

# 清洁及单层吸附的Mo(001)表面 声子色散研究

资剑 张开明

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

**摘要**——用最近邻及次邻中心相互作用势讨论了清洁的 Mo(001) 表面声子。作为初步近似, 用质量亏损模型讨论了不同吸附原子质量对表面声子的影响。

**关键词**——Mo(001), 表面声子, 质量亏损模型。

## 1. 引 言

近年来, 关于表面声子的实验探测发展迅速, 电子能量损失谱(EELS)<sup>[1]</sup>和 He 原子散射<sup>[2]</sup>在测量表面声子方面取得了很大成功。由于第一性原理计算表面声子非常困难, 绝大多数表面声子的计算使用的是经验方法, 经验模型在计算表面声子方面是比较成功的<sup>[3~5]</sup>。

Mo 和 W 是理论和实验都研究得比较多的 bcc 结构的过渡金属, 最近实验上对 W(001)<sup>[6]</sup>和 W(110)<sup>[7]</sup>表面的声子进行了测量。由于实验技术的限制, 表面声子的许多模式还无法测量, 从理论上进行研究仍是十分有意义的。对于不同吸附原子, 吸附原子之间及吸附原子与衬底之间的相互作用是很难确定的。作为初步近似, 本文用质量亏损模型<sup>[8]</sup>讨论单层吸附后、由于吸附物质量不同而引起的表面声子变化。

## 2. 计算模型

本文选取的相互作用势考虑最近邻和次近邻中心相互作用, 即

$$V_i(R) = V_i^0 + R_i^{02} \left[ \alpha_i \left( \frac{R}{R_i^0} - 1 \right) + \frac{1}{2} \beta_i \left( \frac{R}{R_i^0} - 1 \right)^2 \right], \quad (1)$$

其中

$$\alpha_i = \frac{1}{R} \frac{\partial V_i}{\partial R} \Big|_{R=R_i^0}, \quad \beta_i = \frac{\partial^2 V_i}{\partial R^2} \Big|_{R=R_i^0} \quad (2)$$

代表相互作用参数,  $i=1, 2$  分别代表最近邻及次近邻,  $R_i^0$  是第  $i$  近邻的平衡距离。从平衡条件可以得出  $\alpha_1 = -\alpha_2$ , 这样, 共有  $\alpha_1, \beta_1$  和  $\beta_2$  3 个参数, 用这 3 个参数拟合 Mo 的体声子

本文 1989 年 3 月 9 日收到。

曲线<sup>[9]</sup>. 可以确定这 3 个参数值为  $\alpha_1 = -\alpha_2 = 2.54 \text{ eV}/(\text{nm})^2$ ,  $\beta_1 = 260 \text{ eV}/(\text{nm})^2$ ,  $\beta_2 = 309 \text{ eV}/(\text{nm})^2$ . 图 1 比较了拟合结果与实验测量结果, 从图中可以看出, 计算值与实验值符合得比较好.

由于吸附原子之间及吸附原子与衬底之间的相互作用很难确定, 本文用质量亏损模型<sup>[8]</sup>作为初步近似来讨论单层吸附原子在 Mo(001) 表面的吸附情况, 并认为所有的相互作用与体内相同, 不同吸附原子造成的差别仅仅是质量上的差异. 吸附原子的质量记为  $m$ , Mo 原子的质量记为  $M$ . 选取 15 个原子层模型模拟表面吸附, 其本征方程为

$$\sum_{l'v'} D_{\mu\nu}^{ll'}(\mathbf{q}) \bar{\xi}_{\nu}(l', \mathbf{q}) = \omega^2(\mathbf{q}) \bar{\xi}_{\mu}(l, \mathbf{q}), \quad (3)$$

式中  $\bar{\xi}_{\mu}(l)$  代表  $l$  层原子沿  $\mu$  方向的极化, 满足归一化条件,  $D_{\mu\nu}^{ll'}$  是动力学矩阵元, 有

$$D_{\mu\nu}^{ll'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \sum_{i, r \in (ll')} \left[ \alpha_i \delta_{\mu\nu} + (\beta_i - \alpha_i) \frac{R_{i\mu}^0 R_{i\nu}^0}{|\mathbf{R}_i^0|^2} \times (\delta_{ll'} - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(l'')}) \delta_{l'l''} \right] \quad (4)$$

其中  $\mathbf{R}_i^0 = \mathbf{r}_i + (la/2)\hat{Z}$  是  $l$  层原子的位置矢量,  $a$  是晶格常数,  $\hat{Z}$  方向垂直于表面,  $\mathbf{r}_i$  是  $\mathbf{R}_i^0$  在  $(X, Y)$  平面的投影. 当  $l=1$  和  $l=15$  时,  $M_l = m$ , 其它情况下,  $M_l = M$ . 对不同的  $\mathbf{q}$  解本征方程 (3) 就可得到声子曲线.

### 3. 清洁表面的声子

Mo(001) 表面的二维布里渊区 (SBZ) 如图 2, 清洁表面相当于  $m = M$  的特殊情况. 图

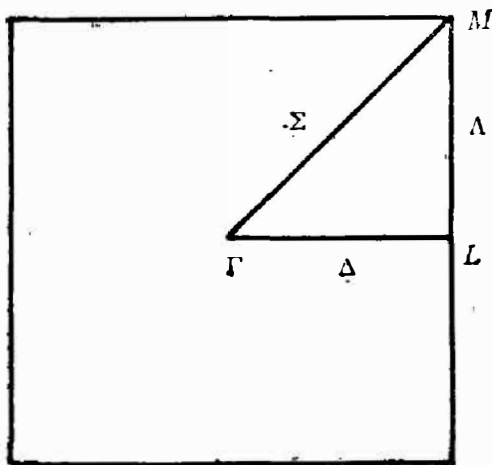


图 2 Mo(001) 表面的二维布里渊区  
Fig. 2 Two-dimensional Brillouin zone for Mo(001) surface.

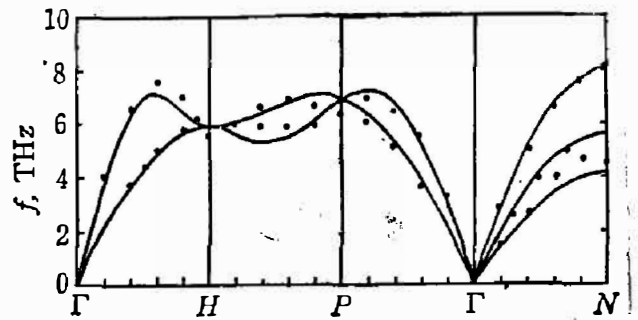


图 1 拟合计算的 Mo 体声子与实验值的比较 (黑点代表实验值)  
Fig. 1 The comparison between fitted bulk Mo phonons and the experimental results.

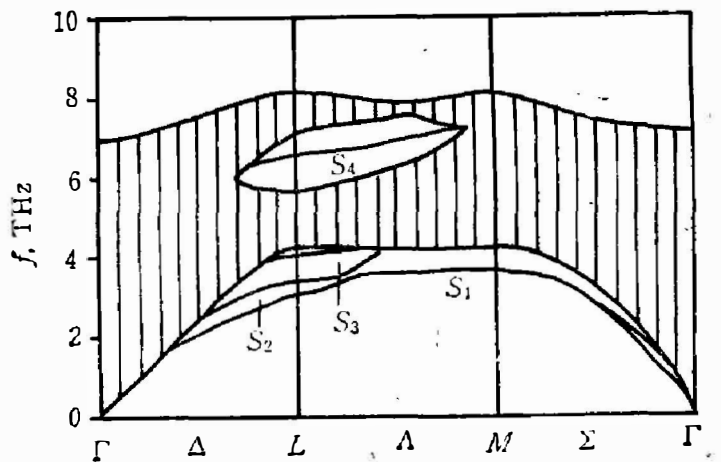


图 3 清洁 Mo(001) 表面的声子色散曲线  
Fig. 3 Phonon dispersions of clean Mo(001) surface.

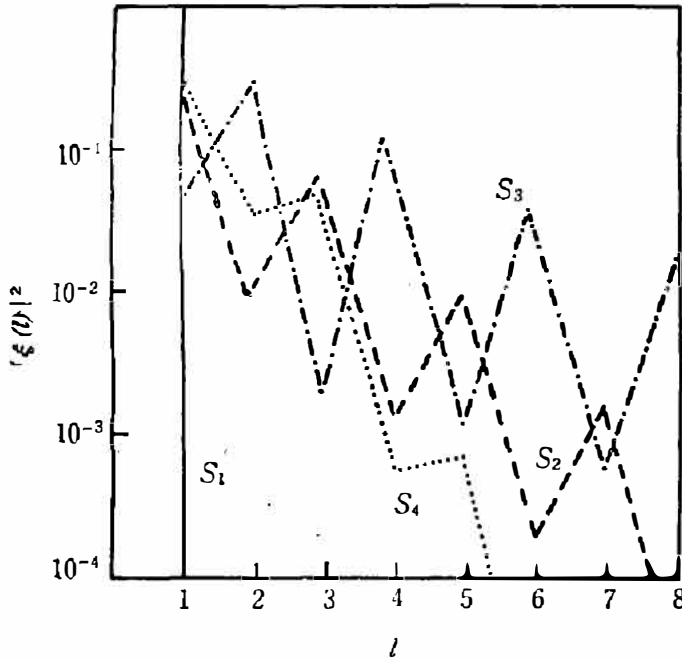


图4  $S_1, S_2, S_3$  和  $S_4$  波在  $L$  点的平方振幅  $|\xi(l)|^2$  随原子层数  $l$  的衰减

Fig. 4 Attenuations of squared vibrational amplitudes  $|\xi(l)|^2$  of  $S_1, S_2, S_3$  and  $S_4$  vs layer index  $l$  at point  $L$ .

看出,  $S_1, S_2$  和  $S_4$  波的振动振幅主要分布在第一层表面原子上, 而  $S_3$  波的振幅则主要集中在第二层原子上。

在  $\Delta$  方向上,  $S_1$  波是完全的切变水平模式 (Shear horizontal mode), 即振动方向平行于表面且垂直于  $q$  方向;  $S_2$  波主要是切变垂直模式 (Shear vertical mode), 即振动方向垂直于表面;  $S_4$  波主要是纵向模式 (Longitudinal mode), 即振动方向沿  $q$  方向。在  $L$  点,  $S_1$  波的振幅完全落在第一层原子上 (参见图4)。在  $\Delta$  方向上发生了一个有趣的现象: 随着  $q$  从  $L$  点向  $M$  点移动,  $S_1$  和  $S_2$  在彼此接近的地方相互交换振动模式,  $S_1$  波从水平模式变成垂直模式,  $S_2$  从垂直模式变成水平模式,  $S_3$  波在  $\Delta$  方向主要是垂直模式,  $S_4$  波仍然是纵向模式。但随  $q$  向  $M$  接近,  $S_3$  波的纵向模式成份增加。在  $\Sigma$  方向  $S_1$  波主要是垂直模式。从以上分析可以看出,  $S_2$  波 (在  $\Delta$  方向) 和  $S_1$  波 (在  $\Delta$  方向和  $\Sigma$  方向) 是瑞利波。

3 给出了 Mo(001) 表面沿  $\Delta, \Delta$  和  $\Sigma$  方向的声子曲线, 其中阴影部分是体能带的投影。图中表面波  $S_1, S_2, S_3$  和  $S_4$  都是两度简并的, 这是因为薄层模型有两个表面的缘故。在  $q$  很小的地方,  $S_1$  没有简并, 而是一分为二, 这是由于两个表面相互耦合造成的。只要层数取得足够多, 这种分裂将会消失<sup>[8]</sup>。清洁的 Mo(001) 表面有 4 条表面波  $S_1, S_2, S_3$  和  $S_4$ 。  $S_1$  存在于整个 SBZ 区域,  $S_2$  和  $S_4$  存在于  $\Delta$  和  $\Delta$  方向之间, 而  $S_3$  主要存在于  $\Delta$  方向。图 4 和图 5 分别给出了表面波的平方振幅

$$|\bar{\xi}(l)|^2 = |\bar{\xi}_x(l)|^2 + |\bar{\xi}_y(l)|^2 + |\bar{\xi}_z(l)|^2$$

随原子层  $l$  的衰减情况。从图中可以

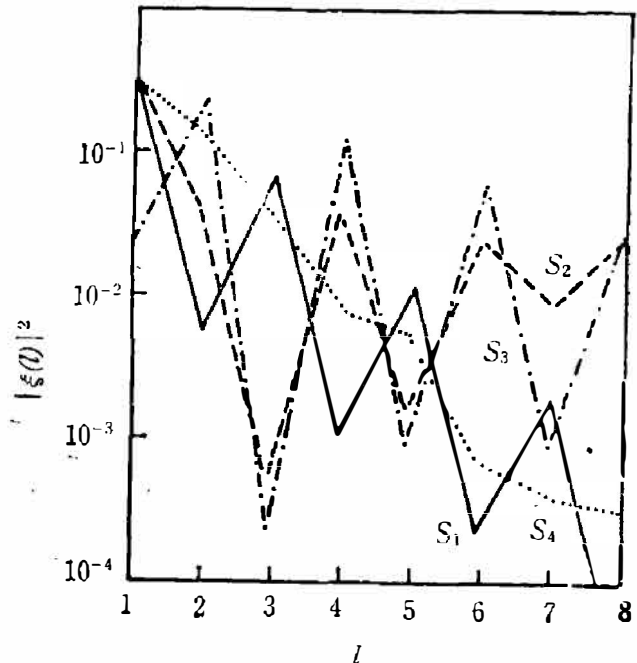


图5  $S_1, S_2, S_3$  和  $S_4$  波在  $\Delta$  方向中点的平方振幅  $|\xi(l)|^2$  随原子层数  $l$  的衰减

Fig. 5 Attenuations of squared vibrational amplitudes  $|\xi(l)|^2$  of  $S_1, S_2, S_3$  and  $S_4$  vs layer index  $l$  at the center of  $\Delta$  direction.

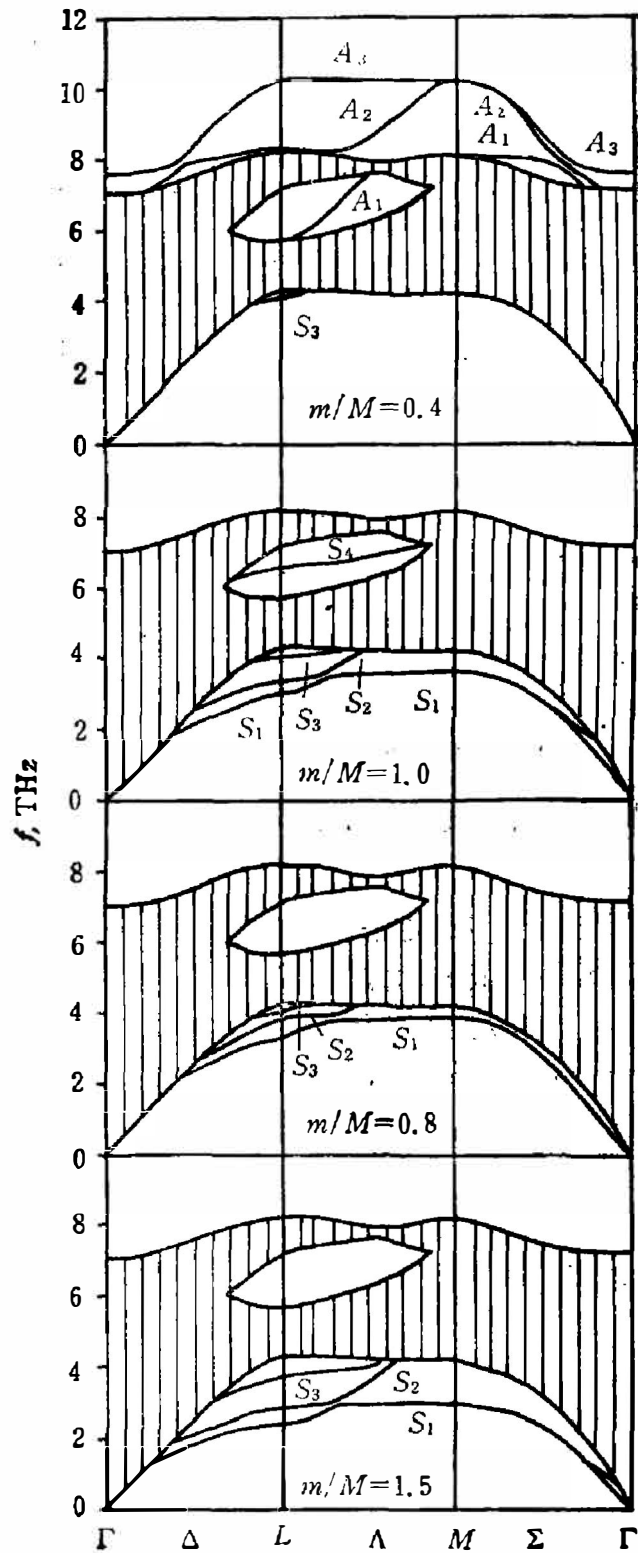


图 6 不同吸附原子质量  $m/M=0.4, 0.8, 1.0$  和  $1.5$  的声子色散曲线 ( $m/M=1.0$  对应于清洁表面)

Fig. 6 Phonon dispersions for different values of ratio  $m/M=0.4, 0.8, 1.0$  and  $1.5$  ( $m/M=1.0$  corresponds to the clean surface).

## 4. 单层吸附表面的声子

本文用质量亏损模型处理 Mo(001) 单层吸附表面的情况. 图 6 给出了  $m/M=0.4, 0.8, 1.0$  和  $1.5$  的原子吸附后的声子曲线. 在轻质量原子吸附情况下(如  $m/M=0.4$ ), 瑞利波存在于体带内,  $S_3$  波存在于  $L$  点很小的区域内, 并出现了  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  表面波, 由于  $q \rightarrow 0$  时  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  波的振动频率不为零, 故这 3 个表面波可以看成是表面光学波.  $A_3$  波存在于整个 SBZ 区域,  $A_2$  波存在于大部分 SBZ 区域. 对于更轻的原子吸附,  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  波离体能带更高. 在  $\Gamma$  点,  $A_3$  波是完全的垂直模式. 在  $\Delta$  方向, 随  $q$  由  $\Gamma$  点向  $L$  点靠近,  $A_3$  和  $A_2$  波在接近的地方交换模式,  $A_3$  波由垂直模式变成纵向模式,  $A_2$  波由纵向模式变成垂直模式. 随着  $q$  由  $L$  点向  $M$  点靠近,  $A_3$  波仍然是纵向模式, 但垂直模式有所增加. 在中点  $\Delta$  附近,  $A_1$  和  $A_2$  部分交换模式,  $A_2$  波有纵向模式成份,  $A_1$  变成纵向+水平模式. 在  $M$  点,  $A_2$  和  $A_3$  波是简并的. 在  $\Sigma$  方向随  $q$  由  $M$  点向  $\Gamma$  点移近,  $A_3$  波仍是纵向模式, 但在  $\Sigma$  方向中点偏右处,  $A_3$  同  $A_1$  波部分交换模式.  $A_3$  波拥有水平模式成份, 并随着向  $\Gamma$  点接近水平模式增加, 至  $\Gamma$  点变成了完全的水平模式. 在  $\Sigma$  方向,  $A_2$  波主要是纵向模式,  $A_1$  波主要是纵向+水平模式. 图 7 给出  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  波在  $\Delta$  方向中点的平方振幅随原子层的衰减情况.  $A_3$  波和  $A_2$  波振幅主要集中在表面原子上, 而  $A_1$  波的振幅主要集中在第二层原子上.

从图 6 还可以看出, 在轻原子吸附情况下存在 3 个光学表面波. 随着吸附原子质量的增加, 光学表面波消失, 变为体带部分.  $S_1$ 、 $S_2$  和  $S_3$  波随吸附原子质量增大而愈来愈偏离体能带.  $S_4$  对吸附原子质量非常敏感, 仅存在于  $m/M=1$  附近很小的范围内.

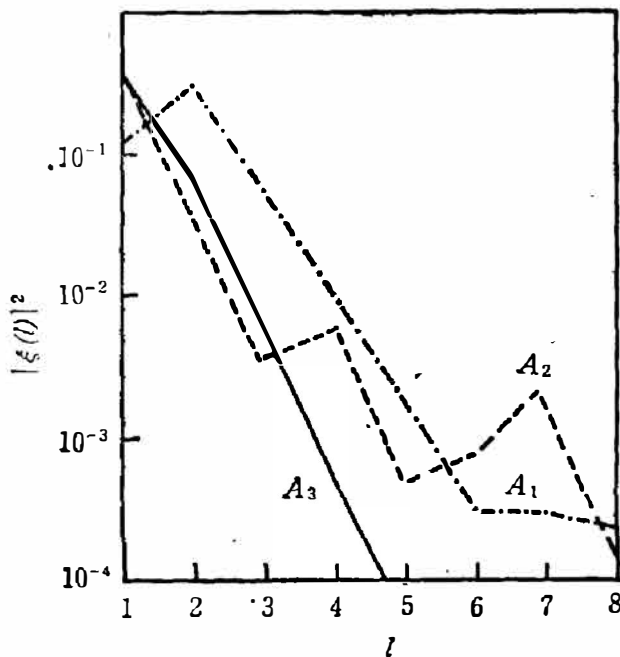


图 7  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  波在  $\Delta$  方向中点的平方振幅  $|\xi(l)|^2$  随原子层数  $l$  的衰减

Fig. 7 Attenuations of squared vibrational amplitudes  $|\xi(s)|^2$  of  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  vs layer index  $l$  at the center of  $\Delta$  direction.

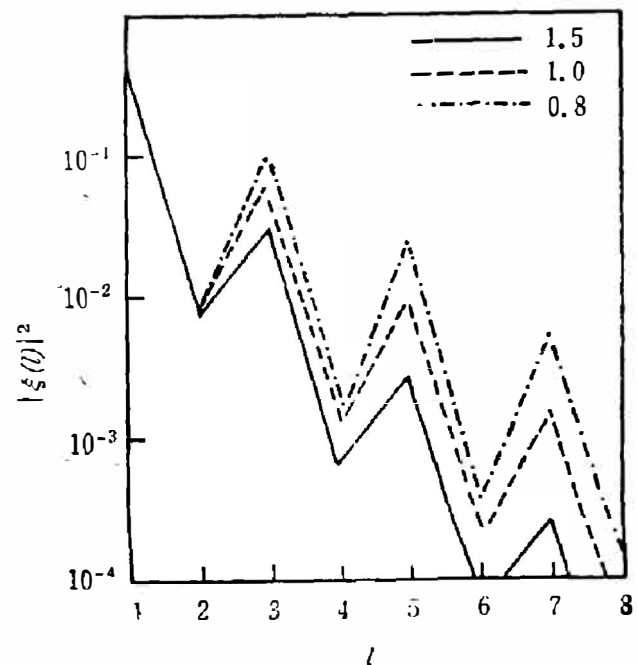


图 8  $S_1$  波在  $L$  点的平方振幅  $|\xi(l)|^2$  随  $m/M$  的变化

Fig. 8 Attenuations of squared vibrational amplitudes  $|\xi(l)|^2$  of  $S_1$  vs layer index  $l$  for different values of ratio  $m/M$  at point  $L$ .

为了比较不同原子质量吸附对  $S_1$ 、 $S_2$  和  $S_3$  波振幅衰减情况的影响,图 8、9 和 10 分别给出  $S_1$ 、 $S_2$  和  $S_3$  波在不同吸附原子质量下,振幅随原子层的衰减情况。 $S_1$  和  $S_2$  波的振幅主要分布在表面原子上,随着吸附原子质量的增加,平方振幅随原子层的衰减也越大。而  $S_3$  波的振幅主要分布在第二层原子上,随着吸附原子质量的改变,其平方振幅随原子层数的衰减几乎没有变化。

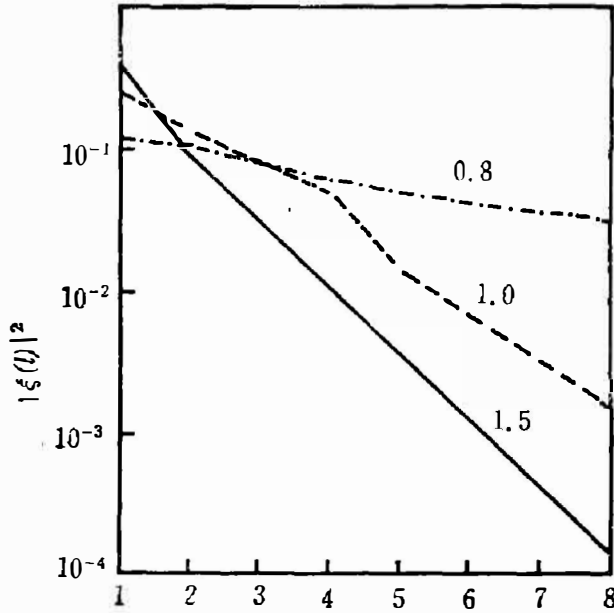


图 9  $S_2$  波在  $\Delta$  方向中点的平方振幅  $|\xi(l)|^2$  随  $m/M$  的变化

Fig. 9 Attenuations of squared vibrational amplitudes  $|\xi(l)|^2$  of  $S_2$  vs layer index  $l$  for different values of ratio  $m/M$  at the center of  $\Delta$  direction.

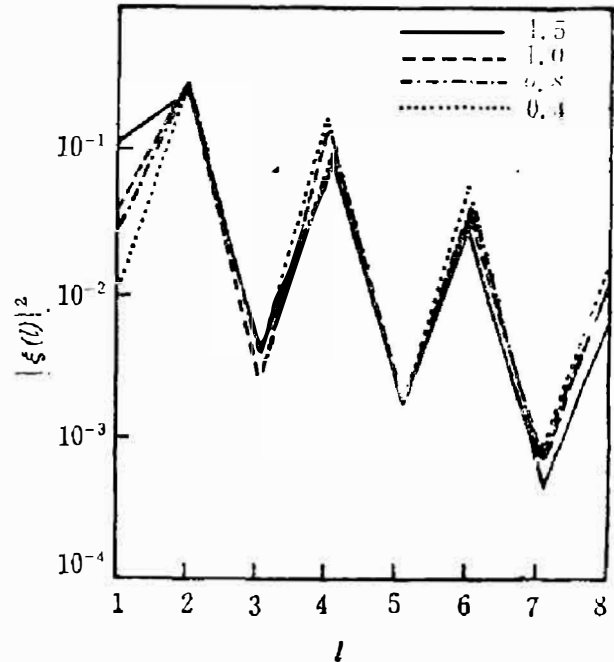


图 10  $S_3$  波在  $L$  点的平方振幅  $|\xi(l)|^2$  随  $m/M$  的变化

Fig. 10 Attenuations of squared vibrational amplitudes  $|\xi(l)|^2$  of  $S_3$  vs layer index  $l$  for different values of ratio  $m/M$  at point  $L$ .

### 参 考 文 献

- [1] Ibach H. and Rahman T. S., in *5th International Conference on Solid Surfaces*, Ed by R. Vanselow and R. Howe, Vol. 35, P. 455, Springer, Berlin, 1985.
- [2] Tonniies J. P., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B2**(1984), 1055.
- [3] Fasolino A. and Tosatti E., *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 4264.
- [4] Black J. E. et al., *Surf. Sci.*, **115**(1982), 161.
- [5] Black J. E. et al., *Surf. Sci.*, **192**(1987), 541.
- [6] Ernst H. J., Hulpke E. and Tonniies J. P., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1941.
- [7] Smith R. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 702.
- [8] Alldrege G. P., Allen R. E. and deWette F. W., *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 1682.
- [9] Zarestky J. et al., *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 697.

## STUDY ON PHONON DISPERSION OF CLEAN AND MONOLAYER ADSORBED Mo(001) SURFACE

ZI JIAN, ZHANG KAIMING

*(Department of Physics, Fudan University, 200433, Shanghai, China)*

### ABSTRACT

Using the nearest and next nearest neighbor central interactions, phonons of clean Mo(001) surface are studied. As a primary approximation, the effects of different adsorbed atom masses on surface phonons are discussed by a simple mass defect model.