

Cu 表面性质的第一性原理分析*

舒瑜 张研 张建民†

(陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

(2010 年 12 月 14 日收到; 2011 年 4 月 25 日收到修改稿)

采用第一性原理赝势平面波方法, 计算并详细分析了面心立方 Cu 晶体及其 (100), (110) 和 (111) 这 3 个低指数表面的原子结构、表面能量及表面电子态密度. 表面能的计算结果表明, Cu (111) 表面的结构稳定性最好, Cu (100) 表面次之, Cu (110) 表面的结构稳定性最差. 3 个表面的表面原子弛豫量随着层数的增加而逐渐减弱. Cu (110) 表面的最表层原子相对收缩最大, Cu (100) 表面次之, Cu (111) 表面的最表层原子相对收缩最小. 表面原子弛豫不仅引起表面几何结构的变化, 而且使表面层原子的电子态密度峰形相对晶体内部发生变化, 这是表面能产生的主要原因, 而 Cu (110) 表面相对于 Cu (100) 与 Cu (111) 表面具有高表面活性的主要原因则源于其表面层原子电子态密度在高能级处的波峰相对晶体内部显著的升高.

关键词: Cu 晶体, 表面结构, 表面能, 态密度

PACS: 61.82.Bg, 82.45.Jn, 65.40.Gp, 71.20.-b

1 引言

对过渡金属表面结构、表面能及表面电子态密度的研究是研究许多表面现象如腐蚀、氧化、催化、晶体生长等的基础^[1]. 当切割晶体产生表面时, 位于表面几层的原子失去配位原子, 即表面原子结合键减少, 表面电子密度将明显改变. 表面几层的原子自动调整自己的位置以减小表面电子密度重新分配产生的力. 例如, 为了降低他们的动能, 电子平滑的移动和伸展以减弱电子密度的起伏, 从而降低表面能, 达到最稳定的表面结构. 因此, 相对理想晶体表面, 最外几层表面原子垂直 (向内或向外) 和平行移动, 甚至表面重构发生, 即表面的平移对称性改变. 虽然现在已经发展了很多测定表面原子结构和表面能的实验方法, 但其测量结果往往因测试试样与测试条件的不一致而存在一定的差异^[2-14].

过渡金属 Cu 因其良好的导电性能和机械性能广泛用于集成电路的内连导线, 长期以来吸引了众多研究者的极大兴趣. Cu 属于面心立方 (FCC) 结构, 对研究 FCC 过渡族金属及其表面具有普遍意

义. 一直以来, 理论方面无论是第一性原理方法或者半经验势方法对铜晶体及其表面的研究从未停止过^[15-29]. 以前的第一性原理计算尽管也计算了 Cu 表面原子的多层弛豫^[18,24,27], 但没有从电子态密度特别是各层原子的局域态密度进行分析. 半经验的嵌入原子法 (embedded atom method, 简记为 EAM)^[20,30] 和有效介质理论 (effective medium theory, 简记为 EMT)^[21] 虽然计算量小, 但属于原子层次的模拟方法, 而不是诸如第一性原理的电子层次的理论计算方法, 且其结果强烈地依赖于输入的实验参数如结合能和弹性常数等. 因此, 对于 Cu 晶体及其表面原子的几何结构、表面活化能力及表面电子态密度之间的联系仍缺乏系统而全面的研究. 本文应用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波 (PPPW) 方法对 Cu (100), (110), (111) 3 个低指数表面的原子结构, 表面能及表面电子态密度进行了详细研究, 深化了对 Cu 晶体不同表面几何与电子及价键结构、表面结构稳定性与表面活化能力的认识. 对所考虑的 Cu (100), (110), (111) 3 个低指数表面, 特别是开放的 (110) 表面没有考虑表面重构是因为在我们前面的研究中发现, Cu

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB631002) 和国家自然科学基金 (批准号: 51071098) 资助的课题.

† E-mail: jianm_zhang@yahoo.com

(110) 表面不会发生重构^[31].

2 计算模型和方法

基于局域密度泛函理论, 采用第一性原理赝势平面波方法 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包^[32-35] 进行计算. 所用的表面模型采用层晶 (slab) 超晶胞结构, Cu (100), (110), (111) 表面取自 FCC-Cu 晶体优化后的结构, 其原子层分别取 7, 9 和 7 层, 并通过 10 Å 厚的真空层将两个表面分开, 模型结构如图 1 所示. 其中 (100) 和 (110) 表面原子结构为 2 层重复, 而 (111) 表面为 3 层重复. 由于 3 个表面平行于表面的弛豫非常小, 可忽略不计, 因此我们只考虑层间弛豫. 离子和电子的相

互作用采用比超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials) 精确的投影缀加波 (projector augmented wave, 简记为 PAW) 赝势^[36] 描述, 它对很多材料都能给出非常精确的结构信息和能量信息. 电子交换与关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, 简记为 GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 模型^[37] 处理. 选择力和能量的收敛标准分别为 0.02 eV/Å 和每个原子 10^{-4} eV. 电子波函数用平面波函数展开, 平面波截断能取 340 eV. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法^[38], FFT 网格取 $(16 \times 16 \times 16)$. 表面计算时, 电子交换关联能仍取 GGA-PBE 模型, 对 Cu (100), (110) 和 (111) 表面 K 点分别取 $(10 \times 10 \times 1)$, $(7 \times 10 \times 1)$ 和 $(11 \times 11 \times 1)$.

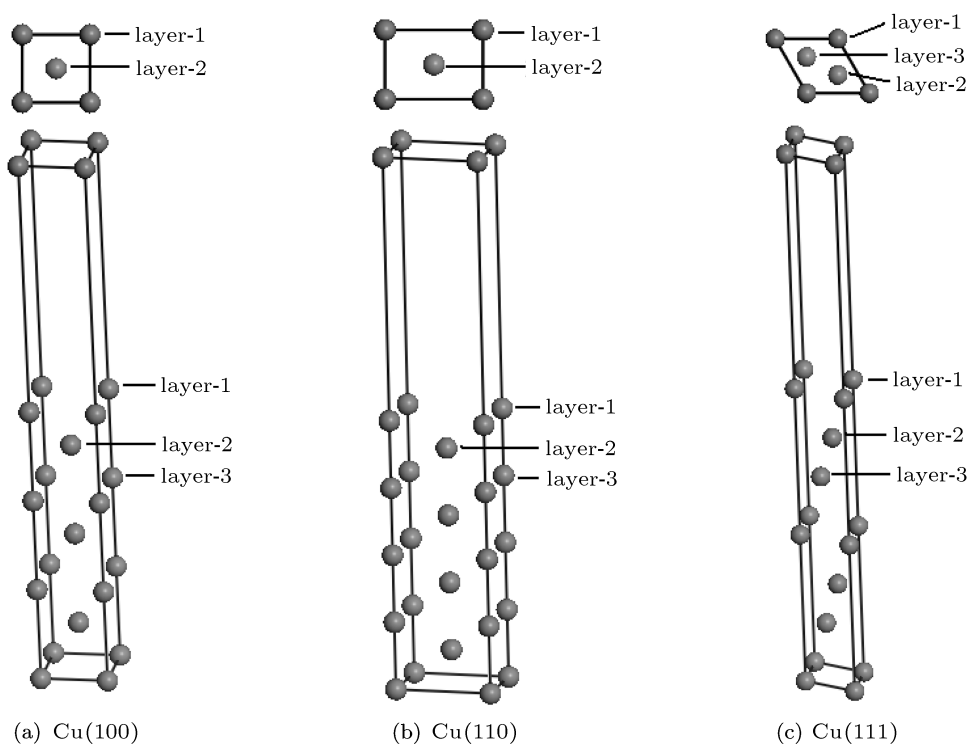


图 1 Cu (100), (110), (111) 表面层晶模型, 上面为各表面的俯视图

3 结果分析与讨论

3.1 体模型的测试

作为测试, 本文首先计算了 FCC-Cu 晶体的晶格常数 a_0 、结合能 E_c 、体模量 B 和原胞体积 V_{cell} , 其结果与实验值及他人的计算结果一并列在表 1 中. 可以看出, 本文计算的 Cu 晶体的 $a_0 = 3.603 \text{ \AA}$ (0.01%), $E_c = 3.749 \text{ eV}$ (7.42%,

5.9%), $B = 142.759 \text{ GPa}$ (3.45%), $V_{\text{cell}} = 11.695 \text{ \AA}^3$ (0.3%), 与实验值 $a_0 = 3.60 \text{ \AA}$, $E_c = 3.49 \text{ eV}$, $B = 137 \text{ GPa}$, $V_{\text{cell}} = 11.66 \text{ \AA}^3$ ^[2] 和 $E_c = 3.54 \text{ eV}$ ^[3] 都符合得很好, 括号中表示我们的计算值与实验值的相对偏差. 我们的结果与其他第一性原理方法如全电子线性缀加平面波 (LAPW)、全势线性缀加平面波 (FLAPW)、赝势平面波 (PPPW)GGA 计算的结果也符合得很好^[15-18].

表1 Cu 的晶格常数 a_0 、结合能 E_c 、体模量 B 和原胞体积 V_{cell}

方法	文献	晶格常数 $a_0/\text{\AA}$	结合能 E_c/eV	体模量 B/GPa	原胞体积 $V_{\text{cell}}/\text{\AA}^3$
PPPW(GGA)	本文	3.603	3.749	142.759	11.695
PPPW(GGA)	[15]		3.763	142	12.07
PPPW(LDA)	[15]		4.753	190	11.01
LAPW(GGA)	[16]	3.62		151	
LAPW(LDA)	[16]	3.52		192	
FLAPW(GGA)	[17]	3.63	3.51	142	
FLAPW(GGA)	[18]	3.63	3.74	138	
实验值	[2]	3.60	3.49	137	11.66
	[3]		3.54		

3.2 表面原子的弛豫

表2 Cu (100), (110), (111) 3 个表面的弛豫结果

表面	方法	文献	$\Delta d_{12}/\%$	$\Delta d_{23}/\%$	$\Delta d_{34}/\%$	$\Delta d_{45}/\%$
Cu (100)	PPPW	本文	-3.14	+0.87	+0.64	
Cu (100)	FLAPW	[18]	-2.89	+0.67	+0.38	
Cu (100)	PPPW	[19]	-3.02	+0.08	-0.24	
Cu (100)	EAM	[20]	-1.41	-0.33		
Cu (100)	EMT	[21]	-6.2	+0.5		
Cu (100)	LEED	[4]	-1.10 ± 0.40	$+1.70 \pm 0.60$		
Cu (100)	LEED	[5]	-1.00 ± 0.40	$+2.00 \pm 0.80$		
Cu (100)	SP-LEED	[6]	-1.2	+0.9		
Cu (110)	PPPW	本文	-10.5	+4.30	-0.94	+0.06
Cu (110)	FLAPW	[18]	-9.64	+3.62	-0.07	
Cu (110)	FLAPW	[22]	-10.2	+3.8		
Cu (110)	PPPW	[19]	-9.27	+2.77	-1.08	
Cu (110)	EAM	[20]	-4.93	+0.23		
Cu (110)	EAM	[23]	-4.5	+0.2	-0.5	
Cu (110)	EMT	[21]	-15	+1.4		
Cu (110)	LEED	[4]	-7.90	+2.40		
Cu (110)	LEED	[7]	-8.5 ± 0.6	$+2.3 \pm 0.8$		
Cu (110)	LEED	[8]	-10.0 ± 2.5	0.0 ± 2.5		
Cu (110)	LEED	[9]	-8 ± 3			
Cu (111)	PPPW	本文	-1.02	-0.52	-0.05	
Cu (111)	FLAPW	[18]	-0.56	-0.45	+0.08	
Cu (111)	FLAPW	[17]	-1.19	-0.65	-0.24	
Cu (111)	PPPW	[19]	-1.27	-0.64	-0.26	
Cu (111)	EAM	[20]	-0.39	-0.05		
Cu (111)	EMT	[21]	-4.6	+0.5		
Cu (111)	LEED	[10]	-0.3 ± 1			
Cu (111)	LEED	[11]	-0.7 ± 0.5			
Cu (111)	V-LEED	[12]	$< +1.0$			

根据本文所选模型的计算结果, 优化过程中只观察到了表面原子的弛豫, 其重构不明显, 因此表 2 只列出了 Cu 表面模型原子弛豫的几何结构参数的相对变化 $\Delta d_{ij} = (d_{ij} - d_0)/d_0 \times 100\%$, 正号表示层间距增大, 负号表示层间距减小, 式中的 d_{ij} 为第 i 层与第 j 层间间距, d_0 为 FCC-Cu 晶体的某晶面的面间距, 对 (100), (110), (111) 3 个指数面 d_0 分别为 $a_0/2 = 1.802 \text{ \AA}$, $\sqrt{2}a_0/4 = 1.274 \text{ \AA}$, $\sqrt{3}a_0/3 = 2.080 \text{ \AA}$. 作为比较, 表 2 还列出了已有的一些理论计算及实验的结果.

对 Cu (100) 表面, 表面最外两层原子间的层间距减小, 而第 2 层与第 3 层、第 3 层与第 4 层的层间距都增大, 这些趋势与 Davis 等 [4] 及 Noonan 等 [5] 的低能电子衍射 (LEED) 和 Lind 等 [6] 的自旋极化低能电子衍射 (SP-LEED) 的实验结果基本一致. 从表 2 可以看出本文的计算值 Δd_{12} 与 LEED 和 SP-LEED 的实验值在数值上相差一倍多, Δd_{23} 比 LEED 的结果小一倍多, 但与 SP-LEED 的实验值非常接近. 本文的 Δd_{12} 与其他第一性原理如 FLAPW [18] 及 PPPW [19] 的计算结果一致, Δd_{23} 及 Δd_{34} 与 FLAPW [18] 的计算结果一致, 而 Rodach 等 [19] 用 PPPW 计算的 Δd_{23} 较小且 Δd_{34} 为负值, 与本文用 PPPW 及 Da Silva 等 [18] 用 FLAPW 计算的结果不一致. 一些半经验的方法如嵌入原子法 (EAM) [20] 虽然对第 1, 2 层间距 Δd_{12} 的相对弛豫值得出与实验接近的结果, 但第 2, 3 层间距 Δd_{23} 的相对弛豫值却与实验及第一性原理的结果相反, 而修正的有效介质理论 (EMT) [21] 虽然在趋势上与实验及第一性原理结果一致, 但相对弛豫值却与它们相差很远.

从 Cu (110) 表面的计算结果分析, 我们清楚地发现振荡的弛豫现象, 即层间弛豫按 $- + - +$ 的规律变化, 这种交替弛豫的行为在 Cu (100) 和 (111) 表面并没有观察到. Cu (110) 表面原子弛豫效应随着层数的增加而逐渐减小, 即 $|\Delta d_{n,n+1}| > |\Delta d_{n+1,n+2}|$, 对 Cu (100) 和 (111) 表面也有同样的规律, 但由于实验条件的不同, 在实验上并没有得出一致的结果, 如 Davis 等 [4] 和 Noonan 等 [5] 测得 Cu(100) 表面第 2, 3 层间的弛豫量比第 1, 2 层间的大, 而其他实验测得第 1, 2 层间的弛豫量大 [6-8].

从表 2 还可以看出 Cu (110) 表面的弛豫结果与 LEED 的实验结果符合得很好, 并且和 Rodach 等 [19] 用 PPPW 及 Da Silva 等 [18] 用 FLAPW 计算

结果一致, 但 Ross 等 [22] 同样用 FLAPW 及半经验的 EAM [20,23] 和 EMT [21] 法计算所得结果与实验及我们的计算结果相差较大.

对 Cu (111) 表面, 我们发现表面几层都是向内弛豫的, 即层间弛豫为 $- - -$, 与文献 [17,19] 的结果一致, 但 Da Silva 等 [18] 用 FLAPW 得到 $- - +$ 的结果. 我们所得表面层的弛豫与 LEED 实验测得结果接近 [10,11], 但与非常低能电子衍射 (V-LEED) 实验得出的表面层向外弛豫 [12] 的结论相反. 同样半经验的 EAM [20] 和 EMT [21] 法对 Cu(111) 表面计算所得结果与实验及我们的计算结果相差较大.

比较 Cu (100), (110), (111) 3 个表面发现, 表面层原子向内收缩分别为 $0.06, 0.13, 0.02 \text{ \AA}$, 相对弛豫值为 $-3.14\%, -10.5\%, -1.02\%$, 表明 Cu (110) 表面原子的弛豫量最大, (100) 表面次之, (111) 表面最小.

3.3 表面能及结构稳定性

表面能是晶体在外力作用下解理断裂成两个半无限晶体时单位表面原子或单位面积所需的能量. 层晶模型的表面能计算公式为

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2} [E_{\text{slab}} - N_{\text{slab}} E_{\text{bulk}}]$$

或

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2s} [E_{\text{slab}} - N_{\text{slab}} E_{\text{bulk}}],$$

式中 E_{slab} 为弛豫后包含两个表面的层晶模型总能量, E_{bulk} 为晶体内每个原子的能量, s 为优化模型的表面面积, 对 (100), (110), (111) 3 个表面 s 分别为 $6.492 \text{ \AA}^2, 9.181 \text{ \AA}^2, 5.622 \text{ \AA}^2$. 在此模型中表面能是层晶层数 N_{slab} 的函数, 但我们发现当 N_{slab} 达到一定层数后, 表面能随着层数的增加改变非常小, 即表面能收敛到一个固定值, 我们比较 Cu (100) 表面 11 层与 7 层、Cu (110) 表面 13 层与 9 层、Cu (111) 表面 11 层与 7 层模型的表面能计算值发现相差非常小, 所以 7 层、9 层、7 层的层晶模型足以描述 (100), (110), (111) 表面的各项性质.

本文表面能的计算结果列在表 3 中, 为了比较, 表 3 还列出了其他第一性原理方法、半经验方法及实验测得的结果. 从表 3 可见, 我们用 PPPW 计算的 Cu 3 个表面的表面能与 FLAPW 方法 GGA 近似计算的表面能值非常接近, 而 FLAPW 方法 LDA 近似计算的表面能比 GGA 近似计算值大 [24,25]. Rodach 等用 PPPW 方法 LDA 近似计算

的表面能^[19]比我们用GGA近似计算值大,这是因为LDA近似一般会过高估计金属的结合能,体模量及表面能. Skriver等^[26,27]用线性原子球轨道方法(LMTO)的LDA近似和GGA近似计算的表面能都较大,而半经验方法如EAM计算的表面能较小^[28],紧束缚(TB)计算的表面能也较大^[29].和实验值^[13,14]相比,本文计算的Cu(100)表面的表面能略低一些,这主要是由于本文计算的表面能没有考虑温度的影响.由于Cu(111)表面能最低,Cu(100)表面能较高,Cu(110)表面能最大,因此Cu(111)表面最稳定,其活性最差;

Cu(100)表面次之;Cu(110)表面最不稳定,其活性最高.值得指出的是,从第一性原理计算所得的Cu(111),Cu(100)与Cu(110)的表面能变化趋势 $E_{(111)}:E_{(100)}:E_{(110)} = 1:1.091:1.150$ 与采用热力学-准化学方法估算的 $E_{(111)}:E_{(100)}:E_{(110)} = 1:1.115:1.021$ 相比^[39],虽然数值相差不大,但变化趋势却不完全相同.热力学-准化学方法预计FCC金属(100)表面的活性最高,而从第一性原理计算的结果却表明表面活性最高的是Cu(110)表面.从FCC金属表面原子密排程度来看,第一性原理计算结果更加符合实际情况.

表3 Cu(100), (110), (111)表面的单个原子的表面能

方法	文献	Cu(100)		Cu(110)		Cu(111)	
		eV	Jm ⁻²	eV	Jm ⁻²	eV	Jm ⁻²
PPPW(GGA)	本文	0.622	1.532	0.926	1.614	0.493	1.404
FLAPW(GGA)	[24]	0.603		0.901		0.469	
FLAPW(LDA)	[25]	0.81		1.25		0.62	
FLAPW(GGA)	[17]					0.50	1.41
LAPW(LDA)	[17]					0.64	1.92
PPPW(LDA)	[19]		1.712		1.846		1.585
MTO(LDA)	[26]	0.85	2.09	1.33	2.31	0.69	1.96
LMTO(GGA)	[27]	0.906	2.166	1.323	2.237	0.707	1.952
EAM	[28]		1.288				1.181
TB	[29]	0.748		1.121		0.581	
实验	[13]		1.77				
实验	[14]		1.83				

3.4 表面态密度

为了揭示Cu晶体不同表面结构稳定性差异的电子机制,本文对Cu晶体及其表面模型电子态密度(density of states, 简记为DOS)进行了分析,如图2和3所示.图2(a)为Cu晶体的总电子态密度及s, p, d分波电子态密度,图2(b), (c), (d)分别为Cu(100), (110), (111)表面的总电子态密度及不同原子层的局域电子态密度.图3为Cu晶体及(100), (110), (111)表面在Fermi能级附近的电子态密度DOS,为了区分我们用粗实线表示Cu晶体及其s, p, d分波电子态密度,而Cu(100), (110), (111)表面的电子态密度曲线上取有代表性的几个数据用不同的符号进行标识.

从图2(a)可见:Cu晶体中大部分电子分布在Fermi能级(图中虚线所示,Fermi能级 E_F 的值已设为0)以下,其价电子态密度主要由3d, 4s与4p

(由部分4s电子转移所致)分波态密度构成,其中绝大部分为3d电子贡献(因为3d轨道填满了10个电子),-1 eV以上的宽隙能隙穿过Fermi能级,表明了Cu晶体的金属性.为考察各种电子对Fermi能级附近态密度的贡献,我们绘出了Cu晶体在Fermi能级附近的电子态密度,如图3中粗实线所示.可以明显地看出,在Fermi能级附近,Cu晶体导电电子是由s, p, d电子共同贡献的,且按s, p, d的次序依次增加.

与图2(a)表示的Cu晶体的sum曲线在Fermi能级以下的峰1, 2和3相比,我们发现在图2(b), (c), (d)中表示的Cu(100), Cu(110), Cu(111)表面对应的高能区峰1升高,而低能区的峰2和3降低,尤其是开放的Cu(110)和Cu(100)表面.正是这些在高能区电子态密度的增加和低能区电子态密度的减少使表面结构处于比晶体结构能量相对较高的状态,因而出现了表面能,而其增减的相对幅度

则决定了表面能的相对大小、稳定性及活性. 但从图 3 中 3 个 Cu 表面与 Cu 晶体 (sum 曲线) 在 Fermi 能级处的态密度值比较发现, Cu (111) 表面的价电子态密度比 Cu 晶体的高, 而 Cu (100) 和 (110) 表面的价电子态密度比 Cu 晶体的低, 表明 Cu (111) 密排表面的导电性增强, 而开放的 Cu (100) 和 (110) 表面的导电性减弱. 由于 Fermi 能级是填充 (或占据) 电子的最高能量, 也就是说 Fermi 能级以下的

态为电子的占据态 (occupied state), 而 Fermi 能级以上的态为未占据态 (unoccupied state). 图 3 中 Cu (111) 表面的价电子态密度曲线在 Fermi 能级以下从 -1 到 0 eV 高能量区域的积分面积 (0.344) 小于 Cu (100) 和 (110) 表面的价电子态密度曲线下对应区域的积分面积 (分别为 0.357 和 0.381), 也表明 Cu (111) 表面处于高能级的电子最少, 结构稳定性最高.

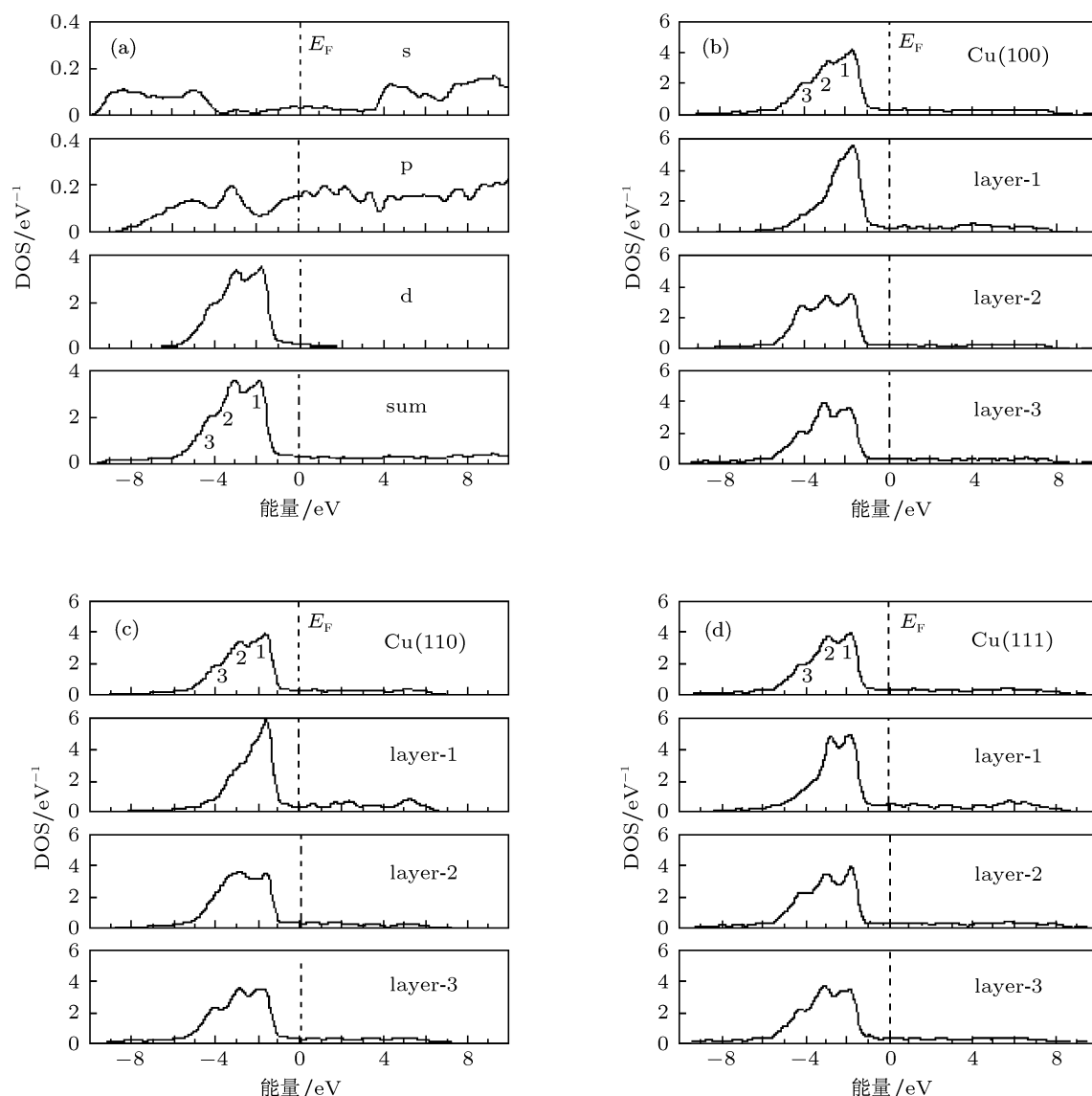


图 2 Cu 晶体及 (100), (110), (111) 表面的电子态密度 DOS

进一步对 3 个 Cu 表面不同原子层的局域电子态密度比较发现: 表面层原子 (layer-1) 的局域电子态密度相对于晶体内原子 (见图 2(a) 中的 sum) 及内层原子 (layer-3) 发生了很大的变化, 低能级 -4 eV 处的电子态密度峰消失; 较高能

级 -3 eV 处的电子态密度峰除了 Cu (111) 表面小幅增加外, Cu (110) 和 Cu (100) 表面也几乎消失; 而高能级 -1.7 eV 处的电子态密度峰都增大, 增大的幅度依次为: Cu (111) 约为 0.9 eV $^{-1}$, Cu (100) 约为 1.5 eV $^{-1}$, Cu (110) 约为 1.9 eV $^{-1}$, 这与 3 个表面

的表面层原子的收缩程度一致,即说明表面层的弛豫越大,所对应的电子态密度的变化越大.在 Fermi 能级处,表面层原子的局域电子态密度高于晶体内原子及内层原子.显然,正是这些表面层电子态密度的变化引起了不同表面结构稳定性的差异.进一步比较不同原子层局域电子态密度不难看出,对表面电子结构造成影响的主要是 layer-1 和 layer-2.比较 layer-2 与 layer-3 的局域电子态密度可见,layer-2 层的原子也处于较高的电子能态,因而也具有较高的活化能力,因此这也是热力学-准化学方法不能准确预测不同表面结构稳定性的一个原因.

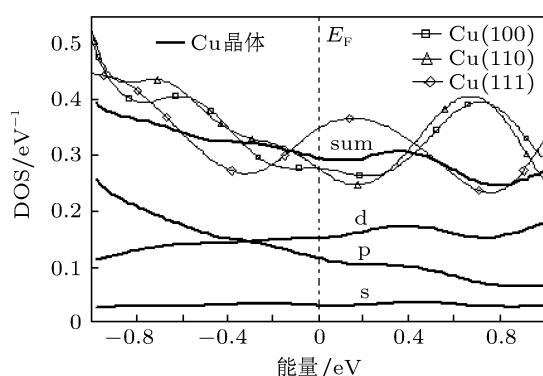


图3 Cu 晶体及 (100), (110), (111) 表面在 Fermi 能级附近的电子态密度 DOS

4 结论

采用基于 DFT 的第一性原理赝势平面波方

法对 Cu 晶体的原子结构参数、电子态密度及其 Cu (100), (110), (111) 表面的原子结构、表面能、各表面层 Cu 原子的弛豫特性和电子态密度进行了系统研究.结果表明: Cu 晶体的平衡晶格常数 $a_0 = 3.603 \text{ \AA}$ 、结合能 $E_c = 3.749 \text{ eV}$ 、体模量 $B = 142.759 \text{ GPa}$, 和其他第一性原理理论计算及各种实验的结果一致; Cu (100), (110), (111) 表面的表面能与其他第一性原理计算及实验的结果都比较符合,其表面能的大小顺序为: $E_{(111)} < E_{(100)} < E_{(110)}$, 相应的结构稳定性为: Cu (111) 表面最稳定, Cu (100) 表面次之, Cu (110) 表面稳定性最差.表面原子弛豫效应随着层数的增加而逐渐减弱,即 $|\Delta d_{n,n+1}| > |\Delta d_{n+1,n+2}|$, 其中 Cu (110) 表面的最表层原子相对收缩最大,而 Cu (111) 表面的最表层原子相对收缩最小, Cu (100), Cu (110), Cu (111) 表面几层的弛豫规律分别 (- + +)、(- + - +)、(- - -).对 Cu 晶体及表面的电子态密度分析发现, Cu 的 3 个表面的表面层原子的弛豫与表面层电子态密度的变化相对应,其表面层的态密度波峰相对 Cu 晶体在价电子区变窄变高,其中 Cu (110) 表面层变化最大,而 Cu (111) 表面层变化最小,对各个表面,比较不同原子层局域电子态密度发现,对表面电子结构造成影响的主要是表面层 Layer-1 和次表层 Layer-2. Layer-2 层的原子也处于较高的电子能态,因而也具有较高的活化能力.表面电子态密度相对体内的变化使表面具有活性,而表面键合特性的差异则决定了不同表面结构稳定性的高低.

- [1] Desjonquères M C, Spanjaard D 1995 *Concepts in Surface Science* (New York: Springer Press) p1
- [2] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* 7th Ed (New York: Wiley Press) p152
- [3] Smith C J 1976 *Metals Reference Book* (5th Ed.) (London: Butterworth Press) p186
- [4] Davis H L, Noonan J R 1983 *Surf. Sci.* **126** 245
- [5] Noonan J R, Davis H L 1982 *Bull. Am. Phys. Soc.* **27** 237
- [6] Lind D M, Dunning F B, Walters G K, Davis H L 1987 *Phys. Rev. B* **35** 9037
- [7] Adams D L, Nielsen H B, Andersen J N 1983 *Surf. Sci.* **128** 294
- [8] Davis H L, Noonan J R, Jenkins L H 1979 *Surf. Sci.* **83** 559
- [9] Noonan J R, Davis H L 1980 *Surf. Sci.* **99**, L424
- [10] Tear S P, Röhl K, Prutton M 1981 *J. Phys. C* **14** 3297.
- [11] Lindgren S Å, Walldén L, Rundgren J, Westrin P 1984 *Phys. Rev. B* **29** 576
- [12] Bartoš I, Jaroš P, Barbieri A, van Hove M A, Chung W F, Cal Q, Altman M S 1995 *Surf. Sci. Lett.* **2** 477
- [13] Tyson W R, Miller W A 1977 *Surf. Sci.* **62** 267
- [14] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K 1988 *Cohesion in Metals* (Amsterdam: North-Holland Press)
- [15] Domain C, Becquart C S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 024103
- [16] Khein A, Singh D J, Umrigar C J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4105
- [17] Da Silva J L F 2002 *Ph. D. Dissertation* (Berlin: Technical University Berlin, Germany)
- [18] Da Silva J L F, Schroeder K, Blügel S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245411
- [19] Rodach T, Bohnen K P, Ho K M 1993 *Surf. Sci.* **286** 66
- [20] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [21] Sinnott S B, Stave M S, Raeker T J, de Pristo A E 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8927
- [22] Ross C, Schirmer B, Wuttig M, Gauthier Y, Bihlmayer G, Blügel

- S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2607
- [23] Sklyadneva I Y, Rusina G G, Chulkov E V 1998 *Surf. Sci.* **416** 17
- [24] Da Silva J L F, Barreateau C, Schroeder K, Schroeder K, Blügel S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125402
- [25] Galanakis I, Bihlmayer G, Bellini V, Papanikolaou N, Zeller R, Blögel S, Dederichs P H 2002 *Europhys. Lett.* **58** 751
- [26] Skriver H L, Rosengaard N M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 7157
- [27] Vitos L, Skriver H L, Kollár J 1999 *Surf. Sci.* **425** 212
- [28] Tian Z J, Rahman T S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 9751
- [29] Raouafi F, Barreateau C, Desjonquères M C, Spanjaard D 2002 *Surf. Sci.* **505** 183
- [30] Wan J, Shen S G, Fan X Q 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1161 (in Chinese) [万钧, 申三国, 范希庆 1997 物理学报 **46** 1161]
- [31] Zhang J M, Li H Y, Xu K W 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1623
- [32] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [33] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [37] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5390
- [39] Xiao J M, Zhu F W 1999 *Energetics of Materials* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Press) p417 (in Chinese) [肖纪美, 朱逢吾 1999 材料能量学 (上海: 上海科学技术出版社) 第 417 页]

First-principles analysis of properties of Cu surfaces*

Shu Yu Zhang Yan Zhang Jian-Min[†]

(College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(Received 14 December 2010; revised manuscript received 25 April 2011)

Abstract

Using first-principles pseudopotential plane wave method, the energy, atomic geometry and electronic density of states of FCC Cu crystal and its (111), (110) and (100) surface models were calculated and analyzed. According to the calculated results of the surface energy, the structural stability of the Cu surfaces increases for Cu (110), Cu (100), Cu (111) surfaces successively. The relaxation extent of the surface atoms decreases successively with the increasing the number of the layers. For the inwards relaxation of the surface layer atoms, Cu (110) surface moves maximum, Cu (100) takes second place, Cu (111) surface moves least. It was found that the relaxation of the surface atom layers not only causes the change of geometrical structures of the surface models but also leads to the change of peak contour of density of states (DOS) of surface layer atoms comparing with crystal inside. The increment of the total energy caused by these change is the main reason of the surface energy. And that the Cu (110) surface having higher activity than that of Cu(111) and Cu(100) surfaces may be attributed to its apparent rising of the surface layer atoms DOS in the high energy level.

Keywords: Cu crystal, surface structure, surface energy, density of states

PACS: 61.82.Bg, 82.45.Jn, 65.40.Gp, 71.20.-b

* Project supported by the State Key Development for Basic Research of China (Grant No. 2010CB631002), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071098).

[†] E-mail: jianm.zhang@yahoo.com