

# 3d 过渡金属原子单层在 Pd(001) 表面磁性的 第一性原理研究\*

赵新新 陶向明 陈文彬 蔡建秋 谭明秋†

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2004 年 11 月 26 日收到 2005 年 6 月 17 日收到修改稿)

用第一性原理基础上的超软赝势方法的总能计算,研究了 3d 过渡金属(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)在 Pd(001) 表面的单层  $\sqrt{3}\sqrt{3}$  和  $2\times 2$  结构的表面磁性和总能. 所得结果表明,对于 Sc, Ti, V 和 Cr 只存在  $\sqrt{3}\sqrt{3}$  的铁磁性结构,而 Mn 只有  $2\times 2$  的反铁磁结构存在. Fe, Co 和 Ni 这三种元素上述两种结构都存在,但是总能上  $\sqrt{3}\sqrt{3}$  的铁磁结构要低些,因此是比较稳定的结构. 而 Cu 和 Zn 在该表面上的单层中不存在上述两种结构. 对于 V 的  $\sqrt{3}\sqrt{3}$  铁磁结构,计算得到的每个 V 原子磁矩为  $2.41 \mu_B$ , 大于用全电子方法得到的  $0.51 \mu_B$ . 两种计算方法得到其他金属原子(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)的表面磁矩比较相近,都比孤立原子磁矩略小.

关键词: Pd(001) 表面, 过渡金属原子单层, 表面磁性

PACC: 7300, 7530T

## 1. 引 言

近几十年来,随着电子结构理论和计算机技术的飞速发展,给金属表面磁性的模拟计算研究注入了极大的活力. 3d 过渡金属的表面磁性更是关注的焦点. 人们对各种 3d 金属元素的表面系统进行了广泛的模拟研究<sup>[1-3]</sup>. Blügel 等<sup>[4]</sup>用全势能线性缀加平面波(F LAPW)方法系统地计算了 V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 6 种 3d 元素在 Pd(001) 表面的磁性结构,得到的结果表明: V, Cr 和 Mn 原子单层的基态是  $2\times 2$  反铁磁(AFM)结构,而 Fe, Co 和 Ni 原子单层则是  $\sqrt{3}\sqrt{3}$  的铁磁(FM)结构,各表面原子的磁矩也不尽相同. 除此之外,紧束缚方法<sup>[5]</sup>, Kohn-Rostor 的格林函数方法<sup>[6]</sup>和线性糕模轨道(LMTO)方法<sup>[7]</sup>等也可以用于模拟计算金属表面和表面磁性. 在平面波方法中,由于过渡金属中 3d 价电子轨道的局域性比较强,其价电子波函数在动量空间展开收敛是很慢的,因而出现了总能收敛很慢、计算量大和计算结果精度不高等问题. 而且在表面和表面磁性的计算中,必须对表面原子进行

动力学的结构优化模拟,这种功能是全电子方法所欠缺的. 分子动力学的超软赝势(USPP)<sup>[8]</sup>方法可以很好地解决上述问题,它是对范数守恒赝势(NCPP)方法的改进. USPP 与 NCPP 的主要差别是它把与波函数有关的价电荷密度分成两部分:一部分是软的,是赝波函数模的平方,另一部分是硬的,是一个局域项. 而且它的波函数约束条件也比 NCPP 更为宽松. 这些改进保证了它在各种化学环境中都可以把过渡金属价电子态展开的平面波数量控制在一个比较小的范围内,从而在减小计算量的同时保证了计算结果的精度.

本文中,我们在广义梯度近似(GGA)<sup>[9]</sup>下用 USPP 方法系统地计算所有 3d 过渡金属原子单层在 Pd(001) 表面  $\sqrt{3}\sqrt{3}$  和  $2\times 2$  两种磁性结构中的吸附能和磁矩. 所谓吸附能就是表面吸附原子后的总能与吸附前清洁表面和孤立原子能量之差,它和相应的金属晶体结合能作比较,在一定程度上可以表示该原子表面单层的稳定性. 我们计算了 Sc, Ti, Cu 和 Zn 这 4 种 3d 金属,发现在大块固体中不具有宏观磁性的 Sc 和 Ti 在 Pd(001) 表面形成了 FM 的  $\sqrt{3}\sqrt{3}$  结构,其磁矩大约是孤立原子的一半,而

\* 国家自然科学基金(批准号:10204018)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: mqtan@zju.edu.cn

Cu 和 Zn 在该表面上的原子单层结构中不存在上述两种结构的表面磁性. 对于其他 6 种元素 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 我们得到的结果与 FLAPW 方法得到的结果既存在着不同, 也有一些相似之处. 对于前面 3 种原子, 两种计算结果的差别较大. 在已经报道的用 FLAPW 方法计算的研究结果中, V, Cr 和 Mn 两种磁性结构都存在, 而以  $c(2 \times 2)$  AFM 结构更为稳定. 而我们的研究表明: V 与 Cr 只存在  $p(1 \times 1)$  的 FM 结构, 而 Mn 则可以形成  $c(2 \times 2)$  的 AFM 结构. 和目前我们得到的计算结果相一致的是: 对于 Fe, Co 和 Ni 3 种金属,  $p(1 \times 1)$  和  $c(2 \times 2)$  两种磁性结构能量上都是有利的, 而以  $p(1 \times 1)$  铁磁性单原子层结构略微稳定一些.

## 2. 计算方法描述

我们的密度泛函总能量自洽计算, 使用了 Vienna 从头计算模拟程序包 (VASP)<sup>[10]</sup>. 这是一个以平面波为基的第一性原理密度泛函计算代码. 在计算中, 晶格参数由 VASP 中用 USPP 得到的, 其中 Pd 的晶格参数是 0.396 nm.

在表面模型的构造上, 我们选用的是五层原子构成的层晶 (slab) 结构, 其中四层是基底原子 (Pd), 外加一层表面吸附原子. 在吸附有过渡金属原子的另外一侧, 最表面的两层 Pd 原子位置固定, 用以提供一个大块金属 Pd 的衬底环境 (这个表面模型可以广泛应用于各种过渡金属表面的模拟计算<sup>[11,12]</sup>).

在计算中, 我们做了两次数值检验, 一是增加衬

底的原子层数, 以保证结果的收敛性, 二是采用两个吸附原子的表面进行总能计算, 以验证我们单边层晶模型的数值精度. 实际表明, 我们的计算方法可以在有效地减少计算工作量的同时保证结果的有效性. 为了使计算结果可靠, 我们在计算过程中除了对总能进行自洽计算外, 还使用了原子受力的共轭梯度 (CG) 方法计算了原子位置的可能变化 (即弛豫). 在两个层晶之间留有厚度为 1.2 nm 左右的真空区域, 在吸附过渡金属的层晶计算中使用  $13 \times 13 \times 1$  的布里渊区 (BZ) 网格密度, 3d 金属晶体结合能的计算则使用  $13 \times 13 \times 13$  的 BZ 网格密度. 平面波展开的截止能量为 400 eV, 总能的自洽收敛判据为  $10^{-5}$  eV, 原子受力的收敛判据为  $10^{-2}$  eV/nm. 计算原子磁矩所用的原子球半径为 0.14 nm.

## 3. 结果及讨论

用以上描述的方法, 我们计算了所有 3d 过渡金属在 Pd(001) 表面吸附单层中可能存在的两种磁性结构  $p(1 \times 1)$  和  $c(2 \times 2)$ . 这是两种最简单的自旋极化结构类型, 前者对应于所有 3d 原子自旋极化沿一个方向排列, 即 FM 结构, 每个表面元胞含有一个 3d 原子;  $c(2 \times 2)$  的尺寸相当于  $p(1 \times 1)$  的两倍, 因此它包含两个过渡金属原子, 这两个原子磁矩反向排列就是所谓的 AFM 结构. 在讨论之前, 我们将 Blügel 等<sup>[4]</sup> 用 FLAPW 对 V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 6 种原子单层在 Pd(001) 表面上的计算结果和本文的结果合并列于表 1.

表 1 FLAPW 方法和本文 USPP 方法得到的各种 3d 原子单层在 Pd(001) 表面的磁矩 (单位:  $\mu_B$ )

元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
FLAPW	FM	—	—	0.51	3.87	4.11	3.19	2.12	0.89	—	—
	AFM	—	—	1.39	3.46	4.05	3.20	1.99	0.59	—	—
USPP	FM	0.49	0.87	2.41	3.79	0	3.20	2.15	0.96	0	0
	AFM	0	0	0	0	4.09	3.22	2.03	0.62	0	0

注: “—” 表示相应的数据缺少, 计算磁矩小于  $0.1 \mu_B$  的作为 0 处理.

从磁矩计算的结果可以发现: 前 4 种元素 (Sc, Ti, V 和 Cr) 只存在  $p(1 \times 1)$  的 FM 结构; Mn 则只存在  $c(2 \times 2)$  的 AFM 结构; Fe, Co 和 Ni 两种磁性结构都是存在的; Cu 和 Zn 的表面磁性不存在. 我们看到原来在固体中没有磁性的 Sc 和 Ti 在 Pd(001) 表面出现了  $p(1 \times 1)$  的 FM 结构, 这是由于形成表面单层时维数降低使得 3d 电子的巡游性减弱引起的.

对照 USPP 和 FLAPW 方法得到的两种结果 (见表 1) 我们发现对于 Fe, Co 和 Ni 3 种金属, 无论是磁矩还是表面结构两者都比较一致, 而对于 V, Cr 和 Mn 两者的差别却很大. 在 FLAPW 计算结果中, 这 3 种金属的两种磁性结构都是存在的. 而我们的结果却说明 V 和 Cr 原子单层的 AFM  $c(2 \times 2)$  以及 Mn 的  $p(1 \times 1)$  的 FM 结构都是不存在的. 这样大的偏差

可能是由两种计算方法对于价电子波函数的不同处理引起的,还有一种可能性是我们计算中对于表面原子的位置做了优化,因为更加接近实际的结果。而 FLAPW 和紧束缚的计算只能对于一种假设的表面单层原子的位置进行计算。比较两种计算方法中各原子表面磁矩大小,大部分 3d 金属原子单层还是比较一致的,只是元素 V 的差别较大。 $\mu(1 \times 1)$  结构中 V 的原子磁矩是  $2.41\mu_B$ , 远远大于 FLAPW 的结果 ( $0.51\mu_B$ )。总体上,本文的计算结果中大部分 3d 金属的磁矩都是和其在孤立状态下相近,这表明金属衬底(Pd)对表面原子单层的 3d 作用并不是很大。还有一种可能就是由于金属 Pd 的晶格参数比大部分的 3d 金属都要大一些,使表面的吸附原子处在近孤立原子状态,因为导致表面 3d 原子之间的固体效应相对比较弱。而对于 Sc 和 Ti,由于它们的原子半径比较大,所以它们在 Pd(001) 表面吸附成原子单层,3d 原子之间的作用相对更强一些,但又不足以使它们 d 轨道的原子磁性完全猝灭。这可以比较合理地解释 Sc 和 Ti 的磁矩大约是相应孤立原子的一半。

我们用 VASP 计算了 3d 金属晶体中的结合能,与文献 [13] 的数据对照(见表 2)可以发现,理论模

拟结果和实验结果之间差别小于 10%。引起偏差的原因主要有以下几个:一是我们所用的密度泛函 GGA 近似引起的;二是由于理论上模拟的是纯单晶结构,而实验所测量的固体难免存在一些缺陷,破坏对称结构使结合能降低;三是我们所计算的是绝对零度下的结合能且没有考虑零点能量,而实际的结果是在常温或低温下测量的。总体上看,晶体结合能的计算结果与实验值还是比较一致的。上述比较在一定程度上说明 VASP 对 3d 过渡金属总能量的计算是比较可靠的。

通过对 3d 过渡金属在 Pd(001) 表面上总能的计算,我们得到了各种存在表面结构的吸附能(如表 3 所示)。可以看到对于大部分 3d 原子,不同的表面单层结构之间吸附能的差距是比较小的。但是 Mn 原子单层的  $\mu(1 \times 1)$  FM 结构吸附能是 3.8 eV,比非磁性单层的吸附能约大 2.0 eV。产生如此大能量差的主要原因可能是 Pd(001)Mn  $\mu(1 \times 1)$  单层结构的磁矩比较大和金属衬底的作用比较强。对于 Fe,Co 和 Ni,虽然它们的磁矩比较大,但两种单层磁性结构的吸附能差别还是比较小的,说明这 3 种金属在形成表面单层磁性时,3d 价电子与衬底的作用不大。

表 2 3d 过渡金属的 USPP 计算结合能和实验数据的对比(单位: eV)

元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
结 构	hcp	hcp	bcc	bcc	hcp	bcc	hcp	fcc	fcc	hcp
实验结果	3.90	4.85	5.31	4.10	2.92	4.28	4.39	4.44	3.49	1.35
计算结果	4.20	5.28	5.06	3.58	3.26	4.98	5.46	5.83	3.55	1.12

注: hcp 为六角密堆, bcc 为体心立方, fcc 为面心立方。

表 3 计算得到的 3d 过渡金属在 Pd(001) 面上单层原子结构的吸附能(单位: eV)

元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\mu(1 \times 1)$ FM	4.86	5.60	4.68	3.16	—	4.68	4.90	5.42	—	—
$c(2 \times 2)$ AFM	—	—	—	—	3.83	4.55	4.57	5.30	—	—
非磁性单层	4.83	5.56	4.46	2.24	1.87	—	—	—	3.67	2.12

注: “—”表示该表面单层结构不存在。

为了探讨 3d 过渡金属原子单层在 Pd(001) 表面上的结合性质,我们将本文计算得到的 Pd(001) 表面上 3d 过渡金属原子的吸附能和对应的固体结合能之差表示在图 1 中,其中实心方块(实线)表示的是  $\mu(1 \times 1)$  FM 结构,空心方块(实线)表示的是  $c(2 \times 2)$  AFM 结构,而梅花符号和虚线表示非磁性的原

子单层的结果。 $\Delta E$  是 3d 金属表面吸附能与相应的晶体结合能之差。若  $\Delta E > 0$ , 则说明 Pd(100) 表面的单层结构比相应的单质晶体稳定一些;若  $\Delta E < 0$ , 则反之。

从图 1 中我们不难看出,只有 Sc 和 Ti 的  $\mu(1 \times 1)$  的 FM 结构以及 Mn 的  $c(2 \times 2)$  AFM 结构的  $\Delta E$

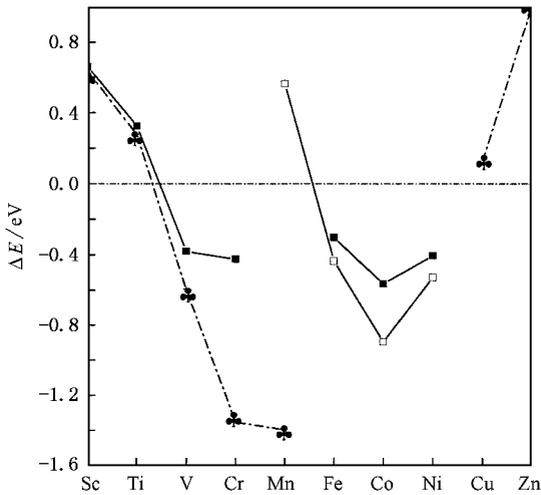


图1 Pd(001)表面3d原子单层的吸附能与相应晶体的结合能之差 $\Delta E$

都是大于零,所以这3种原子单层的磁性结构比它们各自的单质晶体更稳定一些.对于其他的磁性结构的 $\Delta E$ 都小于零,它们属于动力学上的稳定结构,从物理上看它们是亚稳态.同时我们也可以看到前面5种3d过渡金属和Cu,Zn在Pd(001)表面存在非磁性的单层结构.虽然Sc和Ti的非磁性单层 $\Delta E$ 大于零,但由于 $p(1 \times 1)$ FM结构的 $\Delta E$ 更大一些,所以它们的非磁性单层是比较稳定的亚稳态结构.对于Cu和Zn,由于它们的表面磁性结构是不存在的,所以它们的非磁性单层应该是一个稳态.V和Cr的非磁性单层的 $\Delta E$ 小于零,所以它们的非磁性单层是一个亚稳态.在原子数目较少的时候,它们在Pd(001)表面可能更倾向于形成团簇结构.在图1中3d金属同时存在磁性单层和非磁性单层两种表面结构时,磁性单层往往从能量上更加稳定.对于同时存在 $p(1 \times 1)$ FM结构和 $c(2 \times 2)$ AFM结构的情况,又以 $p(1 \times 1)$ 的FM结构更加稳定一些.从图1中数据点连成的折线,我们发现在Mn的左侧 $\Delta E$ 值是逐渐减小的,右侧先增加然后再减小.这和3d电子在填充到半满后,3d原子轨道分裂复杂化有一定的关系.

由上述讨论,我们了解到3d金属原子单层在Pd(001)表面的磁矩与基底Pd的作用有很大的关系.在图2中我们描绘了另一个量

$$\delta = 1 - E_2/E_1,$$

其中 $E_2$ 是每个3d原子的表面吸附能, $E_1$ 是孤立单层结合能的理论计算值.这个参数可以在一定程度上表征吸附3d金属原子和基底Pd(001)间的相互作用.

用.由图2(图中符号意义同图1)可知,对于大多数的3d过渡金属和基底Pd(001)的作用大概占总相互作用的50%左右,这个作用能还是比较大的,可是各种3d原子单层还是保持了比较大的磁矩,因此从这里也可以认为基底原子Pd和表面过渡金属单层原子的3d价电子间作用不大.Cr和Mn的非磁性结构中 $\delta$ 只有20%左右,说明表面原子之间的相互作用是主要的.孤立的单层Cr和Mn是不存在亚稳的非磁性结构的,因此Pd作用的影响对Cr和Mn的非磁性结构形成起了至关重要的作用,并且衬底对表面原子d电子的作用也不容忽视.Cr和Mn FM结构和基底的作用相对更强一些.这应该与Mn存在稳定的 $c(2 \times 2)$ AFM结构以及Cr和Mn具有较大的表面原子磁矩有一定的关系.

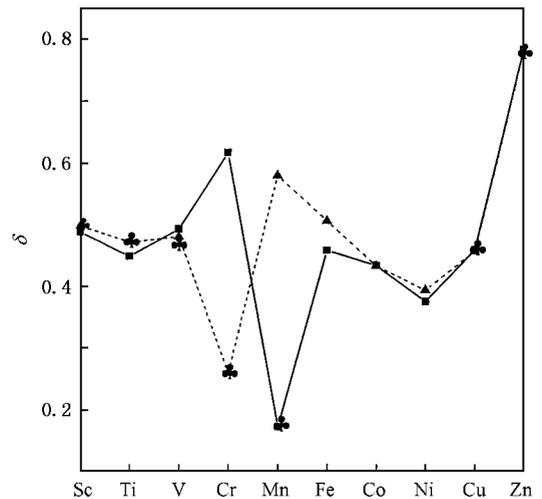


图2 各3d过渡金属原子单层在Pd(001)表面的 $\delta$ 值

为了更深入地考察吸附原子单层与基底之间的作用,图3给出了吸附单层与基底之间的垂直距离 $d$ 与原子种类的关系,其中实心方块和实线表示的是 $p(1 \times 1)$ FM结构,实心三角和虚线表示的是 $c(2 \times 2)$ AFM结构,而梅花点和虚线则表示在相应磁结构不存在情况下,非磁性单层结构与基底Pd(001)的间距.吸附单层与基底的间距大致和3d孤立原子的半径相同,从Sc到Zn逐渐减小.对大部分3d金属而言,表面磁性的差异对吸附单层与基底(Pd)距离影响并不是很大.但是Cr和Mn这2种金属表面磁性结构对吸附单层与基底(Pd)距离影响相对要大一些.

根据3d过渡金属在Pd(001)面的原子单层结构的差异,我们大致可以把它们分成以下几类:Sc,Ti,

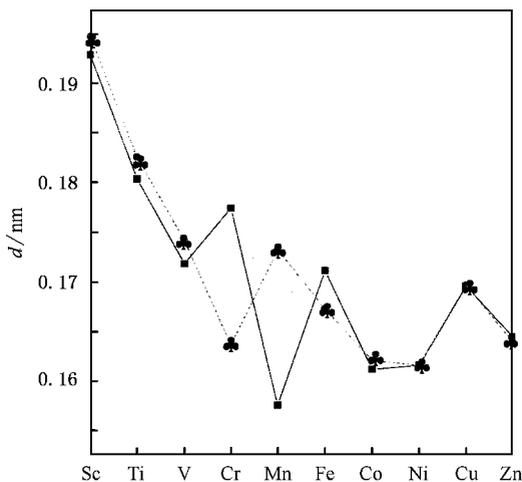


图 3 3d 原子单层与 Pd(001) 基底之间的垂直距离  $d$  的 USPP 计算结果

V, Fe, Co 和 Ni 这 6 种元素与衬底的作用能大概在 50% 左右, 而且在不同单层结构的吸附能相差不大的情况下磁性结构保持了比较大的磁矩, 从而我们可以推得这 6 种元素 3d 价电子在 Pd(001) 表面上与其他原子(包括与 Pd(001) 衬底和其余的 3d 吸附原子)的作用比较小. Cr 和 Mn 两种元素却显得比较特殊, 一方面它们与基底 Pd(001) 的作用随着结构的变化很大(在磁性情况下作用比较大, 而在非磁性情况下作用比较小), 另一方面吸附原子之间的作用变化却不大. Cu 和 Zn 在 Pd(001) 表面只存在非磁性, Cu 表面的吸附能和固体中的结合能很相近, 而 Zn 表面单层的吸附能却比其结合能大很多, 这是由 Zn 与衬底 Pd 的作用比较强引起的. 从表面结构上看,  $p(1 \times 1)$  FM 结构比  $c(2 \times 2)$  的 AFM 结构更加稳定. 但是 Mn 是一个特殊的情况, 它可以形成稳定的  $c(2 \times 2)$  AFM 结构.

在 Pd 的其他晶面上, 情况会有所不同. 例如在 Pd(111) 面, 这个密堆面上表面吸附原子之间的距离相对于在(001) 面上会缩小, 从而使吸附原子之间的

电子云交叠增加, 作用加强. 同时由于表面原子的电子密度增加, 电子库仑斥力的增强, 吸附原子与衬底之间的距离也会增加, 从而导致衬底对吸附原子 3d 电子的作用减弱. 上述两种作用对表面原子磁矩都有很大的影响. 在多层吸附情况下, 表面磁性会随着层数的变化和晶面的不同而有很大的差异<sup>[14]</sup>.

## 4. 结 论

用密度泛函理论和总能计算研究了所有的 3d 过渡金属元素单层原子在 Pd(001) 表面的磁性, 在 GGA 近似下用 USPP 方法系统地计算了所有 3d 过渡金属单层在 Pd(001) 表面  $p(1 \times 1)$  和  $c(2 \times 2)$  两种磁性结构的吸附能和磁矩. 计算了 Sc, Ti, Cu 和 Zn 这 4 种 3d 金属原子单层在 Pd(001) 表面上的磁性结构, 发现在大块固体中不具有宏观磁性的 Sc 和 Ti 在 Pd(001) 表面可以形成 FM 性的  $p(1 \times 1)$  结构, 其磁矩大约是孤立原子磁矩的一半, 而 Cu 和 Zn 在该表面上的原子单层结构中不存在上述两种结构的表面磁性. 对于其他 6 种 3d 金属元素(V, Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni), 我们得到的结果与用 FLAPW 方法得到的结果既有分歧, 某些结果又有一些共同之处. 对于前三种原子(V, Cr 和 Mn), 两种计算结果的差别较大. 在已报道的用 FLAPW 方法计算的研究结果中, V, Cr 和 Mn 在 Pd(001) 表面的原子单层, 上述两种磁性结构都是存在的, 而又以  $c(2 \times 2)$  AFM 结构更为稳定. 而本文所得的结果是: V 与 Cr 只存在  $p(1 \times 1)$  FM 结构, Mn 则只存在  $c(2 \times 2)$  的 AFM 结构. 对于 V 的  $p(1 \times 1)$  FM 结构, 我们得到的原子磁矩为  $2.41\mu_B$ , 大于用全电子 FLAPW 得到的  $0.51\mu_B$ . 对于 Fe, Co 和 Ni 这 3 种金属元素,  $p(1 \times 1)$  和  $c(2 \times 2)$  两种磁性结构都是存在的, 而又以  $p(1 \times 1)$  FM 性单原子层结构略微稳定一些. 本文有关 3d 过渡金属原子单层在 Pd(001) 面上的理论预言, 希望能够得到实验工作者进一步的实验支持.

- [1] Kurz P, Bihlmayer G, Blügel S et al 2001 *Phys. Rev. B* **63** 096401  
 [2] Kurz P, Bihlmayer G, Hirai K et al 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 11106  
 [3] Asada T, Blügel S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 307  
 [4] Blügel S, Weinert M, Dederichs P H 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1077  
 [5] Khalifeh J M, Demangeat C 2004 *Surf. Sci.* **492** 235

- [6] Stepanyuk V S, Hergert W, Wildberger K et al 1996 *Phys. Rev. B* **53** 2121  
 [7] Andersen O K 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3060  
 [8] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892  
 [9] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H et al 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671  
 [10] Kresse G, Furthemüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15  
 Kresse G, Furthemüller J 1996 *Phys. Rev. B* **55** 11196

- [ 11 ] Tao X M , Tan M Q , Xu X J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3858  
( in Chinese ) [ 陶向明、谭明秋、徐小军等 2004 物理学报 **53** 3858 ]
- [ 12 ] Cai J Q , Tao X M , Chen W B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5350  
( in Chinese ) [ 蔡建秋、陶向明、陈文斌等 2005 物理学报 **54** 5350 ]
- [ 13 ] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* ( New York : John Wiley & Sons ) p74
- [ 14 ] Ernst A , Lueders M , Temmerman W M *et al* 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 5599

## Magnetism of 3d transition metal monolayers on Pd(001) surface : density functional theory study <sup>\*</sup>

Zhao Xin-Xin Tao Xiang-Ming Chen Wen-Bin Cai Jian-Qiu Tan Ming-Qiu<sup>†</sup>

( Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 26 November 2004 ; revised manuscript received 17 June 2005 )

### Abstract

In this article we present a report on the total energy calculations for the series of 3d transition metals as monolayers on Pd(001) surface using the density functional theory simulation. Analysis of total energy and magnetic moment shows that the first four atoms, i.e., Sc, Ti, V and Cr, favor  $p(1 \times 1)$  ferro-magnetic configuration. Manganese prefers  $c(2 \times 2)$  anti-ferromagnetic configuration on this surface. For the next three 3d transition metals, iron, cobalt and nickel, both  $p(1 \times 1)$  (ferro-magnetic) and  $c(2 \times 2)$  (antiferro-magnetic) configurations exist with a little difference in total energy. Copper and zinc monolayers do not show any magnetic ordering on the Pd(001) surface. Magnetic moment of vanadium in  $p(1 \times 1)$  configuration is  $2.41\mu_B$  per atom, which is in contrast to the previously reported  $0.51\mu_B$  using full-potential linearized augmented-plane-wave method. For the rest 3d atoms, the present results are very close to the available research results both quantitatively and qualitatively.

**Keywords :** Pd(001) surface, transition metal monolayer, surface magnetism

**PACC :** 7300, 7530T

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10204018 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : mqtan@zju.edu.cn