

©1994

ВИБРАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ АЛЮМИНИЯ

А.В.Берч, С.В.Еремеев, А.Г.Липницкий, И.Ю.Скляднева, Е.В.Чулков

Методом погруженного атома рассчитываются многослойная релаксация поверхностей алюминия с большими индексами и дисперсионные кривые поверхностных фононных состояний для поверхностей алюминия (100), (110), (111) и (211). Для граней с большими индексами показано, что процесс многослойной релаксации определяется изменением первых 10–20 межслоевых расстояний, причем первое межслоевое расстояние всегда уменьшается. На поверхности Al(100) обнаружены новые поверхностные состояния в направлении $\Gamma\bar{M}$ и в точках \bar{X} и \bar{M} . На поверхности Al(110) найдены новые моды колебаний вдоль направлений $\Gamma\bar{X}$, $\Gamma\bar{Y}$ и в точке $\bar{\Gamma}$. В расчетах поверхности Al(111) получены новые состояния в направлениях $\Gamma\bar{K}$ и $\Gamma\bar{M}$. В запрещенной щели в \bar{K} обнаружены две поверхностные моды. В случае поверхности Al(211) наблюдаются два поверхностных состояния в запрещенной в точке \bar{X} . Два состояния найдены в точке $\bar{\Gamma}$ для релаксированной поверхности. На идеальной поверхности (211) верхнее состояние в $\bar{\Gamma}$ исчезает.

Исследование колебательных состояний на поверхности металлов позволяет получить информацию не только о динамических характеристиках поверхности, но и о деталях межатомного взаимодействия в окрестности поверхности. В наиболее простых методах расчета поверхностных состояний межатомные взаимодействия объявляются подгоночными параметрами модели [1–3]. В таких методах, однако, не удается установить непосредственную связь между изменением силовых постоянных и изменением электронной плотности, связанных с образованием поверхности и эффектами релаксации и реконструкции. Это аккуратно учитывается в самосогласованных первопринципных методах расчета поверхностных колебаний [4–8]. Однако вследствие сложности таких расчетов, требующих затрат большого количества компьютерного времени, вычисления поверхностных вибрационных мод проводились только для некоторых поверхностей с малыми индексами [4–8]. Полуфеноменологический метод погруженного атома (МПА) [9,10] занимает промежуточное место между методом силовых постоянных и первопринципными подходами, поскольку в МПА имеется вклад в полную энергию, определяемый электронной плотностью и описывающий многочастичные межатомные взаимодействия. Основной недостаток МПА связан с отсутствием процедуры самосогласованного построения зарядовой плотности. Последняя находится

в виде суперпозиции атомных плотностей. Достоинства МПА определяются его простотой и тем, что МПА правильно воспроизводит основные атомные характеристики объемного металла: энергию связи, равновесный параметр решетки, модуль сжатия, упругие постоянные, энергию образования вакансии [9,10]. Первые применения МПА к вычислению поверхностных вибрационных состояний показали, что метод вполне пригоден для исследования динамических характеристик поверхности [11-13]. Но, по-видимому, наиболее эффективно МПА может применяться для расчета вибрационных состояний поверхности с большими индексами. Параметризованные модели силовых постоянных не позволяют рассчитать многослойную релаксацию априорным образом [14]. В то же время экспериментальное определение многослойной релаксации представляет собой сложную и неоднозначную задачу, в силу чего к настоящему времени исследовано относительно малое число поверхностей с большими индексами (см. работу [15] и ссылки в ней). Поэтому применение параметризованных моделей силовых постоянных для релаксированных поверхностей с большими индексами представляется весьма проблематичным. Использование первопринципных методов расчета для таких поверхностей требует неприемлемо больших затрат компьютерного времени, поскольку в этом случае элементарная расчетная ячейка должна содержать от 20 до 50 атомных слоев. Метод погруженного атома позволяет преодолеть эти проблемы и дает возможность проводить расчеты многослойной релаксации и фононных состояний поверхностей с большими индексами за приемлемое компьютерное время.

Блэк и Бошп [3] провели расчет вибрационных состояний для поверхностей никеля с большими индексами в симметричных точках поверхностной зоны Бриллюэна (исключая точку $\bar{\Gamma}$) в модели силовых постоянных, подогнанных под экспериментальные данные о фононных спектрах объемного никеля. Релаксация поверхности при этом не учитывалась. Авторы [3] показали, что на нерелаксированных поверхностях наблюдается ряд поверхностных состояний.

В настоящей работе представляются результаты расчета вибрационных состояний для релаксированных поверхностей алюминия с малыми индексами (100), (110), (111) и поверхности с большими индексами (211). Выбор алюминия в качестве объекта исследования связан с тем, что, с одной стороны, на сегодня отсутствуют расчеты поверхностных свойств алюминия методом погруженного атома. Поэтому неясно, насколько точно МПА позволяет описывать многослойную релаксацию и вибрационные состояния поверхностей алюминия. С другой стороны, для поверхностей Al(100) и Al(110) имеются первопринципные расчеты [4-6,16,17], а экспериментальные результаты по некоторым поверхностным состояниям имеются для поверхностей (100), (110) и (111). Сравнение полученных результатов с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными дает возможность оценить точность МПА в описании вибрационных состояний на поверхностях алюминия, что особенно важно для поверхностей с высокими индексами, для которых отсутствуют экспериментальные результаты.

1. Метод расчета

В методе погруженного атома потенциальная часть полной энергии записывается в виде [9,10]

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

В этом выражении первое слагаемое представляет собой сумму парных взаимодействий атомов, описываемых потенциальной функцией $\Phi(r_{ij})$, где r_{ij} — расстояние между ядрами i -го и j -го атомов. Второе слагаемое описывает многочастичные эффекты. Погружающая функция F_i определяется электронной плотностью в узле r_i . Последняя находится в виде суперпозиции электронных плотностей всех остальных атомов, расположенных в узлах r_j . В отличие от работ [9,10] в расчете функции погружения мы использовали зарядовую плотность свободного атома, вычисленную в приближении локальной плотности. Параметры метода подгонялись под экспериментальные данные алюминия по равновесному объему, трем модулям упругости, энергии сублимации и энергии образования вакансии. Положение релаксированных поверхностных слоев атомов находилось методом молекулярной динамики при нулевой температуре. Фононные поверхностные состояния вычислялись в модели тонких пленок.

2. Результаты расчета. Обсуждение

2.1. Многослойная релаксация. В табл. 1 представлены результаты расчета многослойной релаксации ряда поверхностей алюминия с малыми и большими индексами. Из этой таблицы видно, что в случае поверхностей (100) и (111) процесс релаксации сводится в основном к изменению первого межслоевого расстояния. Для поверхности (110), обладающей меньшей плотностью упаковки атомов в слое, релаксация приобретает более сложный характер. Происходит существенное уменьшение первого межслоевого расстояния, а сама релаксация становится строго осциллирующей с уменьшающейся амплитудой в глубь материала. Увеличение индексов поверхностной плоскости приводит к более значительным изменениям в характере релаксации. С одной стороны, существенно сильнее изменяются межслоевые расстояния, а с другой — релаксация теряет правильно осциллирующий характер, исключая поверхность (311), и определяется большим количеством атомных поверхностных слоев.

В табл. 2 приведены известные экспериментальные данные по изучению релаксации поверхностей алюминия. Из сравнения табл. 1 и 2 можно заключить, что для поверхностей с большими индексами наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными результатами. Согласие между теорией и экспериментом наблюдается также для поверхности (110). В то же время для наиболее плотноупакованных граней (111) и (100), релаксация на которых минимальна, результаты расчета качественно отличаются от данных эксперимента. Отметим, что МПА всегда приводит к уменьшению первого межслоевого расстояния для поверхностей (111) и (100) ГПК металлов [10,15]. Однако в силу малости релаксационных эффектов на

Таблица 1

Релаксация поверхностей алюминия. Изменение расстояний $d_{i,j}$ между атомными слоями i и j приводятся в процентах по отношению к межслоевому расстоянию в объемном алюминии. Знак минус соответствует уменьшению межслоевого расстояния, знак плюс — его увеличению

i, j	(100)	(110)	(111)	(210)	(211)	(221)	(310)	(311)	(320)	(321)	(331)
1,2	-2.7	-7.4	-1.8	-16.3	-12.5	-11.4	-15.7	-11.6	-14.6	-18.7	-10.8
2,3	-0.1	+0.8	+0.1	-2.1	-6.9	-5.1	-12.6	+3.5	-14.7	-9.9	-2.6
3,4	-	-0.6	-	+3.6	+7.3	-2.5	+1.1	-3.5	+2.1	-6.5	+1.5
4,5	-	+0.3	-	-3.6	-5.5	+3.6	+6.5	+2.2	-9.1	+2.7	-1.6
5,6	-	-0.1	-	+0.8	-1.2	-3.9	-5.0	-1.3	+11.4	+7.2	+0.3
6,7	-	-	-	+0.8	+4.2	-0.4	-3.6	+0.8	-5.1	-8.4	+0.4
7,8	-	-	-	-0.7	-2.6	+1.5	+2.8	-0.5	-2.8	-0.7	-0.3
8,9	-	-	-	+0.2	-0.3	+0.0	+2.0	+0.3	+4.1	+1.3	+0.0
9,10	-	-	-	+0.1	+1.7	-0.8	-2.0	-0.2	-4.3	+1.1	+0.1
10,11	-	-	-	-0.2	-1.2	+0.5	-0.7	+0.1	+4.2	+1.0	-0.1
11,12	-	-	-	+0.1	+0.0	-0.1	+1.0	-0.1	-1.5	-2.2	+0.0
12,13	-	-	-	+0.0	+0.7	-0.1	+0.4	+0.1	-1.0	+0.6	+0.0
13,14	-	-	-	-0.0	-0.6	+0.1	-0.7	-0.0	+1.7	+0.4	-0.0
14,15	-	-	-	+0.0	+0.1	-0.0	-0.1	+0.0	-1.8	-0.1	+0.0

Таблица 2

Экспериментальные данные по релаксации поверхностей алюминия. Обозначения соответствуют табл. 1. Представленные величины взяты из работы [18]

i, j	(100)	(110)	(111)	(210)	(311)	(331)
1,2	≈ 0	-8.5	+1.0	-15.5 ± 2.4	-13	-12
1,2	-	+5.0; +5.5	-	-0.8 ± 2.9	+9	-4
1,2	-	-1.6; +2.2	-	$+8.9 \pm 2.6$	-	+10
1,2	-	-	-	-4.4 ± 3.6	-	-5
1,2	-	-	-	-1.2 ± 4.6	-	-

(111) и (100) поверхностях они не оказывают качественного влияния на вибрационные поверхностные состояния.

2.2 Поверхностные фононы. Поверхность Al(100). На рис. 1,а приведены рассчитанные фононные дисперсионные кривые вдоль линий симметрии поверхностной зоны Бриллюэна для релаксированной 24-слойной пленки Al(100). Поверхностные состояния отмечены черными кружками. Из этого рисунка видно, что в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$ имеются три поверхностных состояния. Нижнее состояние соответствует поперечным колебаниям атомов в плоскости поверхности. Следующее состояние представляет собой ветвь поперечных колебаний атомов, происходящих в направлении, перпендикулярном поверхности. Это обычная релеевская мода. Третье состояние представляет собой группу из нескольких поверхностных резонансов преимущественно продольной

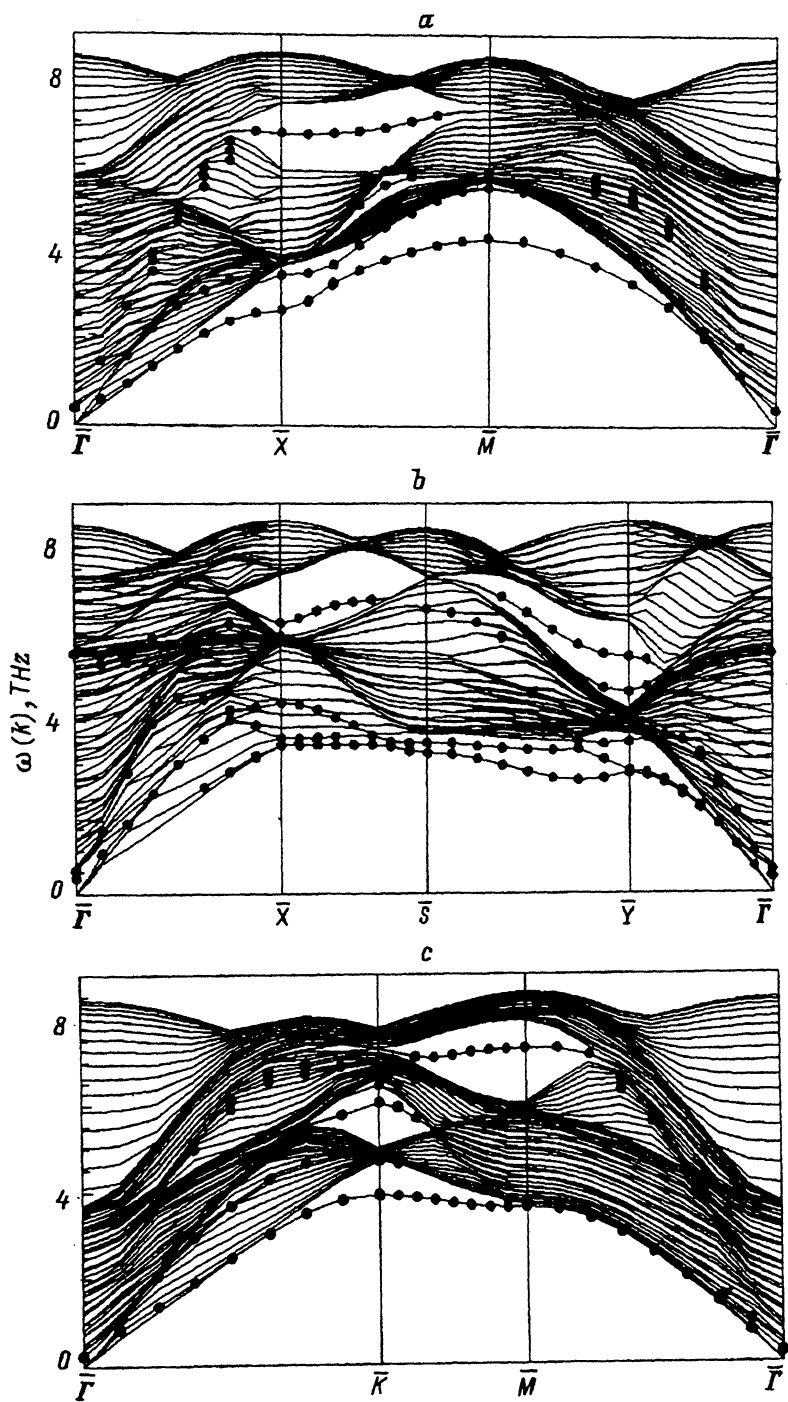


Рис. 1. Фононные дисперсионные кривые $\omega(k)$ вдоль линий симметрии поверхностной зоны Бриллюэна для релаксированных 24-слойных пленок Al(100) (a), Al(110) (b), Al(111) (c). Поверхностные состояния отмечены черными кружками.

поляризации с небольшой примесью смещений атомов поверхностного слоя в направлении Z , различающихся между собой по частоте на 0.2–0.3 ТГц. В точке \bar{X} наблюдаются четыре поверхностных состояния. Два нижних являются продолжением соответствующих состояний в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$. Третье состояние с частотой 3.8 ТГц характеризуется горизонтальными поперечными смещениями атомов и полностью локализовано на втором слое. Четвертое состояние с продольными смещениями атомов верхнего слоя лежит в энергетической щели.

В направлении $\bar{\Gamma}\bar{M}$ наблюдаются три поверхностных состояния. Нижнее состояние представляет собой релеевскую волну. Следующее состояние характеризуется продольными смещениями атомов верхнего и второго слоев. Третье состояние образуется группой поверхностных резонансов преимущественно продольной поляризации с примесью Z -смещений атомов поверхностного слоя. В точке \bar{M} получены три состояния, верхнее характеризуется поперечными вертикальными смещениями атомов второго слоя. В направлении $\bar{X}\bar{M}$ имеется пять поверхностных состояний. Два нижних являются продолжением релеевской и продольной волн колебаний в направлении $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Имеются два щелевых поверхностных состояния и состояние в окрестности точки \bar{X} с поперечными горизонтальными смещениями атомов второго слоя.

В табл. 3 представлены рассчитанные частоты поверхностных состояний в симметричных точках \bar{X} и \bar{M} . Здесь же для сравнения приведены результаты первопринципного расчета [3] и найденное методом высокоразрешающей спектроскопии потерь энергий электронов значение частоты релеевской моды в точке \bar{X} [19]. Из табл. 3 видно, что экспериментальная и рассчитанная двумя разными методами частоты релеевской моды в точке \bar{X} очень хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о высокой степени надежности этого результата. Количество поверхностных состояний, полученных с помощью МПА, больше, чем найдено в расчете [5]. Возможно, это связано с тем, что Хо и Бонен не привели состояния, локализованные на втором атомном слое, и одно продольное состояние в точке \bar{M} . Сравнение результатов двух расчетов показывает, что МПА дает для вибрационных состояний на поверхности Al(100) значения частот, которые на 5–10% мень-

Таблица 3

Частоты вибрационных состояний (ТГц), найденных на поверхности Al(100) в точках \bar{X} и \bar{M} . Смещения атомов $X, Y, Z, X = Y$ совпадают с направлениями $[110], [\bar{1}10], [001]$ и $[010]$ соответственно. Индексы 1 и 2 описывают номер поверхностного слоя, смещения атомов которого в основном определяют данное состояние

Точка \bar{X}					Точка \bar{M}			
Расчет [5]		Наст. расчет		Эксп. [19]	Расчет [5]		Наст. расчет	
частота	поляризация	частота	поляризация		частота	поляризация	частота	поляризация
3.0	Y_1	2.7	Y_1	-	4.9	Z_1	4.4	Z_1
3.7	Z_1	3.5	Z_1	3.66 ± 0.15	-	-	5.5	$X_1 = Y_1$
-	-	3.8	Y_2	-	-	-	5.9	Z_2
8.1	X_1	6.8	X_1	-				

ше соответствующих величин, получаемых в первопринципном расчете. Это совершенно естественный результат и обусловлен отсутствием процедуры самосогласования при построении зарядовой плотности на поверхности металла в рамках МПА. Наибольшее расхождение в 1.3 ТГц с результатом [5] наблюдается для продольной щелевой моды в точке \bar{X} . Это расхождение связано не столько с отсутствием самосогласования на поверхности, сколько с тем, что МПА дает заниженные на $\approx 12\%$ (≈ 1.2 ТГц) значения частот продольных колебаний в точках X и L для объемного алюминия. В целом же согласие с результатами расчета [5] и экспериментом [19] представляется вполне разумным, особенно если учесть, что МПА существенно проще в реализации и позволяет в 10^3 раз сократить затраты компьютерного времени.

Другой микроскопический самосогласованный расчет вибрационных состояний на поверхности Al(100) был выполнен в работах [16,17]. Сравнение с результатами этих работ показывает, что в настоящем расчете получен ряд новых поверхностных состояний. В направлении $\bar{\Gamma M}$ найдено новое поверхностное состояние с продольной поляризацией, а также продольный поверхностный резонанс. В точке M обнаружено новое поверхностное состояние с Z -смещениями атомов второго слоя. В направлении $\bar{X M}$ вблизи точки \bar{X} найдено новое поверхностное состояние со сдвиговыми горизонтальными смещениями атомов второго слоя.

В работе [17] методом рассеяния атомов гелия был обнаружен продольный поверхностный резонанс в направлении $\bar{\Gamma X}$, имеющий относительно большой разброс по частотам. Полученное нами поверхностное резонансное состояние отлично согласуется с экспериментом [17], причем экспериментальный разброс может быть объяснен тем, что данный резонанс образуется группой продольных резонансов, различающихся по частотам на 0.2–0.3 ТГц.

Интересно, что если исключить из рассмотрения продольные резонансы, то полученный спектр во многом подобен таковому для поверхностей Cu(100) и Ag(100). Первопринципный расчет, проведенный для этих поверхностей в точках \bar{X} и M , привел к аналогичной системе поверхностных состояний [7]. Имеются только два небольших различия. Первое связано с тем, что поверхностное состояние в точке \bar{X} , локализованное на втором слое, характеризуется вертикальными сдвиговыми смещениями атомов [7]. Второе различие определяется тем, что частота продольной моды в точке M лежит в отличие от нашего результата выше частоты Z -поляризованной моды, локализованной на атомах второго слоя. На поверхности Cu(100) экспериментально обнаружены релеевская мода вдоль $\bar{\Gamma X}$ и $\bar{\Gamma M}$, щелевая продольная мода в точке \bar{X} и продольная мода в направлении $\bar{\Gamma M}$ [7,20,21]. Однако главное отличие настоящих результатов от данных для Cu(100) и Ag(100) связано с тем, что на этих поверхностях пока не найдены продольные поверхностные резонансы, подобные обнаруженным нами на поверхности Al(100). Методом рассеяния атомов гелия на поверхности Cu(100) в направлении $\bar{\Gamma X}$ наблюдался поверхностный продольный резонанс [22] с другой дисперсией, частота которого в точке \bar{X} лежит существенно ниже запрещенной щели.

Поверхность Al(110). На рис.1,*b* показаны вычисленные фоновые дисперсионные кривые для релаксированной 24-слойной пленки Al(110). Из этого рисунка видно, что в точке Γ ($k_x \approx 0.005\bar{\Gamma}\bar{X}$) наблюдаются три состояния. Нижнее состояние с частотой 0.4 ТГц соответствует продольной моде; состояние с частотой 0.6 ТГц является поперечной модой, атомы которой колеблются в плоскости поверхности. Верхнее состояние с частотой 5.6 ТГц локализовано преимущественно в двух поверхностных слоях: на верхнем слое локализовано 35% состояния, на втором слое — 30%. Атомы этих слоев колеблются в направлении Z . В целом в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$ наблюдается пять поверхностных состояний. Нижнее их этих состояний представляет собой обычную релеевскую моду и становится заметным при $k_x > 0.5\bar{\Gamma}\bar{X}$. Следующее состояние характеризуется сдвиговыми горизонтальными смещениями атомов поверхностного слоя. Третье состояние при малых k_x характеризуется продольными смещениями атомов. При увеличении k_x доля продольной составляющей уменьшается и возрастает доля сдвиговых вертикальных смещений. Одновременно происходит перераспределение локализации состояния. Так, если при $k_x = 0.5\bar{\Gamma}\bar{X}$ на верхнем слое локализуется 66% состояния, а на втором — 24%, то в точке \bar{X} — только $\approx 10\%$ состояния локализуется в поверхностном слое и около 50% на втором слое. При этом смещение атомов верхнего слоя являются продольными, а атомы второго слоя смещаются вдоль направления Z . Четвертое состояние с частотой 5.6 ТГц в $\bar{\Gamma}$ распределяются вдоль $\bar{\Gamma}\bar{X}$ до $k_x \approx 0.35\bar{\Gamma}\bar{X}$. С увеличением k_x подмешивается продольная составляющая атомных смещений. Пятое состояние, характеризуемое продольными смещениями атомов, начинается с $k_x \approx 0.7\bar{\Gamma}\bar{X}$ и является началом щелевого продольного состояния, распространяющегося вдоль направления $\bar{X}\bar{S}$.

В направлении $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ наблюдается шесть поверхностных состояний. Частоты двух нижних состояний очень близки, различие составляет не более 0.1 ТГц. Поляризация нижнего из этих состояний определяется продольными смещениями атомов поверхностного слоя с небольшой примесью Z -смещений при $k_y < |\bar{\Gamma}\bar{Y}|$ и поперечными вертикальными смещениями атомов второго слоя. Другое из этой пары состояний характеризуется сдвиговыми горизонтальными смещениями атомов поверхностного слоя. Третье состояние представляет преимущественно продольно-поляризованную моду в средней части $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ с малой примесью Z -смещений. С увеличением волнового вектора доля Z -смещений возрастает, и в точке \bar{Y} это состояние полностью характеризуется Z -смещениями атомов поверхностного слоя. Четвертое состояние располагается вблизи дна запрещенной щели и локализуется преимущественно на атомах второго и третьего слоев: Смещения атомов этого состояния происходят в плоскости YZ . Пятое состояние лежит в запрещенной щели и определяется продольными смещениями атомов верхнего слоя и Z -смещениями атомов второго слоя. Шестое состояние является продолжением Z -поляризованной моды в точке $\bar{\Gamma}$.

Практически все состояния в направлениях $\bar{X}\bar{S}$ и $\bar{Y}\bar{S}$ являются продолжением соответствующих состояний в направлениях $\bar{\Gamma}\bar{X}$ и $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Имеется только одно состояние, которое не распространяется вдоль $\bar{\Gamma}\bar{X}$ и $\bar{\Gamma}\bar{Y}$, а локализуется в окрестности точки \bar{S} с частотой 6.6 ТГц в \bar{S} . Атомы этого состояния колеблются в плоскости поверхности.

Таблица 4

Частоты вибрационных состояний (ТНз), обнаруженных на поверхности Al(110) в точках $\bar{\Gamma}$, \bar{X} , \bar{Y} . Смещения атомов X, Y, Z совпадают с направлениями [110], [001] и [110] соответственно. Индексы 1 и 2 описывают номер поверхностного слоя, смещения атомов которого в основном определяют данное состояние

Точка $\bar{\Gamma}$			Точка \bar{X}						Точка \bar{Y}					
Наст. расчет	Расчет [4]		Расчет [6]	Наст. расчет		Эксп. [23]	Расчет [4]		Расчет [6]		Наст. расчет		Эксп. [23]	
	час-тота	поляризация		час-тота	поляризация		час-тота	поляризация	час-тота	поляризация	час-тота	поляризация		час-тота
5.6	4.1	X ₁	-	3.6	X ₁ ; Z ₂	-	1.9	Y ₁	3.1	Y ₁	2.76	Y ₁	2.15 ± 0.07	
	4.2	Z ₁	4.6	3.4	Z ₁	3.53 ± 0.05	-	-	-	-	2.84	X ₁	-	
	5.5	Y ₁	-	4.4	Y ₁	-	3.4	Z ₁	3.3	Z ₁	3.5	Z ₁	3.26 ± 0.05	
	6.0	Z ₁	-	6.0	Z ₁ ; X ₂	-	3.6	X ₁	-	-	4.1	X ₂	-	
	6.3	Y ₂	-	6.0	Y ₂	-	-	-	-	-	4.7	Y ₂	-	
	7.7	X ₁	-	6.3	X ₁	-	6.0	Y ₁	-	-	5.5	Y ₁	-	

В табл. 4 показаны рассчитанные нами частоты поверхностных состояний в точках $\bar{\Gamma}$, \bar{X} и \bar{Y} . Для сравнения здесь же приведены результаты первопринципных расчетов [4,6] и экспериментальные величины, полученные методом рассеяния атомов гелия [23]. Как видно из таблицы, Z -мода в точке $\bar{\Gamma}$ обнаружена только в настоящем расчете. Отсутствие ее в эксперименте [23], возможно, связано с тем, что метод рассеяния атомов гелия позволяет определить только низкоэнергетические продольно-поляризованные и Z -поляризованные моды. Частота состояния в $\bar{\Gamma}$ может лежать за пределами возможностей метода рассеяния атомов гелия. Для обнаружения этого состояния было бы интересно провести эксперимент с использованием высокоразрешающей спектроскопии энергетических потерь электронов, позволяющей обнаружить L - и Z -поляризованные моды с произвольными частотами. Неясно, почему это состояние не удалось обнаружить в расчетах [4,6]. Интересно, что такое состояние найдено на поверхностях Ag(110), Cu(110) и Ni(110) [24]. Предварительные расчеты, проведенные нами МПА для поверхности Ag(110), подтвердили существование поверхностного состояния в точке $\bar{\Gamma}$.

Сравнение теоретических результатов с экспериментальной частотой релеевской моды в точке \bar{X} показывает, что наилучшее согласие с экспериментом достигается в МПА расчете. Вычисления [4,6] привели к существенно завышенным величинам. Авторы [6] объясняют это недостаточно хорошо подготовленной поверхностью, используемой в эксперименте [23]. Из сравнения настоящих результатов с данными [4] видно, что, как и в случае поверхности Al(100), МПА дает более низкие значения частот, чем первопринципный расчет. Наибольшие расхождения наблюдаются для продольной высокочастотной моды. Ситуация в точке \bar{Y} существенно отличается от таковой в точке \bar{X} . В частности, частоты, рассчитанные методом погруженного атома, оказались больше соответствующих величин, найденных в [4]. Исключением оказалась продольная высокочастотная мода. Интересно, что в случае релеевской моды все три расчета дали хорошее согласие с экспериментом, в то время как для продольной низкочастотной моды согласие с экспериментом хуже. При этом, как и в точке \bar{X} , наибольшее расхождение с экспериментом получено в микроскопическом расчете [6].

В целом, несмотря на отдельные различия, настоящий расчет дает поверхностные состояния в хорошем согласии с самосогласованными методами и с имеющимся экспериментом. Новый результат, полученный в рамках МПА, — наличие поверхностного состояния в точке $\bar{\Gamma}$ и мода поперечных горизонтальных смещений атомов второго слоя в точке \bar{Y} с частотой, отличающейся от частоты нижней моды продольных колебаний на ≈ 0.1 ТГц.

Поверхность Al(111). На рис. 1, с приведены рассчитанные фоновые дисперсионные кривые для релаксированной 24-слойной пленки Al(111). Из этого рисунка следует, что в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}$ имеются четыре поверхностных состояния. Нижнее состояние представляет собой релеевскую моду. Второе состояние определяется смещением атомов поверхностного слоя в плоскости, перпендикулярной волновому вектору. Это состояние не является чистой Z -модой, а имеет существенную

Частоты вибрационных состояний (ТГц), найденных на поверхности Al(111) в точках \bar{K} и \bar{M} . Смещения атомов X, Y, Z совпадают с направлениями [110], [112] и [111] соответственно. Индексы 1 и 2 описывают номер поверхностного слоя, смещения атомов которого в основном определяют данное состояние

Точка \bar{K}					Точка \bar{M}				
Расчет [3]		Наст. расчет		Эксп. [25]	Расчет [3]		Наст. расчет		Эксп. [25]
частота	поляризация	частота	поляризация	частота	частота	поляризация	частота	поляризация	частота
5.75	Z_1	4.0	Z_1	4.4–4.5	5.3	Z_1	3.6	Z_1	4.0–4.1
7.0	$(X, Y)_1$	4.7	$(X, Y)_1; Z_2$	–	5.7	$(X, Y)_1$	3.7	$(X, Y)_1$	
8.2	$(X, Y)_1$	6.0	$(X, Y)_1$	–	10.0	$(X, Y)_1$	7.3	$(X, Y)_1$	
–	–	4.4	$(X, Y)_1$	–					

долю горизонтальных сдвиговых смещений. Третье состояние представляет собой щелевую моду с колебаниями атомов в плоскости поверхности. Четвертое состояние характеризуется продольными смещениями атомов поверхностного с второго слоев и представляет собой группу продольных мод, различающихся по частотам на 0.1 ТГц. В точке \bar{K} наблюдаются четыре поверхностных состояния, два из которых лежат в запрещенной щели. Оба состояния в запрещенной щели определяются смещениями атомов поверхностного слоя в плоскости XU . Второе снизу состояние также характеризуется смещениями атомов верхнего слоя в плоскости поверхности.

В направлении $\bar{\Gamma}\bar{M}$ имеются четыре поверхностных состояния. Частоты двух нижних мод различаются на ≈ 0.1 ТГц. Нижняя из этих мод представляет собой релеевскую волну с вертикальными поперечными смещениями атомов. Атомы второго состояния колеблются в плоскости XU , т.е. имеют существенную долю продольных смещений. Третье состояние представляет собой группу резонансных мод, частоты которых различаются на 0.10–0.15 ТГц, со смещениями атомов в плоскости поверхности. Четвертое состояние — это щелевая мода со смещениями атомов в плоскости поверхности. Все состояния вдоль $\bar{K}\bar{M}$ являются продолжением состояний, найденных в направлениях $\bar{\Gamma}\bar{K}$, $\bar{\Gamma}\bar{M}$.

В табл. 5 показаны рассчитанные нами частоты в симметричных точках. Для сравнения здесь же приведены результаты расчета [3], в котором силовые постоянные подгонялись под равновесный объем и продольные и поперечные моды в точках X и L объемного алюминия, а также величины, полученные в эксперименте по рассеянию атомов гелия [25]. Из этой таблицы видно, что частота релеевской моды, вычисленная МПА на 10% меньше соответствующей экспериментальной величины в обеих точках, в то время как параметризованная модель силовых постоянных [3] дает частоты, завышенные на 30%. Несмотря на качественное согласие в поведении отдельных поверхностных состояний, вычисленных двумя методами, имеются некоторые качественные различия. В частности, в работе [3] отсутствует верхнее поверхност-

ное состояние в запрещенной щели в точке \bar{K} , найденное в настоящем расчете. В расчете [3] обнаружено состояние S_4 , которое отсутствует на рис. 1, с. Мы не отнесли такое состояние к поверхностному типу, поскольку в верхнем слое локализуется только около 10% состояния и на второй слой приходится 25%. В расчетах [3] отсутствуют два поверхностных состояния, обнаруженных нами в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}$.

Интересно сравнить полученные нами результаты с соответствующими данными для поверхности Cu(111) и Ag(111). В первопринципном расчете этих поверхностей [8], проведенном для четырех точек $0.5\bar{\Gamma}\bar{K}$, \bar{K} , $0.5\bar{\Gamma}\bar{M}$, \bar{M} , было обнаружено по три моды в направлениях $\bar{\Gamma}\bar{K}$ и $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Две нижние моды оказались Z-поляризованными, верхняя мода соответствует продольным колебаниям. Такая простая картина контрастирует с результатами настоящего расчета. Хотя при $k = 0.5\bar{\Gamma}\bar{K}$ наши данные отлично согласуются с выводами работы [8], в окрестности точки \bar{K} наблюдаются существенные различия. Эти различия связаны с тем, что второе и третье поверхностные состояния теряют поверхностный характер при $|\bar{k}| < |\bar{K}|$, а в точке \bar{K} все состояния, кроме нижнего, характеризуются смещениями атомов верхнего слоя в плоскости поверхности. В направлении $\bar{\Gamma}\bar{M}$ число полученных нами состояний совпадает с найденными для Cu(111) и Ag(111) [8]. Однако в наших расчетах частоты двух нижних состояний мало отличаются друг от друга. Возможно, этот эффект связан с недостаточно точным построением электронной плотности на поверхности, обусловленным отсутствием самосогласования. Кроме того, второе нижнее состояние характеризуется в отличие от [8] смещениями атомов верхнего слоя в плоскости поверхности.

Поверхность Al(211). На рис. 2 приведены вычисленные фоновые дисперсионные кривые для релаксированной 48-слойной пленки Al(211). Выбор более толстой пленки по сравнению с рассмотренными связан с тем, что межслоевое расстояние в пленке Al(211) меньше со-

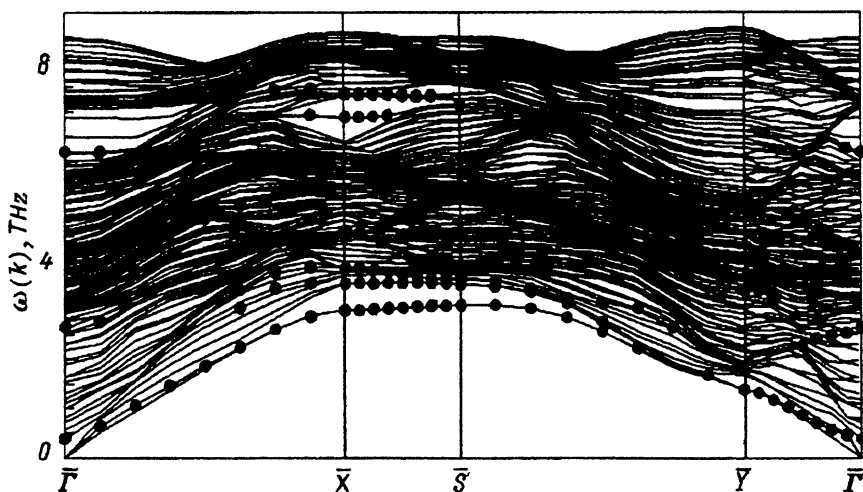


Рис. 2. Фоновые дисперсионные кривые для релаксированной 48-слойной пленки Al(211).

ответствующего расстояния в пленках типа (100), (110), (111) и для исключения взаимодействия между поверхностями пленки (211) необходимо учитывать большое количество атомных слоев. Из этого рисунка видно, что в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$ имеется ряд поверхностных состояний. Нижнее из этих состояний характеризуется смещениями атомов поверхностного слоя в плоскости, перпендикулярной волновому вектору с преимущественным вкладом поперечной горизонтальной составляющей. Второе и третье состояния появляются при $k_x > 0.5|\bar{\Gamma}\bar{X}|$. Эти состояния определяются поперечными колебаниями атомов, в смещениях которых преобладает Z -компонента. В окрестности точки \bar{X} второе состояние локализуется на атомах второго слоя, третье состояние — на атомах поверхностного слоя. Четвертое состояние с частотой 2.7 ТГц в точке $\bar{\Gamma}$ представляет собой резонансную моду продольных смещений атомов первого–третьего слоев. Пятая резонансная мода локализуется в окрестности точки $\bar{\Gamma}$ и определяется в основном поперечными горизонтальными колебаниями двух верхних слоев. Шестое и седьмое состояния являются щелевыми модами с продольными колебаниями атомов второго и третьего слоев соответственно.

В направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$ наблюдаются четыре поверхностные моды. Нижняя и вторая моды характеризуются поперечными горизонтальными смещениями атомов. Третье состояние локализуется в окрестности точки \bar{Y} и определяется продольными смещениями атомов двух верхних слоев с примесью Z -компоненты. Четвертое состояние является продолжением соответствующего состояния в направлении $\bar{\Gamma}\bar{X}$. Практически все состояния в направлениях $\bar{X}\bar{S}$ и $\bar{Y}\bar{S}$ являются продолжением соответствующих состояний в направлениях $\bar{\Gamma}\bar{X}$ и $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Имеется только одно состояние, которое начинается в точке \bar{X} и заканчивается в точке \bar{S} . Частота этого состояния в точке \bar{X} составляет 4.5 ТГц.

Для выяснения влияния релаксации поверхности на рис. 3 показаны дисперсионные кривые, полученные для 48-слойной пленки Al(211). Из сравнения рис. 2 и 3 следует, что в случае идеальной поверхности

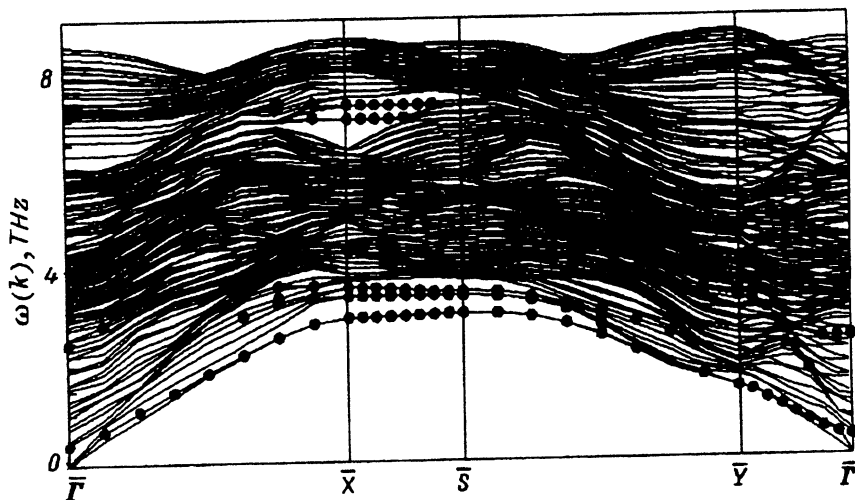


Рис. 3. Фононные дисперсионные кривые для нерелаксированной 48-слойной пленки Al(211).

1) отсутствует верхнее состояние в точке $\bar{\Gamma}$, 2) резонансная мода продольных колебаний с частотой 2.7 ТГц в $\bar{\Gamma}$ существует только вблизи $\bar{\Gamma}$, 3) изменилась область локализации в обратном пространстве четвертого состояния в точке \bar{X} и третьего состояния в направлении $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Существенное влияние релаксации поверхности оказывает на степень локализации поверхностных состояний. Учет релаксации приводит в целом к меньшей локализации поверхностных состояний в поверхностном атомном слое. Так, в случае идеальной поверхности 53% нижнего состояния в точке \bar{X} приходится на верхний слой и 34% на третий слой, а в случае релаксированной поверхности 44% этого состояния локализуется на верхнем слое и 41% на третьем слое.

В рамках МПА рассчитывались многослойная релаксация поверхностей алюминия и дисперсионные кривые поверхностных фононных состояний для поверхностей Al(100), Al(110), Al(111) и Al(211). Показано, что в случае поверхностей с большими индексами в процесс релаксации вовлекается 10–20 атомных плоскостей. Найдено, что МПА приводит к уменьшению первого межслоевого расстояния для всех рассмотренных поверхностей. На поверхности Al(100) обнаружены новые поверхностные моды в точках \bar{X} , \bar{M} и в направлении $\bar{\Gamma}\bar{M}$. На поверхности Al(110) найдено поверхностное состояние в точке $\bar{\Gamma}$, которое может быть обнаружено в эксперименте с использованием спектроскопии энергетических потерь электронов. В точке \bar{Y} найдены новые поперечно- и продольно-поляризованные моды. В расчете поверхности Al(111) вдоль всех линий симметрии обнаружены поверхностные состояния, колебания атомов которых происходят в плоскости поверхности. В щели в точке \bar{K} получены два поверхностных состояния. На релаксированной поверхности Al(211) наблюдается большое количество состояний, часть из которых отсутствует на идеальной поверхности. Для проверки полученных в настоящей работе новых результатов представляет интерес проведение экспериментальных исследований на поверхности алюминия методами рассеяния атомов гелия и высококорреляционной спектроскопии энергетических потерь электронов.

Список литературы

- [1] Cheng D.J., Wallis R.F., Dobrzynski L. // Surface Sci. 1974. V. 43. P. 400–416.
- [2] Black J.E., Shanes F.C., Wallis R.F. // Surface Sci. 1983. V. 133. P. 199–215.
- [3] Black J.E., Bopp P. // Surface Sci. 1984. V. 140. P. 275–293.
- [4] Ho K.M., Bohnen K.P. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 9. P. 934–937.
- [5] Bohnen K.P., Ho K.M. // Surface Sci. 1988. V. 207. P. 105–117.
- [6] Eguluz A.G., Maradudin A.A., Wallis R.F. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 4. P. 309–312.
- [7] Chen Y., Tong S.Y., Kim J.S., Kesmodel L.L., Ho K.M. // Phys. Rev. 1991. V. B44. N 20. P. 11394–11401.
- [8] Chen Y., Tong S.Y., Bohnen K.P., Rodach T., Ho K.M. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. N 5. P. 603–609.
- [9] Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. 1984. V. B29. N 12. P. 6443–6453.
- [10] Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. // Phys. Rev. 1986. V. B33. N 12. P. 7983–7991.
- [11] Nelson J.S., Sowa E.C., Daw M.S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 17. P. 1977–1980.
- [12] Ningsheng L., Wenlan X., Shen S.C. // Solid State Commun. 1988. V. 67. N 9. P. 837–840.
- [13] Nelson J.S., Daw M.S., Sowa E.C. // Phys. Rev. 1989. V. B40. N 3. P. 1465–1480.
- [14] Black J.E., Franchini A., Bortolani V., Santoro G., Wallis R.F. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 6. P. 2996–3001.
- [15] Берч А.В., Липницкий А.Г., Чулков Е.В. // Поверхность. 1994 (в печати).

- [16] Gaspar J.A., Eguiluz A.G. // Phys. Rev. 1989. V. B40. N 17. P. 11976–11979.
- [17] Gaspar J.A., Eguiluz A.G., Gester M., Lock A., Toennies J.P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 3. P. 337–340.
- [18] Adams D.L., Jensen V., Sun X.F., Vollesen J.H. // Phys. Rev. 1988. V. B38. N 12. P. 7913–7931.
- [19] Mohamed M.H., Kesmodel L.L. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 11. P. 6519–6520.
- [20] Wuttig M., Franchy R., Ibach H. // Z. Phys. 1986. V. B65. P. 71–74.
- [21] Wuttig M., Franchy R., Ibach H. // Solid State Commun. 1986. V. 57. N 6. P. 445–447.
- [22] Benedek G., Ellis J., Luo N.S., Reichmuth A., Ruggerone P., Toennies J.P. // Phys. Rev. 1993. V. 48. N 7. P. 4917–4920.
- [23] Toennies J.P., Woll Gh. // Phys. Rev. 1987. V. B37. N 8. P. 4475–4478.
- [24] Bracco G., Tatarek R., Tomasini F. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 5. P. 2928–2930.
- [25] Lock A., Toenies J.P., Woll Ch., Bortolani V., Franchini A., Sanboro G. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 12. P. 7087–7090.

Институт физики прочности
и материаловедения СО РАН
Томск

Поступило в Редакцию
23 февраля 1994 г.