

# Mo(001) 表面声子、声子软化及再构

资 剑 张 开 明 谢 希 德

复旦大学物理系

1988 年 12 月 7 日收到

本文考虑最近邻及次近邻相互作用,连续地改变表面相互作用参数  $\alpha_s$  和  $\beta_s$ ,研究了 Mo(001) 表面声子及其软化,得到了声子稳定图,并分析了表面波的振动模式,讨论了表面波的软化与表面再构的关系.

## 一、引 言

近年来关于表面声子的实验探测发展非常迅速,如电子能量损失谱<sup>[1]</sup>(EELS),He 原子衍射<sup>[2]</sup>等. 实验上对金属表面声子做了许多工作,特别是对 fcc 金属表面的测量<sup>[3-7]</sup>. 最近 Ernst 等人<sup>[8]</sup>对 bcc 结构的 W(001) 表面声子也做了测量. 然而对金属表面声子,第一性原理的计算还很少. 这主要是由于第一性原理对金属表面的声子频率、本征矢量的计算非常困难. 迄今为止,第一性原理只对少数几个金属表面声子做过计算,例如 Al(110)<sup>[9]</sup>, Na(001)<sup>[10]</sup> 和 K(001)<sup>[10]</sup> 等表面. 经验或半经验的方法对金属表面声子的计算非常成功<sup>[11-14]</sup>,因此,经验或半经验的方法具有特殊的价值. 它们具有物理图象清楚,计算量较小的优点. 这是第一性原理无法比拟的.

实验上发现,在实温或高于实温时, Mo(001) 和 W(001) 表面都呈现出  $p(1 \times 1)$  结构<sup>[15,16]</sup>. 在低温时, W(001) 表面是  $C(2 \times 2)$  再构,再构是公度的(commensurate),而 Mo(001) 表面是  $c(2.2 \times 2.2)$  再构,再构是非公度的<sup>[15,16]</sup>(incommensurate). Fasolino 和 Tosatti<sup>[13,14]</sup> 用经验的方法,考虑最近邻及次近邻相互作用,连续地改变表面相互作用参数,来研究 W(001)<sup>[13]</sup> 和 Mo(001)<sup>[14]</sup> 表面声子. 由于表面相互作用参数的变化,将会引起声子软化,导致晶格发生畸变,从而使表面发生再构<sup>[13,14,17]</sup>. 他们对 W(001) $c(2 \times 2)$  的解释比较成功. Wang 等人<sup>[17]</sup>考虑电-声子相互作用,对 Mo(001) $c(2.2 \times 2.2)$  结构做了很好的解释.

本文所选取的相互作用势与 Fasolino 和 Tosatti<sup>[13]</sup> 选取的一致,用 15 个原子层模型讨论了 Mo(001) 表面声子,声子软化及其与表面再构的关系. 给出了计算模型及对 Mo 的体声子拟合实验的参数值,以及声子稳定图及其在典型的相互作用参数  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  下,表面声子曲线及表面波的振动模式. 讨论了表面波软化与再构的关系.

## 二、计算模型

本文对 Mo(001) 表面的计算所选取的有效势与 Fasolino 和 Tosatti<sup>[13]</sup> 所用的一

样,即只考虑最近邻及次近邻相互作用势

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

式中  $\alpha_i = \frac{1}{R} \frac{\partial V_i}{\partial R} \Big|_{R=R_i^0}$ ,  $\beta_i = \frac{\partial^2 V_i}{\partial R^2} \Big|_{R=R_i^0}$  是相互作用参数,  $i = 1, 2$  代表最近邻及次近邻,  $R_i^0$  是第  $i$  近邻的平衡距离,  $V_i^0$  是第  $i$  近邻原子间的静态势能. 若  $a$  是晶格常数, 则  $R_1^0 = a \frac{\sqrt{3}}{2}$ ,  $R_2^0 = a$ .

对于体结构, 每个原子的平均势能为

$$U(a) = \frac{1}{2} \left[ 8V_1 \left( a \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + 6V_2(a) \right]. \quad (2)$$

晶格的平衡条件由下式给出:

$$\frac{dU(a)}{da} \Big|_0 = 0. \quad (3)$$

下标代表在平衡位置计算. 由(3)式可以得出

$$\alpha_1 = -\alpha_2. \quad (4)$$

这样, 只用了  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  和  $\beta_2$  三个参数. 用这三个参数拟合 Zarestky 等人<sup>[18]</sup> 用慢中子衍射测量的 Mo 的体声子, 得到相互作用参数的数值

$$\alpha_1 = -\alpha_2 = 0.0254 \text{ eV}/\text{\AA}^2, \quad \beta_1 = 2.60 \text{ eV}/\text{\AA}^2, \quad \beta_2 = 3.09 \text{ eV}/\text{\AA}^2. \quad (5)$$

图 1 给出拟合计算值与实验结果的比较. 从图 1 中可以看出, 由三参数拟合的计算值与实验符合较好.

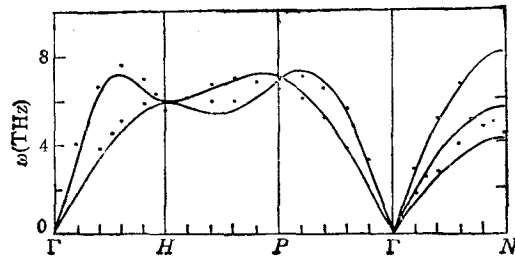


图 1 拟合计算 Mo 的体声子与实验的比较 黑点代表实验值<sup>[18]</sup>

本文用 15 个原子层的薄片 (slab) 模型来模拟 Mo(001) 表面. 本征方程由下式给出:

$$(D_{\alpha\beta}''(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q})\delta_{\alpha\beta}\delta_{ll'})U_{\alpha}^l(\mathbf{q}) = 0, \quad (6)$$

式中  $U_{\alpha}^l(\mathbf{q})$  是  $l$  层原子在  $\alpha$  方向的位移,  $D_{\alpha\beta}''(\mathbf{q})$  是动力学矩阵的矩阵元,

$$D_{\alpha\beta}''(\mathbf{q}) = (M_l M_{l'})^{-\frac{1}{2}} \sum_{l'', r''(l'')} \left[ \alpha_i \delta_{\alpha\beta} + (\beta_i - \alpha_i) \frac{R_{i\alpha}^0 R_{i\beta}^0}{|R_i^0|^2} \right] \cdot (\delta_{ll'} - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(l'')} \delta_{l'l''}). \quad (7)$$

这里  $M_l$  是  $l$  层原子的质量,  $\mathbf{R}_i^0 = \mathbf{r}_i + (la/2)\mathbf{z}$  是  $l$  层原子的位置矢量,  $\mathbf{r}_i$  是  $\mathbf{R}_i^0$  在  $xy$  平面的投影,  $\mathbf{q}$  是二维波矢.

### 三、Mo(001) 表面声子及声子软化

表面原子间的最近邻即为体结构的次近邻。表面原子间的相互作用参数记为  $\alpha_s$  和  $\beta_s$ 。其余的相互作用参数认为与体内相同。图 2 给出 Mo(001) 表面的二维布里渊区 (SBZ)。

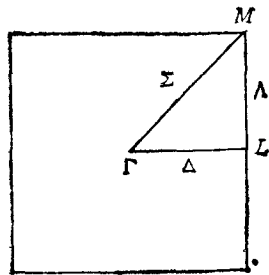


图 2 Mo(001) 表面的二维布里渊区 (SBZ)

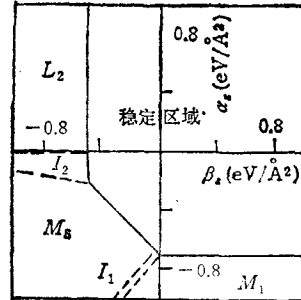


图 3 Mo(001) 表面声子的稳定图

连续地改变  $\alpha_s$  和  $\beta_s$ ，解本征方程(6)即可得到在不同  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  下的表面声子曲线。当  $\omega^2 < 0$  时，声子是不稳定的，声子发生了“软化”。在 SBZ 中某点， $\omega^2 (< 0)$  是极小值，我们称声子在此点发生软化。图 3 给出 Mo(001) 表面声子的稳定图。共存在六个区域，即稳定区域， $M_1$ ， $M_5$ ， $I_1$ ， $I_2$  和  $L_2$  区域。对不同区域的标记方法与 Fasolino 和 Tosatti<sup>[23]</sup> 一样。当  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在稳定区域时， $\omega^2 > 0$ ，声子是稳定的。当  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在  $M_1$  和  $M_5$  区域时，表面声子在 SBZ 中的 M 点发生软化，下标“1”和“5”表示不同的表面波在 M 点的软化。 $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在  $L_2$  区域时，表面波在 L 点发生软化。 $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在  $I_1$  或  $I_2$  区域时，此时的软化是非公度的 (incommensurate)，即软化发生在  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} \approx 2\pi n$  处，这里  $\mathbf{R}$  是晶格矢量， $n$  是小整数。

显然，当  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  取体参数，即  $\alpha_s = \alpha_b$ ， $\beta_s = \beta_b$ ，声子是稳定的。图 4，图 5，图 6，图 7，图 8 和图 9 分别给出这 6 个区域中典型的  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  时，表面声子的色散曲线和表面原子的振动模式。

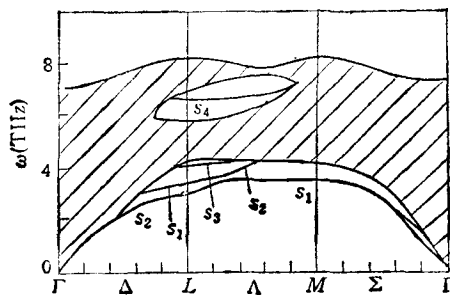


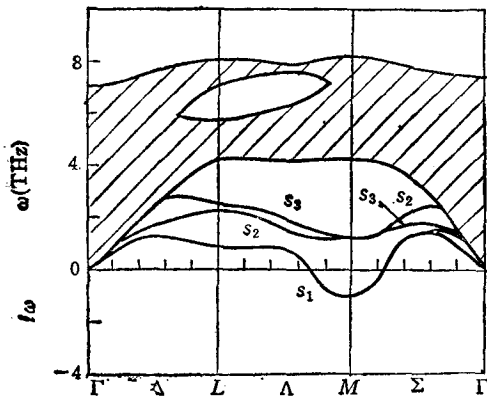
图 4 稳定区域中  $\alpha_s = \alpha_b$ ， $\beta_s = \beta_b$  时的声子曲线 阴影部分表示体带投影区域

### 1. 稳定区域的声子曲线

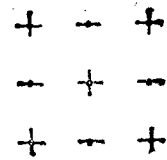
当  $\alpha_i$  和  $\beta_i$  落在稳定区域时, 声子是稳定的. 图 4 给出  $\alpha_1 = \alpha_2, \beta_1 = \beta_2$  的声子曲线. 共存在 4 条表面波  $S_1, S_2, S_3$  和  $S_4$ . 表面波主要存在于表面附近, 随原子层向表面下迅速衰减. 在  $\Delta$  方向, 表面波  $S_1$  和  $S_2$  是不连续的, 这是因为当  $S_1$  波与  $S_2$  波接近时, 发生耦合, 造成了  $S_1$  波与  $S_2$  波不连续. 分析这几个波的振动模式可知: 在  $\Delta$  方向,  $S_2$  波是完全的 SH 模式 (shear horizontal mode), 即振动方向垂直于 sagittal 面(此面垂直于表面且与  $q$  共面),  $S_1$  波主要是 SV 模式 (shear vertical mode), 振动方向在 sagittal 面内且垂直于表面,  $S_4$  波主要是 L 模式 (longitududal mode), 振动方向沿  $q$  方向. 在  $\Lambda$  方向,  $S_2$  波仍是 SH 模式,  $S_1$  波仍是 SV 模式,  $S_4$  波仍是 L 模式,  $S_3$  波是 SV 模式, 但随  $q$  在  $\Lambda$  方向朝  $M$  点靠近, L 成份增加. 在  $M$  点,  $S_1$  波变成完全的 SV 模式. 在  $\Sigma$  方向, 随  $q$  向  $\Gamma$  点靠近,  $S_1$  波仍是 SV 模式, 但平行于表面的成份, 即 SH 和 L 模式的成份增加.  $S_1$  波存在于整个 SBZ, 是 Rayleigh 波. 这 4 个表面波都是两度简并的, 这是因为薄片模型有两个表面的缘故. 在  $q$  较小的地方, 即接近  $\Gamma$  点处,  $S_1$  波发生分裂, 起因于在小  $q$  处两表面耦合较强. 随着薄片模型层数的增加, 这种分裂会减小<sup>[19]</sup>.

### 2. $M_1$ 区域的声子曲线

当  $\alpha_i$  和  $\beta_i$  落在  $M_1$  区域时, 表面波  $S_1$  在  $M$  点发生软化. 此时  $S_1$  波变到了体带投影内. 图 5(a) 给出当  $\alpha_1 = -0.8\text{eV}/\text{\AA}^2, \beta_1 = 0.2\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的表面声子曲线. 图 5(b) 给出在  $M$  点表面原子的振动模式. 在  $M$  点,  $S_1$  波是 SV 模式, 表面原子振动垂直于表面.



(a)  $M_1$  区域中  $\alpha_1 = -0.8\text{eV}/\text{\AA}^2, \beta_1 = 0.2\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的声子曲线



(b)  $M_1$  区域中表面原子在  $M$  点的振动模式  
 $\uparrow$  为垂直表面上振动,  $\downarrow$  为垂直表面下振动

图 5

### 3. $M_2$ 区域的声子曲线

当  $\alpha_i$  和  $\beta_i$  落在  $M_2$  区域时,  $S_2$  和  $S_3$  波在  $M$  点是两度简并的, 两个波同时在  $M$  点发生软化. 图 6(a) 给出当  $\alpha_1 = -0.6\text{eV}/\text{\AA}^2, \beta_1 = -0.4\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的表面声子曲线. 在  $M$

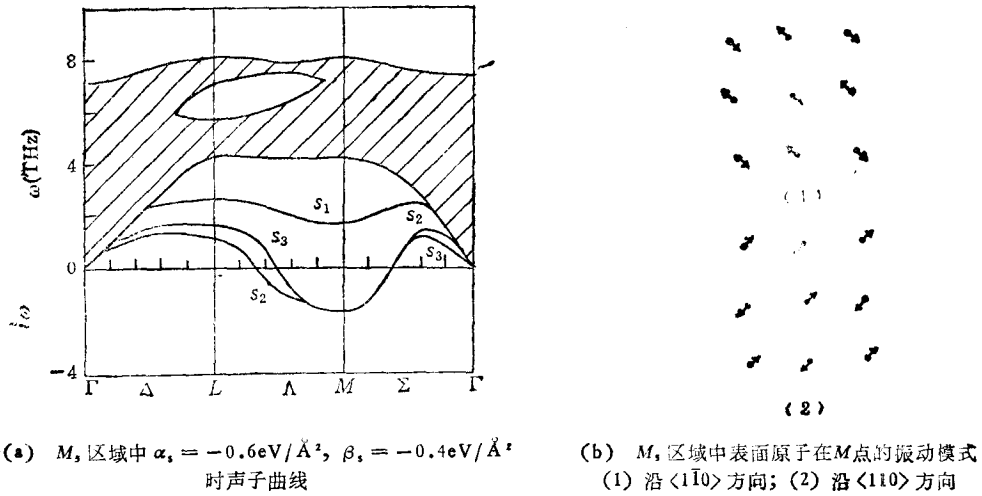


图 6

点,  $S_2$  波是 SH 模式,  $S_3$  波是 L 模式. 图 6(b) 给出  $S_2$  和  $S_3$  波在  $M$  点软化时, 表面原子的振动模式. 由于  $S_2$  波和  $S_3$  波在  $M$  点简并, 表面原子或者向  $\langle 110 \rangle$  方向振动, 或者向  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向振动. 若两种振动同时存在, 则振动沿  $\langle 100 \rangle$  或  $\langle 010 \rangle$  方向.

#### 4. $L_2$ 区域的声子曲线

当  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在  $L_2$  区域时,  $S_2$  波在  $L$  点发生软化. 图 7(a) 给出当  $\alpha_s = 0.2\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $\beta_s = -0.8\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的声子曲线. 在  $L$  点  $S_2$  波是 SH 模式. 图 7(b) 给出在  $L$  点表面原子的振动模式. 由于在 SBZ 中另一点  $[0, 1/2] 2\pi/a$  与  $L$  点等价,  $[0, 1/2] 2\pi/a$  点的软化相应于表面原子沿  $\langle 010 \rangle$  振动.

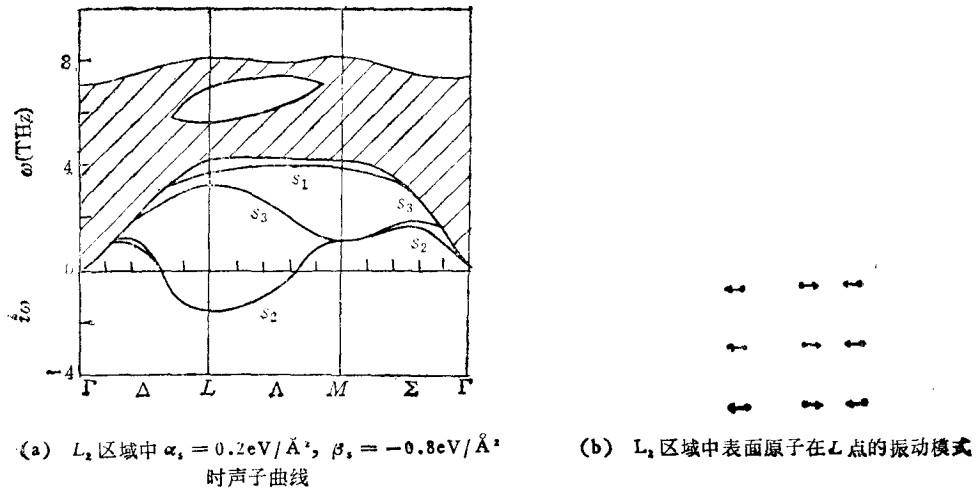


图 7

#### 5. $I_2$ 区域的声子曲线

若  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在  $I_2$  区域内, 此时表面波  $S_2$  的软化是非公度的, 即软化发生在  $q \cdot R \approx$

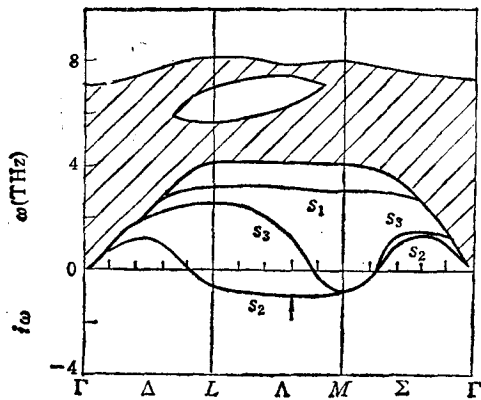


图8  $I_2$  区域中  $\alpha_s = -0.2\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $\beta_s = -0.6\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的声子曲线 箭头所指的是  $S_2$  波软化处

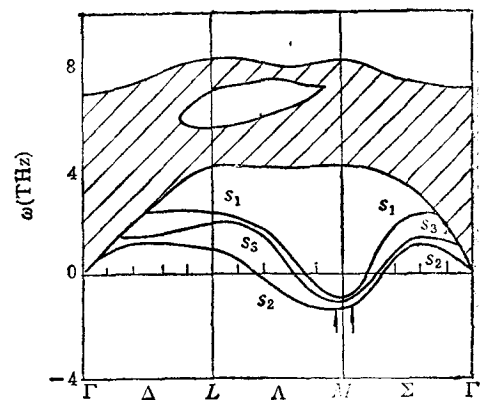


图9  $I_1$  区域中  $\alpha_s = -0.8\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $\beta_s = -0.09\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的声子曲线 箭头所指的是  $S_2$  波软化处

$2\pi n$  处, 这里  $R$  是晶格矢量,  $n$  是小整数. 图8给出  $\alpha_s = -0.2\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $\beta_s = -0.6\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的声子曲线.

### 6. $I_1$ 区域的声子曲线

若  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在  $I_1$  区域,  $S_2$  波的软化是非公度的. 图9给出  $\alpha_s = -0.8\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $\beta_s = -0.09\text{eV}/\text{\AA}^2$  时的声子曲线. 在  $\Lambda$  和  $\Sigma$  方向  $S_2$  波有两个极小点, 即在这两个点都软化了.

## 四、Mo(001) 表面再构的讨论

当温度变化或吸附外来原子时, 会引起  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  的变化. 变化后的  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在图3的不同区域, 会发生不同的再构. 落在稳定区域则没有再构.

实验发现, 在室温和高于室温时<sup>[15,16]</sup>或吸附  $\text{Si}^{[20]}$ , Mo(001) 表面没有再构, 是  $p(1 \times 1)$  结构. 此时,  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在稳定区域.

在  $M_1$  区域,  $S_1$  波在  $M$  点发生软化, 表面原子沿  $\langle 001 \rangle$  方向, 即垂直于表面方向畸变(图5(b)), 导致  $c(2 \times 2)$  再构. 即若  $\alpha_s$  和  $\beta_s$  落在  $M_1$  区域, 表面将呈现  $c(2 \times 2)$  再构, 表面原子朝垂直于表面方向畸变.

在  $L_2$  区域,  $S_2$  波在  $L$  点发生软化. 此时, 表面原子沿  $\langle 100 \rangle$  方向畸变(图7(b)). 由于存在与  $L$  点等价的  $[0, 1] \pi/a$  点, 表面原子也可能沿  $\langle 010 \rangle$  方向畸变. 当表面原子沿  $\langle 100 \rangle$  或  $\langle 010 \rangle$  方向畸变时, 导致  $(2 \times 1)$  结构. 表面原子同时沿  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 010 \rangle$  方向畸变时, 导致  $(2 \times 2)$  结构. LEED 实验发现不同数量的氧吸附在 Mo(001) 表面时<sup>[21]</sup>, 会产生  $(2 \times 1)$  和  $(2 \times 2)$  结构. 这两种再构相应于表面波在  $L$  点的软化. 表面原子发生畸变而造成的.

在  $I_1$  和  $I_2$  区域, 表面波软化是非公度的, 由此引起的表面再构也是非公度的.

在  $M_s$  区域, 二度简并的  $S_2$  和  $S_3$  波在  $M$  点发生软化. 此时表面原子沿  $\langle 110 \rangle$  或  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$

方向畸变(图 6(b)). 畸变引起  $c(2 \times 2)$  再构. 当表面原子沿  $\langle 110 \rangle$  或  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向畸变时, 形成“之”字形的链, 相当于“Debe-King”模型<sup>[16]</sup>. LEED 实验发现的 N 在 Mo(001) 表面吸附形成的  $c(2 \times 2)$  结构<sup>[22]</sup> 可能相应于这种情况. 当表面原子同时沿  $\langle 110 \rangle$  和  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向畸变, 也会导致  $c(2 \times 2)$  再构, 此时表面原子形成原子对.

实验发现, 在低温时 Mo(001) 表面呈现  $c(2.2 \times 2.2)$  非公度再构<sup>[15,16]</sup>, 且表面原子是沿  $\langle 110 \rangle$  或  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向畸变的. 在本文的计算中, 在  $I_1$  区域表面波确实在  $[0.9, 0.9]\pi/a$  点附近发生软化(图 9), 但同时约在  $[1.0, 0.9]\pi/a$  附近表面波也发生了软化. 表面波在这两点同时发生软化引起的晶格畸变不能解释 Mo(001)  $c(2.2 \times 2.2)$  的非公度再构. 最近 Wang 等人<sup>[17]</sup> 考虑了电-声子相互作用, 计算 Mo(001) 表面的声子. 发现在  $[0.83, 0.83]\pi/a$  点表面波软化, 与实验符合较好. 因此, 有理由认为, 力常数模型能较好地描述形如  $c(2 \times 2)$ ,  $(2 \times 1)$ ,  $(2 \times 2)$  的公度再构, 但不能描述  $c(2.2 \times 2.2)$  式的非公度再构. 考虑非公度再构必须引入电-声子相互作用.

- [1] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss of Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, New York, 1982).
- [2] J. P. Toennies, *J. Vacuum. Sci. Technol.*, **A2**(1987), 1055.
- [3] H. Ibach and D. Bruchmann, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 36.
- [4] S. Andersson, *Surf. Sci.*, **79**(1979), 385.
- [5] S. Lehwald, F. Wolf, H. Ibach, Burl M. Hall and D. L. Mills, *Surf. Sci.*, **192**(1987), 131.
- [6] M. Wuttig, R. Franch and H. Ibach, *Z. Phys.*, **B35**(1986), 71.
- [7] M. Rocca, S. Lehwald and H. Ibach, *Surf. Sci.*, **171**(1986), 632.
- [8] H.-J. Ernst, E. Hulpke and J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1941.
- [9] K. M. Ho and K. P. Bohnen, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 934.
- [10] C. Calandra, A. Catellani and C. Beatrice, *Surf. Sci.*, **148**(1984), 90.
- [11] J. E. Black, V. T. Huynh, D. J. Cheng and R. F. Wallis, *Surf. Sci.*, **192**(1987), 541.
- [12] V. Celli, G. Benedek, U. Harten, J. P. Toennies, R. B. Doak and V. Bortolani, *Surf. Sci.*, **143**(1984) L376.
- [13] A. Fasolino, G. Santoro and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1684;  
A. Fasolino and E. Tosatti, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 4264.
- [14] A. Fasolino, G. Santoro and E. Tosatti, *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **6**(1981), 846.
- [15] T. E. Felter, R. A. Baker and J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.*, **38**(1977), 1138.
- [16] M. K. Debe and D. A. King, *J. Phys.*, **C10**(1977), L303.
- [17] X. W. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho and W. Wber, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 2066.
- [18] J. Zarestky, C. Stassis, B. N. Harmon, K. M. Ho and C. L. Fu, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 697.
- [19] G. P. Alldrede, R. E. Allen and F. W. de Wett, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 1661.
- [20] A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 4780.
- [21] L. Clark, Proc 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conference on Solid Surface (1977), A2725.
- [22] A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus, *Surf. Sci.*, **49**(1975), 189.

## PHONONS, PHONON INSTABILITY AND RECONSTRUCTION OF Mo(001) SURFACE

ZI JIAN    ZHANG KAI-MING    XIE XI-DE

*Department of Physics, Fudan University*

(Received 7 December 1988)

### ABSTRACT

Effective nearest- and next nearest-neighbor interactions are used to study phonons and phonon softening at Mo(001) surface with continuously varying the surface interaction parameters  $\alpha_s$  and  $\beta_s$ . The phonon stability diagram is obtained. The vibrational modes and softening of surface waves are investigated. The relations between softening of surface waves and reconstruction of Mo(001) surface are discussed in some detail.