)$$

где $\rho_{\rm Cu}(r)$, $\rho_{\rm Na}(r)$ атомные плотности, а $\varphi_{\rm Cu}$ и $\varphi_{\rm Na}$ парные потенциалы меди и натрия. Параметры метода подгонялись под экспериментальные значения энергии образования вакансии, постоянной решетки, упругих постоянных и энергии сублимации объемных Cu и Na.

Вертикальная Δ_{ij} и латеральная d_x, d_y релаксация соответствовала изменению межплоскостных и межатомных расстояний относительно их объемных значений. Знаки "−" и "+" у Δ_{ij} указывают направление смещений атомов из их идеального положения. Поверхность подложки моделировались 31-слойной пленкой Cu(001), на которую наносились адатомы натрия. Элементарная ячейка размерностью (4×4) содержала 4 атома Na и 8 атомов Cu. Атомы первого монослоя Na располагались на релаксированной пленке Cu(001) в 4-центровых (*hollow*) положениях адсорбции с межатомным расстоянием 3.615 Å (параметр решетки меди). Так как это значение на 2.4 % меньше межатомного расстояния в объемном Na, то монослой находится в сжатом состоянии. Затем вся система релаксировалась до достижения равновесного положения. Процедура повторялась при нанесении каждого последующего адслоя натрия. Количество атомов, учитываемых при расчетах релаксации асорбционной системы Na/Cu(001), варьировалось от 2688 для 2 МС до 3520 для 15 МС. Геометрические модели структуры и направления релаксационных смещений адатомов для пленки Na_N (N = 2, 3, 4 и 10 МС) показаны на рис. 1a–d.

Дисперсионные кривые и вектора поляризации колебательных мод пленки и подложки расчитывались методом динамической матрицы по двумерной зоне Бриллюэна (ЗБ), представленной на рис. 2. Поскольку расчет проводится для ячейки (4×4), то симметричные точки исходной (1×1) ЗБ отражаются в новые положения ("*folding effect*") в соответствии с правилом, приведенным на рис. 2.

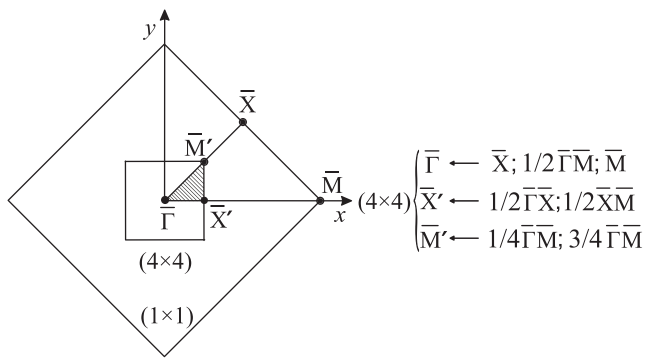

Рис. 2. Двумерная зона Бриллюэна. Неприводимые части двумерной ЗБ для Cu(001) в структуре (1×1) ($\bar{\Gamma}\bar{\rm X}$, $\bar{\Gamma}\bar{\rm M}$) и для Cu(001) в сверхструктуре (4×4) ($\bar{\Gamma}\bar{\rm X}'$, $\bar{\Gamma}\bar{\rm M}'$). Здесь же приведено правило отражения симметричных точек исходной (1 × 1) ЗБ

Таблица 1. Абсолютные значения латеральных смещений $|\mathrm{d}_x|$ и $|\mathrm{d}_y|$ атомов Na (в Å). В скобках указаны номера слоев пленки, в которых наблюдаются латеральные смещения после осаждения каждого последующего слоя Na (1-интерфейсный слой, 2, 3,...,15-поверхностный слой плеки)

Монослои Na	Δ_x	Δ_y
2 МС	0.55(2)	0.00
3 МС	0.65(3)	0.13
5 МС	0.84(5)	0.38
	0.74(4)	0.00
	0.65(3)	0.36
15 МС	0.90(15)	0.39
	0.82(14)	0.00
	0.90(13)	0.38
	0.82(12)	0.00

Релаксация чистой поверхности Cu(001) приводит к сокращению первых двух межплоскостных расстояний на $\Delta_{12} = -1.0\,\%$ и $\Delta_{23} = -0.3\,\%$, что согласуется с экспериментальными данными [17]. Осаждение монослоя Na приводит к частичному снятию релаксации поверхности подложки и теперь $\Delta_{12} = -0.5\%$. В подповерхностном слое наблюдается незначительное коробление структуры (~ 0.001 Å), вследствие бо́льшего смещения атомов подложки, расположенных под адатомами. Увеличение толщины пленки не приводит к дальнейшим изменениям в структуре подложки.

Один монослой натрия имеет соразмерную с подложкой структуру c(2×2). Все адатомы Na расположены в эквивалентных 4-центровых положениях адсорбции (*hollow*) на расстоянии 2.44 Å от поверхностного слоя подложки и не имеют латеральных смещений (см. рис. 1a). Это значение согласуется с экспериментальными данными 2.37 ± 0.04 Å [18]. После осаждения второго слоя натрия, вертикальное расстояние между подложкой и первым адслоем изменяется до 2.43 Å, а между адслоями составляет 3.05 Å. Увеличение толщины пленки до 5 МС приводит к постепенному росту вертикального расстояния между адслоями до 3.16 Å. При толщине пленки в 15 МС наблюдается релаксация ее поверхностного слоя на величину $\Delta_{12} = -0.3\,\%$, которая хорошо согласуеся с экспериментальным значением $\Delta_{12} = -0.33 \pm 0.3\,\%$ для чистой поверхности Na(110) [19].

При нанесении 2 МС расчет релаксации показал наличие двух равновесных атомных конфигураций. Первая соотвествовала структуре, сформированной атомами Na первого монослоя, и отличалась отсутствием латеральных смещений в обоих слоях пленки. Вторая соответствовала псевдогексагональной структуре, с латеральными смещениями атомов Na во втором слое пленки (см. рис. 1a). Первая структура оказалась на 0.2 мэВ энергетически более выгодна, но расчет фононного спектра показал наличие мнимых частот для данной структуры, что свидетельствует о ее динамической неустойчивости. В то же время, в фоннонном спектре псевдогексогональной структуры отсутствуют мнимые частоты. Причиной динамической устойчивости этой структуры является появление латеральных смещениий адатомов во втором монослое. Наблюдаются одновременные сдвиговые смещения атомов Na параллельно направлению $[\bar{1}10]$ (X) (см. рис. 1a). При этом атомы соседних рядов смещаются в противоположные стороны. В результате начинает формироваться искаженная псевдогексогональная структура, в которой значения длин сторон составляют 3.615, 3.75 и 4.46 Å (элементарная ячейка на рис. 1a представлена прерывистой линией). Атомы Na в третьем монослое также смещаются рядами в противоположные стороны, но вдоль направления XY (см. рис. 1b). При этом угол смещения адатомов относительно второго монослоя Na составляет 13.9°. Таким образом, атомы очередного монослоя Na подстраиваются к более симметричным положениям, чтобы релаксировать структурное несоответствие в слоях. В четвертом монослое Na смещения атомов аналогичны смещениям во втором монослое Na (сдвиговые вдоль направления $[\bar{1}10]$). При этом, в третьем монослое Na увеличивается угол атомных смещений относительно второго монослоя Na до 28° (см. рис. 1c), что свидетельствует об увеличении доли смещений вдоль направления [001] (Y). При дальнейшем осаждении слоев Na такой характер подстраивающихся смещений адатомов сохраняется. При 10 МС Na формируется пленка с неискаженной псевдогексогональной структурой. Длины сторон элементарной ячейки этой структуры 3.615 и 4.04 Å (см. рис. 1d). В таблице 1 приведены значения латеральных смещений в слоях натрия, после нанесения каждого последующего монослоя. Как видно из табл. 1, имеется выраженная тенденция чередования слоев пленки со смещениями адатомов вдоль X и XY направлений. Дальнейшее увеличение толщины пленки до 15 МС не вносит заметных изменений в параметры сформированной структуры пленки Na.

На рисунке 3a–e показана эволюция фононных спектров адсорбционной системы Na/Cu(001) при переходе от c(2×2) структуры одного монослоя Na к неискаженной псевдогексогональной структуре, формирующейся при толщине пленки в 15 монослоев Na. Как видно из рис. 2b, при нанесении 2 МС Na наблюдается резкое изменение фононного спектра по сравнению с фононным спектром для одного монослоя Na. Высокочастотные Z-колебания атомов Na с сильной дисперсией смещаются в низкочастотную область, с максимальной локализацией на 2 МС (см. на рис. 3 плотности фононных состояний (LDOS)). Частота Y-колебаний в симметричной точке $\bar{\mathrm{X}}'$ снижается с 5.7 до 3.5 мэВ. Y-поляризованные моды обнаруживаются уже ниже дна проекции объемных колебаний вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{\mathrm{X}}'$. В центре ЗБ (точка $\bar{\Gamma}$) частота Z-колебания, максимально локализованного на 2 МС Na, составила 7.6 мэВ. Это значение находится в отличном согласии с экспериментом 7.6 мэВ [7]. Увеличение толщины пленки до 3 МС приводит к росту плотности Y-колебаний и еще большему снижению их частоты вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{\mathrm{X}}'$. Кроме того, для данной толщины пленки характерна значительная дисперсность Z-поляризованных фононных состояний, вследствие снижения симметрии и увеличения межслоевого взаимодействия в пленке. Для пленки в 3 МС также имеется хорошее согласие рассчетной 4.9 мэВ и экспериментальной 5.1 мэВ [7] частот Z-колебаний в точке $\bar{\Gamma}$. При толщине пленки от 5 до 15 МС локализация фононных состояний постепенно возрастает и наблюдается формирование поверхностной моды с максимальным значением в 5.0 мэВ. Как видно из рис. 4, на котором совместно показаны локальные плотности фононных состояний (110)-ориентированной 30 слойной пленки ОЦК натрия и 15 слойной адсорбированной пленки Na, это соответствует энергии рэлеевской моды (5.3 мэВ) [20].

Характер атомных смещений и частота Z-колебаний, локализованных на слоях пленки Na, представлены на рис. 5. Здесь же указаны экспериментальные значения частот колебаний в точке $\bar{\Gamma}$,

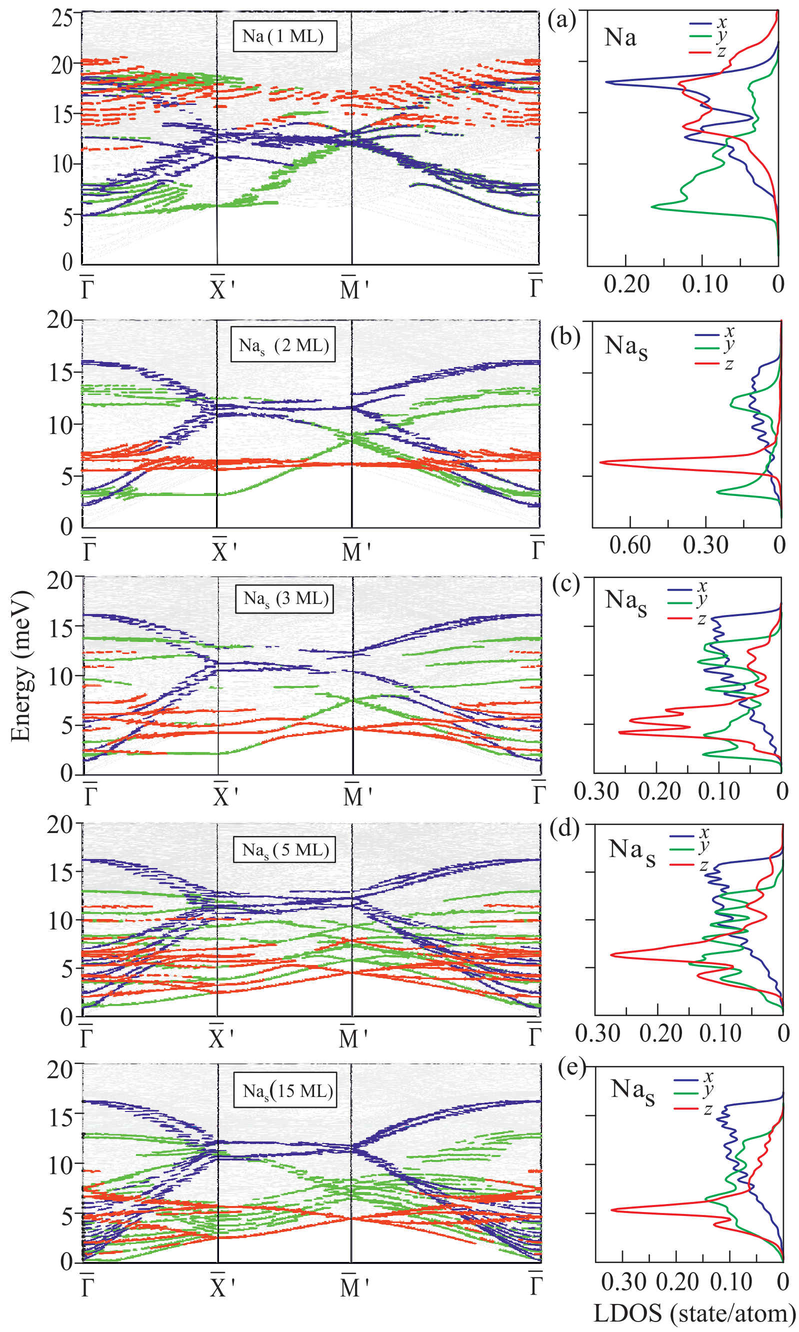

Рис. 3. (Цветной онлайн) Эволюция фононных спектров (левая панель) и локальная плотность фононных состояний (LDOS) (правая панель) адатомов на поверхности Cu(001) при разных толщинах пленки Na ($\Theta = 1-15$ МС). Na$_s$ – поверхностный слой пленки

распространяющихся только в пленке. Эти моды были получены HAS методом и характеризуются авторами как "*organ pipe*" моды. Спецификой этих мод является то, что их локализация определяется нечетным числом четвертей длины стоячей акустической волны [12]. Как видно из рис. 5, наши данные очень хорошо согласуются с этими значениями. На рисунке 3е и 5 в случае 15-слойной пленки этому закону соответствуют две нижние низкочастотные моды (1/4 и 3/4 длины волны) и две высокочастотные моды (9/4 и 13/4 длины волны). В этих случаях атомы Na в слоях плеки смещаются синфазно в одном направлении. ZY-поляризованные моды (*shear vertical*) с энергией 4.5 и 6.4 мэВ максимально

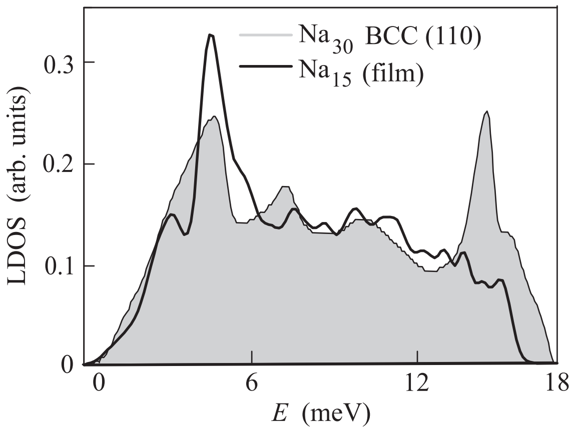

Рис. 4. Сравнение LDOS поверхности ОЦК Na(110) с LDOS поверхностного слоя пленки в 15 МС Na (линия)

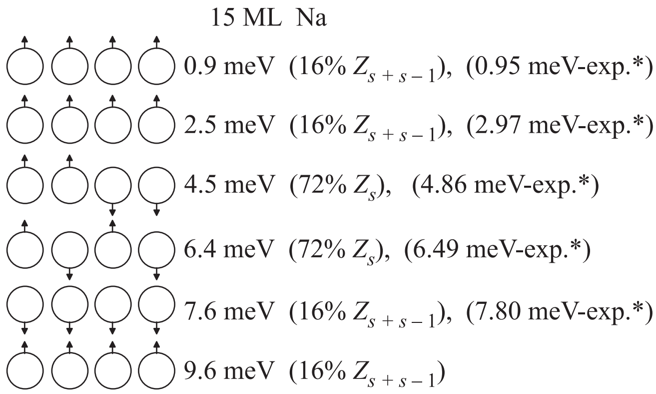

Рис. 5. Характер атомных смещений в поверхностном слое пленки натрия толщиной 15 МС, определяющих локализованные фононные состояния в центре ЗБ ($\bar{\Gamma}$). $*$ – Экспериментальные данные из работы [7]

локализованы только в поверхностном слое пленки и соответствуют рэлеевским колебаниям.

Анализ формирования равновесной атомной структуры при послойном росте пленки Na на поверхности Cu(001), основанный на данных по релаксации, характере латеральных атомных смещений и фононным спектрам, позволяет сделать вывод, что при росте ОЦК пленки на поверхности (001) ГЦК подложки, наблюдается структурное превращение мартенситного типа, характеризующееся послойным чередованием сдвиговых и ротационных искажений решетки [10, 19, 21]. В случае роста пленки Na на поверхности Cu(001) максимальные значения этих смещений наблюдаются со 2 по 5 слой пленки, а атомная укладка соответствует ABAB..AB. Кроме того, для мартенситного превращения является характерным “*смягчение*” низкочастотной поперечной моды, определяемой сдвиговыми смещениями атомов. Как было показано в [20], для поверхности Na(110) 30-слойной пленки наблюдается смягчение поперечной Y-моды вдоль направления $[\bar{1}10]$. Аналогичное смягчение поперечной сдвиговой Y-моды вдоль направления $[\bar{1}10]$ ($\bar{\Gamma}\bar{X}'$) для системы Na/Cu(001) проявляется уже при нанесении 2 МС Na.

Работа выполнена в рамках Программы Фундаментальных Научных Исследований Государственных Академий Наук на 2019-2021, направление III.23.2.9. Численные расчеты проведены при поддержке Программы Фонда имени академика Д. И. Менделеева Томского госуниверситета (проект 8.1.01.2018).

Кроме того, авторы признательны профессору Дж. Бенедеку (G. Benedek) за полезную дискуссию и обсуждение полученных результатов.

1. R. D. Diehl and R. McGrath, J. of Physics: Condens. Matter. **9**, 951 (1997).
2. G. G. Rusina, S. V. Eremeev, P. M. Echenique, G. Benedek, S. D. Borisova, and E. V. Chulkov, J. of Physics: Condens. Matter. **20**, 224007 (2008).
3. A. Politano, G. Chiarello, G. Benedek, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, Surf. Sci. Rep. **68**, 305 (2013).
4. R. Fasel and J. Osterwalder, Surf. Rev. Lett. **2**, 359 (1995).
5. H. Tochihara and S. Mizuno, Progress In Surface Science **58**, 1 (1998).
6. A. P. Graham and J. P. Toennies, Phys. Rev. B **56**, 15378 (1997).
7. N. S. Luo, P. Ruggerone, and J. P. Toennies, Phys. Rev. B **54**, 5051 (1996).
8. R. Heid and K. P. Bohnen, Phys. Rep. **387**, 151 (2003).
9. G. G. Rusina and E. V. Chulkov, Russ. Chem. Rev. **82**, 483 (2013).
10. T. Aruga, H. Tochihara, and Y. Murata, Phys. Rev. Lett. **52**, 1794 (1984).
11. P. Senet, J. P. Toennies, and G. Witte, Chem. Phys. Lett. **299**, 389 (1999).
12. G. Benedek, J. Ellis, A. Reichmuth, P. Ruggerone, H. Schief, and J. P. Toennies, Phys. Rev. Lett. **69**, 2951 (1992).
13. C. Astaldi, P. Petra-Rudolf, and S. Modesti, Solid State Commun. **75**, 847 (1990).
14. D. Levesque and L. Verlet, J. Stat. Phys. **72**, 519 (1993).
15. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
16. R. A. Johnson, Phys. Rev. B **39**, 12554 (1989).
17. D. M. Lind, F. B. Dunning, G. K. Walters, and H. L. Davis, Phys. Rev. B **35**, 9037 (1987).
18. A. Mikkelsen and D. L. Adams, Phys. Rev. B **60**, 2040 (1999).
19. S. Andersson, J. B. Pendry, and P. M. Echenique, Surf. Sci. **65**, 539 (1977).
20. I. Yu. Sklyadneva, E. V. Chulkov, and A. V. Bertsch, Surf. Sci. **352**, 25 (1996).
21. M. J. Kelly, Phys. F: Metal Phys. **9**, 1921 (1979).