

СТРУКТУРА И ФОНОННЫЙ СПЕКТР СУБМОНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКИ Ni НА ПОВЕРХНОСТИ Cu(100)

Г. Г. Русина^{a,b}, С. Д. Борисова^{a,b*}, Е. В. Чулков^{c,d}

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

^b Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

^c Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

^d Departamento de Física de Materiales, UPV/EHU
20080, San Sebastián, Spain

Поступила в редакцию 15 июля 2015 г.

С использованием потенциалов, полученных методом погруженного атома, проведены расчеты равновесной атомной структуры и фононных спектров субмонослойной ($\theta = 0.5$ монослоя) пленки Ni, осажденной на поверхность Cu(100). Рассматриваются атомная релаксация, распределение плотности колебательных состояний на атомах Ni и подложки, а также поляризация колебательных мод. Обсуждается изменение фононного спектра при сегрегации атомов Cu на поверхности пленки. Показано, что смешивание колебаний адатомов Ni с колебаниями атомов подложки происходит во всем диапазоне частот, приводя к частотному сдвигу колебательных мод подложки и появлению новых колебательных состояний, не свойственных чистой поверхности. Структура Cu(100)-c(2 × 2)-Ni является динамически более стабильной при помещении в подповерхностный слой подложки.

DOI: 10.7868/S0044451016020097

1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки металлов на различных подложках вызывают большой интерес, так как демонстрируют уникальные физико-химические, магнитные и оптические свойства [1–4]. Для исследования свойств тонких пленок модельным объектом является система Ni/Cu(100). С одной стороны, малый параметр несоответствия решеток, около 2.6 %, означает возможность псевдоморфного роста пленки [5]. С другой стороны, соотношение поверхностных энергий Cu(100) и Ni(100) (соответственно 1.52 Дж/м² и 1.94 Дж/м²) означает, что атомы Cu могут образовывать двумерный поверхностный сплав с атомами Ni или сегрегировать и располагаться над слоем Ni [6–8]. Имеющиеся экспериментальные данные не дают однозначного ответа о преобладающем механизме роста пленок нике-

ля на поверхности Cu(100). В рамках одного и того же метода (дифракция медленных электронов) разными авторами были получены противоположные результаты. В работе [5] фиксировался псевдоморфный рост пленки, тогда как в работе [9] наблюдалась диффузия атомов Ni в подповерхностный слой меди. Энергетическая выгода диффузии Ni в подповерхностный слой медной подложки показана и в расчете *ab initio* [10]. Очевидно, что в основе реализации того или иного механизма роста пленки лежит характер межатомного взаимодействия. К настоящему моменту подробно изучена зависимость электронных и магнитных свойств пленок Ni на поверхности Cu(100) от морфологии и толщины пленки [5, 10–14]. Однако в процессе роста пленки важное значение имеет динамическое поведение системы. С точки зрения колебательных свойств, взаимодействие никеля с атомами подложки инициирует образование новых локализованных или резонансных мод, что оказывает влияние на фононную подсистему и условия роста осаждаемой пленки [15–19]. Необходимо отметить, что данному аспек-

* E-mail: svbor@ispms.tsc.ru

ту в исследовании устойчивого роста пленки никеля на поверхности Cu(100) уделено недостаточное внимание. Имеется лишь несколько работ, посвященных колебательным свойствам пленки и подложки. С использованием HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy) измерены частоты рэлеевской моды и поверхностного резонанса для пленки толщиной от 1 до 2 монослоев (МС) [15]. Теоретические расчеты также проводились только для пленок толщиной от 1 до 4 монослоев с использованием модельных методов [16, 19–21].

Целью настоящей работы является исследование влияния адсорбции 0.5 МС Ni и его положения (в поверхностном или подповерхностном слое) на фоновый спектр поверхности Cu(100). В представленной работе проведены расчеты атомной релаксации, фоновых спектров поверхности Cu(100) с различным положением адатомов Ni. Определена поляризация и локальная плотность фоновых мод, максимально локализованных в слоях подложки и на адатомах никеля. Для исследования межатомных взаимодействий использовался метод погруженного атома (ЕАМ — Embedded Atom Method), в котором имеется вклад в полную энергию, определяемый электронной плотностью и учитывающий многочастичный характер взаимодействия [22]. Этот метод успешно применялся для исследования колебательных свойств поверхностных сплавов и адкластеров [18].

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Полная энергия в ЕАМ представляется в виде [22]

$$E_{tot} = \sum_i F_i \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi(r_{ij}). \quad (1)$$

Первое слагаемое описывает многочастичные взаимодействия через функцию погружения F_i , заданную в узле r_i и определяемую электронной зарядовой плотностью, которая представляется в виде суперпозиции электронных плотностей всех остальных атомов, расположенных в узлах r_j . Плотности $\rho_j^a(r_{ij})$ получаются из решения задачи для свободного атома в приближении функционала локальной плотности. Второе слагаемое $\varphi(r_{ij})$ — парный потенциал взаимодействия атомов i и j , находящихся на расстоянии r_{ij} . Параметры метода подгонялись под экспериментальные значения энергии образования вакансии, постоянной решетки, упругих постоянных

(C_{44} и C') и энергии сублимации чистых элементов. Потенциал взаимодействия Ni–Cu рассчитывался по формуле, представленной в работе [24],

$$\varphi_{AB}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{\rho_B(r)}{\rho_A(r)} \varphi_B(r) + \frac{\rho_A(r)}{\rho_B(r)} \varphi_A(r) \right], \quad (2)$$

где φ_A и φ_B — парные потенциалы никеля и меди.

Оптимизация структуры поверхности, как чистой, так и с адслоем никеля, проводилась методом молекулярной динамики. Для демпфирования скоростей использовалась схема Верлета [23] с временным шагом $h = 1 \cdot 10^{-12}$ с. Равновесная геометрия поверхности определялась по минимуму полной энергии системы, определяемой в рамках ЕАМ [22]. Частоты колебаний и вектора поляризации рассчитывались с использованием метода динамической матрицы. Поверхность моделировалась тонкой пленкой (31 атомный слой (100) меди), на противоположные стороны которой наносились адатомы никеля в пропорции 50:50. Изначально адатомы Ni располагались в четырех центральных положениях, на расстоянии 1.802 Å от поверхности пленки (межплоскостное расстояние в объемной меди).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для поверхности (100) большинства ГЦК-металлов характерно формирование поверхностной структуры $c(2 \times 2)$ при осаждении 0.5 МС другого металла [25]. Для данной структуры двумерная элементарная ячейка больше элементарной ячейки исходной структуры (1×1) в два раза и, соответственно, двумерная зона Бриллюэна (ЗБ) уменьшается в два раза. Фактически ЗБ складывается по направлению к центру зоны. При этом наблюдается отражение симметричных точек ЗБ по принципу: $\bar{M} \rightarrow \bar{\Gamma}$; $\bar{X} \rightarrow \bar{M}'$; в точку \bar{X}' отражается точка $\frac{1}{2}\bar{\Gamma}\bar{M}$ (см. рис. 1б).

На первом этапе были рассчитаны релаксация поверхности и фоновый спектр чистой поверхности Cu(100) со структурой $c(2 \times 2)$. Релаксация поверхности Cu(100) приводит к сокращению первых двух межслоевых расстояний на $\Delta_{12} = -0.8\%$ и $\Delta_{23} = -0.1\%$. Знаки «-» и «+» у Δ_{ij} означают сокращение и расширение межслоевых расстояний относительно их объемных значений. Более глубокие атомные слои не испытывают релаксационных смещений. Эти данные находятся в хорошем согласии с экспериментом [26] и результатами других теоретических расчетов [21, 27].

Фоновый спектр поверхности $c(2 \times 2)$ -Cu(100) приведен на рис. 2. В соответствии с описанными

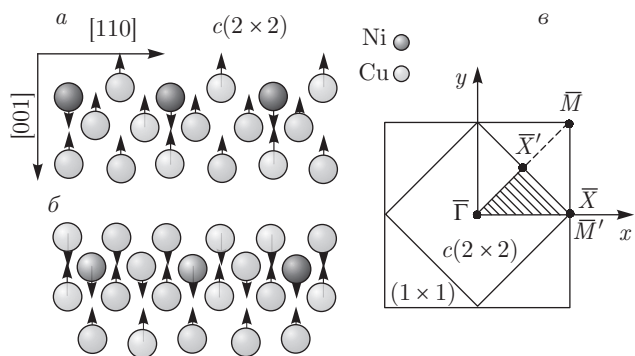


Рис. 1. Схема расположения атомов Ni в поверхностном (а) и подповерхностном (б) слоях Cu(100) (стрелками показаны релаксационные смещения атомов); двумерная зона Бриллюэна для двумерной структуры $c(2 \times 2)$ в сравнении с ЗБ для структуры (1×1) (в)

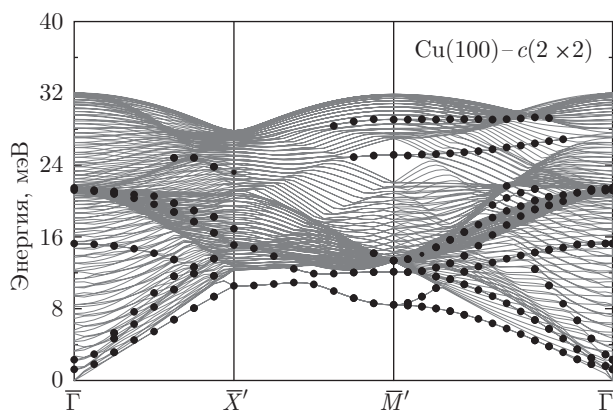


Рис. 2. Фононный спектр чистой поверхности Cu(100) со структурой $c(2 \times 2)$

выше отражениями, рэлеевская мода обнаруживается в центре ЗБ ($\bar{\Gamma}$) и в точке $\bar{M}'(\bar{X})$. Частота РМ соответствует ее значениям для исходной структуры поверхности (1×1) : 15.3 мэВ в $\bar{\Gamma}(\bar{M})$ и 12.2 мэВ в $\bar{M}'(\bar{X})$. Экспериментальные значения частоты РМ 15.9 мэВ в точке \bar{M} и 13.4 мэВ в точке \bar{X} [28] также находятся в хорошем согласии с нашим расчетом.

На рис. 1а показана схема расположения адатомов Ni на поверхности Cu(100) в структуре $c(2 \times 2)$. Ададом располагается в плоскости поверхности и замещает каждый второй поверхностный атом подложки. Релаксация системы приводит к разнонаправленным вертикальным смещениям поверхностных атомов Ni_s и Cu_s . Атомы Ni_s смещаются в направлении подложки на $\Delta_{12} = -10.7\%$ и находятся на расстоянии $d = 1.6147 \text{ \AA}$ от ее второго слоя. Атомы Cu_s находятся на расстоянии $d = 1.8092 \text{ \AA}$ и

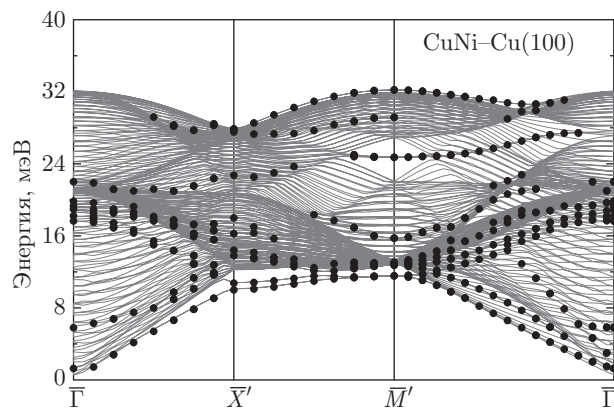


Рис. 3. Фононный спектр $c(2 \times 2)$ CuNi-Cu(100). Поверхностные состояния показаны темными кружками

смещаются от подложки на $\Delta_{12} = +0.15\%$. Такая разнонаправленность смещений сохраняется и для атомов третьего слоя подложки, приводя к короблению структуры слоя. Атомы меди, расположенные непосредственно под атомом никеля, смещаются к нему с сокращением межслоевого расстояния на $\Delta_{23} = -0.1\%$. Остальные атомы подповерхностного слоя смещаются от адатома на $\Delta_{23} = +0.2\%$. Релаксация более глубоких слоев подложки не превышает 0.01%. Направления релаксационных смещений схематично показаны на рис. 1а.

На рис. 3 приведен фононный спектр $c(2 \times 2)$ CuNi-Cu(100). Расчет и анализ колебательных спектров и векторов поляризации показал, что характерной особенностью колебательных состояний, определяемых взаимодействием Ni с атомами подложки, является их дисперсность и появление новых состояний на границе и выше объемных колебаний. Такая дисперсность является следствием поочередной смены поляризации Z- и XY-колебаний атомов Ni и Cu в смешанном Cu-Ni-слое и атомов Cu в первых двух подповерхностных слоях подложки. В колебательном спектре эти состояния располагаются в области низких частот, в энергетической псевдощели спектра и в высокочастотной области, на границе объемных колебаний меди. Кроме того, вклад в колебательные состояния вносят атомы лишь первых трех поверхностных слоев. Колебания атомов более глубоких слоев соответствуют объемным колебаниям меди. В точке $\bar{\Gamma}$ сохраняются оба Z-поляризованных состояния, присущих чистой поверхности Cu(100), но имеющих более высокие значения энергии колебаний. Энергия рэлеевской моды равна 17.66 мэВ, а энергия второго состо-

яния, локализованного в подповерхностном слое, равна 22.0 мэВ. Здесь же обнаруживается Z -поляризованная мода, локализованная на атомах Ni и полностью соответствующая рэлеевской моде чистой поверхности Ni(100) с энергией 19.1 мэВ. Еще одна Z -поляризованная поверхностная мода, с энергией 18.8 мэВ, определяется строго вертикальными смещениями атомов всех трех поверхностных слоев, с максимальной локализацией на атомах поверхностного сплава. Однако она не является дипольно-активной модой, так как формируется гибридизацией с рэлеевской модой подложки и представляется, как новая рэлеевская мода, являющаяся характеристикой поверхностного сплава. Распространяется эта мода в области объемных колебаний вдоль всего направления $\bar{\Gamma}\bar{X}'$ и имеет резонансный характер. В точке \bar{X}' она расщепляется на две, со смещениями атомов в сагиттальной плоскости (ZY -поляризация). В интервале от 18.9 мэВ до 19.2 мэВ существует продольный резонанс, определяемый независимыми колебаниями атомов поверхностного и подповерхностного слоев. Остальные состояния в точке $\bar{\Gamma}$ имеют смешанный характер колебаний, с одновременными смещениями всех атомов первых трех слоев пленки. В направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}'$ все выявленные моды проникают глубоко в объем и теряют свой локализованный характер. Независимые продольные колебания атомов меди и никеля имеют энергию соответственно 13.8 мэВ и 14.4 мэВ. Состояния, расположенные на границе и выше зоны объемных колебаний, появляются в окрестности симметричных точек. При этом одно состояние (27.9 мэВ) определяется независимыми Y -поляризованными колебаниями атомов Ni и атомов Cu в подповерхностном слое. Состояние с максимальной энергией колебаний (27.9 мэВ в \bar{X}' и 32.2 мэВ в \bar{M}') преимущественно локализовано на атомах двух подповерхностных слоев, колеблющихся в сагиттальной плоскости.

Схема расположения $(2 \times 2)\text{CuNi}$ в подповерхностном слое подложки и направления релаксационных смещений атомов показаны на рис. 16. На рисунке видно, что такое расположение смешанного Cu-Ni-слоя приводит к значительным релаксационным смещениям в приповерхностной области. Между поверхностным слоем меди и смешанным слоем Ni-Cu релаксация равна $\Delta_{12} = -5.99\%$ и $\Delta_{12} = -6.95\%$, соответственно для атомов Cu и Ni. Для смешанного слоя Ni-Cu и последующего слоя подложки $\Delta_{23} = -6.38\%$ для атомов Cu и $\Delta_{23} = -5.43\%$ для атомов Ni. Два следующих межслоевых расстояния подложки увеличиваются соответ-

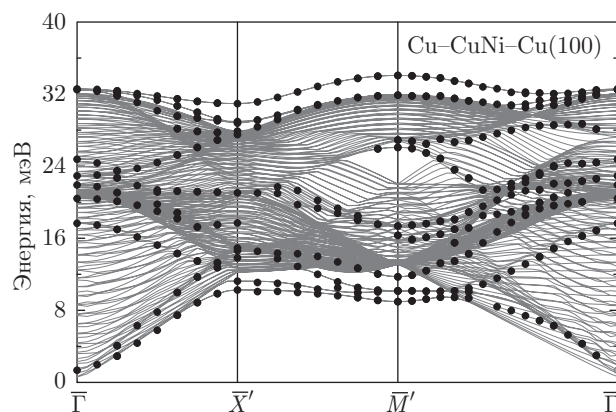


Рис. 4. Фоновый спектр Cu-c(2 × 2)CuNi-Cu(100). Поверхностные состояния показаны темными кружками

ственно на $\Delta_{34} = +0.66\%$ и $\Delta_{34} = +0.55\%$. Более глубокие слои подложки не испытывают заметных релаксационных смещений. Такой характер релаксации приводит к значительному изменению фонового спектра системы.

На рис. 4 приведен рассчитанный фоновый спектр для Cu-c(2 × 2)CuNi-Cu(100). Выше проекции объемных колебаний, начиная от центра ЗБ и вдоль всех симметричных направлений, появляются поверхностные состояния, определяемые совокупными колебаниями всех поверхностных и приповерхностных атомов. Состояние с максимальной энергией (от 32.5 мэВ в точке $\bar{\Gamma}$ до 34.1 мэВ в точке \bar{M}') локализовано преимущественно в смешанном Cu-Ni и в следующем слое подложки. В центре ЗБ это состояние имеет строго вертикальную поляризацию (колебания атомов всех слоев распространяются вдоль нормали к плоскости поверхности). В окрестности точки \bar{X}' состояние с минимальной энергией расщепляется на два состояния (10.2 мэВ и 11.2 мэВ), с переменной Z - и X -поляризации колебаний, локализованных на атомах Cu в трех поверхностных слоях подложки, включая (второй) Cu-Ni-слой. Вклад от колебаний атомов никеля в них не превышает 10%. Следующие два состояния (14.6 мэВ и 14.9 мэВ) различаются независимыми колебаниями атомов Cu (первый и третий слои) и атомов Ni, с выраженной Y -поляризацией. Состояния с таким же независимым характером продольных колебаний атомов Ni имеют энергию 27.5 мэВ и 28.8 мэВ. В точке \bar{M}' состояние, соответствующее XZ -колебаниям атомов чистой поверхности Cu(100), расщепляется на две моды с колебаниями атомов Cu всех трех слоев, с чередующейся ZX -поляризацией: в поверхностном слое Z , в Cu-

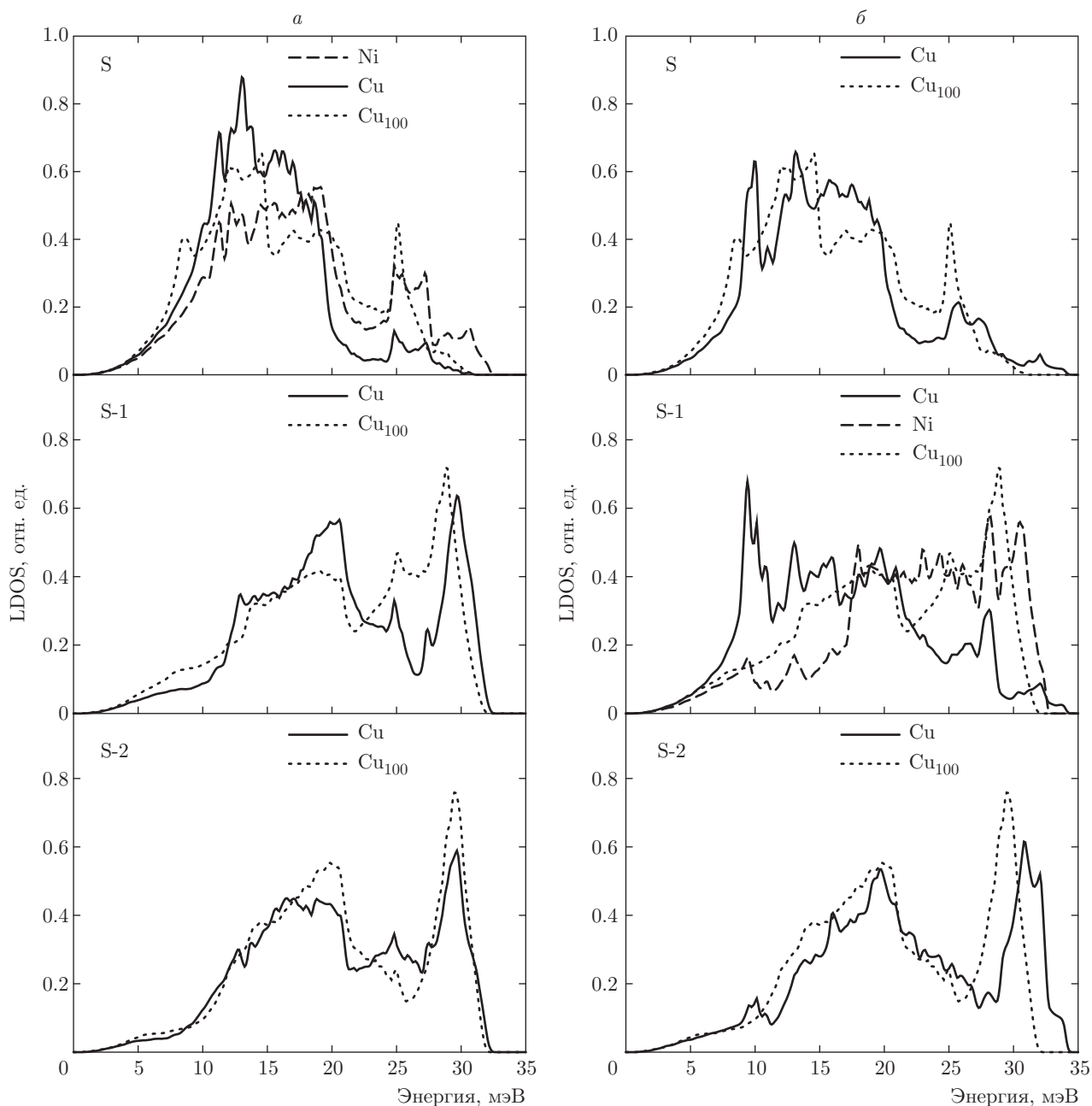


Рис. 5. Локальная плотность фоновных состояний для $c(2 \times 2)\text{CuNi-Cu}(100)$ (а) и $\text{Cu-c}(2 \times 2)\text{CuNi-Cu}(100)$ (б)

Ni-слое XY, в третьем Z. Колебательная мода, с энергией 17.36 мэВ и преимущественной локализацией в Cu-Ni-слое, распространяется в плоскости слоя с попеременной поляризацией вдоль направления X или Y, отдельно для атома меди и никеля. В высокочастотной области спектра состояние с максимальной частотой становится чисто медным и атомы трех слоев колеблются перпендикулярно

плоскости поверхности. В этом же направлении, с энергией 28.9 мэВ, колеблются атомы смешанного Cu-Ni и следующего за ним слоя меди. Наиболее наглядно локализация колебательных мод по слоям пленки и на адатомах демонстрируется в LDOS (local density of states). На рис. 5 приведены плотности состояний рассматриваемых систем. Здесь же, для сравнения, приведены LDOS чистой поверхно-

сти Cu(100). Присутствие адатомов Ni на поверхности медной подложки (см. рис. 5а) практически не оказывает влияния на колебательные состояния подповерхностных слоев. Основное влияние испытывают состояния, локализованные в поверхностном слое. Ясно виден высокочастотный сдвиг РМ, в то время как высокочастотные продольные колебания понижают свою энергию. Колебания поверхностных атомов имеют преимущественно резонансный характер вследствие гибридизации с объемными колебаниями подложки. Смешанные ZY-моды с выраженным поверхностным характером обнаруживаются в симметричных точках \bar{X}' и \bar{M}' , ниже дна проекции объемных колебаний, и идентифицируются как рэлеевские моды поверхностного сплава $c(2 \times 2)\text{CuNi-Cu}(100)$. Высокочастотные моды в большей степени определяются колебаниями атомов смешанного слоя.

Из LDOS для Cu-Ni в подповерхностном слое (см. рис. 5б) видно, что наибольшие изменения испытывают ближайшие к нему слои подложки. Область распространения атомных колебаний подложки расширяется за счет большей гибридизации с колебаниями адатомов никеля. Повышается плотность колебательных состояний с ZX-ZY-поляризацией во всех трех рассматриваемых слоях. Характерной особенностью является снижение степени локализации всех состояний, что отражает усиление взаимодействия и менее независимый характер колебаний атомов в приповерхностных слоях подложки. Расчет полной энергии рассматриваемых систем также показал незначительное, около 0.0087 эВ, энергетическое преимущество расположения Cu-Ni в подповерхностном слое.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты расчетов равновесной структуры, фоннных спектров, локальной плотности колебательных состояний для $c(2 \times 2)\text{CuNi-Cu}(100)$ и $\text{Cu-}c(2 \times 2)\text{CuNi-Cu}(100)$ позволили провести сравнительный анализ этих систем. Из всей совокупности данных можно сделать следующие выводы: 1) большие релаксационные смещения в трех приповерхностных слоях отражают более сильный характер взаимодействия Cu-Ni по сравнению с Cu-Cu, 2) это приводит к частотному сдвигу рэлеевской моды и всех основных колебательных мод подложки, 3) фоннный спектр определяется высокой плотностью гибридизован-

ных с адатомами колебаний, 4) появляются новые моды, обусловленные взаимодействием адатомов с подложкой и распространяющиеся с энергиями выше максимальной энергии объемных колебаний, 5) появляется мода гибридизованных с адатомами Z-колебаний, имеющая характер рэлеевских колебаний, 6) положение смешанного слоя в подповерхностном слое обладает большей динамической стабильностью вследствие лучшего баланса взаимодействий адатомов с подложкой и адатомов друг с другом, что отражается в равнозначной степени локализации и распределения плотности колебаний Z-XY на адатомах и атомах подложки.

Работа выполнена в рамках Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д. И. Менделеева» (проект 8.1.05.2015), а также при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 11.50.202.2015) и РФФИ (грант № 15-02-02717-а). Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Upton, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1235 (2004).
2. I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P. M. Echennig, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **87**, 085440 (2013).
3. Г. Г. Русина, С. Д. Борисова, Е. В. Чулков, *Письма в ЖЭТФ* **80**, 2020 (2014).
4. T. C. Chiang, *AAPPS Bulletin* **18**, 2 (2008).
5. W. Platow, U. Bovensiepen, P. Poulopoulos, M. Farle, K. Baberschke, L. Hammer, S. Walter, S. Müller, and K. Heinz, *Phys. Rev. B* **59**, 12641 (1999).
6. V. K. Kumikov and Kh. B. Khokonov, *J. Appl. Phys.* **54**, 1346 (1983).
7. B. Hernnas, M. Karolewski, H. Tillborg, A. Nilsson, and N. Martensson, *Surf. Sci.* **302**, 64 (1994).
8. S. M. Foiles, *Phys. Rev. B* **32**, 7685 (1985).
9. S. H. Kim, K. S. Lee, H. G. Min, J. Seo, S. C. Hong, T. H. Rho, and J.-S. Kim, *Phys. Rev. B* **55**, 7904 (1997).

10. B.-S. Kang, J.-S. Chung, S.-K. Oh, and H.-J. Kang, *J. Magn. Magn. Mat.* **241**, 415 (2002).
11. S. Pons, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veuillen, *Surf. Sci.* **511**, 449 (2002).
12. Z. Yang and R. Wu, *Surf. Sci. Lett.* **496**, L23 (2002).
13. H. Huang, X.-Y. Zhu, and J. Hermanson, *Phys. Rev. B* **29**, 2270 (1984).
14. J. Shen, J. Giergiel, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **52**, 8454 (1995).
15. C. Stuhlmann, and H. Ibach, *Surf. Sci.* **219**, 117 (1989).
16. Y. Chen, S. Y. Tong, J.-S. Kim, M. H. Mohamed, and L. L. Kesmodel, *Phys. Rev. B* **43**, 6788 (1991).
17. J. Braun, P. Ruggerone, G. Zhang, P. Toennies, and G. Benedek, *Phys. Rev. B* **79**, 205423 (2009).
18. Г. Г. Русина, Е. В. Чулков, *Усп. хим.* **82**, 483 (2013).
19. Y. Chen, Z. Q. Wu, J. M. Yao, and S. Y. Tong, *Phys. Rev. B* **39**, 5617 (1989).
20. M. Rocca, S. Lehwald, H. Ibach, and T. S. Rahman, *Surf. Sci.* **171**, 632 (1986).
21. I. Yu. Sklyadneva, G. G. Rusina, and E. V. Chulkov, *Surf. Sci.* **433–435**, 517 (1999).
22. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
23. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
24. R. A. Johnson, *Phys. Rev. B* **39**, 12554 (1989).
25. R. D. Diehl and R. McGrath, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 951 (1997).
26. H. L. Davis and J. R. Noonan, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 842 (1982).
27. R. Heid and K.-P. Bohnen, *Phys. Rep.* **387**, 151 (2003).
28. G. Benedek, J. Ellis, N. S. Luo, A. Reichmuth, P. Ruggerone, and J. P. Tonnies, *Phys. Rev. B* **48**, 4917 (1993).