

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Адсорбція гадолінію на поверхні $\text{Mo}(112)$

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота магістра
студента 4 року навчання
Дениса П'ЯТНИЦЬКОГО

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
провідний науковий співробітник
Інституту фізики НАН України
Олексій ФЕДОРУС

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №15 від «12» червня 2025 р.

Завідувач кафедри фізики металів



Василь КУРИЛЮК

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Денис П'ЯТНИЦЬКИЙ. Адсорбція гадолінію на поверхні Mo(112).

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2025.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Олексій ФЕДОРУС, провідний науковий співробітник Інституту фізики НАН України.

Адсорбцію рідкісноземельного металу Gd на поверхні Mo(112) досліджено методом теорії функціонала густини. Розраховано енергії зв'язку атомів гадолінію з поверхнею Mo(112). Встановлено, що при покритті 0.5 моношару енергетично найвигіднішою є структура $c(2 \times 2)$. Зниження роботи виходу становить 1.8 eV, що узгоджується з експериментом. Виявлено, що атоми кисню утворюють ланцюжки Gd–O–Gd уздовж напрямку $[\bar{1}10]$ та призводять до трансформації поверхневої структури $c(2 \times 2)$ у $p(2 \times 1)$ за концентрації 25%.

Ключові слова: адсорбція, рідкісноземельний метал, гадоліній, теорія функціоналу густини, тугоплавкий метал, домішки кисню

SUMMARY

Denys PIATNYTSKYI. Gadolinium adsorption on the Mo(112) surface.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2025.

Research supervisor: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, senior researcher Oleksiy FEDORUS, leading researcher of Institute of physics of the NAS of Ukraine.

The adsorption of the rare-earth metal Gd on the Mo(112) surface was studied using density functional theory. The binding energies of Gd atoms to the Mo(112) surface were calculated. It was found that at 0.5 monolayer coverage, the c(2x2) surface structure is the most energetically favorable. The work function was found to decrease by 1.8 eV, which is consistent with experimental data. Oxygen atoms form Gd–O–Gd chains along the $[\bar{1}10]$ direction, resulting in the transformation of the c(2x2) surface structure into p(2x1) at a 25% concentration.

Key words: adsorption, rare-earth metal, Gadolinium, Density Functional Theory, refractory metal, oxygen impurity,

ЗМІСТ

ВСТУП	5
I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1. Дослідження адсорбції лужних і лужноземельних металів на поверхнях Мо та W	7
1.2. Дослідження адсорбції рідкісноземельних металів Sm, Dy, Yb, Ho на поверхні Мо(112)	9
1.3. Дослідження адсорбції рідкісноземельних металів Gd та Ce на поверхні Мо(112)	11
II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	15
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	17
3.1 Підбір параметру ϵ_{cut}	17
3.2 Розрахунок повних енергій (E_{total}) структур p(2x1) та c(2x2) системи Gd/Mo(112).	19
3.3 Розрахунок енергій адсорбції атома Gd для поверхневих структур p(2x1) та c(2x2) системи Gd/Mo(112).	19
3.4 Вплив адсорбованого у кількості 0.5 МШ Gd на геометричну структуру поверхні Мо(112)	20
3.5 Обчислення роботи виходу системи Gd/Mo(112)	22
3.6 Локальні густини станів (LDOS) системі Gd/Mo(112)	24
3.7 Вплив домішок кисню на поверхневі структури системи Мо(112)-Gd(0.5 МШ)	26
ВИСНОВКИ	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	29

ВСТУП

Взаємодії адсорбатів лужноземельних та рідкісноземельних елементів на поверхнях тугоплавких металів Mo, W інтенсивно досліджувались протягом багатьох років. Рідкісноземельні елементи (РЗЕ), навіть у невеликих кількостях, надають матеріалам унікальні властивості. РЗЕ відіграють ключову роль у сучасних технологіях — вони входять до складу електроніки, магнітів, лазерів, акумуляторів, світлодіодів, каталізаторів та медичних препаратів. Через їхню обмежену кількість у природі й складність видобутку, РЗЕ вважаються стратегічно важливими ресурсами, що потребують ефективного використання й переробки.

Переважає більшість досліджень властивостей тонких плівок РЗЕ на поверхнях тугоплавких металів проводилась експериментальними методами та описувались аналітичними моделями. Отримані експериментальні результати є неповними та досить розбіжними для системи Gd/Mo(112), в якій адсорбовано половина моношару (МШ) атомів Gd на поверхні молібдену грань (112). За експериментальними даними отриманими методом дифракції повільних електронів (ДПЕ) в роботі [1] система Gd/Mo(112)-0.5МШ має поверхневу структуру $p(2 \times 1)$, а за даними ДПЕ в роботі [2] в системі Gd/Mo(112)-0.5МШ формується поверхнева структура $c(2 \times 2)$.

Крім того, в субмоношарових плівках рідкісноземельного елемента церію, допованого киснем, на грані (112) кристала молібдену спостерігалось явище мезоскопічної самоорганізації [3]. Дані дифракції повільних електронів (ДПЕ) вказують на можливість мезоскопічної самоорганізації і в системі Gd/Mo(112). Утворення подібних мезоструктур для металічних систем раніше не спостерігалось і потребує детального теоретичного дослідження.

Більшість теоретичних досліджень систем зроблені для систем, які містять рідкісноземельні f-метали використовували сильно спрощені неемпіричні або аналітичні моделі. Зі збільшенням потужності

обчислювальної техніки стало можливим пряме моделювання таких систем з перших принципів з високою точністю.

Метою роботи було дослідження адсорбції рідкісноземельного металу Gd на поверхні Mo(112) методом теорії функціонала густини.

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Дослідження адсорбції лужних і лужноземельних металів на поверхнях Mo та W

Експериментальні дослідження показали що, лужні та лужноземельні метали на поверхнях молібдену та вольфраму утворюють довгі лінійні періодичні структури на початкових стадіях адсорбції.

Атоми лужних та лужноземельних металів адсорбованих на борознах Mo(112) та W(112) утворюють квазі-одномірні співмірні ланцюгові структури типу $p(n \times 1)$, де n це відношення між відстанню між ланцюжками і поверхневим періодом ґратки вздовж борозни. Розріджені лінійні ланцюги утворюються паралельно до напрямку $[\bar{1}10]$, перпендикулярно до орієнтації атомних борозн на поверхні Mo(112), як показано на рис.1.1.

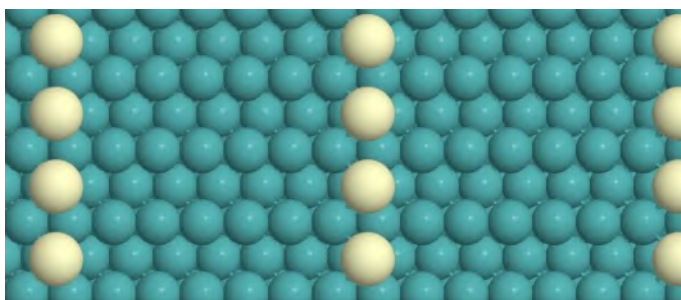


Рис. 1.1. Розріджена ланцюгоподібна структура $p(7 \times 1)$.

Інтервали між ланцюгами становлять кілька постійних ґратки в напрямку $[1\bar{1}\bar{1}]$. Ці відстані змінюються дискретно зі збільшенням покриття. Експерименти показали, що такі структури з n досягають значення 7-9, що відповідає міжланцюговим відстаням ~ 2 нм. Для Li/Mo(112) [4] періодичність n вздовж рядів підкладки може варіюватися від 2 до 4, а для Sr/Mo(112) до 9 [5].

Такі розріджені структури спостерігаються при покриттях менше ніж 0.5 МШ. Ступінь покриття θ визначався як відношення кількості адсорбованих атомів до кількості атомів підкладки на поверхні елементарної комірки. Періодичність поверхневої структури ($p \times q$) визначається по відношенню до елементарної комірки поверхні $(1 \times 1)\text{Mo}(112)$. Утворення розріджених лінійних періодичних структур з симетрією $p(n \times 1)$ обумовлено електронною структурою сильно анізотропних поверхонь $\text{Mo}(112)$ та $\text{W}(112)$ [6]. Дослідження виявили, що при адсорбції на поверхні $\text{Mo}(112)$ утворюються структури з більшою періодичністю, ніж на поверхні $\text{W}(112)$ [7].

Лужні та лужноземельні метали утворюють сильно поляризовані хімічні зв'язки з атомами тугоплавких металів підкладки (Mo , W). Формування розріджених ланцюгових 2D структур адсорбованих металів пояснюється суперпозицією двох типів взаємодій між адатомами: пряма кулонівська взаємодія і непряма взаємодія на великій відстані через електрони поверхні.

У випадку покриття менше ніж півмоношару лужного металу, вздовж борозн переважають відштовхувальні взаємодії між адсорбованими атомами на коротких відстанях, тоді як, на великих відстанях (на n поверхневих константах ґратки) можливе формування енергетичних мінімумів, що відповідають притягуванню. У напрямку, перпендикулярному до борозн, ці відштовхувальні взаємодії значною мірою екрануються атомами підкладки. Взаємна компенсація притягальних та відштовхувальних сил може сприяти утворенню співмірних впорядкованих структур.

В роботі [4] для системи $\text{Li}/\text{Mo}(112)$ показано, що взаємодії між атомами адсорбату з атомами підкладки (Li—Mo) переважає над слабкими латеральними взаємодіями між атомами адсорбату (Li—Li). Результати розрахунків методом DFT енергій зв'язку різних конфігурацій показали, що найбільш енергетично вигідними є лінійні ланцюгові структури.

Енергія зв'язку атомів Sr формуючих ланцюгові структури спадає при збільшенні покриття. Атоми Sr мають на 0.2 eV більш сильний зв'язок з поверхнею Mo(112) ніж атоми Li. Результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними. Лінійні ланцюгові структури $p(8 \times 1)$ та $p(5 \times 1)$ відрізняються на 20 meV, є найбільш стабільними у діапазоні покриттів від 1/9 до 1 МШ. Також, показано що можливі стабільні структури $Sr(9 \times 1)$ при дуже малих покриттях. Розрахована робота виходу змінюється в діапазоні покриттів $0 \leq \theta \leq 1$ МШ і узгоджується як з експериментальними даними, так і з класичною теорією Ленгмюра-Герні щодо адсорбції лужних металів. Енергетичні бар'єри для дифузії атомів Sr менше на 20% по відношенню до бар'єрів для адсорбованих атомів Li. [4]

Наприклад, при адсорбції атомів Sr на поверхню Mo(112) спостерігались структури $p(9 \times 1)$ чи $p(8 \times 1)$, а на поверхні W(112) спостерігалась структура $p(7 \times 1)$. Розрідженні лінійні ланцюгові структури формуються внаслідок непрямих взаємодій між адсорбованими атомами через вільний електронний газ підкладки, що має осцилюючий характер.

1.2. Дослідження адсорбції рідкісноземельних металів Sm, Dy, Yb, Ho на поверхні Mo(112)

Більшість лужних і лужноземельних елементів утворюють довгоперіодичні ланцюгові структури за низьких покриттів. У випадку адсорбції рідкісноземельних металів на Mo(112) або W(112) ланцюгові структури спостерігаються порівняно рідко. Для рідкісноземельних адсорбатів непрямі взаємодії на великій відстані через двовимірний електронний газ поверхні мають слабший ефект на структуру поверхні порівняно з прямими та непрямыми латеральними взаємодіями на малих відстанях. Такий висновок можна зробити з аналізу досліджень адсорбції рідкісноземельних адсорбатів на поверхні Mo(112): Sm [8], Gd [1,2], Dy [9,10], Ho[11] Yb [12] та Ce [3].

Стабільні лінійні ланцюжки з великим періодом при низьких покриттях були помічені лише для Yb. Ланцюгові структури з атомами Sm на Mo(112) виявились метастабільними: вони втрачали порядок на великих відстанях після їх відпалу при трохи вищій температурі і з подальшим охолодженням. При цьому утворювався поверхневий сплав з адсорбованих атомів і атомів поверхні, який застигав як поверхнєве скло через швидке зменшення мобільності атомів зі зменшенням температури.

У системі Dy/Mo(112) при низьких температурах $T < 300$ К спостерігалися розріджені ланцюгові структури типу $p(6 \times 1)$ [10]. Нагрівання до температур $T < 600$ К призводило до втрати впорядкування адсорбату та формування шару з великою кількістю дефектів, який авторами дослідження охарактеризували як «поверхнєве скло». Температура руйнування впорядкування при покриттях до 0.58 МШ, залежить від концентрації адсорбату. При покриттях більших за 0.58 МШ нагрівання до 400 К, незалежно від ступеню покриття, призводить до повторного утворення впорядкованих структур типу $p(4 \times 1)$ та близької до $p(5 \times 1)$, при цьому сформовані структури були щільно упаковані. Автори дослідження пояснюють утворення поверхневого скла тим, що під час відпалу шарів з покриттям $\theta < 0.58$ МШ до температур вище 600 К відбувається взаємне перемішування атомів підкладки та адсорбату у одному чи двох поверхневих шарах. Натомість, більша кількість адсорбату $\theta > 0.58$ МШ перешкоджає перемішуванню, що призводить до утворення впорядкованих структур.

В роботі [11] методами LEED та DFT показано, що в системі Ho/Mo(112) утворюються виключно стиснені структури, такі як (3×2) , (4×1) і (5×1) , з покриттями більшими ніж $2/3$ МШ. Найбільш енергетично вигідною виявилася стиснена структура (3×2) з покриттям $\theta = 2/3$ МШ (рис. 1.2.). При тому самому значенні покриття $\theta = 2/3$ МШ структура (3×1) має енергію зв'язку меншою на 5 meV та є менш енергетично вигідною.

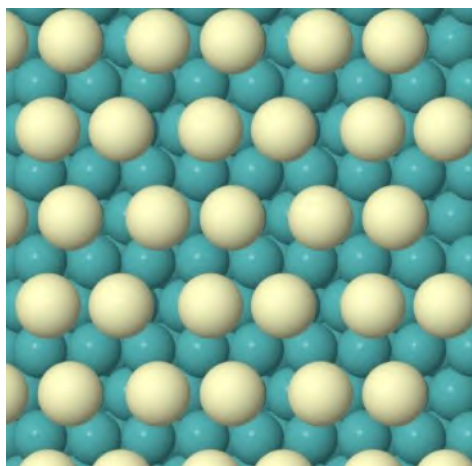


Рис. 1.2. Стиснена структура (3x2) в системі Ho/Mo(112).

Розрахований енергетичний бар'єр для дифузії атома Ho вздовж борозни на поверхні Mo(112) становить 0.24 eV, який є в 3 рази більший ніж у атома Sr.

Розріджені впорядковані структури у цій системі не спостерігалася. Це може бути обумовлено утворенням маленьких доменів різних фаз, бо енергії впорядкованих фаз мають невелику різницю. Але треба відмітити, що для низьких покриттів (до $\theta < \frac{1}{2} \text{МШ}$) найбільш енергетично вигідними є структури $p(9 \times 1)$ і $p(5 \times 1)$, причому $p(9 \times 1)$ енергетично вигідніша за $p(5 \times 1)$. Відомо, що такі розріджені структури у вигляді періодичних лінійних ланцюжків при низьких покриттях можуть утворюватися через присутність непрямих взаємодій.

1.3. Дослідження адсорбції рідкісноземельних металів Gd та Ce на поверхні Mo(112)

В результатах отриманих для системи Gd/Mo(112) виявилися розбіжності.

В роботі [2] показано, що ріст плівки Gd на поверхні Mo(112) сильно залежить від температури. При 300 K спостерігалось пошарове зростання (ріст

за механізмом Ван дер Мерве), адсорбат вже був відносно щільно упакований при малих покриттях. Першою спостережуваною фазою була неспівмірна структура $c(1/9 \times 2)$, близька до $c(2 \times 2)$.

Розріджена ланцюгова структура типу $p(4 \times 1)$ спостерігалася методом дифракції повільних електронів (ДМЕ) лише після відпалу тонких шарів (товщиною менше 1 моношару) за температур понад 770 К. Зображення, отримані методом сканувальної тунельної мікроскопії (STM), підтверджують наявність розріджених ланцюгових структур типу $p(4 \times 1)$. Також при цьому було виявлено перемішування атомів підкладки й адсорбату, тобто утворення сплаву. На відміну від систем Gd/Mo(110) [13] та Gd/W(110) [14] на яких було виявлено багато розріджених ланцюгових структур, в системі Gd/Mo(112) такі структури не були помічені. В системі Gd/W(112) спостерігаються співмірні структури $p(7 \times 1)$, $p(4 \times 1)$ та $c(2 \times 2)$ [6]. Треба підкреслити, що на поверхні Mo(110) спостерігаються періодичні структури з унікально довгою сталою решітки – $p(22 \times 1)$ [13], в той час коли на W(110) були помічені лише структури $p(10 \times 2)$ [14].

Приблизно при покриттях 0.5 МШ утворювалась неспівмірна структура $c(1/\theta \times 2)$, яка утворюється від стиснення адсорбату на поверхневих борознах (112). Структура $c(1/\theta \times 2)$ близька до структури $c(2 \times 2)$. При вищій температурі 870 К плівка Gd росла за механізмом Странского-Крастанова, тобто на суцільному моношарі росли острівці. Також при високих температурах було помічено формування поверхневого сплаву Gd і Mo. На такій модифікованій структурі після відпалу утворювалися розрідженні лінійні ланцюги Gd з періодичністю $p(4 \times 1)$.

В роботі [1] адсорбція Gd при температурі 78 К призводила до утворення впорядкованих структур, зокрема формувалась структура $p(1.3 \times 1)$ при покритті від 0.07 до 0.25 МШ. Ця структура при температурі вище 500 К незворотно переходила у фазу $p(2 \times 1)$. Для покриттів більше 0.25 МШ фаза

$p(2 \times 1)$ утворювалася при адсорбції на холодну підкладку. При подальшому нагріванні спостерігалось утворення регулярних терасоподібних масивів. У діапазоні покриттів від 0.5 до 0.67 МШ було зафіксовано співіснування фаз $p(2 \times 1)$ та $c(1.5 \times 2)$, де остання відповідає повному моношару Gd. Поверхневі сплави у повному моношарі не спостерігалися.

У роботі [3] досліджувались ранні стадії формування моношарових плівок церія коадсорбованих з киснем (від 1 до 25%) на поверхні (112) кристалу молібдену. Адсорбція атомів Се на поверхню Mo(112) при кімнатній температурі у кількості від 0 до 0.5 МШ призводило до утворення недосконалої поверхневої структури $p(2 \times 1)$. DFT розрахунки для системи Се/Mo(112) передбачають структуру $c(2 \times 2)$, як більш енергетично вигідною. Цей факт узгоджується з даними DFT розрахунків для систем Ho/Mo(112) [11] та Sr/Mo(112) [5], в яких структура $c(2 \times 2)$ знайдена більш енергетично вигідною ніж $p(2 \times 1)$. Така розбіжність між результатами експерименту і теорії пояснюється присутністю кисню, який впливає на зміну симетрії поверхневої фази.

Прогрів системи Се/Mo(112) при температурах до 1450 K призводив до впорядкування фази $p(2 \times 1)$, а також до формування структур $c(8 \times 4)$ та $c(1.44 \times 2)$ при покриттях 0.63 та 0.7 МШ, відповідно.

Також, експериментальні дані [3] підтверджують можливість утворення мезоскопічних 2D самоорганізованих структур адсорбованого субмоношару церію на поверхні Mo(112), як показано на рис. 1.3. Такі структури формувались в діапазоні покриття від 0.1 до 0.45 МШ при відпалюванні при температурах понад 1200 K. Як видно з рис. 1.3 відбулась самоорганізація смугастих доменів Се зі структурою $p(2 \times 1)$, та з періодичністю $(n \times 1)$ в напрямку $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, вздовж борозен. Величина n залежала від ступеня покриття,

$n \geq 24$. При $n=24$ період L становив близько 65 Å. Припускається можливість утворення аналогічних структур в системі Gd/Mo(112) [1].

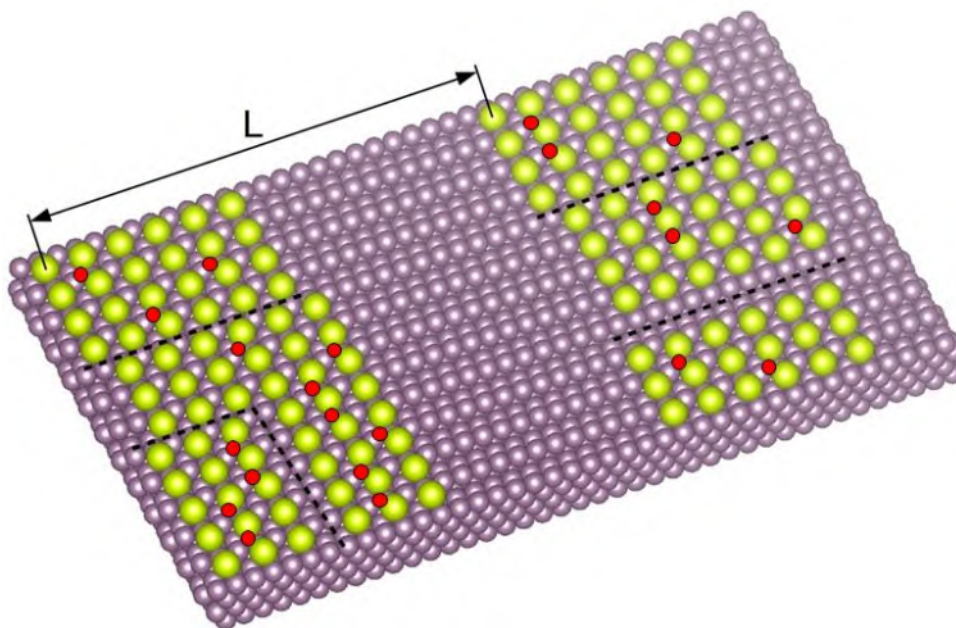


Рис 1.3. Мезоскопічна 2D структура в системі Ce/Mo(112) [3]. Фіолетові, зелено-жовті та червоні кульки – атоми Mo, Ce та O, відповідно. L – період мезоскопічної структури.

Рухливими силами утворення мезоскопічної 2D структури можуть бути невідповідність адсорбованого шару на епітаксійній поверхні та деформації, спричиненої нею, а також індукована зміна роботи виходу спричинена адсорбованим шаром. Присутність коадсорбованого кисню на поверхні Mo схоже суттєво посилює обидва фактори. Мезоскопічна самоструктуризація відкриває перспективні можливості для практичного застосування в поверхневій інженерії, зокрема на полікристалічних і текстурованих поверхнях, де можливе формування різноманітних мозаїчних структур.

Отже, **метою роботи** було визначення найбільш імовірної структури, яка утворюється на поверхні молібдену при адсорбції гадолінію у кількості 0.5 МШ. У роботі вивчалися структури $p(2 \times 1)$ -Gd/Mo(112) та $c(2 \times 2)$ -Gd/Mo(112), для них були розраховані енергії адсорбції, відповідні роботи виходу, побудовані графіки локальних густин станів, а також досліджувався вплив домішок кисню на формування цих структур. Для розрахунків застосовувався метод теорії функціоналу густини (DFT, DFT-U), а самі розрахунки були проведені на високопродуктивному обчислювальному кластері.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Комп'ютерне моделювання адсорбції атомів Gd у кількості 0.5 моношару (МШ) на поверхні Mo(112) було проведено за допомогою програмного пакету ABINIT на високопродуктивному кластері Інформаційно-обчислювального центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка [15]. Застосовувалося наближення узагальненого градієнту GGA (Generalized Gradient Approximation) з функціоналом PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [16] з використанням методу проєкційних приєднаних хвиль PAW (Projector Augmented-Wave). PAW – це техніка в обчислювальній квантовій механіці, що розбиває простір навколо кожного атома за поведінкою хвильових функцій. Розбиття відбувається на зону атомної сфери, у якій хвильові функції осцилюють і міжатомну область, де хвильові функції поведуть себе гладко і не мають осциляцій. У між атомній області хвильові функції легко обраховуються чисельно, у межах атомних сфер використовуються проєкційні оператори для реконструкції хвильових функцій. Метод PAW дозволяє точно відновити електронну густину не вирішуючи рівняння Шредінгера. Псевдопотенціали для атомів молібдену, гадолінію та кисню взято з бібліотеки JTH1.1 [17]. Псевдопотенціали були побудовані з урахуванням 18, 14 та 6 валентних електронів для атомів Gd, Mo

та О відповідно, з радіусами відсічки 2.512, 2.2 та 1.415 Bohr. Розбиття зона Брілюєна здійснювалось за схемою Монкхорста-Пака з використанням k-граток $(4 \times 3 \times 1)$ і $(6 \times 4 \times 1)$ для комірки розміром (2×2) [18]. Також використовувалися суперкомірки розміром (2×4) та (4×2) .

Поверхня Mo(112) складалась з 7 шарів молібдену (рис. 2.1).

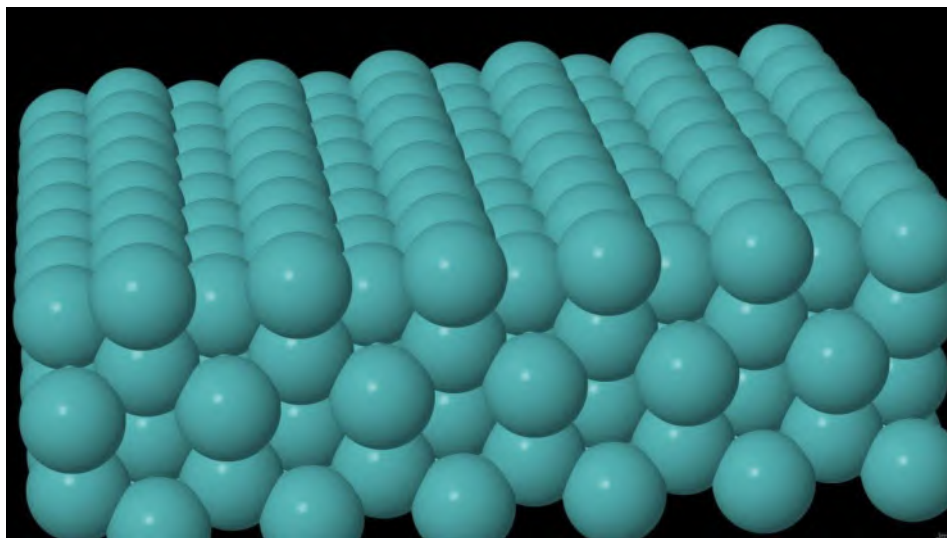
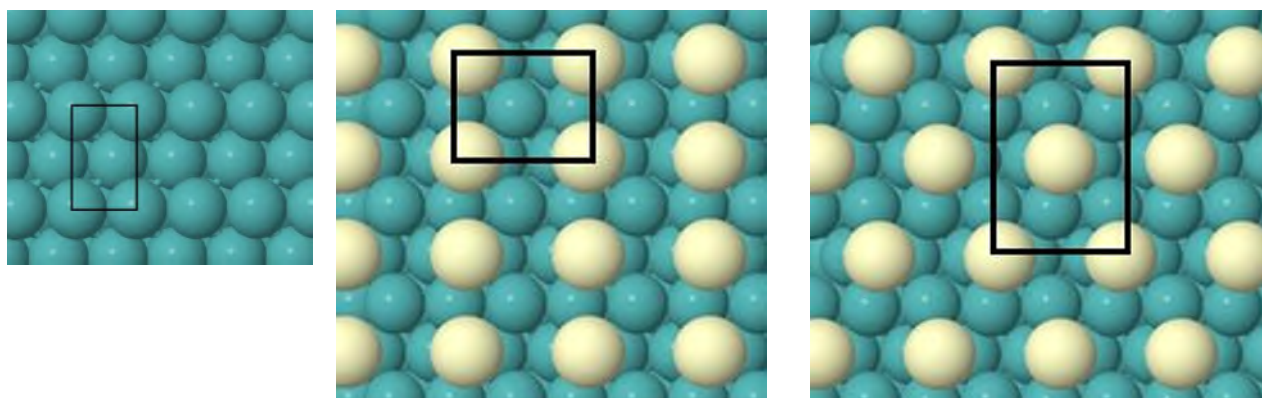


Рис. 2.1 «Плита» (slab, «слеб»), яка моделює поверхню Mo(112).

Вакуумний зазор між плитами молібдену складав 9 Å. Три нижні шари атомів Мо вважалися об'ємом кристалу, тому координати відповідних атомів були зафіксовані в їх об'ємних позиціях. Оптимізувалися координати атомів Мо чотирьох верхніх шарів поверхні та координати атомів Gd. Релаксацію атомних положень проводили до досягнення сили меншої 0.05 eV/Å на кожний атом. Мінімізація електронної енергії виконувалась із точністю 10^{-5} eV.

Половина моношару адсорбованих атомів означає, що кількість адсорбованих атомів в два рази менше від кількості атомів верхнього шару. Ми проводили розрахунки для поверхневої комірки 2×2 , яка містила 4 поверхневих атома та 2 адсорбованих атома Gd. В цій комірці можливі дві поверхневі структури: $(2 \times 1)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ})$ і $(2 \times 2)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ})$ (рис. 2.2).



(a)

(б)

(в)

Рис. 2.2 Вигляд зверху поверхонь та елементарних комірок (1x1) чистого Mo(112) (а), p(2x1)Mo(112)-Gd(0.5 МШ) (б), c(2x2)Mo(112)-Gd(0.5 МШ) (в). Елементарні комірки виділені чорним прямокутником.

Так як у роботі досліджувалися систем з рідкісноземельними металами був використанні методи DFT та DFT-U. DFT-U використовує емпіричні параметри U - коефіцієнт кулонівської взаємодії та J – обмінна константа. U враховує локалізацію електронів на d та f рівнях, та покращує опис енергетичних рівнів, ширини заборонених зон, магнітних моментів. J - враховує обмінну взаємодію між електронами з однаковим спіном в одному і тому ж самому атомі [19]. Значення параметрів для Gd бралися рівними $U = 6.7$ eV та $J = 0.7$ eV [20]. Для опису магнітних станів проводився спін-поляризований розрахунок із колінеарною спіновою поляризацією.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Підбір параметру es_{cut} .

Параметр es_{cut} – задає граничну кінетичну енергію (за замовченням в Хартрі), що визначає кількість плоских хвиль у заданій точці k. Дозволені плоскі хвилі — це ті, кінетична енергія яких нижча за es_{cut} , що означає наступне обмеження на вектор плоскої хвилі у зворотному просторі. Значення es_{cut} сильно впливає на якість розрахунків. Для отримання надійних

результатів необхідні дослідження збіжності при різних значеннях e_{cut} [15]. Тому, на початку роботи визначався параметр e_{cut} для системи Gd/Mo(112). Результати підбору e_{cut} наведено у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. E_{total} повна енергія системи, параметр e_{cut} – відсічка енергії, наведені в Ha (Хартрі).

p(2x1)Mo(112)-Gd(0.5 MII)		c(2x2)Mo(112)-Gd(0.5 MII)	
e_{cut} (Ha)	E_{total} (Ha)	e_{cut} (Ha)	E_{total} (Ha)
16	-2151,6120124	12	-2151,5970450588
		14	-2151,612262589
		16	-2151,6143844172
		18	-2151,61523977
20	-2151,6136896	20	-2151,6160548862

Графік залежності E_{total} від e_{cut} для c(2x2)-Gd/Mo(112) показано на рис. 3.1:

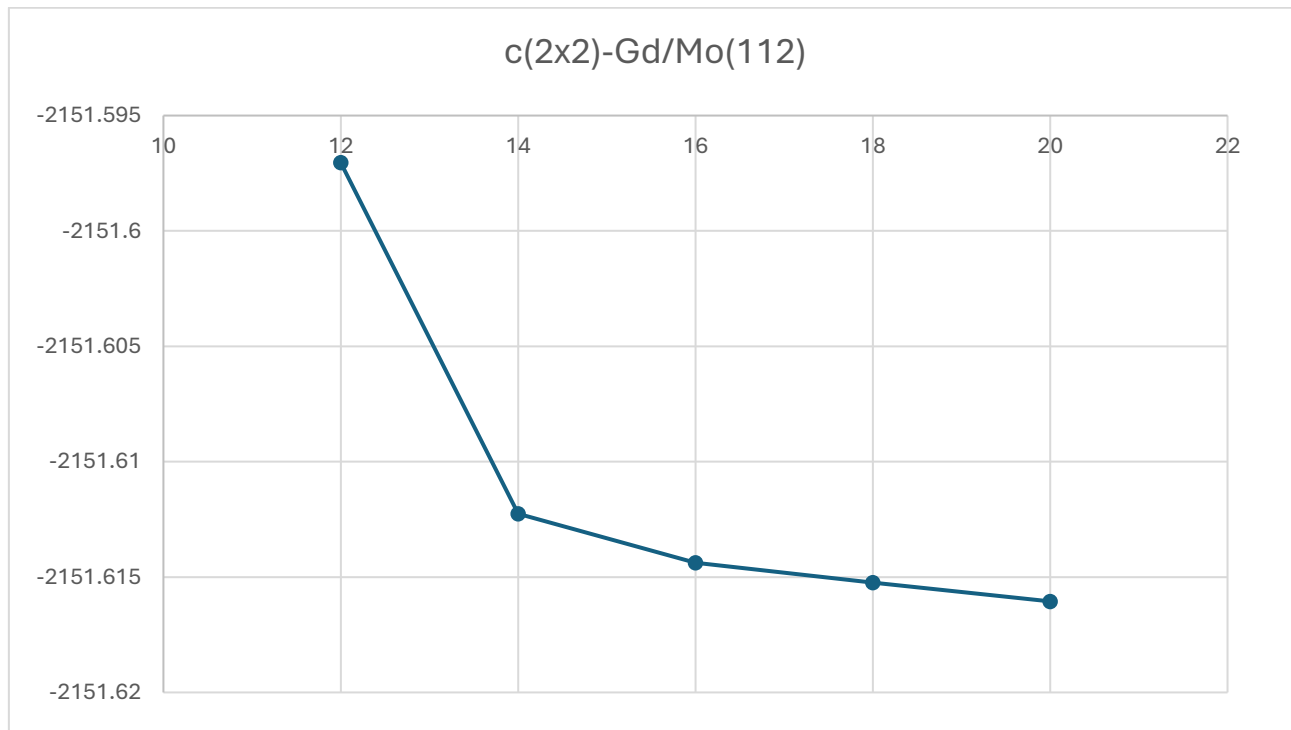


Рис. 3.1. Залежність повної енергії системи (E_{total}) від параметра e_{cut} для системи Gd/Mo(112).

Отже, для розрахунків обираємо значення відсічки $\epsilon_{\text{cut}} = 20$ Ha.

3.2 Розрахунок повних енергій (E_{total}) структур $p(2 \times 1)$ та $c(2 \times 2)$ системи Gd/Mo(112).

Для поверхневих структур $p(2 \times 1)$ та $c(2 \times 2)$ були розраховані повні енергії систем методами DFT та DFT-U. Результати розрахунків наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. E_{total} – повні енергії поверхневих структур $c(2 \times 2)$ та $p(2 \times 1)$ системи Gd/Mo(112)-0.5 МШ. Енергії наведено у eB.

		$p(2 \times 1)$	$c(2 \times 2)$
DFT	E_{total} (eB)	-58548,41	-58548,48
DFT-U	E_{total} (eB)	-58544.59	-58545.34

Як видно з таблиці 3.2 повна енергія E_{total} структури $c(2 \times 2)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ})$ є нижчою ніж повна енергія структури $p(2 \times 1)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ})$:

E_{total} для $c(2 \times 2)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ}) < E_{\text{total}}$ для $p(2 \times 1)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ})$

DFT: -58548,41 eB < -58548,48 eB.

DFT-U: -58544.59 eB < -58545.34 eB

Це означає, що структура $c(2 \times 2)$ є більш енергетично вигідною ніж $p(2 \times 1)$. Цей результат узгоджується з експериментальними даними [2].

3.3 Розрахунок енергій адсорбції атома Gd для поверхневих структур $p(2 \times 1)$ та $c(2 \times 2)$ системи Gd/Mo(112).

Енергія адсорбції атома Gd розраховувалася за формулою:

$$E_{\text{ад}} = - \left(E(Gd_n Mo(112)) - E(Mo(112)) - n * E(Gd) \right) / n$$

де $E(Gd_n Mo(112))$ це енергія поверхні $Mo(112)$ з n кількістю адсорбованих атомів Gd, $E(Mo(112))$ – енергія чистої поверхні $Mo(112)$, а $E(Gd)$ – енергія одного ізольованого атому Gd.

Кількість адсорбованих атомів Gd – 2;

Енергія $E(Mo(112)) = -1926,982206859$ Ha;

Енергія $E(Gd) = -112,16827066624$ Ha.

Результати розрахунку наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Енергії адсорбції гадолінію для поверхневих структур $c(2 \times 2)$ та $p(2 \times 1)$ системи $Mo(112)$ -Gd(0.5 МШ). Енергії наведено у eВ

	$p(2 \times 1)$	$c(2 \times 2)$
$E_{\text{ад}}(\text{eВ})$	4,11	4,14

Як видно з таблиці 3.4, енергія адсорбції атомів гадолінію на поверхні $Mo(112)$ приблизно на 1 eВ менша ніж у атомів гольмію і церію та на 1 eВ більша ніж у атомів стронцію.

3.4 Вплив адсорбованого у кількості 0.5 МШ Gd на геометричну структуру поверхні $Mo(112)$

Далі, аналізувалися зміни геометрії структури поверхні $Mo(112)$ після адсорбції півмоношара атомів Gd. В таблиці 3.4 та на рис. 3.2.а,б,в наведено розраховані відстані по осі z (перпендикулярно поверхні) між атомними шарами для структур чистого молібдену, $p(2 \times 1)Mo(112)$ -Gd(0.5 МШ), $c(2 \times 2)Mo(112)$ -Gd(0.5 МШ), відповідно.

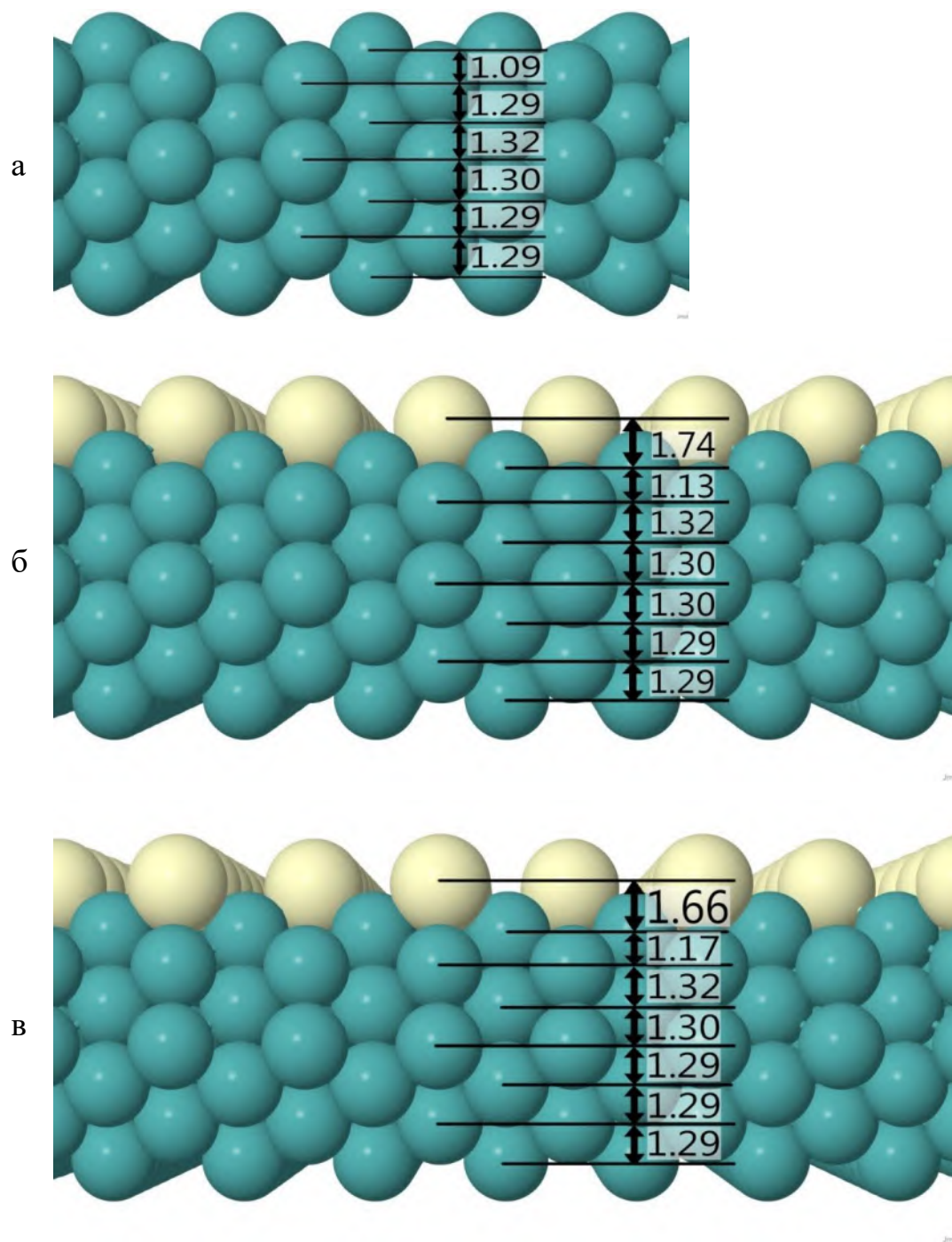


Рис. 3.2. Відстані між поверхневими шарами грані (112) чистого молібдену (а), Відстані між шарами в поверхневій структурі $p(2 \times 1)$ в системі $\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ MШ})$ (б), відстані між шарами в поверхневій структурі $c(2 \times 2)$ в системі $\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ MШ})$ (в).

Таблиця 3.4. Геометричні параметри структур металів на поверхні Mo(112): h_{Gd} – висота шару гадолінію над молібденом, h_{Mo} – відстань між 1-шим і 2-гим шаром молібдену зверху. Відстані наведено в Å. E_{ad} – енергія адсорбції та $\Delta\Phi$ – зміна роботи виходу, наведені в eV

	Gd/Mo(112)		Ho/Mo(112) [11]		Sr/Mo(112) [5]		Ce/Mo(112) [3]		Mo(112)
	p(2x1)	c(2x2)	p(2x1)	c(2x2)	p(2x1)	c(2x2)	p(2x1)	c(2x2)	
h_{Gd}	1.74	1.66	1.655	1.589	2.14	--	1.69	1.55	--
h_{Mo}	1.13	1.17	1.109	1.159	1.09	--	1.11	1.21	1.09
E_{ad}	4.11	4.14	5.580	5.586	3.019	3.042	4.8	5.04	--
$\Delta\Phi$		1.8	1.515	1.435	2.05	--	1.66	1.52	0

Адсорбція гадолінію призводить до виникнення деформацій, а отже напружень в поверхневих шарах поверхні молібдену (112). Характерно для всіх металів в таблиці 3.4, при утворенні поверхневої структури c(2x2) напруження є більшими ніж при утворенні структури p(2x1). З рис. 3.2 та таблиці 3.4 видно, що атоми гадолінію та церію вносять більші напруження ніж атоми гольмію та стронцію.

3.5 Обчислення роботи виходу системи Gd/Mo(112)

Робота виходу характеризує мінімальну енергію, необхідну для виведення електрона з матеріалу у вакуум. Роботу виходу (Φ) визначали як різницю між рівнем Фермі та потенціалом у центрі вакуумного зазору:

$$\Phi = V_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}},$$

де V_{vacuum} - потенціал у вакуумі далеко від поверхні,

E_{Fermi} - рівень Фермі (енергія найвищого зайнятого стану при 0 K).

Для визначення V_{vacuum} вакуумний проміжок суперкомірки був збільшений до 25 Å, так щоб не було взаємодії між «следами». На рис. 3.3 показано електростатичний потенціал P уздовж осі z (перпендикуляр до поверхні) системи c(2x2)-Gd/Mo(112). Координаті $z=0$ Å відповідає положення нерухомого шару Мо в середині «слебу». Рівень плато електростатичного потенціалу P в області вакуумного проміжку між «следами» є рівнем вакууму V_{vacuum} .

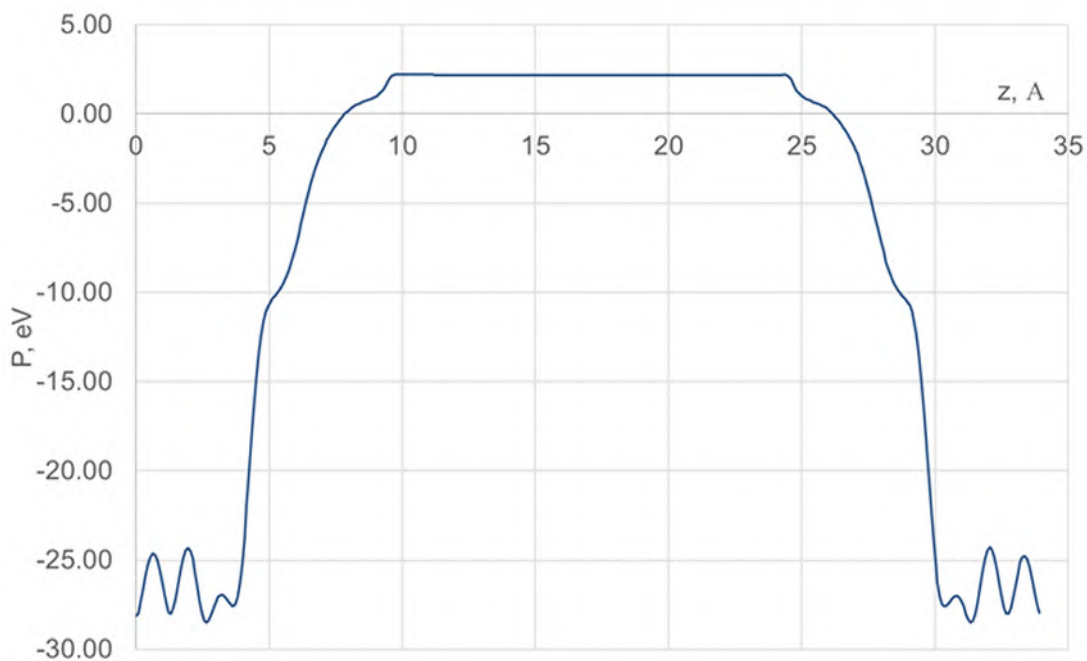


Рис. 3.3. Електростатичний потенціал P уздовж осі z (перпендикуляр до поверхні) системи Gd/Mo(112).

Як видно з рис. 3.3 робота виходу $\Phi_{\text{Gd/Mo(112)}}$ поверхні Gd/Mo(112) становить 2.2 eV. Розрахована робота виходу $\Phi_{\text{Mo(112)}}$ чистої поверхні Mo(112) становить 4.02 eV [3]. При адсорбції атомів гадолінію робота виходу системи Gd/Mo(112) знижується на величину $\Delta\Phi=1.8$ eV порівняно з роботою виходу чистого молібдену. Розрахована величина $\Delta\Phi$ узгоджується з експериментально визначеною величиною ~ 1.7 eV [1]. Отже, субмоношарові

плівки рідкісноземельного металу гадолінію можуть використовуватися для створення ефективних катодів.

3.6 Локальні густини станів (LDOS) системі Gd/Mo(112)

Локальні густини електронних станів для системи $c(2 \times 2)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ})$ розраховувалися спін-поляризованим методом DFT-U. Для розрахунків використовувалася 7-ми шарова плита молібдену з атомами гадолінію адсорбованими з одного боку. Локальні густини станів атомів Mo та Gd для структури $c(2 \times 2)\text{Mo}(112)\text{-Gd}(0.5 \text{ МШ})$ показано на рис. 3.4 та 3.5.

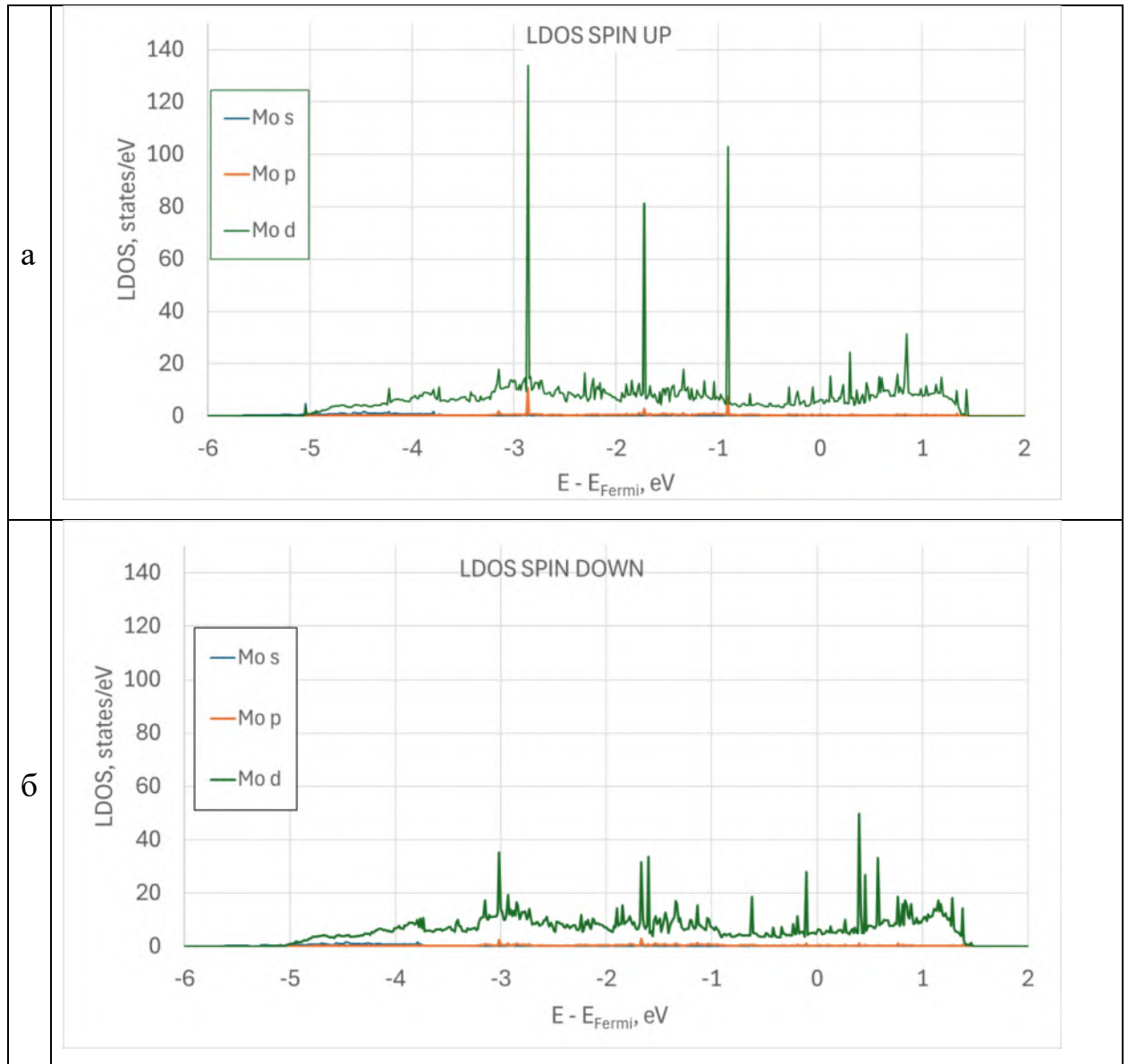


Рис. 3.4.а, б Густина станів атому молібдену верхнього поверхневого шару для різних знаків спину, відповідно

Рис. 3.5.а,б показують графіки густини станів для одного з атомів гадолінію для різних знаків спину:

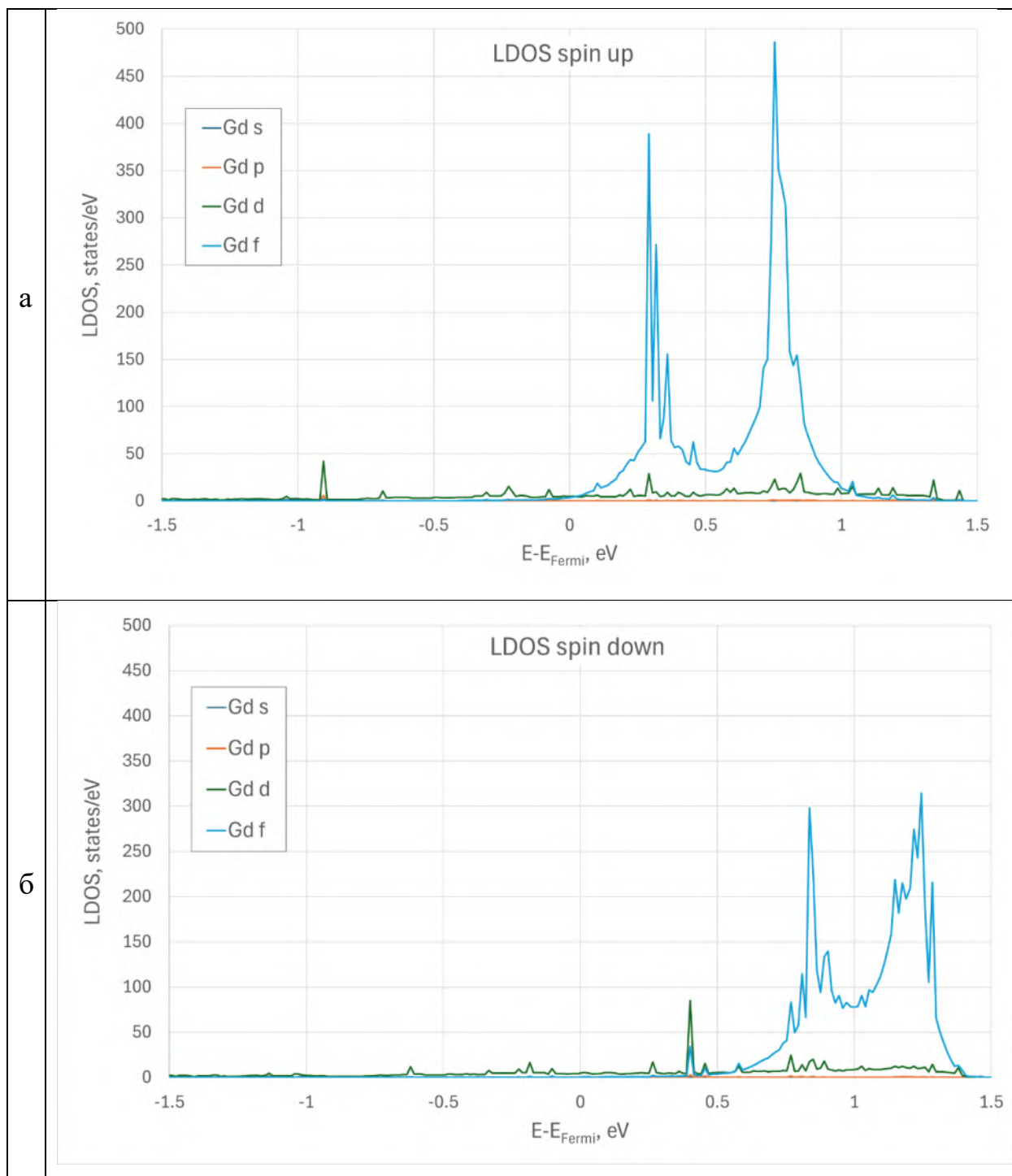


Рис. 3.4.а, б Густина станів атому гадолінію для різних знаків спину, відповідно.

Магнітний момент атома гадолінію, який виникає завдяки неспареним f-елекτροнам, становить $7.15 \mu_B$. Розрахований магнітний момент атомів Gd в системі Gd/Mo(112) узгоджується з величиною $7.17641 \mu_B$ розрахованою для тонкої (2 нм) плівки гадолінію [21]. Адсорбовані атоми Gd спричиняють магнетизацію поверхневих атомів Mo, магнітний момент яких становить $0.24 \mu_B$.

3.7 Вплив домішок кисню на поверхневі структури системи Mo(112)-Gd(0.5 МШ)

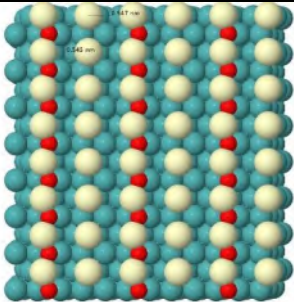
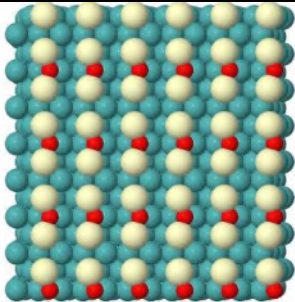
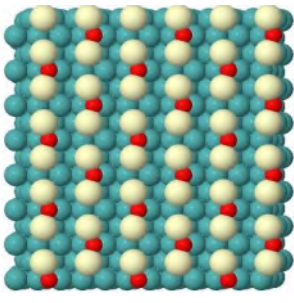
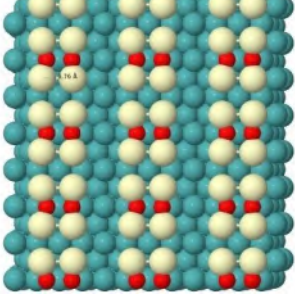
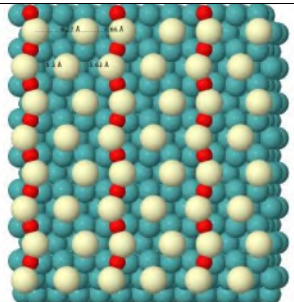
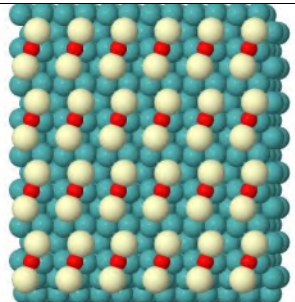
Для пояснення розбіжностей в експериментальних результатах було розглянуто вплив домішок кисню на формування поверхневих структур в системі Gd/Mo(112). Відомо, що невеликі кількості кисню впливають на формування поверхневих структур в системах Sr/Mo(112) [22] та Ce/Mo(112) [3]. Було показано, що домішка кисню у кількості до 25% змінює поверхневу фазу $c(2 \times 2)$ Mo(112)-Sr(0.5 МШ) на $p(2 \times 1)$ Mo(112)-Sr(0.5 МШ), причому кисень не формує власну періодичну структуру, а є адсорбованим хаотично. При 25% кисень за даними експерименту, утворює власну періодичну структуру (2×4) в системі Sr/Mo(112). Для перевірки гіпотези, про вплив кисню на формування поверхневих структур в системі Gd/Mo(112) було обраховано можливі $c(2 \times 2)$ та $p(2 \times 1)$ структури з домішками кисню у кількості (25%). Кількість 25% кисню є компромісною величиною і була обрана тому що:

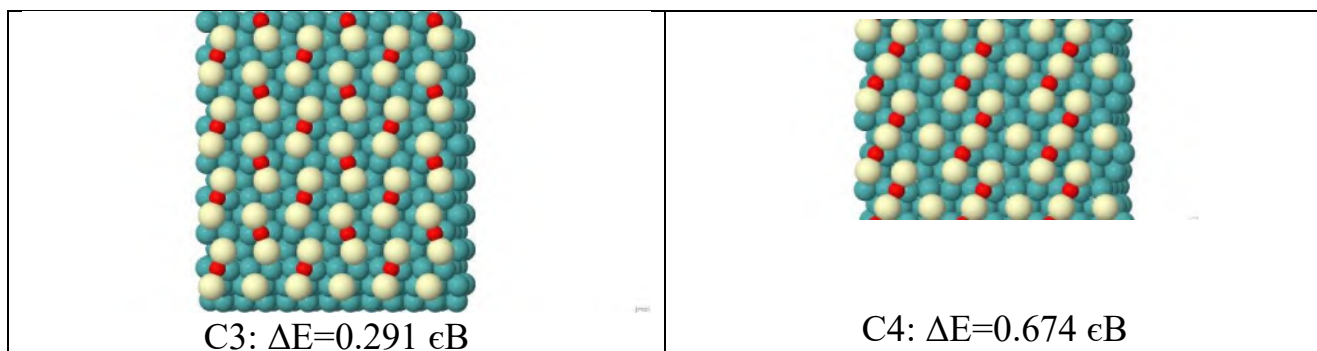
1. Чим менше покриття адсорбованих атомів (адатомів) тим більша суперкомірка потрібна для моделювання, що сильно збільшує обчислювальну вартість;

2. 25% - це є гранична кількість, нижче якої в системі Sr/Mo(112) кисень не формує власну періодичну структуру [22];
3. В допованих киснем субмоношарових плівках церію (Ce) на поверхні Mo(112) поверхнева структура $p(2 \times 1)$ спостерігалась при кількості кисню в діапазоні 1-25% [3].

Результати розрахунків наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Можливі структури P1-P4 і C1-C4 в системі Gd/Mo(112)+O(25%) та їх відносні енергії ΔE . Енергії ΔE відраховувалися від енергії структури P1. Додатня величина ΔE означає менш енергетично вигідну структуру. Зелені, жовті та червоні кульки на рисунках – атоми Mo, Gd та O відповідно.

$p(2 \times 1)$	
 P1: $\Delta E=0$ eV	 P2: $\Delta E=-0.031$ eV
 P3: $\Delta E=0.094$ eV	 P4: $\Delta E=0.473$ eV
$c(2 \times 2)$	
 C1: $\Delta E=0.082$ eV	 C2: $\Delta E=0.178$ eV



У розрахунках початковою позицією атому оксигену у структурах $c(2 \times 2)$ і $p(2 \times 1)$ було найбільш імовірне місце адсорбції на чистій поверхні Mo(112) [23]. Як видно з рисунків у таблиці 5 атом оксигену зв'язує два атоми гадолінію, утворюючи містковий зв'язок Gd–O–Gd. Найбільш енергетично вигідним є ланцюжок Gd–O–Gd в напрямку $[\bar{1}10]$, тобто перпендикулярно до борозен на поверхні Mo(112). Як видно з таблиці 5, структури P1 та P2 поверхні $p(2 \times 1)$ -Gd/Mo(112) є більш енергетично вигідними ніж C1–C4 поверхні $c(2 \times 2)$ -Gd/Mo(112). Отже, розбіжності в експериментальних результатах по системі Gd/Mo(112) можна пояснити наявністю невеликих кількостей оксигену, який спричиняє зміну енергетично вигідної структури $c(2 \times 2)$ на структуру (2×1) .

ВИСНОВКИ

1. Розраховано енергії зв'язку атомів Gd з поверхнею Mo(112) для структур $p(2 \times 1)$ та $c(2 \times 2)$. Встановлено, що найбільш енергетично вигідною поверхневою структурою в системі Mo(112)-Gd(0.5 МШ) є структура $c(2 \times 2)$, що узгоджується з експериментальними даними.
2. Показано, що адсорбція Gd на поверхню Mo(112) призводить до зменшення роботи виходу порівняно з чистим молібденом. Обчислене зниження роботи виходу для системи Mo(112)-Gd(0.5МШ) становить 1.8 eV, що узгоджується з експериментальним значенням 1.7 eV.

3. Знайдено, що атом кисню формує місткові зв'язки з двома атомами Gd, утворюючи ланцюжок Gd–O–Gd в напрямку $[\bar{1}10]$, перпендикулярно до борозен на поверхні Mo(112).
4. Показано, що за наявності домішок кисню (25%) енергетично вигідна поверхнева структура $c(2 \times 2)$ трансформується у структуру (2×1) .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1]. A.G. Fedorus, A.A. Mitryaev and A.G. Naumovets Irreversible structure transitions in Gd monolayers on Mo(112) <https://doi.org/10.1140/epjb/e2009-00285-1>
- [2]. M. Kuchowicz, J. Kołaczekiewicz Gd adsorption on the Mo(211) surface <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.02.018>
- [3]. TV Afanasieva, AG Fedorus, AM Goriachko, AG Naumovets, IM Neporozhnyi, DV Rumiantsev Mesoscopic self-ordering in oxygen doped Ce films adsorbed on Mo (112) <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121766>
- [4]. A. Kiejna and R. M. Nieminen, First-principles calculation of Li adatom structures on the Mo(112) surface Phys. Rev. B 085407 (2002). DOI:10.1103/PhysRevB.66.085407
- [5]. A. Kiejna and R. M. Nieminen Energetics of Sr adatom interactions on the Mo(112) surface DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235424
- [6]. Ya. B. Losovyj, I.N. Yakovkin, H.-K. Jeong, D. Wisbey, P.A. Dowben, Lattice-stiffening transition in gadolinium chains on furrowed (112) surfaces // J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) 4711. DOI 10.1088/0953-8984/16/26/006
- [7]. O.M. Braun, V.K. Medvedev, Interaction between particles adsorbed on metal surfaces // Sov. Phys. Uspekhi 1989, vol. 32 p.328 DOI 10.1070/PU1989v032n04ABEH002700

-
- [8]. M. Kuchowicz, J. Kołaczekiewicz, Valence changes of Sm atoms adsorbed on Mo (211) surface, Surf. Sci. 602 (2008) <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.10.007>.
- [9]. F.M. Gonchar, V.K. Medvedev, T.P. Smereka, G.V. Babkin, Adsorption of dysprosium on the (112) face of a molybdenum crystal, Sov. Phys.-Solid State 32 (1990) 1092.
- [10]. A. Fedorus, V. Koval, A. Naumovets, H. Pfnür, Metastable structures of Dy layers adsorbed on Mo(112) and their transformations, Eur. Phys. J. B 24 (2001) <https://doi.org/10.1007/s10051-001-8689-y>.
- [11]. M. Szcześniak, Cz. Oleksy, J. Śliwiński, R. Szukiewicz, M. Wiejak, J. Kołaczekiewicz, Energetics of holmium adsorption on Mo(1 1 2) surface, Appl. Surf. Sci. 330 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.131>.
- [12]. I. Ubogiy, S. Stepanovskyi, J. Kołaczekiewicz, Yb adsorption on the (211) faces of molybdenum and tantalum, Phys. Rev. B 61 (2000) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11097>.
- [13]. R. Szukiewicz, J. Kołaczekiewicz, I.N. Yakovkin, Zigzag chain structures of Gd on the Mo(1 1 0) surface // Surf. Sci. (2008) vol. 602 p.2610. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.06.016>
- [14]. J. Kołaczekiewicz, E. Bauer, The adsorption of Eu, Gd and Tb on the W(110) surface // Surf. Sci. 175 (1986) 487-507. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90008-7)

-
- [15]. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, First-principles computation of material properties: the ABINIT software project, *Comput. Mater. Sci.* 25 (2002) 478–492, [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(02\)00325-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(02)00325-7).
- [16]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [17]. F. Jollet M. Torrent, N. Holzwarth, Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format, *Computer Physics Communications* 185, (2014) 1246-1254. doi: 10.1016/j.cpc.2013.12.023, PP Library version: JTH-v1.1.
- [18]. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [19]. A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators // *Phys. Rev. B* 1995, vol. 52, R5467-R5470 DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.52.r5467>
- [20]. Shick A B, Liechtenstein A I and Pickett W E Implementation of the LDA+U method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis *Phys. Rev. B* 1999, Volume 60(10) P.763 DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.10763>
- [21]. A. Endichi, H. Bouhani, O. Baggari, H. Zaari, O. Mounkachi, A. El Kenz, A. Benyoussef, Gadolinium: A DFT exploration of structural, electronic, and magnetic

features in bulk and film configurations for enhanced magnetocaloric understanding
// Materials Letters, 2024, Volume 362, 136197
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136197>

[22]. G. G. Godzik, H. Pfnür and I. F. Lyuksyutov Impurity-induced changes of overlayer symmetry and of phase transitions // EPL 2001, volume 56, P.67
<https://iopscience.iop.org/article/10.1209/epl/i2001-00488-0>
DOI 10.1209/epl/i2001-00488-0

[23]. Kiejna, Adam & Nieminen, Risto M. Density-functional study of oxygen adsorption on Mo(112). Journal of Chemical Physics. 2005, Volume 122, Issue 4. 044712/1-5. DOI: 10.1063/1.1836755.