

СУБМОНОСЛОЙНАЯ АДсорбция Na НА ПОВЕРХНОСТЬ Cu(110): СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

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, Apdo. 1072
20080, San Sebastián, Spain

Поступила в редакцию 23 декабря 2016 г.

Представлены результаты исследования субмонослойной адсорбции Na на поверхность Cu(110). Показано, что при малых степенях адсорбции Na ($\Theta = 0.16\text{--}0.25$ монослоя) наиболее динамически устойчивой является поверхность подложки, реконструированная по типу отсутствующего ряда (1×2). При увеличении степени адсорбции до $\Theta = 0.5$ монослоя динамически устойчивой является нереконструированная поверхность подложки с адслоем натрия со структурой $c(2 \times 2)$. Анализ проводился на основе данных по равновесной атомной конфигурации, энергии адсорбции, фононных спектров, локальной плотности фононных состояний и поляризации локализованных колебательных мод. Все расчеты проводились с использованием межатомных потенциалов, получаемых в рамках метода погруженного атома. Рассчитанные значения частот локализованных колебательных мод находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0044451017080090

1. ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция щелочных металлов (ЩМ) на металлические подложки привлекает внимание исследователей на протяжении уже длительного времени. Простота электронной структуры позволяет использовать ЩМ как модельную систему при исследовании влияния адсорбатов на процессы, протекающие на поверхности подложки. Для ГЦК-металлов основные данные о типе химической связи, атомной и электронной структурах, работе выхода, электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействиях, каталитических и фотохимических реакциях, явлениях транспорта заряда и энергии по поверхности были получены при адсорбции ЩМ на плотноупакованные поверхности (111) и (100) подложки [1–13]. Заметно меньше данных имеется для поверхности (110) [14–18]. Геометрия этой поверхнос-

ти, определяемая отсутствием плотной упаковки вдоль одного ряда, делает возможным процесс реконструкции (при внешних воздействиях) для стабильных в чистом состоянии поверхностей [19]. Экспериментальное подтверждение реконструкции поверхности (110) Cu, Ag, Ni, Pt при адсорбции ЩМ (Li, Na, K и Cs) было получено с использованием дифракции медленных электронов [20], фотоэмиссии [21] и спектроскопии низкоэнергетических электронов [22]. Структурные исследования показали, что уже при сверхмалых степенях адсорбции около 0.04 монослоя (ML) атомов ЩМ на поверхность (110) Cu, Ag, Ni возникает локальная реконструкция поверхности по типу отсутствующего ряда (*missing-row reconstruction*) (1×2). В этом случае адатомы вытесняют атомы поверхностного слоя подложки из каждого второго плотноупакованного ряда вдоль направления $[\bar{1}10]$ [23–27]. В то же время, на примере адсорбции Na, K, Cs на поверхность (110) Cu в работах [19, 21, 23] было показано, что при степени адсорбции $\Theta \geq 0.5$ ML ре-

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

конструкция снимается и начинается формирование пленки ЦМ с упорядоченной сверхструктурой. Такая атомная перестройка приводит не только к модификации известных поверхностных свойств подложки, но и к появлению у нее новых физико-химических свойств [5, 10–12]. С точки зрения динамических свойств, адатомы ЦМ инициируют образование локализованных или резонансных колебательных мод, что оказывает влияние на фононную подсистему поверхности подложки и ее динамические характеристики [4, 6–9, 13]. Экспериментальные исследования колебательных свойств поверхности (110) ГЦК-металлов с адатомами ЦМ проводились с использованием методов HAS (Helium Atom Scattering) [4, 13] и HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) [22, 27]. В дополнении к фундаментальной дипольно-активной моде (SM-stretching mode), локализованной на адатомах и отражающей их взаимодействие с подложкой, в точке $\bar{\Gamma}$ была обнаружена низкочастотная Z-мода дипольного типа, которая отсутствует при адсорбции ЦМ на поверхностях (111) и (100) ГЦК-металлов. Авторы работы [27] полагают, что это инициированная реконструкцией дипольно-активная мода адатомов. При этом характер распространения этой моды в фононном спектре и степень ее локализации на адатомах остаются неопределенными. Необходимо отметить, что в большинстве случаев экспериментальные измерения колебательных частот в сложных адсорбционных системах возможны лишь в центре зоны Бриллюэна (ЗБ). Однако особенности фононного спектра, характеризующие динамическую устойчивость системы, проявляются вдоль симметричных направлений ЗБ [9]. В этих случаях оправданным является привлечение теоретических методов, которые позволяют проводить расчеты фононных спектров вдоль всех направлений ЗБ и получать их полное описание.

Именно такое исследование проведено в представленной работе. Выполнены расчеты атомной релаксации, энергии адсорбции, фононных спектров нереконструированной и реконструированной поверхностей Cu(110) с адатомами натрия со степенью покрытия 0.16, 0.25 и 0.5 ML. Определены частоты и плотность колебательных мод, максимально локализованных на адатомах натрия и атомах подложки, а также их поляризация.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет равновесной кристаллической структуры и колебательных характеристик рассматриваемых в

работе систем проводился с использованием потенциалов межатомного взаимодействия, полученных в методе погруженного атома (EAM — Embedded Atom Method) [28]. Этот метод получил широкое применение в исследованиях колебательных свойств чистых поверхностей металлов, поверхностей с адсорбатами и кластерами [6, 29, 30]. В данном методе полная энергия системы определяется суммой вкладов, описывающих многочастичный и парный характеры взаимодействия:

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

Многочастичные взаимодействия учитываются 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. Парные взаимодействия между атомами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} , описываются потенциалом $\varphi(r_{ij})$. Потенциал взаимодействия Na–Cu берется в форме [31]

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

где φ_A и φ_B — парные потенциалы натрия и меди. Параметры метода подгонялись под экспериментальные значения энергии образования вакансии, постоянной решетки, упругих постоянных и энергии сублимации чистых элементов.

Оптимизация структуры проводилась при нулевой температуре методом молекулярной динамики одновременно для всей системы. Для демпфирования скоростей использовалась скоростная схема Верлета с временным шагом 10^{-12} с [32]. Равновесная (релаксированная) геометрия определялась по минимуму полной энергии системы, точность расчета которой составляла 10^{-4} . Вертикальная Δ_{ij} и латеральная d_x , d_y релаксации соответствовали изменению межплоскостных и межатомных расстояний относительно их объемных значений. Знаки «-» и «+» у Δ_{ij} означают сокращение и расширение межплоскостного расстояния, а «±» у d_x и d_y — разнонаправленность смещений атомов от их идеального положения. Идеальная (1×1) и реконструированная (1×2) поверхности моделировались 31-слойной пленкой меди (110), на противоположные стороны которой наносились адатомы натрия с $\Theta = 0.16, 0.25, 0.5$ ML в структурах соответственно (3×2),

$p(2 \times 2)$ и $c(2 \times 2)$. Количество атомов, входящих в расчетную ячейку для рассматриваемых структур, варьировалось от 64 до 194. Увеличение размеров двумерных элементарных ячеек адсорбционных структур приводит к кратному уменьшению соответствующих им двумерных ЗБ. В этом случае исходная ЗБ складывается в направлении центра зоны, а ее симметричные точки $(\bar{X}, \bar{S}, \bar{Y})$ отражаются в новые положения $(\bar{X}', \bar{S}', \bar{Y}')$. Атомные смещения вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[001]$ соответствуют X - и Y -поляризациям. Фононный спектр, частоты колебаний и векторы поляризации рассчитывались с использованием метода динамической матрицы. Энергия адсорбции в 4-центровые положения (*hollow*) и положения замещения (*substitutional*) рассчитывалась по соответствующим формулам [5]:

$$E_{hol} = (E_{\text{Na-Cu}(110)} - E_{\text{Cu}(110)} - nE_{\text{Na}}), \quad (3)$$

$$E_{sub} = \frac{1}{n}[E_{\text{Na-Cu}(110)} - E_{\text{Cu}(110)} - nE_{\text{Na}} + nE_{\text{Cu}_b}], \quad (4)$$

где $E_{\text{Na-Cu}(110)}$ и $E_{\text{Cu}(110)}$ — полные энергии поверхности $\text{Cu}(110)$ с и без адатомов Na, nE_{Na} — энергия изолированных атомов Na, nE_{Cu_b} — полная энергия объемной меди.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Идеальная (1×1) и реконструированная (1×2) поверхности $\text{Cu}(110)$

Первоначально были определены равновесные геометрии нереконструированной (1×1) и реконструированной (1×2) поверхностей пленки $\text{Cu}(110)$ в отсутствие адатомов. Отсчет атомных слоев ведется от поверхности в глубь пленки. Положению слоев соответствуют следующие обозначения: первый — Cu_s , второй — Cu_{s-1} , третий — Cu_{s-2} и т. д. Для поверхности (1×1) релаксация имеет осциллирующий, знакопеременный «−» и «+», характер, с затуханием на атомном слое Cu_{s-7} : $\Delta_{12} = -4.2\%$, $\Delta_{23} = +0.3\%$, $\Delta_{34} = -0.4\%$, $\Delta_{45} = +0.2\%$. Необходимо отметить, что для поверхности $\text{Cu}(110)$ экспериментальные значения релаксации имеют разброс и Δ_{12} варьируется от -5.3% до -8.5% , а Δ_{23} — от $+2.5\%$ до $+4.1\%$, в зависимости от используемой техники измерения [29, 33]. Данные расчета *ab initio* также отличаются разбросом значений Δ_{12} от -8.6% до -9.9% и Δ_{23} от $+3.0\%$ до $+4.4\%$ [34]. Различие ЕАМ расчетных значений релаксации с экспериментальными и *ab initio* данными связано с описанием электронной плотности, которая в ЕАМ определяется опосредованно через структурные параметры. Однако этот подход позволяет получить

правильное качественное описание релаксации поверхности $\text{Cu}(110)$.

Отличительной особенностью релаксации чистой поверхности (1×2) является сокращение первых трех межслоевых расстояний, а также появление в атомных слоях Cu_{s-2} и Cu_{s-4} незначительного коробления структуры $\delta_z \approx 0.003 \text{ \AA}$. Появление коробления связано с разной величиной релаксационных смещений атомов, расположенных под отсутствующим рядом и под оставшимися атомами первого слоя. Первое межслоевое расстояние сокращается на $\Delta_{12} = -7.5\%$ и качественно согласуется с экспериментальным значением $\Delta_{12} = -11\%$ [25]. Второе и третье межслоевые расстояния сокращаются соответственно на $\Delta_{23} = (-0.1\%, -0.3\%)$ и $\Delta_{34} = (-0.6\%, -0.1\%)$. Четвертое межслоевое расстояние расширяется на $\Delta_{45} = (+0.3\%, +0.1\%)$. В более глубоких слоях вертикальная релаксация соответствует поверхности (1×1) , с затуханием на атомном слое Cu_{s-8} . Латеральная релаксация вдоль направления $[001]$ присутствует в атомном слое Cu_{s-1} и равна $2d_y = 0.06 \text{ \AA}$, что также находится в согласии с экспериментальным значением $2d_y = 0.10 \text{ \AA}$ [25]. Эти латеральные смещения атомов приводят к незначительному спариванию рядов в направлении $[\bar{1}10]$.

Для прямого сравнения фононных спектров рассматриваемых поверхностей в расчетах использовалась ячейка (1×2) . Для данной ячейки двумерная ЗБ вдоль направления $[001]$ уменьшается в два раза, а ее симметричные точки \bar{Y} и \bar{S} отражаются соответственно в точки $\bar{\Gamma}$ и \bar{X} . На рис. 1 совместно представлены фононные спектры и локальные плотности колебательных состояний (LDOS) для поверхностей (1×1) и (1×2) $\text{Cu}(110)$. Как видно на рисунках, фононные спектры для большой ячейки имеют сложную структуру из-за отражений симметричных точек исходной ячейки (1×1) . Практически все локализованные колебательные состояния проявляются на фоне проекции объемных колебаний и имеют резонансный характер. Выраженный поверхностный характер имеют лишь состояния, расположенные ниже дна проекции объемных колебаний и в области запрещенных объемных колебаний на границе ЗБ, поэтому для анализа колебательных состояний (частота колебаний, поляризация, степень локализации на атомах и в поверхностных слоях) наиболее информативным является расчет локальной плотности состояний. В фононном спектре нереконструированной поверхности (рис. 1а) в точке $\bar{\Gamma}$ обнаруживаются колебательные состояния, отраженные из точки \bar{Y} . В LDOS первый выраженный пик при

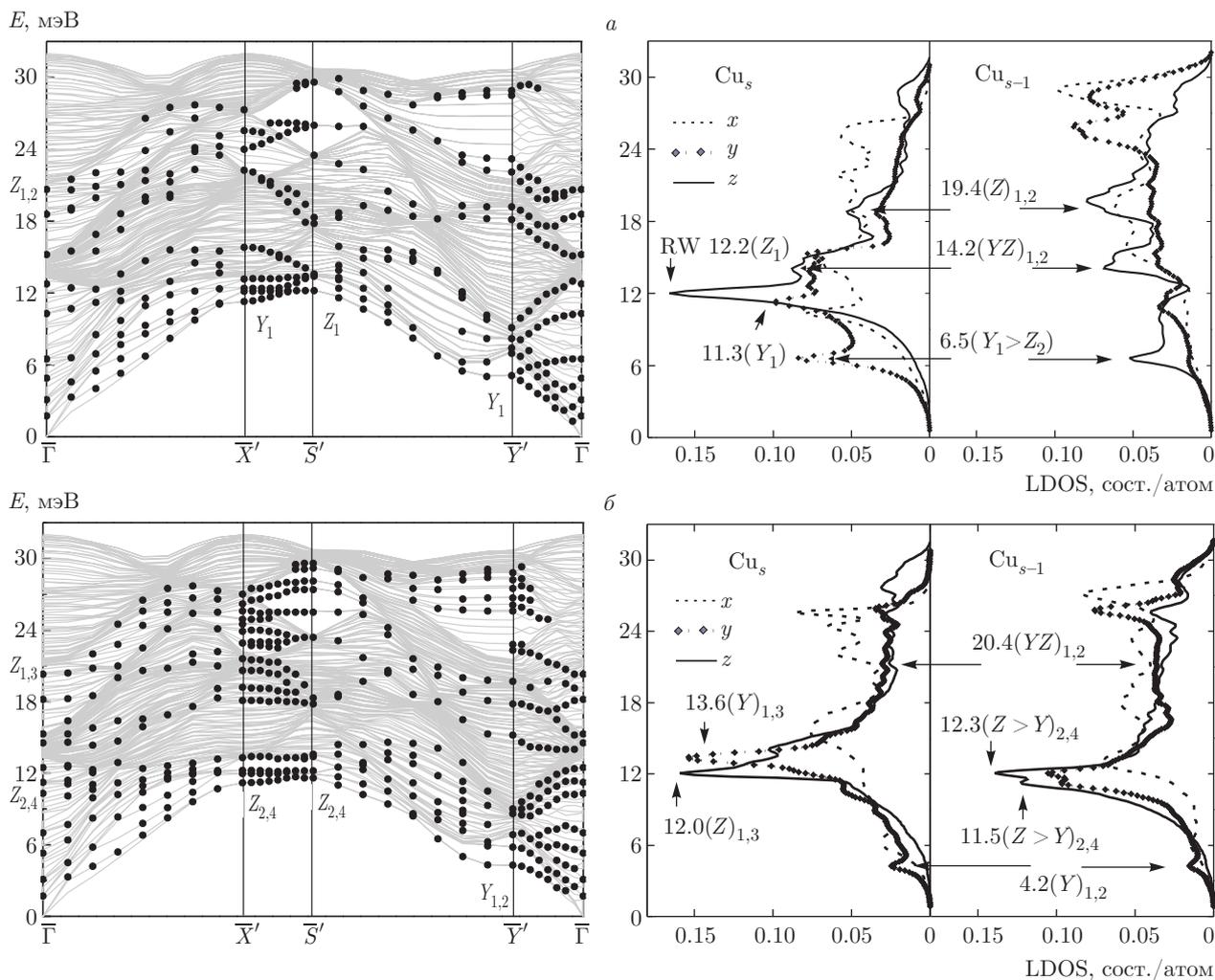


Рис. 1. Фононный спектр и LDOS нереконструированной (1×1) (а) и реконструированной (1×2) (б) поверхностей $\text{Cu}(110)$. В LDOS для локализованных состояний указаны энергия, поляризация и локализация в атомных слоях (1 — поверхностный, 2 — первый подповерхностный и т. д.)

6.5 мэВ соответствует YZ -поляризованной моде, локализованной на атомах слоев Cu_s и Cu_{s-1} . Это значение хорошо согласуется с данными эксперимента 7.0 мэВ [35] и расчета *ab initio* 7.6 мэВ [34]. Моде продольных сдвиговых Y -смещений атомов только слоя Cu_s в LDOS соответствует пик при энергии 11.3 мэВ. С рэлеевской модой соотносится наиболее локализованный пик. Энергия рэлеевской моды в точках \bar{X} и $\bar{\Gamma}$ (\bar{Y}) фононного спектра равна 12.5 и 12.2 мэВ, что также находится в хорошем согласии с данными эксперимента (13.0 мэВ в \bar{X} , 12.0 мэВ в \bar{Y}) [35] и расчета *ab initio* (13.8 мэВ в \bar{X} , 12.8 мэВ в \bar{Y}) [34]. В направлении $[\bar{1}10]$ ($\bar{\Gamma}\bar{X}$) имеется локализованный поверхностный резонанс с ZY -поляризацией. Этот резонанс глубоко распространяется в область объемных колебаний, и в LDOS ему соответствует пик

при энергии 14.2 мэВ. В хорошем согласии с экспериментальным значением 19.4 мэВ [35] и расчетом *ab initio* 21.0 мэВ [34] находится и энергия дипольно-активной моды 19.4 мэВ. Эта мода характеризуется строго Z -поляризованными колебаниями атомов слоев Cu_s и Cu_{s-1} и обнаруживается в точке $\bar{\Gamma}$.

Фононный спектр и LDOS для поверхности (1×2) представлены на рис. 1б. Особенностью данной поверхности является высокая плотность колебаний в сагиттальной плоскости (ZY -поляризация). Это обусловлено повышением плотности и высокочастотным сдвигом Y -поляризованных колебаний, распространяющихся вдоль направления $[001]$ (направление $\bar{\Gamma}\bar{Y}'$ фононного спектра). Энергия поверхностной Y -моды повышается с 11.3 мэВ до 13.6 мэВ вследствие ее гибридизации с Z -колебаниями

ми атомов подповерхностных слоев. Все состояния исходной структуры, отраженные в точку $\bar{\Gamma}$, имеют размытую локализацию. И лишь вдоль направления $[\bar{1}10]$ ($\bar{\Gamma}\bar{X}'$) имеется X -поляризованное состояние с энергией 12.5 мэВ, которое на 92% локализовано в слое Cu_{s-1} . Псевдорэлеевская мода с энергией 11.5 мэВ появляется в точке $\bar{\Gamma}$. Эта мода инициирована реконструкцией и обусловлена совместными смещениями атомов слоев Cu_{s-1} и Cu_{s-2} . При этом атомы слоя Cu_{s-1} смещаются строго в сагиттальной плоскости с ZY -поляризацией, а атомы слоя Cu_{s-2} имеют выраженную Z -поляризацию. Локализация дипольно-активной S -моды размывается и ее энергия становится 20.4 мэВ. Отличительной особенностью является появление в фононном спектре двух поперечных мод, отсутствующих в случае поверхности (1×1) . Наиболее ярко эти моды проявляются на границе двумерной ЗБ, в точках \bar{X}' и \bar{S}' . В этих точках они имеют выраженный поверхностный характер и расположены ниже дна проекции объемных колебаний. Как можно видеть на рис. 1б, обе моды попадают в одну область энергий и лишь в точке \bar{X}' фононного спектра они разделены по энергии. Характер распространения в фононном спектре этих мод обусловлен вкладом Y -колебаний атомов, расположенных в слоях Cu_{s-1} и Cu_{s-3} . Мода с энергией 11.5 мэВ определяется равными вкладами от Y - и Z -колебаний. Мода с энергией 12.3 мэВ имеет преобладающий вклад от Z -колебаний. Между ними располагается рэлеевская мода с энергией 12.0 мэВ и локализацией в атомных слоях Cu_s и Cu_{s-2} . Аналогичное разделение Z -колебаний наблюдается для вицинальных поверхностей ГЦК-металлов, террасы которых представлены фрагментами поверхности (111) . При реконструкции поверхности (110) по типу отсутствующего ряда стороны образованной ложбины могут рассматриваться как террасы, на которых находится атом второго слоя, не ограниченный жестко в смещениях вдоль отсутствующего ряда (в нашем случае направление $[\bar{1}10]$). В направлении $[\bar{1}\bar{1}2]$ терраса имеет симметрию, соответствующую идеальной поверхности (111) . Этот факт находит подтверждение в характере локализации состояний в слое Cu_{s-1} , идентичном LDOS поверхностного слоя (111) [6]. Кроме того, структурные исследования реконструированной поверхности (110) Au и Pt также показали, что она формируется фасетками с ориентацией (111) [28]. Высокочастотные состояния, локализованные в псевдощели вдоль направления $\bar{X}'\bar{S}'$ фононного спектра, имеют чередующийся характер продольной поляризации. Нечетные состояния локализованы строго на атомах слоев

Cu_s и Cu_{s-2} , а четные — на атомах слоев Cu_{s-1} и Cu_{s-3} . При этом атомы слоев Cu_s и Cu_{s-1} смещаются в плоскости слоя (X -поляризация), а атомы слоев Cu_{s-2} и Cu_{s-3} смещаются в сагиттальной плоскости (YZ -поляризация).

При сравнении LDOS обеих поверхностей видно, что для нереконструированной поверхности характерна анизотропия X - и Y -смещений атомов поверхностного слоя, определяемая геометрией поверхности. Рэлеевская мода попадает в область между низкочастотными Y - и высокочастотными X -колебаниями. Во втором слое наблюдается равномерное распределение локализованных состояний по всей области фононного спектра. Для реконструированной поверхности характерно увеличение плотности локализованных ZY -колебаний, что приводит к повышению энергии Y -поляризованных мод. В слое Cu_{s-1} колебания атомов, расположенных под отсутствующим рядом, имеют выраженный поверхностный характер. Псевдорэлеевская мода инициирует дополнительные Z -колебания в слоях Cu_{s-2} и Cu_{s-3} подложки, которые приводят к появлению в центре ЗБ дополнительного состояния дипольного типа с энергией 11.5 мэВ.

3.2. Cu(110)-(3 × 2)-Na

При адсорбции 0.16 ML Na на поверхностях (1×1) и (1×2) в обоих случаях равновесной геометрии соответствует сверхструктура Cu(110)-(3 × 2)-Na. На рис. 2а,б схематично представлены геометрии рассматриваемой адсорбционной структуры на нереконструированной и реконструированной поверхностях Cu(110). Здесь же показаны ЗБ и правило отражения симметричных точек исходной ячейки (1×1) . Для обеих поверхностей наиболее выигрышной является адсорбция Na вдоль рядов $[\bar{1}10]$ в 4-центровые положения над атомами соответственно второго и третьего слоев. Разница взаимодействия с адатомом Na ближайших атомов Cu_{NN-1} и всех остальных атомов Cu_{NN} подложки приводит к короблению структуры атомных слоев δ_z . Максимальное значение коробления наблюдается в слое Cu_{s-1} и равно $\delta_{z2} = 0.06 \text{ \AA}$, $\delta_{z2} = 0.04 \text{ \AA}$ соответственно для поверхностей (1×1) , (1×2) . Данные релаксации подложки и расстояния $h_{\text{Na-Cu}}$ от адатома до поверхности подложки приведены в таблице. Как можно видеть в таблице, для обеих поверхностей характерны разные значения релаксации для атомов Cu_{NN-1} и Cu_{NN} и ее знакопеременность. В более глубоких атомных слоях вертикальная ре-

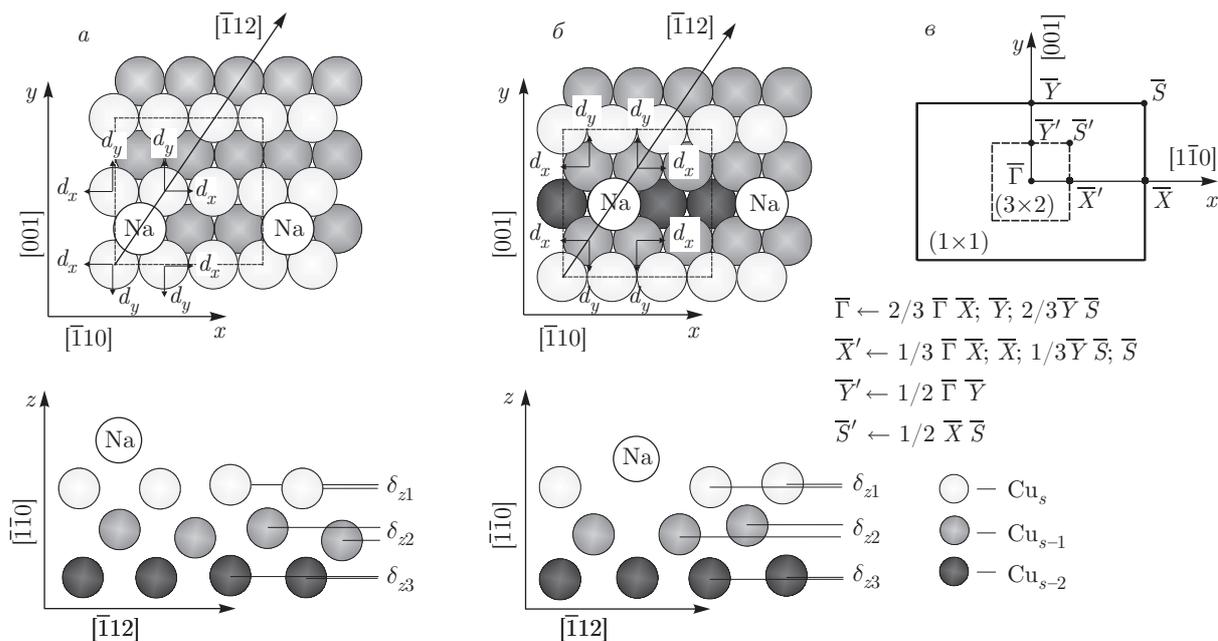


Рис. 2. Геометрическая модель адсорбционной структуры (3×2) -Na на нереконструированной (1×1) (a) и реконструированной (1×2) (б) поверхностях Cu(110). Латеральные смещения атомов Cu вдоль направлений $[001]$ — d_y , $[\bar{1}10]$ — d_x (верхняя панель — вид сверху). Расщепление смещений атомов одного слоя в вертикальном направлении — δ_z (нижняя панель — вид сбоку). в) Двумерная ЗБ структуры Cu- (3×2) -Na и правило отражения симметричных точек исходной (1×1) ЗБ. Степень адсорбции $\Theta = 0.16 \text{ ML}$

лаккация соответствует чистой поверхности (1×1) и затухает на слое Cu_{s-9} . В случае поверхности (1×1) (рис. 2a) латеральная релаксация в слое Cu_s приводит к увеличению межатомных расстояний вдоль направления $[\bar{1}10]$ на 0.02 \AA , а вдоль $[001]$ — на 0.09 \AA . В слое Cu_{s-1} латеральные смещения атомов на $d_x = \pm 0.02 \text{ \AA}$ приводят к спариванию рядов вдоль $[\bar{1}10]$. Для поверхности (1×2) латеральные смещения атомов вдоль $[001]$ в Cu_{s-1} составили $d_y = \pm 0.07 \text{ \AA}$, а вдоль $[\bar{1}10]$ они равны $d_x = \pm 0.01$.

LDOS системы Cu(110)- (3×2) -Na для рассматриваемых поверхностей показаны на рис. 3a,б. В случае адсорбции на поверхность (1×1) в LDOS для Na (рис. 3a) первый пик при энергии 5.6 мэВ соответствует продольным колебаниям атомов Na с X-поляризацией, которые распространяются вдоль всех направлений фононного спектра. Взаимодействие с подложкой осуществляется гибридизацией с Z-колебаниями атомов слоя Cu_{s-1} , придающими им возвратный характер. В области энергий от 10 до 16 мэВ имеются три выраженных пика Y-поляризованных колебаний атомов Na. Эти колебания максимально гибридизованы с Z-колебаниями атомов слоя Cu_s . В точке $\bar{\Gamma}$ фононного спектра эти колебательные состояния обнаруживаются при энергии

11.4, 13.4 и 15.6 мэВ. Высоочастотный пик соответствует дипольно-активной SM-моду и имеет расщепление по энергии 18.1 и 18.9 мэВ. Расщепление связано с разницей вкладов от Z-колебаний атомов подложки слоев Cu_s и Cu_{s-1} . В фононном спектре подложки имеется высоочастотный сдвиг примерно на 0.4 мэВ и 1.0 мэВ соответственно для Y- и Z-колебаний. Степень локализации рэлеевской моды снижается и соответствующий ей в LDOS пик размывается. Анизотропия распространения продольных X- и Y-колебаний исчезает в слое Cu_{s-1} подложки.

На реконструированной поверхности (1×2) в LDOS (см. рис. 3б) первый пик также соответствует X-поляризованной моде. Энергия этой моды не изменяется, однако локализация усиливается вследствие ослабления взаимодействия с Z-колебаниями атомов подложки. Как и для поверхности (1×1) , Y-колебаниям адатомов Na в LDOS соответствуют три локализованных пика. Энергия этих колебаний определяется взаимодействием с Z-колебаниями атомов с разных слоев подложки. Вклад от XY-колебаний атомов слоя Cu_s приводит к снижению их локализации и низкочастотному сдвигу (около 0.5 мэВ). Расщепление SM-моды исчезает, теперь она определяется гибридизацией Z-колебаний

Таблица. Релаксационные изменения межслоевых расстояний поверхности Cu(110). Положительные (отрицательные) значения у Δ_{ij} означают расширение (сжатие) межплоскостных расстояний, \pm n.n — отклонение атомов от среднего положения в атомном слое, $h_{\text{Na-Cu}}$ — вертикальное расстояние от адатома до атомов поверхностного слоя подложки

Cu(110)-0.16 ML Na							
Структура	Δ_{12} , %		Δ_{23} , %		Δ_{34} , %		$h_{\text{Na-Cu}}$, Å
	Cu_{NN-1}	Cu_{NN}	Cu_{NN-1}	Cu_{NN}	Cu_{NN-1}	Cu_{NN}	
(1 × 1)	-5.4 ± 1.0	-1.4 ± 1.2	$+1.9 \pm 0.6$	-2.0 ± 0.8	-0.5 ± 0.4	$+0.4 \pm 0.3$	1.99
(1 × 2)	-3.8 ± 0.2	-7.0 ± 0.2	-1.9 ± 0.06	$+1.4 \pm 0.7$	$+0.4 \pm 0.3$	-1.3 ± 0.6	0.81
Cu(110)-0.25 ML Na							
(1 × 1)	-6.5 ± 0.7	-0.8 ± 0.4	$+3.1 \pm 0.7$	-2.7 ± 0.3	-0.6 ± 0.5	+0.1	2.00
(1 × 2)	-3.7	-3.7	-2.0 ± 0.03	-0.7 ± 0.2	$+0.5 \pm 0.3$	-0.7 ± 0.2	0.81
Cu(110)-0.5 ML Na							
(1 × 1)	-3.2	-4.3	+0.02	+1.1	-0.2	-0.6	2.07
(1 × 2)	-12.1	-	-5.9 (sub)	+2.8	+4.4 (sub)	-4.6	1.26 (sub)
			-1.9 (mr)		+0.2 (mr)		0.95 (mr)

адатомов и атомов слоев Cu_{s-1} и Cu_{s-3} подложки и ее энергия 19.7 мэВ, что находится в согласии с экспериментальным значением 18.0 мэВ [27]. На рис. 3в представлены Z -поляризованные состояния, обнаруженные в точке $\bar{\Gamma}$. Анализ этих состояний показал, что инициированные реконструкцией Z -колебания в слоях Cu_{s-1} и Cu_{s-2} возбуждают слаболокализованные низкочастотные Z -колебания адатомов. Пик, соответствующий этим колебаниям, имеет размытие и среднее значение энергии равно 11.4 мэВ. Этот результат согласуется с экспериментальным значением энергии 11.5 мэВ дополнительной дипольно-активной SM^2 -моды, обнаруженной при адсорбции Na на реконструированную поверхность Cu(110) [27].

Что касается атомных колебаний подложки, то наибольшие изменения наблюдаются в слоях Cu_{s-1} и Cu_{s-2} . Повышается плотность YZ -колебаний в низкочастотной области, однако их локализация снижается почти в два раза. Характер локализации колебаний и их поляризация в нижележащих слоях реконструированной пленки аналогичны поверхности (1 × 1).

3.3. Cu(110)- $p(2 \times 2)$ -Na

При адсорбции 0.25 ML натрия формируется сверхструктура Cu(110)- $p(2 \times 2)$ -Na. На рис. 4а,б схематично представлена геометрия рассматрива-

емой структуры соответственно на поверхностях (1 × 1) и (1 × 2). Здесь же показаны ЗБ сверхструктуры и правило отражения симметричных точек. Адатомы Na располагаются вдоль рядов $[\bar{1}10]$ в 4-центровые положения на расстоянии 1.99 Å от поверхностного слоя подложки. Коробление атомной структуры присутствует в четных подповерхностных слоях, с максимальным значением во втором слое $\delta_{z2} = 0.09$ Å. Значения релаксации поверхностных слоев приведены в таблице. Знакопеременный характер релаксации для атомов Cu_{NN-1} и Cu_{NN} сохраняется и в более глубоких слоях подложки, с затуханием на слое Cu_{s-8} . Латеральные релаксационные смещения в поверхностном слое подложки приводят к увеличению межатомных расстояний на 0.02 Å и 0.11 Å соответственно вдоль направлений $[\bar{1}10]$ и $[001]$.

При адсорбции на реконструированную поверхность адатомы натрия располагаются в каждом втором, отсутствующем ряду меди $[\bar{1}10]$, на расстоянии 0.81 Å от поверхностного слоя. Коробление структуры (см. рис. 4б) присутствует в нечетных слоях с максимальным значением $\delta_{z3} = 0.02$ Å в подповерхностном слое Cu_{s-2} . Значения вертикальной релаксации атомных слоев подложки приведены в таблице. Отличием является изменение знака релаксации для атомов Cu_{NN-1} и Cu_{NN} в слоях Cu_{s-2} и Cu_{s-3} , а также ее более медленное затухание. Латеральная релаксация в слоях Cu_{s-1} и Cu_{s-3} вдоль рядов

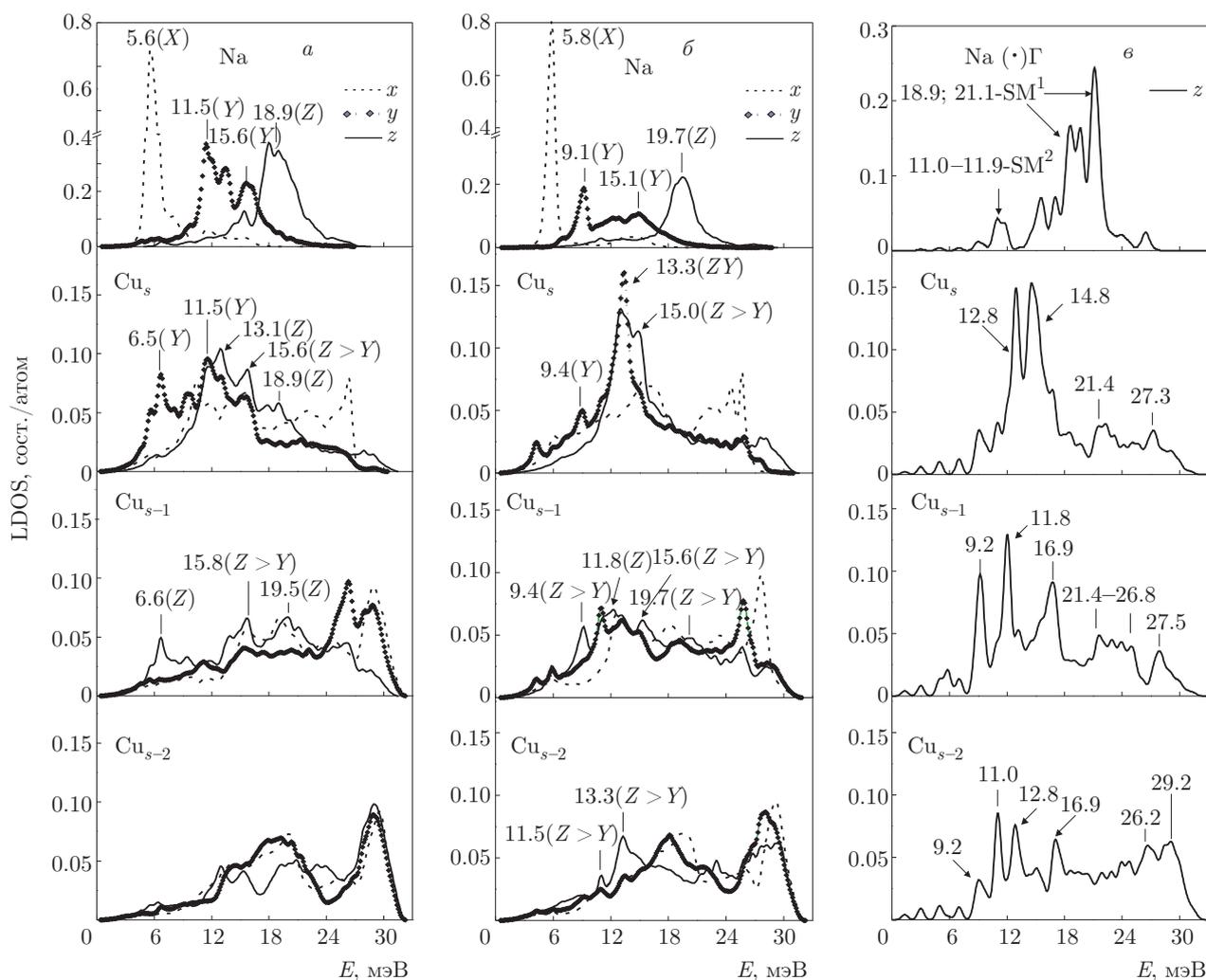


Рис. 3. LDOS адсорбционной структуры (3×2) -Na на нереконструированной (1×1) (а) и реконструированной (1×2) (б) поверхностях Cu(110). в) LDOS Z-колебаний в точке $\bar{\Gamma}$ для поверхности (1×2) . Для локализованных состояний указаны энергия и поляризация. Степень адсорбции $\Theta = 0.16$ ML

$[\bar{1}10]$ составила соответственно $d_x = +0.02 \text{ \AA}$ и $d_x = -0.02 \text{ \AA}$.

На рис. 5а,б приведены LDOS Cu(110)- $p(2 \times 2)$ -Na соответственно для поверхностей (1×1) и (1×2) . Как следует из сравнения рис. 3 и 5, увеличение степени адсорбции не приводит к заметным изменениям в фоновой структуре системы Na/Cu(110). В случае адсорбции на поверхность (1×1) энергия низкочастотных YZ-колебаний незначительно повышается, а локализация соответствующих им пиков в LDOS (рис. 5а) усиливается. В случае адсорбции на поверхность (1×2) степень локализации и энергия YZ-колебаний, наоборот, незначительно понижаются. На рис. 5в видно,

что локализация пиков, соответствующих SM²- и SM¹-модам в точке $\bar{\Gamma}$, усиливается, а усредненные значения их энергий остаются без изменений.

3.4. Cu(110)- $c(2 \times 2)$ -Na

Сверхструктура $c(2 \times 2)$ -Na формируется на поверхности Cu(110) при адсорбции 0.5 ML Na. На рис. 6а,б совместно представлены геометрия рассматриваемой структуры и ее ЗБ. В случае нереконструированной поверхности Cu(110) (рис. 6а) все адатомы Na расположены на расстоянии 2.07 Å от слоя Cu_s подложки в 4-центровых положениях адсорбции. Коробление структуры подложки присутствует в четных слоях, с максимальным значением

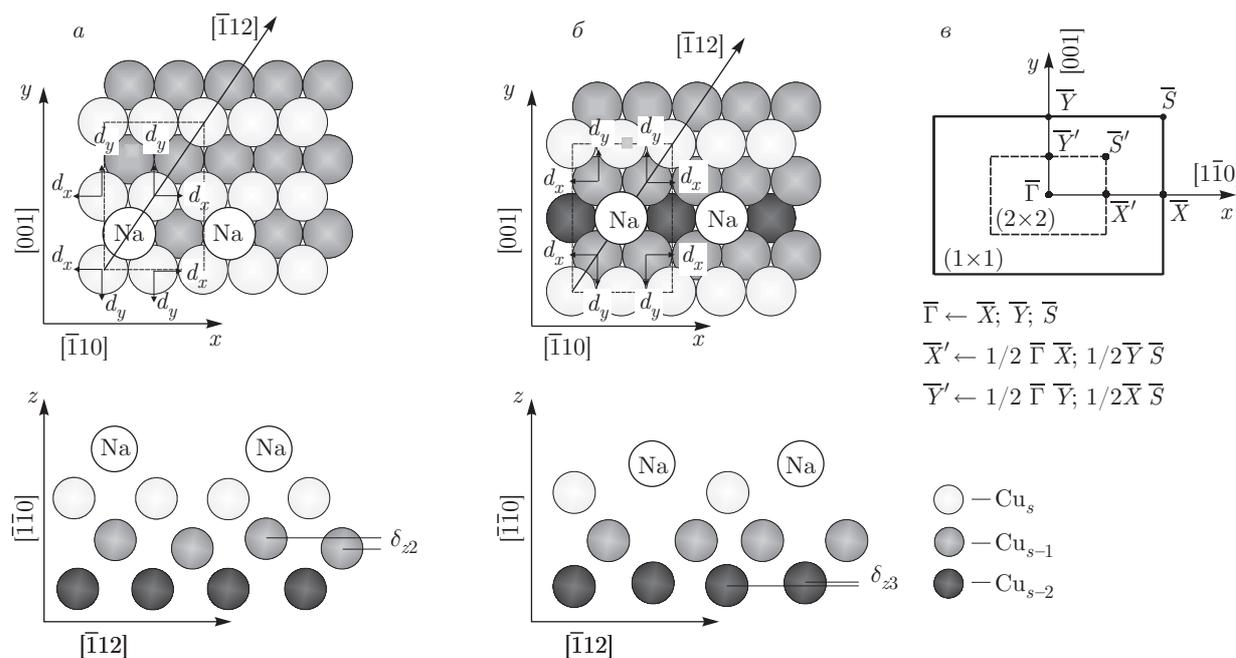


Рис. 4. Геометрическая модель адсорбционной структуры $p(2 \times 2)$ -Na на нереконструированной (1×1) (a) и реконструированной (1×2) (б) поверхностях Cu(110). Латеральные смещения атомов Cu вдоль направлений $[001]$ — d_y , $[\bar{1}10]$ — d_x (верхняя панель — вид сверху). Расщепление смещений атомов одного слоя в вертикальном направлении — δ_z (нижняя панель — вид сбоку). е) Двумерная ЗБ структуры Cu- $p(2 \times 2)$ -Na и правило отражения симметричных точек исходной (1×1) ЗБ. Степень адсорбции $\Theta = 0.25$ ML

$\delta_{z2} = 0.05 \text{ \AA}$ в слое Cu_{s-1} . В поверхностном слое коробление отсутствует, а знакопеременность релаксации соответствует поверхности (1×1) . Значения вертикальной релаксации приведены в таблице, латеральные смещения отсутствуют.

При адсорбции на реконструированную поверхность адатомы натрия располагаются в неэквивалентных положениях отсутствующего ряда и положениях замещения адсорбции, на расстоянии 0.95 \AA и 1.258 \AA от поверхностных атомов, соответственно. В первых двух поверхностных слоях подложки коробление структуры отсутствует (см. рис. 6б). Однако в последующих нечетных слоях подложки коробление структуры присутствует вплоть до девятого подповерхностного слоя. Максимальное значение $\delta_{z3} = 0.11 \text{ \AA}$ характерно для слоя Cu_{s-2} . Как видно в таблице, первое межплоскостное расстояние сокращается равномерно. Для атомов в слоях Cu_{s-1} и Cu_{s-2} , ближайших к Na в положениях замещения и отсутствующего ряда, релаксационные смещения имеют разнонаправленный характер. Для всех остальных атомов сохраняется знакопеременность вплоть до двенадцатого подповерхностного слоя. Латеральные смещения атомов подложки в

слое Cu_{s-1} , близких к Na в положениях отсутствующего ряда, составляют $d_x = \pm 0.04 \text{ \AA}$ и $d_y = \pm 0.04 \text{ \AA}$ (см. рис. 6б).

При адсорбции на поверхность (1×1) в LDOS для Na (рис. 7a) X-поляризованным колебаниям соответствуют два пика. Первый пик (5.8 мэВ) связан со смещениями адатомов в направлении $[\bar{1}10]$, второй пик (7.25 мэВ) — с их смещениями в направлении $[\bar{1}12]$. Повышение энергии X-колебаний в направлении $[\bar{1}12]$ связано с усилением взаимодействия адатомов и увеличением вклада Z-колебаний от атомов подложки. Этот фактор приводит и к высокочастотному сдвигу Y-колебаний атомов Na на 1 мэВ . Моды продольных X-, Y-колебаний имеют выраженный возвратный характер из-за усиления гибридизации с Z-колебаниями атомов слоя Cu_{s-1} подложки. Пик, соответствующий SM-моду с энергией 18.0 мэВ , имеет узкий, локализованный характер. В поверхностном слое подложки наблюдается равномерное распределение Z-колебаний по всему спектру колебаний адатомов. Это свидетельствует об усилении взаимодействия адатомов с поверхностными атомами подложки и динамической устойчивости всей системы.

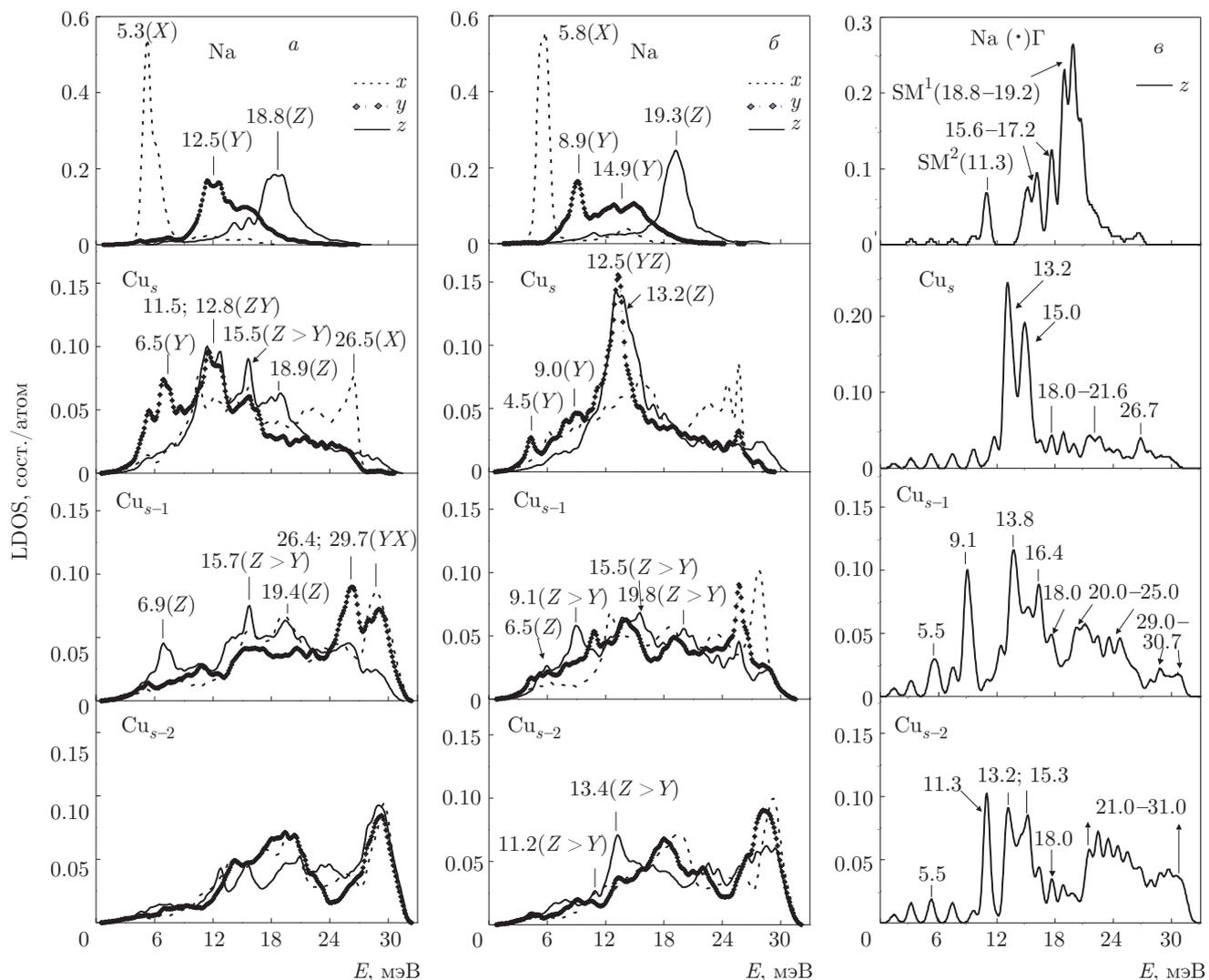


Рис. 5. LDOS адсорбционной структуры $p(2 \times 2)$ -Na на нереконструированной (1×1) (a) и реконструированной (1×2) (б) поверхностях Cu(110). в) LDOS Z -колебаний в точке $\bar{\Gamma}$ для поверхности (1×2). Для локализованных состояний указаны энергия и поляризация. Степень адсорбции $\Theta = 0.25$ ML

На реконструированной поверхности (1×2) в LDOS (рис. 7б) пик, соответствующий X -колебаниям атомов Na в положениях отсутствующего ряда, расщепляется на два. Первый пик, при энергии 5.5 мэВ, соответствует независимым колебаниям адатомов вдоль направления $[\bar{1}10]$. Эти колебания по энергии вырождаются с сильно локализованными X -колебаниями атомов слоя Cu_s подложки, но не взаимодействуют с ними. Второй пик определяется гибридизацией X -колебаний Na в положениях отсутствующего ряда (6.5 мэВ) и продольных сдвиговых смещений атомов Na в положениях замещения (7.1 мэВ). Взаимодействие с подложкой в низкочастотной области осуществляется только со слабо-

кализованными Z -колебаниями атомов слоя Cu_{s-2} . Более высокое значение Y -колебаний атомов Na в положениях отсутствующего ряда (9.9 мэВ) обусловлено сильной гибридизацией с Z -колебаниями атомов слоя Cu_{s-1} . Дипольно-активная SM-мода также имеет расщепление, связанное с неэквивалентностью положений адатомов. Первый пик, при энергии 15.2 мэВ, связан с гибридизацией Z -колебаний атомов Na в положениях замещения и рэлеевской моды в слое Cu_s . Второй пик определяется гибридизованными Z -колебаниями атомов Na в положениях отсутствующего ряда и атомов слоя Cu_{s-1} подложки. Энергия этих колебаний равна 18.2 мэВ. X -колебания атомов Na в положениях за-

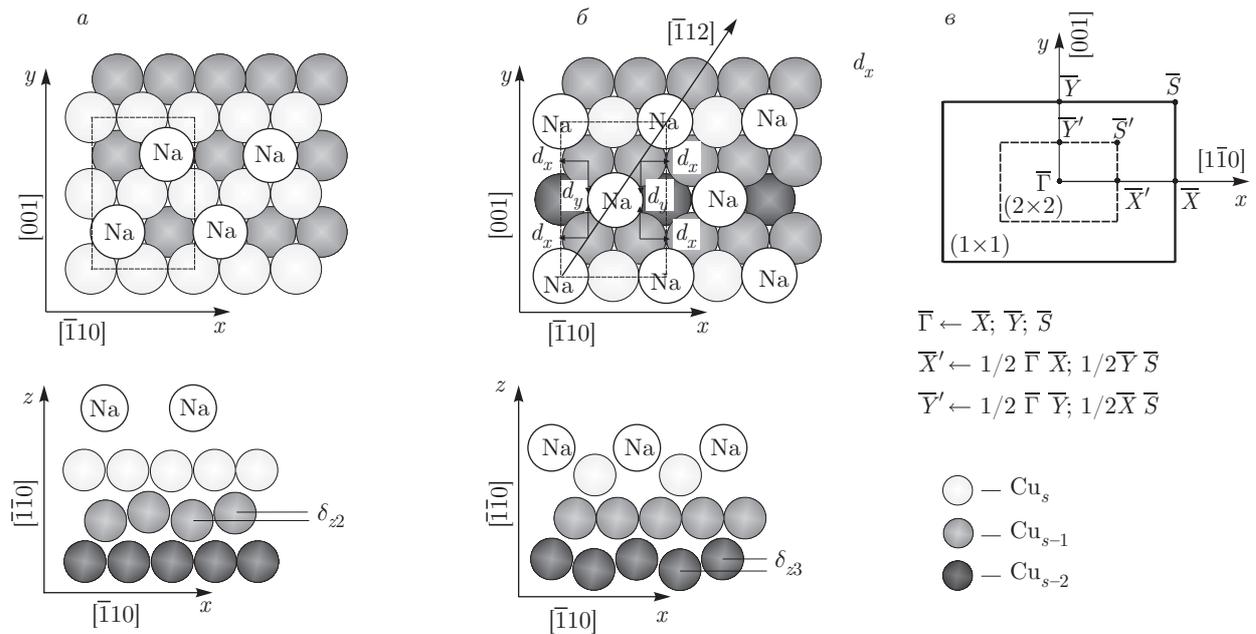


Рис. 6. Геометрическая модель адсорбционной структуры $c(2 \times 2)$ -Na на нереконструированной (1×1) (a) и реконструированной (1×2) (б) поверхностях Cu(110). Латеральные смещения атомов Cu вдоль направлений $[001]$ — d_y , $[\bar{1}10]$ — d_x (верхняя панель — вид сверху). Расщепление смещений атомов одного слоя в вертикальном направлении — δ_z (нижняя панель — вид сбоку). в) Двумерная ЗБ структуры Cu- $c(2 \times 2)$ -Na и правило отражения симметричных точек исходной ЗБ (1×1) . Степень адсорбции $\Theta = 0.5$ ML

мещения распространяются в высокочастотной области, и в LDOS им соответствуют два пика при энергиях 22.2, 25.5 мэВ. Особенностью фононного спектра реконструированной поверхности является появление высокочастотных Z -колебаний атомов в слоях Cu_s и Cu_{s-2} . Распространяются эти колебания на верхней границе объемных колебаний при энергии 30.7 мэВ. Наиболее наглядно распределение Z -колебаний атомов Na, расположенных в неэквивалентных местах адсорбции, и атомов подложки видно на примере точки $\bar{\Gamma}$ (см. рис. 7в). Анализ колебательных состояний, обнаруживаемых в центре ЗБ, показал отсутствие дополнительной SM-моды при энергии 11.5 мэВ. Появление в низкочастотной области фононного спектра продольных колебаний адатомов, слабо связанных с вертикальными колебаниями подложки, свидетельствует об усилении взаимодействия между адатомами и, как следствие, ослаблении взаимодействия с подложкой. В фононном спектре вдоль всех симметричных направлений имеются локализованные состояния независимых продольных смещений адатомов и атомов подложки. Это свидетельствует о динамической нестабильности рассматриваемой системы при адсорбции 0.5 ML натрия на реконструированную поверхность. Этот результат находит подтверждение в расчетах энер-

гии адсорбции. Стабильными являются системы с отрицательными значениями энергии (см. рис. 8). Энергетическая выгода адсорбции на поверхность (1×2) для $\Theta = 0.16, 0.25$ ML составляет соответственно 0.11 и 0.14 эВ. Для $\Theta = 0.5$ ML адсорбция на поверхность (1×2) энергетически невыгодна, поскольку в данном случае энергия адсорбции имеет положительное значение +0.319 эВ. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментом, в котором было показано, что при адсорбции в 0.5 ML K и Cs реконструкция поверхности (110) ГЦК-металлов снимается и формируется адслой [19].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реконструкция поверхности Cu(110) по типу отсутствующего ряда приводит к появлению коробления атомной структуры в подповерхностных слоях подложки и появлению латеральной релаксации. В фононном спектре появляются дополнительные Z -поляризованные моды, характерные для vicинальных поверхностей с террасами (111) и максимально локализованные в Cu_{s-1} .

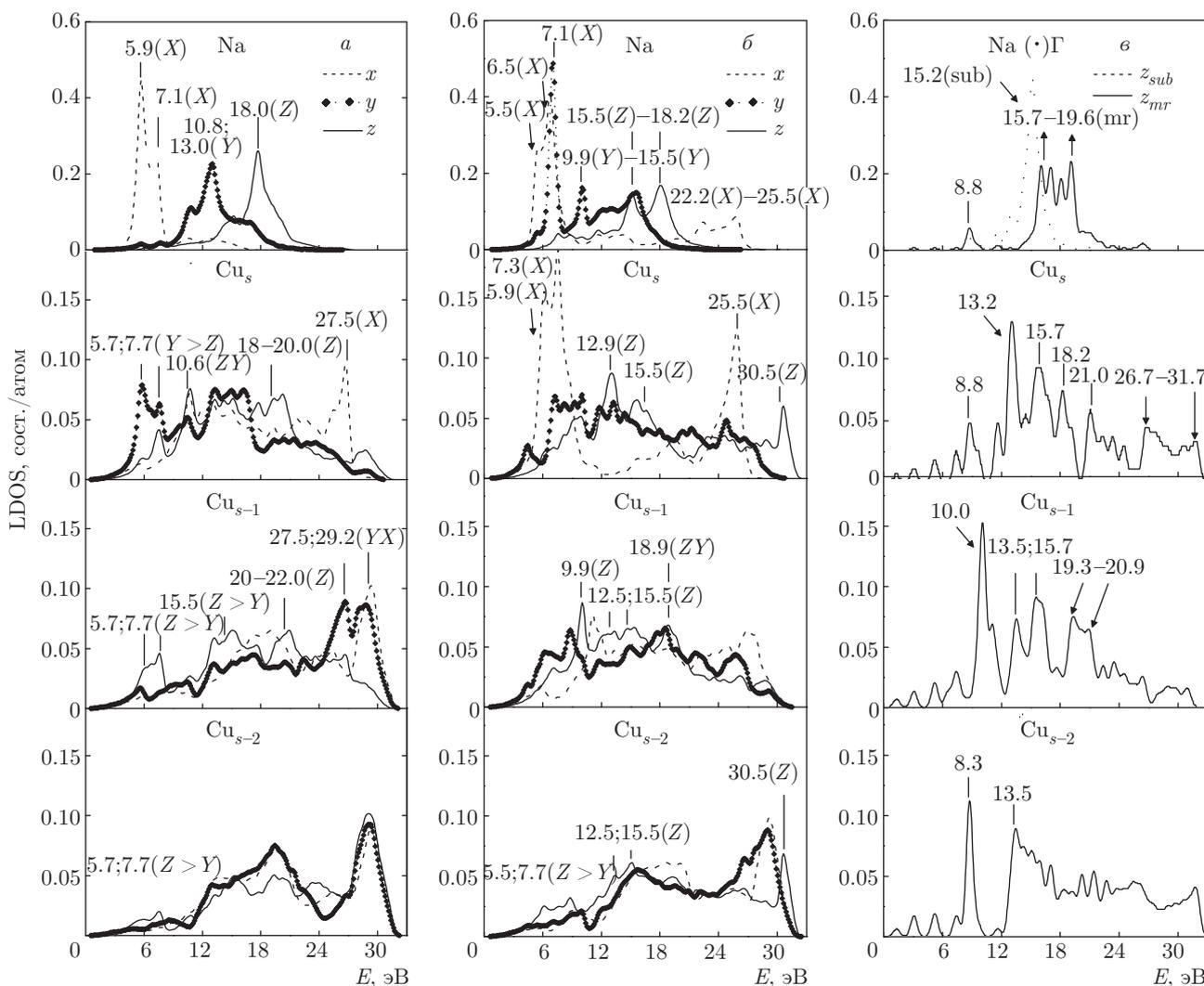


Рис. 7. LDOS адсорбционной структуры $c(2 \times 2)$ -Na на нереконструированной (1×1) (а) и реконструированной (1×2) (б) поверхностях Cu(110). в) LDOS Z-колебаний в точке Γ для поверхности (1×2) . Для локализованных состояний указаны энергия и поляризация. Степень адсорбции $\Theta = 0.5$ ML

Анализ LDOS и фононных спектров показал, что характерной чертой адсорбции на нереконструированную поверхность (110) является расщепление продольных Y-поляризованных колебательных мод, вследствие разного характера взаимодействия с атомами подложки в подповерхностных слоях. Кроме того, при степени адсорбции Na $\Theta = 0.16, 0.25$ ML наблюдается повышение плотности ZY-поляризованных колебаний атомов подложки в первых четырех поверхностных слоях. Реконструкция приводит к низкочастотному сдвигу Y-поляризованных мод адатомов. Однако она не оказывает влияния на энергию X-поляризованных мод, локализованных на Na. Высокочастотная дипольно-активная SM^1 -мода имеет энергию около 19.0 мэВ, значение

которой не зависит от степени адсорбции. В фононном спектре, при энергии 11.5 мэВ, появляется дополнительная дипольно-активная SM^2 -мода. Она максимально локализована на атомах подложки в слоях Cu_{s-1} и Cu_{s-2} , с незначительным (около 5%) вкладом от Z-колебаний адатомов. Для степеней адсорбции Na $\Theta = 0.16, 0.25$ ML также характерно повышение плотности ZY-колебаний атомов подложки в подповерхностных слоях. Этот фактор отражает более устойчивый характер адсорбционных структур на реконструированной поверхности.

При адсорбции 0.5 ML Na на нереконструированную поверхность фононный спектр и LDOS аналогичны субмонослойной адсорбции на поверхность Cu(100), где все адатомы в эквивалентных

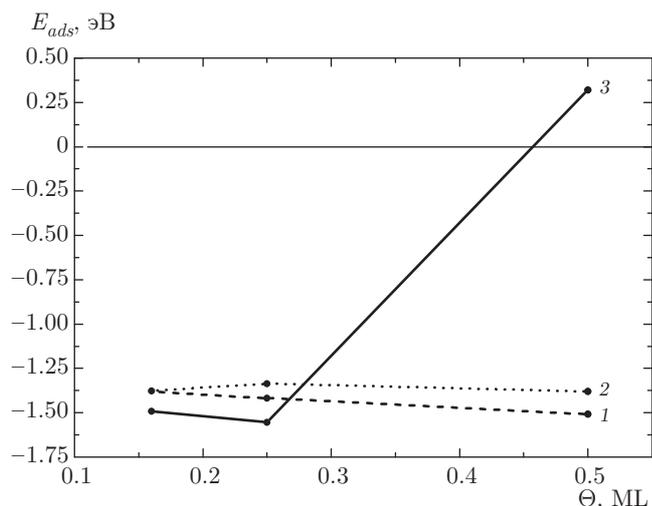


Рис. 8. Энергия адсорбции в зависимости от Θ . Линии 1 и 2 — адсорбция на нереконструированную поверхность в 4-центровые положения и положения замещения, линия 3 — адсорбция на реконструированную поверхность в отсутствующие ряды

положениях адсорбции и система демонстрирует динамическую стабильность. Адсорбция адсорбата Na на реконструированную поверхность Cu(110) характеризуется неэквивалентностью мест адсорбции адатомов. В фоновом спектре резко возрастает доля независимых продольных колебаний адатомов и атомов подложки. Кроме того, распределение YZ -колебательных состояний в слое Cu_s поверхностей (1×2) и (1×1) становится практически идентичным, что свидетельствует об ослаблении эффекта реконструкции. Все эти особенности фоновой структуры свидетельствуют о формировании динамически нестабильной адсорбционной структуры. Этот результат подтверждается расчетом энергии адсорбции и экспериментальными данными о снятии реконструкции при степени адсорбции $\Theta \geq 0.5$ ML.

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 № 15.61.202.2015) и РФФИ (грант № 15-02-02717-а). Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Diehl and R. McGrath, Surf. Sci. Rep. **23**, 43 (1996).
2. R. Fasel and J. Osterwalder, Surf. Rev. Lett. **2**, 359 (1995).
3. P. Johansson, G. Hoffmann, and R. Berndt, Phys. Rev. B **66**, 245415 (2002).
4. J. Ellis, A. P. Graham, F. Hofmann, and J. P. Toennies, Phys. Rev. B **63**, 195408 (2001).
5. C. Stampfl and M. Scheffler, Surf. Rev. Lett. **02**, 317 (1995).
6. G. G. Rusina and E. V. Chulkov, Russian Chem. Rev. **82**, 483 (2013).
7. G. G. Rusina, S. V. Eremeev, P. M. Echenique, G. Benedek, S. D. Borisova, and E. V. Chulkov, J. Phys.: Cond. Matt. **20**, 224007 (2008).
8. S. V. Eremeev, I. Y. Sklyadneva, P. M. Echenique, S. D. Borisova, G. Benedek, G. G. Rusina, and E. V. Chulkov, Surf. Sci. **601**, 4553 (2007).
9. A. Politano, G. Chiarello, G. Benedek, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, Surf. Sci. Rep. **68**, 305 (2013).
10. J. Zhao, N. Pontius, A. Winkelmann, V. Sametoglu, A. Kubo, A. G. Borisov, D. Sánchez-Portal, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, and H. Petek, Phys. Rev. B **78**, 085419 (2008).
11. E. V. Chulkov, J. Klierer, R. Berndt, V. M. Silkin, B. Hellising, S. Crampin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **68**, 195422 (2003).
12. C. Corriol, V. M. Silkin, D. Sánchez-Portal, A. Arnau, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, T. von Hofe, J. Klierer, J. Kröger, and R. Berndt, Phys. Rev. Lett. **95**, 176802 (2005).
13. G. Benedek, M. Bernasconi, K.-P. Bohnen, D. Campi, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, R. Heid, I. Y. Sklyadneva, and J. P. Toennies, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 7159 (2014).
14. P. Sandl and E. Bertel, Surf. Sci. **302**, L325 (1994).
15. L. Y. Chen and S. C. Ying, Phys. Rev. B **49**, 13838 (1994).
16. S. M. Dounce and H.-L. Dai, Surf. Sci. **583**, 310 (2005).
17. D. S. Martin, A. M. Davarpanah, S. D. Barrett, and P. Weightman, Phys. Rev. B **62**, 15417 (2000).
18. C. Schwab, G. Meister, A. Goldmann, and E. Bertel, Surf. Sci. **469**, 93 (2000).

19. R. J. Behm, D. K. Flynn, K. D. Jamison, G. Ertl, and P. A. Thiel, *Phys. Rev. B* **36**, 9267 (1987).
20. C. J. Barnes, M. Q. Ding, M. Lindroos, R. D. Diehl, and D. A. King, *Surf. Sci. Lett.* **162**, A573 (1985).
21. C. Su, X. Shi, D. Tang, D. Heskett, and K.-D. Tsuei, *Phys. Rev. B* **48**, 12146 (1993).
22. P. Rudolf, C. Astaldi, G. Cautero, and S. Modest, *Surf. Sci.* **251**, 127 (1991).
23. G. Doyen, D. Drakova, J. V. Barth, R. Schuster, T. Gritsch, R. J. Behm, and G. Ertl, *Phys. Rev. B* **48**, 1738 (1993).
24. V. Saltas and C. Papageorgopoulos, *Surf. Sci.* **461**, 219 (2000).
25. Z. P. Hu, B. C. Pan, W. C. Fan, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. B* **41**, 9692 (1990).
26. W. C. Fan and A. Ignatiev, *Phys. Rev. B* **38**, 366 (1988).
27. P. Rudolf, C. Astaldi, and S. Modesti, *Phys. Rev. B* **42**, 1856 (1990).
28. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
29. I. Y. Sklyadneva, G. G. Rusina, and E. V. Chulkov, *Surf. Sci.* **416**, 17 (1998).
30. V. G. Grigoryan and M. Springborg, *Phys. Rev. B* **83**, 155413 (2011).
31. R. A. Johnson, *Phys. Rev. B* **39**, 12554 (1989).
32. D. Levesque and L. Verlet, *J. Stat. Phys.* **72**, 519 (1993).
33. M. Copel, T. Gustafsson, W. R. Graham, and S. M. Yalisove, *Phys. Rev. B* **33**, 8110 (1986).
34. R. Heid and K.-P. Bohnen, *Phys. Rep.* **387**, 151 (2003).
35. P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, K. Kuhnke, and G. Comsa, *Phys. Rev. B* **38**, 12329 (1988).