

改进分析型嵌入原子法在 W(100) 表面声子谱中的应用*

张晓军^{1)†} 王安祥¹⁾ 严祥安¹⁾ 陈长乐²⁾

1) (西安工程大学理学院, 西安 710048)

2) (西北工业大学理学院, 西安 710072)

(2019年12月17日收到; 2020年1月22日收到修改稿)

在表面晶格动力学理论的框架下, 采用改进分析型嵌入原子法模型模拟 W(100) 表面沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 、 $\bar{L}\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 对称方向上的声子色散频谱, 并计算不同对称点处的极化矢量. 按照表面模的判定依据和标记方法绘制不同对称方向上的表面模, 并讨论表面模的分布范围和模式耦合现象. 基于计算所得的极化矢量, 构建近表面原子层的振动态分布, 分析不同对称方向上表面模的局域特征和极化方式. 以极化矢量为考察对象, 直观、形象地展示了表面模色散支之间的避免交叉现象和独立性实交叉现象.

关键词: 表面声子谱, 表面模, 局域, 极化

PACS: 63.22.-m, 63.20.Pw, 72.15.Rn, 42.25.Ja

DOI: 10.7498/aps.69.20191910

1 引言

表面声子色散关系是获取固体表面相变、表面吸附、原子结构、原子间相互作用以及电子结构信息的重要手段^[1]. 同时, 表面声子色散频率也是数值计算固体表面比热、自由能、态密度等固体表面热力学量的重要输入参数^[2,3]. 鉴于此, 众多科研工作者一直致力于表面声子色散的实验和理论研究^[4-9]. 实验测量技术, 如电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 和氦原子非弹性散射 (Helium atom scattering, HAS), 以及它们的衍生方法已被广泛应用于测量各种表面 (如清洁表面、吸附表面、重构表面等) 的声子色散关系^[4-7]. 然而, 在实验中受探测方位的限制, 一些表面模却很难探测到, 如 Cu(100) 表面中的 S_6 和 S_7 表面模以及沿 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向的 S_1 表面模^[10,11]. 此外, 实验测量

仅能给出不同波矢对应的色散频率, 却不能提供表面模极化和局域的相关信息. 对于表面晶格振动的全面理解不仅需要声子色散频率和波矢之间的变化关系, 而且需要振动模极化方式和局域特征^[12]. 这些信息均可通过对表面晶格振动的理论描述而获得. 近十余年来, 在表面晶格动力学理论的框架下, 人们用各种相互作用势来描述表面晶格振动, 如 Yndurain 等^[13] 和 Łażewski 等^[14] 曾利用第 1 原理 (First Principles, FP) 分别计算了 Pb(111) 薄膜以及 Fe(100)、Fe(110) 表面的声子谱, Benedek 等^[15] 采用密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 研究了 Al(100) 和 Cu(111) 表面色散关系. Rusina 等^[16] 应用原始的嵌入原子法 (Embedded Atom Method, EAM) 在考虑弛豫的情况下研究了 Ni/Cu(100) 薄膜的声子频谱. 这些文献中均获得了不同对称方向上的声子色散关系, 通过与实验结果比较, 一方面检验了所

* 国家自然科学基金青年基金 (批准号: 61405151) 和西安工程大学博士科研启动基金 (批准号: BS201938) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaoj_zhang@126.com

用相互作用势模型的普适性,另一方面验证了计算方法的正确性.同时,这些计算结果全面展现了二维体系的声子色散关系,弥补了实验探测的不足(尤其是弱表面模).然而,在这些报道中并没有全面讨论振动模的极化方式和局域特征.分析原子的极化方式和局域特征,能反映出原子间作用的更多信息,进一步明确原子的振动状态.这些微观机制,为进一步研究固体表面材料的物理和化学性质提供数值依据.本文把改进分析型嵌入原子法模型势和表面晶格动力学理论相结合,应用数值计算的方法,模拟了W(100)表面沿 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 、 $\bar{L}\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 3个高对称方向上的声子色散曲线,构建了近表面原子层的振动态分布,通过考察振动模的极化矢量和穿透深度,讨论了表面模极化方式和局域振动的特点.

2 基本理论和模型

2.1 表面晶格动力学理论

在金属钨(W)晶体结构中抽取 N 层(100)取向的原子薄板,以薄板晶面作为二维原子平面,如图1(a)所示.图中实心圆表示第1层原子,空心圆表示第2层原子,分别选取[001]、[010]和[100]方向作为W(100)表面结构的 x 、 y 和 z 方向.在选定的 x - y 二维坐标系中, \bar{a}_1 和 \bar{a}_2 是二维正格基矢.图1(b)是相应的二维倒格点阵,其中 \bar{b}_1 和 \bar{b}_2 是二维倒格基矢,细实线表示W(100)表面的第一布里渊区,粗实线表示布里渊区的最小重复单元.以 $\frac{\pi}{a}$ 为单位(a 为晶格常数),则二维布里渊区中对称点 $\bar{\Gamma}$ 、 \bar{L} 和 \bar{M} 的倒格坐标依次为(0,0)、(1,0)和(1,1). $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 、 $\bar{L}\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 表示对称方向(波传播方向或波矢方向),对应的群论符号依次为 $\bar{\Delta}$ 、 \bar{A} 和 $\bar{\Sigma}$.

在简谐近似下,薄板中第 l 原子层($l = 1, 2, 3,$

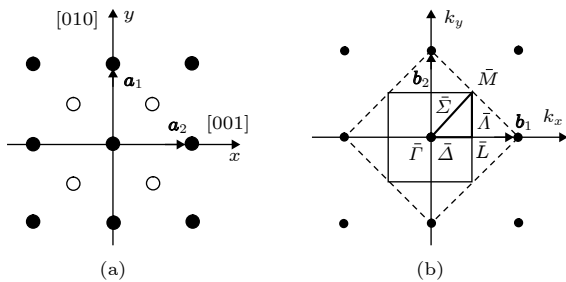


图1 W(100)表面结构 (a) 正格点阵; (b) 倒格点阵
Fig. 1. Surface structure of W (100): (a) Crystal lattice; (b) reciprocal lattice.

\dots, N) 的运动方程表示为^[17]

$$M(l) \frac{\partial^2 u_\alpha(l)}{\partial t^2} = - \sum_{\vec{l}', \beta} \Phi_{\alpha\beta}(kl, k'l') u_\beta(l'), \quad (1)$$

式中: $M(l)$ 为第 l 原子层中原子的质量; $u_\alpha(l)$ 为第 l 原子层沿 α 方向的瞬时位移; $\Phi_{\alpha\beta}(kl, k'l')$ 是第 l 原子层和第 l' 原子层间的力常数,它的物理意义为当第 l' 原子层中第 k' 个原子在 β 方向上移动单位距离时,第 l 原子层中第 k 个原子在 α 方向上所受的力,其表达式为

$$\Phi_{\alpha\beta}(kl, k'l') = \frac{\partial^2 E_t}{\partial R_\alpha(kl) \partial R_\beta(k'l')} \quad (2)$$

在薄板体系中,设定平行于表面的平移满足周期性边界条件,因而薄板体系对二维波矢的平移保持不变,则原子层的位移具有布洛赫函数形式^[17]

$$u_\alpha(l) = [\bar{N}M(l)]^{-1/2} Q_0 \xi_\alpha(l) \exp[i\bar{q} \cdot \bar{r}_0(l) - \omega t], \quad (3)$$

其中, \bar{N} 是薄板晶体中的原子数, $\xi_\alpha(l)$ 是第 l 原子层振动的单位矢量(称为极化矢量或偏振矢量), Q_0 是原子层的振幅, \bar{q} 是二维波矢.把(3)式代入(1)式得

$$\sum_{l', \beta} D_{\alpha\beta}(ll', \bar{q}) \xi_\beta(l', \bar{q}p) = \omega_p^2(\bar{q}) \xi_\alpha(l, \bar{q}p), \quad (4)$$

式中 p 表示对应的振动模, $D_{\alpha\beta}(ll', \bar{q})$ 是表面动力学矩阵,其定义为^[18]

$$D_{\alpha\beta}(ll', \bar{q}) = \frac{1}{M(l)} \sum_{k'(l')} \Phi_{\alpha\beta}(kl, k'l') \exp[-i\bar{q} \cdot \bar{r}(kl, k'l')]. \quad (5)$$

金属钨属于布拉菲晶格,每一原胞含有一个原子,则在(4)式中,模式指标 $p = 1, 2, \dots, 3N$,于是 $\xi(l, \bar{q}p)$ 具有 $3N$ 个分量,对于确定的 \bar{q} ,将有 $3N$ 个振动模式.显然,(4)式是 $\xi(l, \bar{q}p)$ 的 $3N$ 个线性齐次方程,因为晶格振动总是存在的,故 $\xi(l, \bar{q}p)$ 有非零解得条件是

$$|D_{\alpha\beta}(ll', \bar{q}) - M(l) \omega^2(\bar{q}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'}| = 0. \quad (6)$$

通过求解(6)式可获得表面振动频率随波矢的变化关系.

2.2 改进分析型嵌入原子法模型

张邦维、欧阳义芳和胡望宇等^[19-21]在嵌入原子法(EAM)的基础上增加了非球对称能量修正

项, 构建了具有解析形式的原子间相互作用势模型, 即改进分析型嵌入原子法 (modified analytic embedded atom method, MAEAM) 多体势模型, 该模型已在原子层次材料设计方面得到广泛的应用 [22–24]. MAEAM 的基本公式为 [19],

$$E_t = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) + \sum_i M(P_i), \quad (7)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}), \quad (8)$$

$$P_i = \sum_{j \neq i} f^2(r_{ij}), \quad (9)$$

式中, E_t 是体系的总能量, $F(\rho_i)$ 是在系体中嵌入原子 i 的嵌入能, ρ_i 和 P_i 是其他原子分别在原子 i 位置处产生的球形电子密度和非球形电子密度, $f(r_{ij})$ 是原子 j 在原子 i 位置处产生的电子密度, r_{ij} 和 $\phi(r_{ij})$ 分别是原子 i 和原子 j 之间的相互作用距离和相互作用能, $M(P_i)$ 是修正能, 表示原子电子密度非球形对称分布所引起的系统总能量的变化. 嵌入函数 $F(\rho_i)$ 、相互作用势 $\phi(r_{ij})$ 、修正项函数 $M(P_i)$ 和电子密度函数 $f(r_{ij})$ 的解析表达式可参看文献 [21,22].

3 结果和讨论

3.1 表面弛豫

根据能量最小原理, 用改进分析型嵌入原子势模型计算了 W(100) 表面多层对称弛豫, 结果发现, 原子层间变化呈现出振荡现象. 相对于完整晶格 (层间距为 1.5825 Å), 第 1 原子层和第 2 原子层之间处于膨胀状态, 膨胀比为 $\Delta_{12} = 3.08\%$, 第 2 原子层和第 3 原子层之间的压缩比为 $\Delta_{23} = -0.90\%$, 而第 3 原子层和第 4 原子层之间也处于膨胀状态, 膨胀比为 $\Delta_{34} = 0.76\%$. 对于 W(100) 表面弛豫的实验研究和理论研究较少, 我们没有找到可行的实验资料进行比较, 在理论计算方面, 我们仅发现 Fasolino 等 [25] 曾利用有效两体势计算得到第 1 原子层和第 2 原子层之间的膨胀了 0.01 Å, 这与我们的计算结果 (0.048 Å) 相差甚远. 由于我们考虑多体相互作用, 因此计算结果大于 Fasolino 等 [25] 的计算值是合理的.

3.2 W(100) 表面声子谱

选取 61 层 (100) 取向的 W 原子薄板, 应用 MAEAM 计算弛豫后 W(100) 表面的面内力常数 [26], 以此为输入参数, 建立了 183×183 维动力学矩阵. 在第一布里渊区最小重复单元的范围内, 分别模拟 W(100) 沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$, $\bar{L}\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 对称方向的表面声子谱, 结果如图 2 所示. 图中, 纵坐标表示原子的振动频率, 横坐标表示二维约化波矢 $\bar{\zeta} = [\bar{\zeta}_x \bar{\zeta}_y]$. 约化波矢分量 $\bar{\zeta}_\alpha = q_\alpha/q_{\alpha m}$, 其中 $q_{\alpha m}$ 是对称方向上波矢在 α 分量上的最大值, 横向箭头表示波传播方向或约化波矢增大的方向.

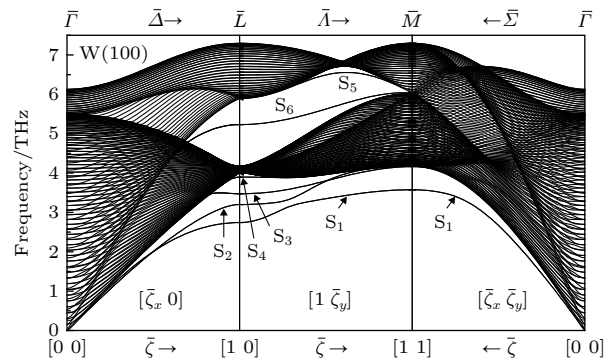


图 2 W(100) 表面声子谱

Fig. 2. Surface phonon spectrum of W(100).

当波矢确定时, W(100) 原子薄板 (61 层) 有 183 个振动频率, 对应 183 种振动模. 根据振动模的极化方式、色散支的分布以及振幅的穿透深度, 振动模可分为体振动模 (简称体模) 和表面振动模 (简称表面模). 振动能量或振幅分布于整个薄板内且极化方式与周围模式一致的振动模称为体模 [18]. 当波矢一定时, 所有体模对应的频率形成一个频带, 称为体模带. 随着波矢的增加或减小, 体模带横向扩展形成体模带 (图 2 中黑色阴影区域), 体模带以外的空白区域称为禁带, 被体模带包围的禁带称为带隙或带沟 (如图 2). 体模带是准连续的, 随着原子层数的增加, 体模逐渐增多, 准连续的体模带逐渐趋于连续. 与体模不同, 表面模局域在表面附近, 其振幅会随原子层数的增加而减弱. 具有以下任一特征的振动模均可判定为表面模 [12,17]: 1) 从体模带的最下边缘或最上边缘剥离出来, 位于禁带中的振动模; 2) 从带隙的边缘处分离出来, 位于带隙中的振动模; 3) 位于体模带内, 但其极化方式与周围体模极化方式不同的振动模; 4) 位于

体模带内,且极化方式与周围体模的极化方式相同,但振幅会随原子层数的增加而衰减.具有第4种特征的表面模因受到体模的扰动而杂化^[18],其极化方式与体模没有区别,这类表面模又称为混合模或伪表面模.

按照表面模的判定依据和 Allen 等^[18]的标记方法,绘制了 W(100) 表面沿对称方向上的表面模分布,如图 3 所示.沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向存在 7 种表面模,分别为 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_6 、 S_7 和 MS_8 表面模. S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 表面模从体模带的下边缘剥离出来,位于体模带的下方.其中 S_1 表面模和 S_2 表面模存在于整个 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向,当 $\bar{\zeta}_x = 0.5$ 时, S_1 表面模色散支和 S_2 表面模色散支相互交叉,频率简并为 2.01 THz,随着波矢的增大, S_1 和 S_2 表面模色散支相互分离,这种现象称为独立性实交叉(将在 3.3 节中详细说明). S_3 表面模和 S_4 表面模分布于 \bar{L} 点附近较小的波矢范围内,随着波矢不断减小, S_3 和 S_4 表面模分别在约化波矢等于 0.84 和 0.93 处进入体模带并同化为体模,不再具有表面模的特征.在 \bar{L} 点附近狭小的波矢范围内存在 S_7 表面模,它位于体模带的下方并紧挨着体模带的边缘(图 3).在 W(100) 表面的振动频谱中仅有一个带隙,即 $S_1(100)$ 带隙,一部分 $S_1(100)$ 带隙落在 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向上. S_6 表面模分布在带隙内(即带隙模),其对应的约化波矢范围为 0.7—1.0.当 $\bar{\zeta}_x < 0.7$ 时, S_6 表面模进入体模带后丧失了表面特性而演变成体模. \bar{L} 点附近,靠近带隙下边缘的体模带中存在伪表面模 MS_8 ,其分布范围很小且完全淹没在体模带中(如图 3).

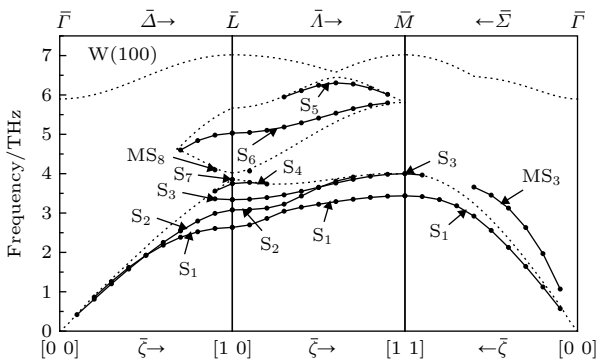


图 3 W(100) 表面模分布

Fig. 3. Surface mode distribution of W(100).

沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向,观测到 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 、 S_6 、 S_7 和 MS_8 等 8 种表面模.其中, S_1 和 S_2 表面模色散支在 $\bar{\zeta}_y = 0.3$ 附近相互靠近,企图交叉,但没有

实际交叉,即避免交叉现象^[27].在约化波矢 $\bar{\zeta}_y = 0.5$ 附近, S_2 表面模色散支和 S_3 表面模色散支相互交叉为一点(独立性实交叉).随着波矢的增加, S_2 表面模色散支和 S_3 表面模色散支相互分离,当 $\bar{\zeta}_y > 0.7$ 时, S_2 表面模进入体模带并退化为体模,而 S_3 表面模色散支一直延续到 \bar{M} 点. S_4 表面模在 $\bar{\zeta}_y = 0.2$ 处进入体模带而消失.在 $\bar{\zeta}_y = 0.1$ 附近,临近带隙下边缘的体模带中观测到一个表面模,这个表面模和 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向上的伪表面模 MS_8 具有相同的局域和极化方式,因此把该表面模仍标记为 MS_8 .带隙模 S_6 和 S_5 分别从带隙下边缘和上边缘剥离出来.除了 \bar{M} 点附近的狭小区域外, S_6 表面模几乎出现在整个 $\bar{L}\bar{M}$ 方向上, S_5 高频表面模出现在约化波矢等于 0.6 的附近.

沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向有 3 种表面模,它们分别是 S_1 、 S_3 和 MS_3 表面模. S_1 表面模完全位于体模带的下方,与体模带边缘没有任何纠缠. S_3 表面模在约化波矢等于 0.6—0.9 的范围内消失,当约化波矢小于 0.6 时又恢复了表面模的特征,但已衍变为伪表面模 MS_3 (见图 3).值得一提的是在 MS_3 周围还伴随有若干表面模(图 3 中没有标记),这些表面模的表面特征不太明显,我们把这种表面模式称之为伴随表面模.

实验中, Ernst 等^[28]曾采用氦原子散射法测量了 W(100) 表面声子色散关系,得到 S_1 表面模(瑞利模)沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 和 $\bar{L}\bar{M}$ 方向的部分测量值,其结果连同现在的计算结果一并绘制在图 4 中.图中实心圆点表示实验数据,实线表示计算所得的表面模,点线表示体模带边界.从图 4 可以看出,计算所得的

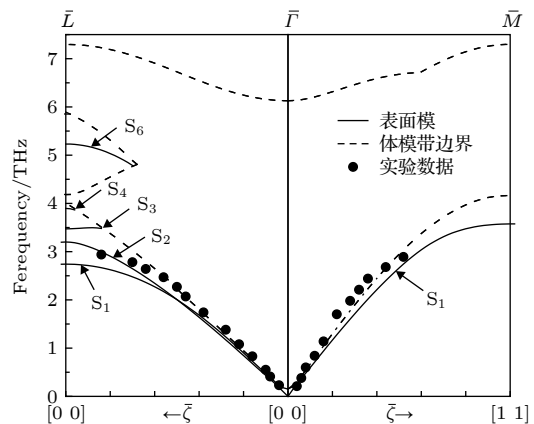


图 4 S_1 表面模的计算结果和实验值的比较

Fig. 4. Comparison of calculated S_1 surface mode and experimental value.

S_1 表面模与实验结果基本一致, 特别沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向约化波矢 $\bar{\zeta}_x = 0.04 - 0.38$ 范围内以及沿 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向约化波矢 $\bar{\zeta}_x = 0.04 - 0.16$ 范围内, 声子频率很好地再现了实验结果. 其他约化波矢范围内, 计算的声子频率整体上低于实验结果, 但相应的声子色散曲线与实验点线具有相似的形状. 计算结果和实验值的偏差可能是由于现在的计算值是在简谐近似下所得, 而且没有考虑表面电子态对动力学矩阵的贡献^[12], 而实验测量中并没有忽略这些效应.

除了 S_1 表面模外, 没有可行的实验结果与计算值进行比较, 幸运的是, Joubert^[29] 和 Fasolino 等^[25] 曾分别采用紧束缚法 (tight binding method, TBM) 和有效哈密顿法 (Effective Hamiltonian Approach, EHA) 计算了 W(100) 表面的声子谱. 表 1 中列出由 3 种模型所得的高对称点 (\bar{L} 和 \bar{M}) 处表面模的振动频率. 从表中可以看出, MAEAM 的计算结果普遍偏小, 最大偏差为 0.58 THz (S_1 表面模). 考虑到由 MAEAM 得到的膨胀比 ($\Delta_{12} = 3.08\%$) 大于 EHA 和 TBM 的计算值 (EHA 中 $\Delta_{12} = 0.67\%$, TBM 中未考虑表面弛豫), 而膨胀比越大, 面间力常数越小^[27], 会导致振动频率变小, 因此 MAEAM 计算的结果更加合理.

表 1 高对称点处 W(100) 表面模振动频率的比较 (单位: THz)

Table 1. Comparison of vibration frequencies of surface modes for W(100) at high symmetry points (in units of THz).

Method	\bar{L}				\bar{M}	
	S_1	S_2	S_3	S_6	S_1	S_3
MAEAM	2.63	3.08	3.33	5.03	3.44	3.91
EHA	2.77	2.98	3.46	5.31	3.27	3.99
TBM	3.21	3.34	3.81	5.06	3.46	3.93

3.3 W(100) 表面模的振动特征

为了讨论 W(100) 表面模的局域特征和极化方式, 在 W(100) 表面声子谱的基础上, 计算了 W(100) 表面沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 、 $\bar{L}\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 对称方向上不同对称点的极化矢量, 构建了近表面原子层的振动态分布. 图 5 是 W(100) 近表面原子层沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 对称方向的局域振动态密度. 图中 z 轴表示极化矢量的平方^[18,30] $|\xi(l)|^2 = |\xi_x(l)|^2 + |\xi_y(l)|^2 + |\xi_z(l)|^2$, 其中 l 是原子层指数, $l = 1, 2, 3, \dots$ 分别对应第 1 原子层、第 2 原子层、第 3 原子层..., x 轴表示原子层振动频率, y 轴表示约化波矢.

从图 5 可以看出, 沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 对称方向, S_1 和 S_2 表面模均主要局域在第 1 原子层. 随原子层数的增

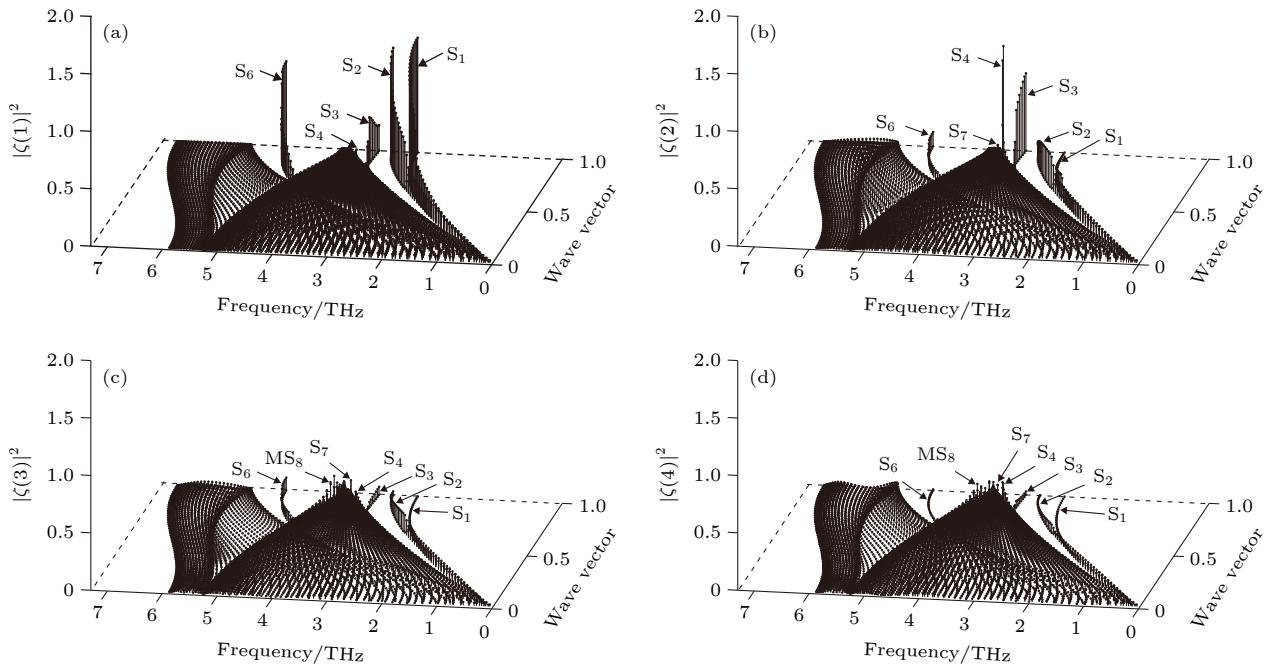


图 5 W(100) 近表面原子层沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 对称方向的局域振动态密度 (a) 第 1 原子层; (b) 第 2 原子层; (c) 第 3 原子层; (d) 第 4 原子层
Fig. 5. Local vibrational state density of atomic layers in the vicinity of the W(100) surface along $\bar{\Gamma}\bar{L}$ symmetry direction: (a) First atomic layer; (b) second atomic layer; (c) third atomic layer; (d) fourth atomic layer.

加, 两种表面模的振幅快速减小, 完全符合表面模的特征. 图 6 是 W(100) 表面模沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向的极化态密度. 如图 6 所示, S_1 表面模完全极化在 y 方向上 (图 6(b) 和图 6(e)), 是严格的水平剪切模 (shear horizontal mode, SH), 其振动方向平行于表面且垂直于波矢方向. S_2 表面模完全在 z 方向上偏振 (图 6(c) 和图 6(f)), 是严格的垂直剪切模 (shear vertical mode, SV), 其振动方向既垂直于表面又垂直于波矢方向. S_1 表面模色散支和 S_2 表面模色散支在交叉前后 ($\bar{\zeta}_x = 0.5$ 处发生交叉), 其极化方式并没有发生改变, 而是保持原有的特征 (具有独立性), 这种现象即为独立性实交叉. S_3 和 S_4 表面模主要局域在第 2 原子层 (图 5), 其中 S_3 表面模在第 1 原子层也分布有较大能量, 而 S_4 表面模在

第 1 原子层中振幅接近零, 两种表面模在第 3 和第 4 原子层中的振幅逼近体模的振幅. S_3 表面模在 xz 面内偏振, 其中在第 1 原子层上, 集中在 x 方向上的振幅略大于 z 方向上的振幅 (图 6(a) 和图 6(c)), 而在第 2 原子层上, 分布在 z 方向上的能量远大于分布在 x 方向上的能量 (图 6(d) 和图 6(f)). S_4 表面模完全在 y 方向上极化 (图 6(e)), 和 S_1 表面模一样, 是严格的水平剪切模 SH. S_7 表面模主要局域在第 3 层, 与 S_1 、 S_2 、 S_3 和 S_4 表面模相比, S_7 表面模振幅较小, 属于弱表面模. S_7 表面模在第 3 原子层中沿 z 方向极化 (由于篇幅原因, 图 6 中没有给出第 3 原子层和第 4 原子层的偏振特征). 沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向, S_6 表面模分布在 $S_1(100)$ 带隙中, 其振幅主要集中在第 1 原子层, 并沿 x 方向振动, 振动

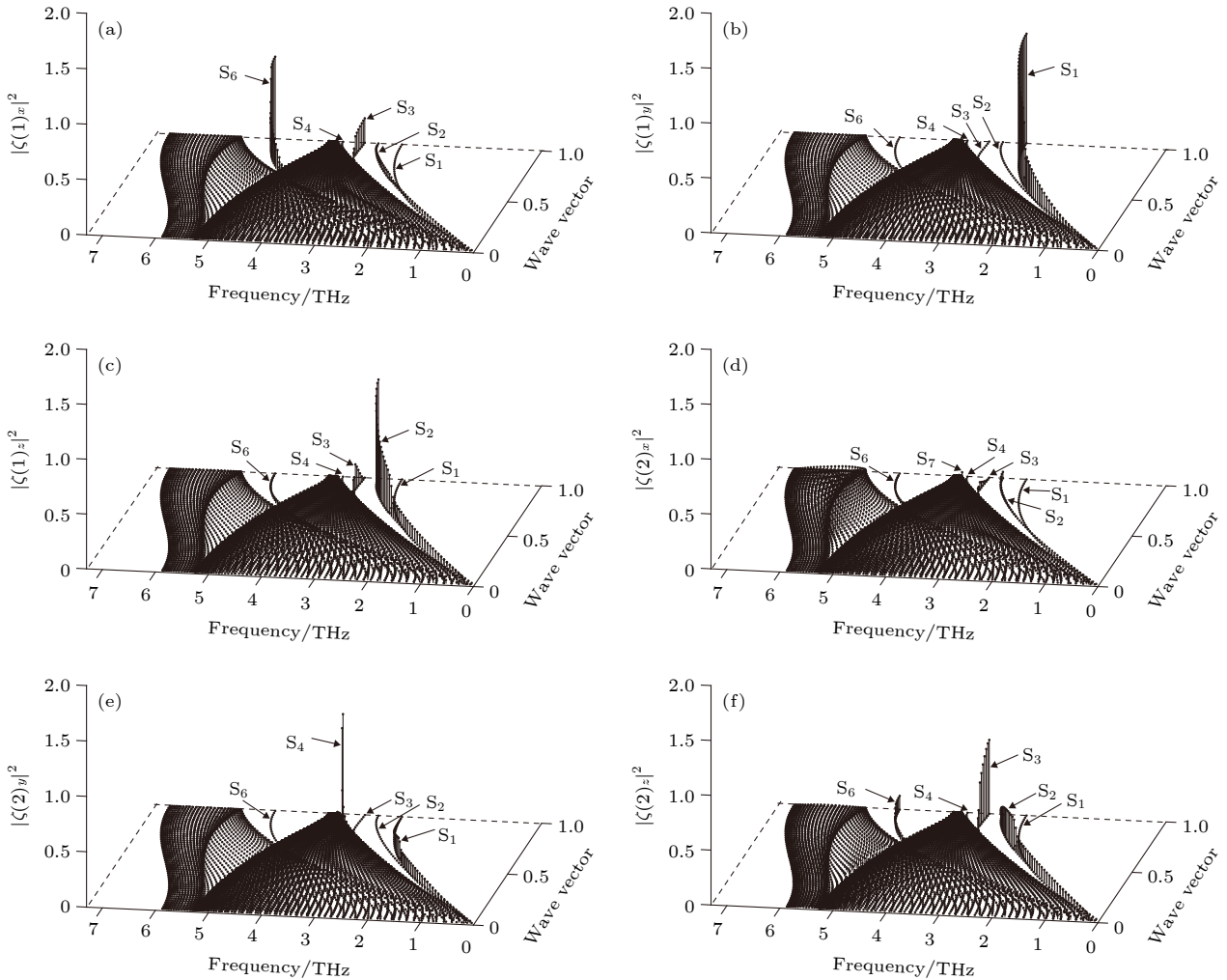


图 6 W(100) 近表面原子层沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 对称方向的极化态密度 (a) 第 1 原子层沿 x 方向极化; (b) 第 1 原子层沿 y 方向极化; (c) 第 1 原子层沿 z 方向极化; (d) 第 2 原子层沿 x 方向极化; (e) 第 2 原子层沿 y 方向极化; (f) 第 2 原子层沿 z 方向极化

Fig. 6. Polarizing state density of atomic layers in the vicinity of the W (100) surface along $\bar{\Gamma}\bar{L}$ symmetry direction: (a) x polarization for first atomic layer; (b) y polarization for first atomic layer; (c) z polarization for first atomic layer; (d) x polarization for second atomic layer; (e) y polarization for second atomic layer; (f) z polarization for second atomic layer.

方向既平行于表面又平行于波矢方向, 是纵向振动模 (longitudinal mode, L). MS_8 伪表面模完全淹没在 $S_1(100)$ 带隙下边缘附近的体模带中 (见图 3 以及图 5(c) 和图 5(d)), 与 S_7 表面模一样, MS_8 伪表面模同样主要局域在第 3 原子层, 原子振动方向平行于表面且垂直于波矢方向, 是水平剪切模 SH.

图 7 是 $W(100)$ 近表面原子层沿 $\bar{L}\bar{M}$ 对称方向的局域振动态密度, 图 8 是相应的极化特征. 从图 7 可以看出, 沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向, S_1 和 S_2 表面模均主要局域在第 1 原子层, 而第 2 原子层的振幅接近体模. S_1 表面模在 \bar{L} 点处 ($\bar{\zeta}_y = 0$) 严格在 y 方向上极化 (图 8(b)), 随着波矢的增加, y 方向上的振幅分量逐渐减小, 而 z 方向的振幅分量逐渐增加 (图 8(b) 和图 8(c)), 当约化波矢大于 0.32 时, S_1 表面模主要在 z 方向极化, 当约化波矢大于 0.54 时, S_1 表面模严格在 z 方向极化; S_2 表面模在 \bar{L} 点处严格极化在 z 方向上, 随着波矢的增加, y 方向的振幅分量逐渐增加, 而 z 方向的振幅分量减小 (图 8(b) 和图 8(c)), 当约化波矢大于 0.32 时, S_2 表面模已主要在 y 方向上极化, 即在两表面模色散支在避免交叉位置处 ($\bar{\zeta}_y = 0.32$), S_1 表面模和 S_2 表面模的振动特征发生了交换, 波矢从小到大, S_1 表面模由 y 方向极化变为 z 方向极化, S_2 表面模由 z 方向极化变为 y 方向极化, 这种避免交叉现象也曾在其它

金属表面振动中被观测到^[31]. S_2 表面模色散支和 S_3 表面模色散支在约化波矢等于 0.5 处发生交叉 (图 3), 两表面模色散支交叉前, 局域在第 1 层的 S_2 表面模严格沿 y 方向偏振 (图 8(b)), 局域在第 2 层的 S_3 表面模严格沿 z 方向偏振 (图 8(f)), 交叉后, S_2 表面模仍沿 y 方向偏振, S_3 表面模仍沿 z 方向偏振, 可以看出交叉前后两表面模的偏振性质没有受到任何影响 (即独立性实交叉). S_4 表面模在约化波矢等于 0.2 处进入体模带而消失, 在进入体模带前, 它保持着 $\bar{L}\bar{L}$ 方向上的振动特征, 即主要局域在第 2 层, 并严格在 y 方向上振动 (图 8(e)). 沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向, $S_1(100)$ 带隙中存在两个表面模, 即 S_5 和 S_6 表面模. S_5 表面模主要局域在第 2 原子层, 并严格在 x 方向上极化 (图 8(d)), 属于纵向振动模. S_6 表面模则主要局域在第 1 层, 同样在 x 方向上极化 (图 8(a)). 在第 2 原子层中, S_6 表面模在 yz 面内偏振 (图 8(e) 和图 8(f)), 这种在不同原子层中极化方式不同的现象称为分层极化. $S_1(100)$ 带隙下边缘附近的体模带中 (约化波矢约为 0.1) 存在一个弱表面模 (由于角度原因, 在图 7(c) 中并没有观测到), 这个表面模和 $\bar{L}\bar{L}$ 方向上的伪表面模 MS_8 具有相同的局域和极化方式 (局域在第 3 层, 并沿 y 方向偏振), 因此把该表面模仍标记为 MS_8 .

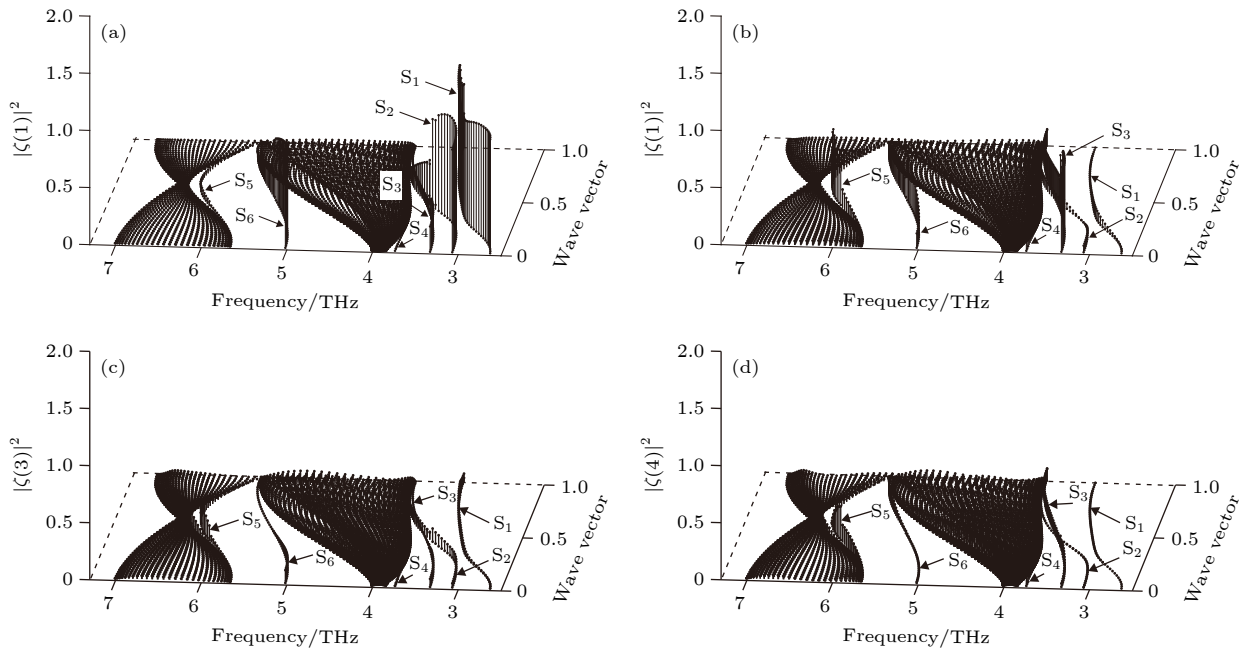


图 7 $W(100)$ 近表面原子层沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向上的局域振动态密度 (a) 第 1 原子层; (b) 第 2 原子层; (c) 第 3 原子层; (d) 第 4 原子层
 Fig. 7. Local vibrational state density of atomic layers in the vicinity of the $W(100)$ surface along $\bar{L}\bar{M}$ symmetry direction: (a) First atomic layer; (b) second atomic layer; (c) third atomic layer; (d) fourth atomic layer.

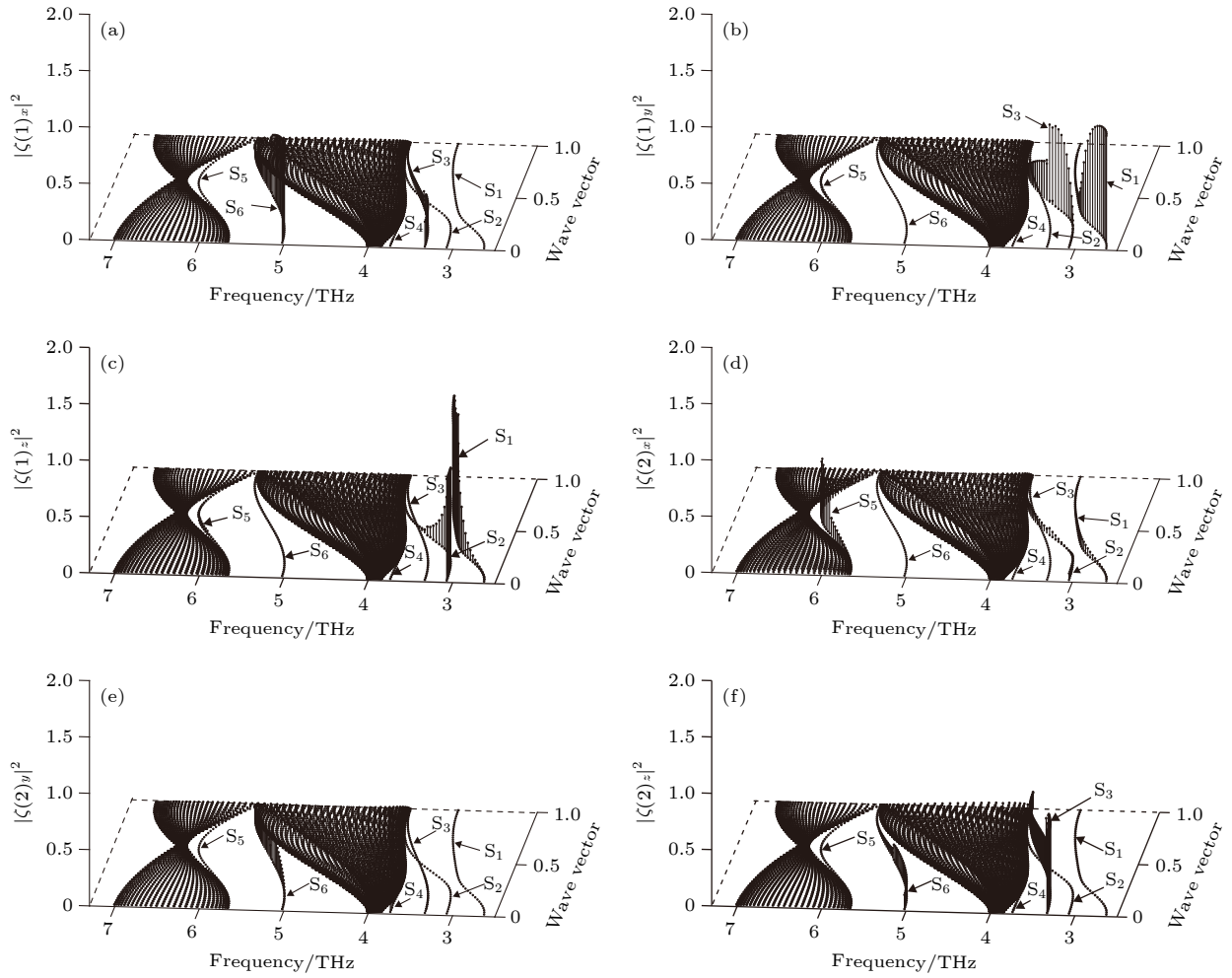


图 8 W(100) 近表面原子层沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向的极化态密度 (a) 第 1 原子层沿 x 方向极化; (b) 第 1 原子层沿 y 方向极化; (c) 第 1 原子层沿 z 方向极化; (d) 第 2 原子层沿 x 方向极化; (e) 第 2 原子层沿 y 方向极化; (f) 第 2 原子层沿 z 方向极化

Fig. 8. Polarizing state density of atomic layers in the vicinity of the W (100) surface along $\bar{L}\bar{M}$ symmetry direction: (a) x polarization for first atomic layer; (b) y polarization for first atomic layer; (c) z polarization for first atomic layer; (d) x polarization for second atomic layer; (e) y polarization for second atomic layer; (f) z polarization for second atomic layer.

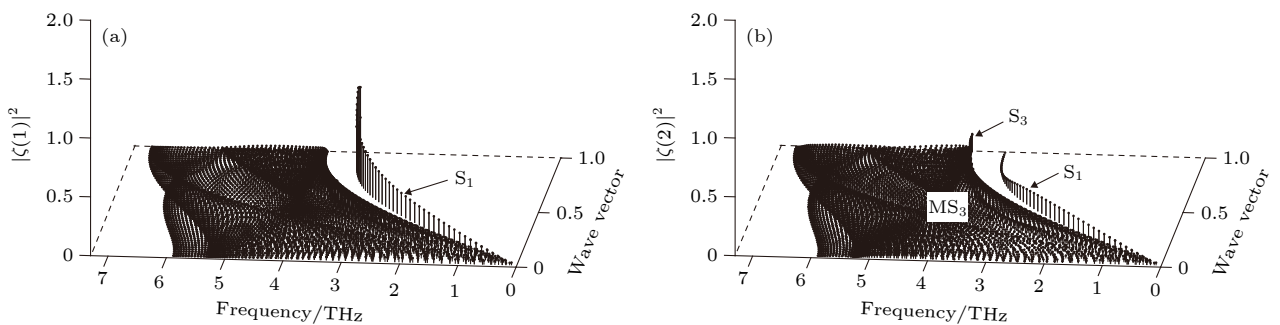


图 9 W(100) 近表面原子层沿 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向上的局域振动态密度 (a) 第 1 原子层; (b) 第 2 原子层

Fig. 9. Local vibration state density of atomic layers in the vicinity of the W (100) surface along $\bar{\Gamma}\bar{M}$ symmetry direction: (a) First atomic layer; (b) second atomic layer.

从图 9 可以看出, 沿着 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向, S_1 表面模仍然局域在第 1 原子层并沿 z 方向上极化 (图 10(c) 和图 10(f)), 延续了 $\bar{L}\bar{M}$ 方向上的极化方式, 是严格的垂直剪切模 SV, 随波矢的增加, S_1 表面模的

振幅随之增大. 在第 2 原子层 \bar{M} 点附近, 观测到一个弱表面模, 该表面模主要局域在第 2 原子层, 且严格沿 z 方向偏振, 这个表面模和 $\bar{L}\bar{M}$ 方向上的 S_3 表面模具有相同的局域和极化方式, 故把该表

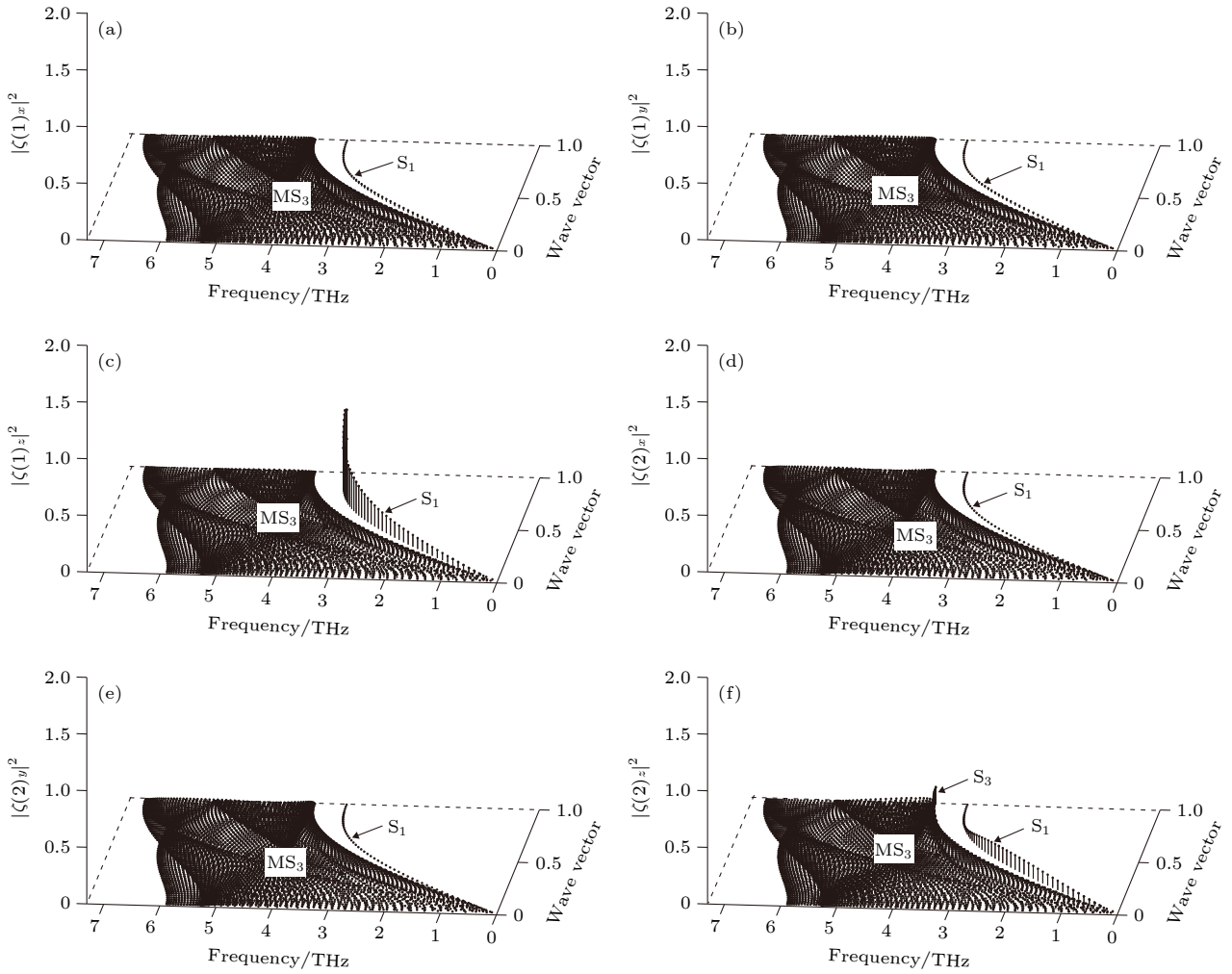


图 10 W(100) 近表面原子层沿 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向的极化态密度 (a) 第 1 原子层沿 x 方向极化; (b) 第 1 原子层沿 y 方向极化; (c) 第 1 原子层沿 z 方向极化; (d) 第 2 原子层沿 x 方向极化; (e) 第 2 原子层沿 y 方向极化; (f) 第 2 原子层沿 z 方向极化

Fig. 10. Polarizing state density of atomic layers in the vicinity of the W (100) surface along $\bar{\Gamma}\bar{M}$ symmetry direction: (a) x polarization for first atomic layer; (b) y polarization for first atomic layer; (c) z polarization for first atomic layer; (d) x polarization for second atomic layer; (e) y polarization for second atomic layer; (f) z polarization for second atomic layer.

面模仍标记为 S_3 . 在第 2 原子层中, 体模带下边缘附近存在弱表面模, 这些表面模的振幅略高于周围的体模, 与 S_3 表面模具有连续性, 可以认为是 S_3 表面模在体模中的延续, 这一表面模在第 1 原子层中也存在, 只是周围体模振幅相对较高, 因此不易观测, 从图 10 可以看出, 这些表面模在 x 、 y 和 z 方向都有振幅存在, 而且与周围体模具有相同的极化方式, 因此该表面模是伪表面模, 标记为 MS_3 .

4 结 论

表面声子谱是表面振动的量化表现, 是研究表面振动和表面物理性质的桥梁. 因此要得到表面性

质的微观机理和物理图景, 必须先细致研究表面声子谱. 本文在表面晶格动力学理论的框架下, 采用改进分析型嵌入原子法模型模拟了 W(100) 表面沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 、 $\bar{L}\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 对称方向上的声子谱, 绘制了表面模的分布图, 构建了近表面原子层的振动态分布, 讨论了不同对称方向上表面模的极化方式和局域特征. 结果表明: 1) 沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 、 $\bar{L}\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 对称方向上分别存在 7 种、8 种和 3 种表面模. 2) 沿 $\bar{\Gamma}\bar{L}$ 方向, 当约化波矢等于 0.5 时, S_1 表面模色散支和 S_2 表面模色散支之间存在独立性实交叉, 简并频率为 2.01 THz. 交叉前后 S_1 表面模和 S_2 表面模的极化方式和局域特征没有发生改变. 3) 沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向, S_1 表面模色散支和 S_2 表面模色散支在约化波矢等于 0.32 附近存在避免交叉现象, 在避免交叉

位置处, S_1 表面模和 S_2 表面模的极化方式进行了交换, S_1 表面模由 y 方向极化变为 z 方向极化, S_2 表面模由 z 方向极化变为 y 方向极化. 4) 沿 $\bar{L}\bar{M}$ 方向, S_2 表面模色散支和 S_3 表面模色散支在约化波矢等于 0.5 处发生独立性实交叉, 交叉前后两表面模的极化方式和局域特征不受影响. 5) 在 $\bar{F}\bar{L}$ 和 $\bar{L}\bar{M}$ 方向存在 MS_8 伪表面模, 而在 $\bar{F}\bar{M}$ 方向存在 MS_3 伪表面模, 这些伪表面模通常在各原子层的能量较小, 穿透深度较大, 属于弱表面模.

参考文献

- [1] Bagci S, Duman S, Mutuncu H M, Srivastava G P 2009 *J. Phys. Chem. Solids* **70** 444
- [2] Barrett C, Wang L W 2016 *Comp. Phys. Commun.* **200** 27
- [3] Campi D, Binasconi M, Benedek G, Graham A P, Toennies J P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 16358
- [4] Hayes W W, Amjad A T, Anemone G, Manson J R 2018 *Surf. Sci.* **678** 20
- [5] Taleb A A, Anemone G, Farias D, Miranda R 2016 *Carbon* **99** 416
- [6] Anton T, Patrick K, Michael M R, Davide C, Marco B 2013 *Phys. Rev. B* **87** 035410
- [7] Minamitani E, Takagi N, Arafune R, Thomas F, Komeda T 2018 *Prog. Surf. Sci.* **93** 131
- [8] Matsushita S Y, Hu C, Kawamoto E, Kato H, Watanabe K, Suto S 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 214702
- [9] Hu G, Huang J Q, Wang Y N, Yang T, Dong B J, Wang J Z, Zhao B, Ali S, Zhang Z D 2018 *Chin. Phys. B* **27** 086301
- [10] Chen Y, Tong S Y, Kim J S, Kesmodel L L, Rodach T, Bohnen K P, Ho K M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 11394
- [11] Benedek G, Ellis J, Luo N S, Reichmuth A, Ruggerone P, Toennies J P 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4917
- [12] Yang J Y, Deng H Q, Hu W Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1946 (in Chinese) [杨剑瑜, 邓辉球, 胡望宇 2004 物理学报 **53** 1946]
- [13] Yndurain F, Jigato M P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 205501
- [14] Łażewski J, Korecki J, Parlinski K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054303
- [15] Benedek G, Binasconi M, Chis V, Chulkov E, Echenique P M, Hellsing B, Toennies J P 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 084020
- [16] Rusina G G, Borisova S D, Chulkov E V 2016 *J. Exp. Theor. Phys.* **122** 283
- [17] Allen R E, Allredge G P, Wette F W 1971 *Phys. Rev. B* **4** 1648
- [18] Allen R E, Allredge G P, Wette F W 1971 *Phys. Rev. B* **4** 1661
- [19] Ouyang Y F, Zhang B W, Liao S Z, Jin Z P 1996 *Z Phys. B* **101** 161
- [20] Zhang B W, Ouyang Y F, Liao S Z, Jin Z P 1999 *Phys. B* **262** 218
- [21] Hu W Y, Shu X L, Zhang B W 2002 *Comp. Mater. Sci.* **23** 175
- [22] Luo W H, Hu W Y, Su K L, Liu F S 2013 *Appl. Surf. Sci.* **265** 375
- [23] Jin H S, Pak J Y, Jong Y S 2017 *Appl. Phys. A* **123** 257
- [24] Zhang X J, Chen C L, Feng F L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 096301
- [25] Fasolino A, Tosatti E 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4264
- [26] Zhang X J, Chen C L 2016 *Chin. Phys. B* **25** 016301
- [27] Nelson J S, Sowa E C, Murray S D 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1977
- [28] Ernst H J, Hulpke E, Toennies J P 1992 *Phys. Rev. B* **46** 16081
- [29] Joubert D P 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 4233
- [30] Sklyadneva I Y, Rusina G G, Chulkov E V 1998 *Surf. Sci.* **416** 17
- [31] Heid R, Bohnen K P 2003 *Phys. Rep.* **387** 151

Application of the modified analytic embedded atomic method in W(100) surface phonon spectrum*

Zhang Xiao-Jun^{1)†} Wang An-Xiang¹⁾ Yan Xiang-An¹⁾ Chen Chang-Le²⁾

1) (School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

2) (School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 17 December 2019; revised manuscript received 22 January 2020)

Abstract

Based on the theory of surface lattice dynamics, the surface phonon spectrums along three symmetrical directions of $\bar{\Gamma}\bar{L}$, $\bar{L}\bar{M}$ and $\bar{\Gamma}\bar{M}$ are simulated for the W(100) surface by using the modified analytic embedded atom method. The polarization vectors at different symmetrical points are also calculated. According to the criterion and marking method of surface mode, the surface modes along different symmetrical directions are drawn, the distribution range and mode coupling of surface modes are discussed as well. The vibration frequencies of surface modes calculated by us have been compared to available experimental datum and some theoretical values correspondingly. The results display that the present results are general agreement with the referenced experimental or theoretical results. Based on the calculated polarization vector, the surface vibration states are constructed for the atomic layers in the neighboring surface. And the polarization and local features of the surface modes along different symmetrical directions are analyzed. The results show that there are some coupling phenomena between surface mode dispersion, such as avoid crossing and independence crossing. The avoid crossing is found between the surface-mode branch S_1 and the surface-mode branch S_2 near $\bar{\zeta}_y = 0.32$ along $\bar{L}\bar{M}$ direction. In the region, going from \bar{L} to \bar{M} , S_1 changes from y polarization to z polarization, and S_2 changes from z polarization to y polarization. The independence crossings exist between surface-mode branch S_1 and surface-mode branch S_2 at $\bar{\zeta}_x = 0.5$ along $\bar{\Gamma}\bar{L}$ direction, and surface-mode branch S_2 and surface-mode branch S_3 at $\bar{\zeta}_x = 0.5$ along $\bar{L}\bar{M}$ direction, respectively. Before and after the crossings, the polarization and local features of the surface modes have not changed. Inspection of the polarization vectors, the coupling phenomena are iconically demonstrated.

Keywords: surface phonon spectrum, surface mode, localization, polarization

PACS: 63.22.-m, 63.20.Pw, 72.15.Rn, 42.25.Ja

DOI: 10.7498/aps.69.20191910

* Project supported by the National Natural Science Foundation Youth Fund of China (Grant No. 61405151) and the Doctoral Research Startup Fund of Xi'an Polytechnic University, China (Grant No. BS201938).

† Corresponding author. E-mail: xiaoj_zhang@126.com