

用嵌入原子方法研究 Cu(100) 面声子色散

罗宁胜 徐文兰

(上海技术物理所红外物理实验室)

1988年9月5日收到

本文采用基于密度泛函理论发展的嵌入原子方法,推导了由半经验函数嵌入能和排斥势所表达的晶格动力学矩阵公式,以 Cu(100) 面为例,得到了该面三个主要对称方向的色散关系.其中,沿 ΓX 方向的瑞利声子色散曲线与新近的电子能量损失谱所得实验结果相比,符合较好.文中还讨论了一些表面模的局域程度以及振动方式.

一、引 言

近年来,随着实验技术的发展,表面声子谱的探测已成为可能.其实验手段主要有两种,一是电子能量损失谱^[1],另一是 He 原子的非弹性散射^[2].这两种实验手段标志着表面结构和表面晶格动力学研究的很大进步.有关表面几何状态和对应的键力大小的信息,现在都可以由测量的表面声子色散关系获得.但另一方面,迄今为止关于面心立方金属还没有较好的第一性原理计算可供实验者作参考.唯一的表面声子色散的第一性原理计算是 Ho 和 Bohnen^[3] 对 Al(110) 面上作的.早年,Allen 等人^[4]用朗德琼斯势研究了面心立方晶体的表面振动,但他们没有针对某个具体材料,因此只是确定了某些表面振动的定性性质.以后,Black 等人^[5]采用力常数模型研究了表面振动.在这种模型中,力常数是拟合材料的弹性常数和实验测得的体声子色散关系得到的,由于没有考虑到表面附近原子相互作用与体内情形的差异,所得到的表面声子频率势必与实验不符.为此,他们半经验地调节表面附近的力常数.显然这种模型是有缺陷的.我们将 Daw 和 Baskes^[6] 基于密度泛函理论发展的嵌入原子方法用于研究表面晶格动力学问题时发现^[7],这种方法给出了原子与其周围电子气背景的相互作用,而表面的存在则对应电荷密度背景的变化,而且对于不同结构的表面有不同的电荷密度背景的分布.因此,该方法能够分辨原子间相互作用在体内与在表面附近的差别,以及它们在不同表面结构中的差异,不需要引入任何可调参数就可以进行表面晶格动力学的计算.

嵌入原子方法是一种建立在准原子物理图象上的半经验方法,即用晶格常数、弹性常数、凝聚能、空位形成能、金属的状态方程等等来拟合以嵌入能和排斥势之和所表示的总能量.这种方法已广泛应用于多种金属材料性质的研究上.例如,位错传播^[8],表面偏析^[9],表面再构^[10],体声子谱^[11]等等.我们已经采用这种方法得到了描述 Cu 基态相互作用性质的半经验函数,计算了 Cu 的体内面间力常数和体声子谱^[12];还计算了 Cu(100), (111), (110) 表面振动的面间力常数和相应的投影态密度^[7];计算结果与实验相比较都符合得很好.这样,这些工作为将嵌入原子方法进一步应用于 Cu 表面声子的频谱计算提供了依

据。本文中,推导了由半经验函数嵌入能和短程排斥势所表达的表面晶格动力学矩阵的公式。作为例子,计算了 Cu(100) 面的声子色散关系;计算的 Cu(100) 面沿 ΓX 方向的瑞利声子色散曲线与电子能量损失谱所得实验结果相比符合较好。

二、理 论

固体中的每一个原子可以看作是一个杂质嵌入在其它原子组成的主晶格背景中。由于杂质的能量取决于没有该杂质时主晶格在该处的电荷密度的泛函,这样固体粘滞能可以用嵌入能来表示。这即是嵌入原子方法的主要思想^[6]。

对于一单原子晶体,嵌入原子方法将其总能表示为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi(R_{ij}), \quad (1)$$

式中 $F(\rho_{h,i})$ 为嵌入能,它是原子种类和电荷密度 $\rho_{h,i}$ 的泛函; $\phi(R_{ij})$ 为第 i 个原子和第 j 个原子间的短程排斥势;求和遍及晶体所有原子。 i 原子处的电荷密度 $\rho_{h,i}$ 是所有其它原子的电荷密度在该处的线性叠加

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(i \neq i)} \rho^a(R_{ij}), \quad (2)$$

式中 $\rho^a(R_{ij})$ 为原子的电荷密度。对排斥势采用如下形式:

$$\phi(R_{ij}) = z^2(R_{ij})/R_{ij}, \quad (3)$$

式中有有效电荷 $z(R_{ij})$ 为原子种类和原子间距离 R_{ij} 的函数。

很明显,(1)式所表达的总能是一种多体作用的描述方式。两原子间的相互作用能不仅与原子间距有关,还与两原子的周围环境有关。我们已经采用 Daw 和 Baskes 计算 Ni 和 Pd 的类似的计算方法得到了 Cu 的半经验函数^[12],即用嵌入能和排斥势所表示的总能拟合 Cu 的晶格常数、弹性常数、凝聚能和空位形成能。有关 Cu 的 F 和 ϕ 的数据见文献[12]。

总能关于原子位移的二阶导数即给出原子间的力常数。在准简谐近似下^[4],力常数矩阵元可表达为

$$\Phi_{\alpha\beta,ij} = \left(\frac{d^2 E_{\text{tot}}}{d u_{\alpha i} d u_{\beta j}} \right)_0, \quad (4)$$

式中 $u_{\alpha i}$ 为第 i 个原子位移的 α 方向分量, $\alpha, \beta = x, y, z$, 下标“0”表示求导是在原子的平均位置处进行的。考虑一组与表面平行的原子面,由于二维的平移对称性,在同一原子面上的原子具有相同的电荷密度,靠近表面的不同层的原子面有不同的电荷密度;而且对于不同的表面有不同的电荷密度分布。因此,嵌入原子方法能够分辨原子间相互作用在体内与在表面附近的区别,以及它们在不同的表面结构中的差异^[7]。

表面晶格动力学方程可写为

$$\sum_{l'\beta} D_{\alpha\beta}(ll'; \mathbf{q}) \xi_{\beta}(l', \mathbf{q}) = \omega^2(\mathbf{q}) \xi_{\alpha}(l, \mathbf{q}), \quad (5)$$

式中 $\mathbf{q}$ 为二维波矢。表面晶格动力学矩阵元为

$$D_{\alpha\beta}(ll'; \mathbf{q}) = [M(l)M(l')]^{-\frac{1}{2}} \sum_{n'} \Phi_{\alpha\beta}(0l; n'l') \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(0l; n'l')], \quad (6)$$

式中“ $n'l'$ ”指平行于表面的第 l' 面上的第 n' 原子. $M(l)$ 和 $M(l')$ 为原子质量. 在单原子晶体中可取为 1, 且式中

$$\mathbf{R}(0l; n'l') = \mathbf{R}(0l) - \mathbf{R}(n'l'), \quad (7)$$

$\mathbf{R}(n'l')$ 为平行于表面的第 l' 面上第 n' 原子的位矢. 这样, 基于准简谐近似和嵌入原子方法建立的体系, 表面晶格动力学矩阵可推导为

$$D_{\alpha\beta}(ll'; \mathbf{q}) = D_1 + D_2 + D_3 + D_4, \quad (8)$$

$$D_1 = F''(\rho_{h,l}) V_\alpha(l) V_\beta(l') \delta_{ll'} - \sum_{l_0} F''(\rho_{h,l_0}) T_\alpha(l, l_0) T_\beta(l_0, l'), \quad (9)$$

$$D_2 = -F''(\rho_{h,l}) V_\alpha(l) T_\beta(l, l') + F''(\rho_{h,l'}) V_\beta(l') T_\alpha(l, l'), \quad (10)$$

$$D_3 = \sum_{n_0 l_0} \{ [F'(\rho_{h,l}) + F'(\rho_{h,l_0})] \omega_{\alpha\beta}(\rho^a, 0l; n_0 l_0) + \omega_{\alpha\beta}(\varphi, 0l; n_0 l_0) \} \delta_{ll'}, \quad (11)$$

$$D_4 = - \sum_{n'} \{ [F'(\rho_{h,l}) + F'(\rho_{h,l'})] \omega_{\alpha\beta}(\rho^a, 0l, n'l') + \omega_{\alpha\beta}(\varphi, 0l; n'l') \} \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(0l; n'l')]. \quad (12)$$

$$V_\alpha(l) = \sum_{n_0 l_0} \rho^{a'}(R(0l; n_0 l_0)) \frac{R_\alpha(0l; n_0 l_0)}{R(0l; n_0 l_0)}, \quad (13)$$

$$T_\alpha(l, l') = \sum_{n'} \rho^{a'}(R(0l; n'l')) \frac{R_\alpha(0l; n'l')}{R(0l; n'l')} \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(0l; n'l')], \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\beta}(f, 0l; n'l') = & \left[f''(R(0l; n'l')) - \frac{f'(R(0l; n'l'))}{R(0l; n'l')} \right] \\ & \cdot \frac{R_\alpha(0l; n'l') R_\beta(0l; n'l')}{R^2(0l; n'l')} + \frac{f'(R(0l; n'l'))}{R(0l; n'l')} \delta_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (15)$$

式中 $\rho_{h,l}$ 为第 l 面上原子的电荷密度, 函数 f 可取为 ρ^a 和 φ , 求和 n' 遍及面上所有原子, 求和 l_0 遍及所有的面, 求和 $n_0 l_0$ 则遍及晶体中所有原子. 此外, 上式中凡求和涉及使原子间距 R 为零的点皆应去掉, 使其不包含在求和中.

三、计算结果和讨论

采用以上推导的表面晶格动力学矩阵的公式, 计算 15 层原子的 Cu 薄层, 薄层的每个原子层包含无穷多个原子. 通过求解动力学方程, 即可确定系统的振动频率和振动模式, 从而可分析表面的振动模式和频率. 在图 1 中给出 Cu(100) 面的二维布区图和计算得的沿 ΓX , XM 和 $M\Gamma$ 方向的声子色散曲线. 表面振动模式采用 Allen 等人^[4]的符号. 计算发现 S_1, S_2, S_4, S_5, S_6 和 S_7 表面模, 而没有发现 $M_1, S_3, MS_4, S_8, S_9, S_{10}$ 和 S_{11} 模. 这也许是嵌入原子方法建立的相互作用系统本身的原因, 也许是计算时取的波矢数值间距不够小, 因为 $M_1, S_3, MS_4, S_8, S_9, S_{10}$ 和 S_{11} 模存在的波矢区域非常小. 在图 2 和图 3 中给出 Cu(100) 面上表面模的平方振幅在各个原子层上的分布图, 从这些图中可

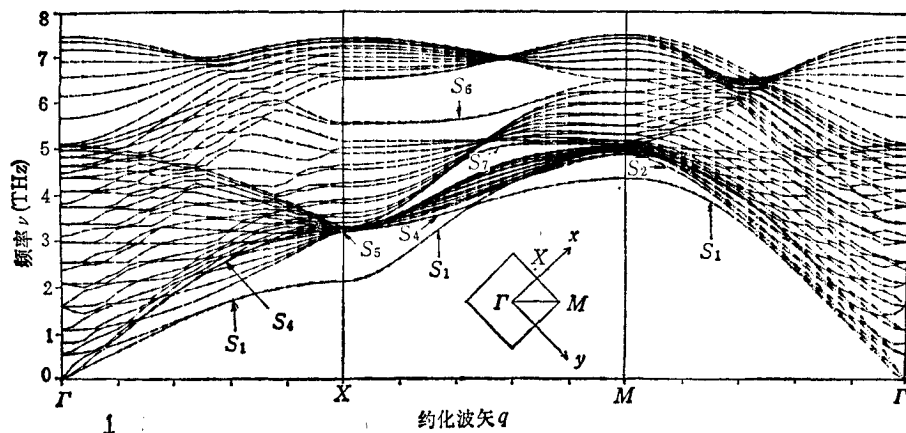


图1 Cu(100) 表面的二维布区图和计算中选取的 x - y 坐标方向, 以及由嵌入原子方法计算得的 Cu(100) 表面沿 ΓX , XM 和 $M\Gamma$ 方向的声子色散曲线

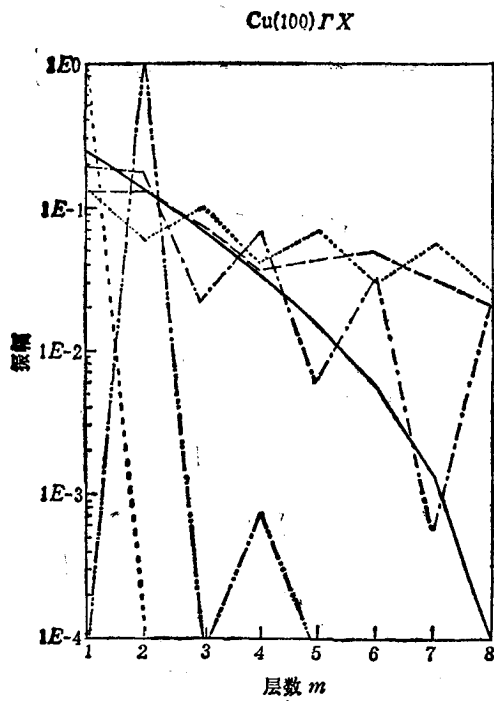


图2 Cu(100) 面沿 ΓX 方向的 S_1, S_2, S_3 和 S_4 表面模的平方振幅在各个原子层上的分布图 (ΓX) 表示 Γ 到 X 的中点位置。——为 $S_1(\Gamma X)$; 粗---为 $S_2(X)$; ---为 $S_3(\Gamma X)$; 细.....为 $S_4(X)$; -.-.-为 $S_4(X)$; -.-.-为 $S_4(X)$

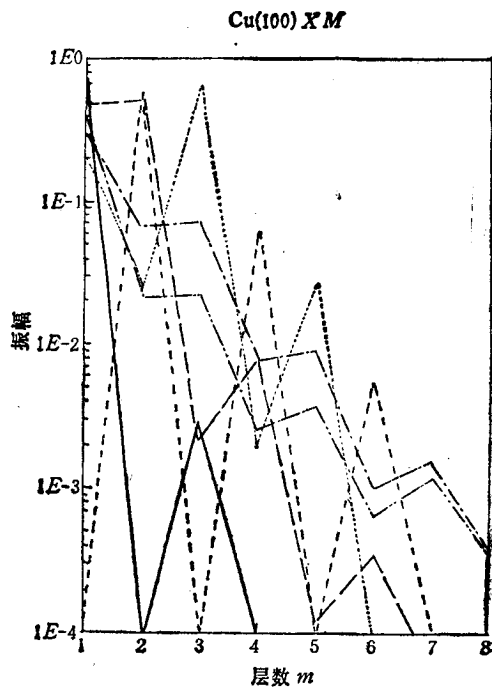


图3 Cu(100) 面沿 XM 方向的 S_1, S_2, S_3 和 S_4 表面模的平方振幅在各个原子层上的分布图 (XM) 表示 X 到 M 的中点位置。——为 $S_1(M)$; 粗---为 $S_2(M)$; ---为 $S_3(XM)$; 细.....为 $S_4(XM)$; -.-.-为 $S_4(XM)$; -.-.-为 $S_4(XM)$

以直接看出 Cu(100) 面上各个表面模的局域方式。表 1 和表 2 给出相应表面模的频率及最靠近表面的四层原子振动的本征矢投影, 从这些表中可以直接看出 Cu(100) 面上各个表面模的极化方式, 即表面振动中的各层原子的振动方向。

表 1 Cu(100) 面沿 ΓX 方向的 S_1, S_2, S_3 和 S_4 表面模的本征频率和相应表面附近四层的本征矢

模式	频率 (THz)	表面附近四层原子振动的本征矢											
		第一层			第二层			第三层			第四层		
		ξ_x	ξ_y	ξ_z	ξ_x	ξ_y	ξ_z	ξ_x	ξ_y	ξ_z	ξ_x	ξ_y	ξ_z
$S_1(\Gamma X)$	1.48	0.00	0.50	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.18	0.00
$S_1(X)$	2.13	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$S_2(\Gamma X)$	2.25	0.12	0.00	0.34	-0.06	0.00	0.36	-0.18	0.00	0.20	-0.19	0.00	-0.02
$S_2(X)$	3.25	0.00	0.00	0.37	-0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.31	0.20	0.00	0.00
$S_3(X)$	5.55	-0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	-0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
$S_3(X)$	3.21	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00

表 2 Cu(100) 面沿 XM 方向的 S_1, S_2, S_3, S_4 和 S_5 表面模的本征频率和相应表面附近四层的本征矢

模式	频率 (THz)	表面附近四层原子振动的本征矢											
		第一层			第二层			第三层			第四层		
		ξ_x	ξ_y	ξ_z	ξ_x	ξ_y	ξ_z	ξ_x	ξ_y	ξ_z	ξ_x	ξ_y	ξ_z
$S_1(M)$	4.38	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.00
$S_2(M)$	4.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.25
$S_3(XM)$	5.72	0.69	0.00	0.00	0.00	0.49	-0.51	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.07
$S_4(XM)$	4.97	0.00	-0.25	-0.39	-0.16	0.00	0.00	0.00	0.60	-0.52	-0.04	0.00	0.00
$S_4(XM)$	3.85	0.00	-0.03	0.56	-0.26	0.00	0.00	0.00	0.08	-0.26	0.09	0.00	0.00
$S_4(XM)$	3.94	0.00	0.64	-0.12	-0.14	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.14	0.05	0.00	0.00

在表面晶格动力学的计算中,薄层的层数越多,体模则会越丰富,越来越充满在体带中.而由薄层两个表面所引起的表面模的曲线的分裂(如图 1 中 ΓX 方向的 S_1 在 Γ 点附近的情形)即会迅速减小^[4]. 发现在 Cu(100) 的 15 层原子薄层中,长波段的分裂相对较大.这是由于长波振动时两个表面相互影响较大;如果计算更多的原子层,这种分裂将会减小,但需要更多的计算机内存和时间.

在 Cu(100) 面上, S_1 和 S_4 模的极化较为有趣. 在 X 点时, S_1 模是严格的 SH 模 (Shear-Horizontal mode), 振动平行于表面且垂直于 q , 并局域在第一层原子上; S_4 模则是 SV 模 (Shear-Vertical mode), 振动垂直于表面 (S_4 模虽然落在体模范围内,但由于 S_4 模对应的振动主要是垂直于表面的,而其周围的模式主要是平行于表面的,这即是 将 S_4 确认为表面模的原因之一). 当从 X 点向 M 点靠拢时,这两个模相互交换它们的振动性质,在其频率相交点处它们具有相同的极化方式. 此后 S_1 模的振动越来越趋于垂直于表面,直到 M 点 S_1 模才完全垂直于表面,且严格局域在第一层原子上; 另一方面, S_4 模则更多地拥有平行于表面振动的性质,直到 X 与 M 的中点附近成为体模.

S_3 模落在体模区域内,仅仅存在于 X 点附近较小区域,是一种 SH 模,完全局域在第二层原子上. S_2 模在 M 点是 SV 模,也是几乎完全局域在第二层原子上. S_5 模落在体模的间隙之间,从 X 到 M 点是纵模,振动方向平行于 q . S_5 模是 SH-SV 模,局域在第三层原子上.

总之, 我们计算的 Cu(100) 面的声子色散关系定性上与力常数模型的计算^[19]相符, 在定量上我们将瑞利波 (Rayleigh wave) 在 ΓX 方向上与最近的实验结果^[13]相比较, 由图 4 给出, 发现计算结果与实验数据符合得很好。由于缺乏其它两个方向的实验数据, 这里没有作相应的比较。

四、结 语

本文将嵌入原子方法应用到了表面声子色散关系的研究, 给过渡金属的表面晶格动力学提供了一种新的处理多体相互作用的方法。在计算中只要半经验函数 F 和 ϕ 一经求出, 不需要引入任何可调参数就能统一地处理体内和表面的晶格振动问题。本文以 Cu 为例作了计算。本方法可能适用于其它过渡金属的表面振动问题。

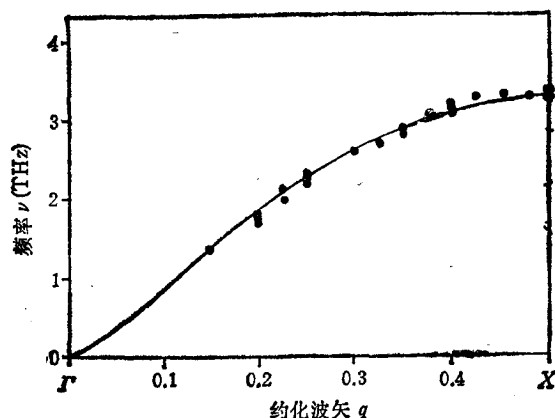


图 4 计算得的和实验测得的 Cu(100) 面在 ΓX 方向上的瑞利声子 (S_R) 色散曲线 实验点取自文献 [13]。

- [1] H. Ibach and T. S. Rahman, in 5th International Conference on Solid Surfaces, edited by R. Vanselow and R. Howe, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 35, Springer, Berlin, (1985), p. 445.
- [2] J. P. Toennies, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1984), 1055.
- [3] K. M. Ho and K. P. Bohannon, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 934.
- [4] R. E. Allen, G. P. Alldredge and F. W. de Wette, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 1648.
- [5] J. E. Black, D. A. Campbell and R. F. Wallis, *Surf. Sci.*, **115**(1982), 161; F. C. Shanes and R. F. Wallis, *Surf. Sci.*, **133**(1983), 199; J. M. Szeftel, S. Lehwald, H. Ibach, T. S. Rahman, J. E. Black and D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 268.
- [6] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 6443.
- [7] 罗宁胜、徐文兰, 物理学报, **38**(1989), 第3期.
- [8] M. S. Daw et al., *Solid State Commun.*, **46**(1983), 735.
- [9] S. M. Foiles, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7685.
- [10] B. W. Dodson, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 880.
- [11] M. S. Daw and R. L. Hatcher, *Solid State Commun.*, **56**(1985), 697.
- [12] Luo Ningsheng, Xu Wenlan, S. C. Shen and Ye Yiyang, *Chinese Physics Letters*, **5**(1988), 217.
- [13] M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach, *Solid State Commun.*, **57**(1986), 445.

SURFACE PHONON DISPERSIONS ON Cu(100) STUDIED BY THE EMBEDDED ATOM METHOD

LUO NING-SHENG XU WEN-LAN

(Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics)

ABSTRACT

The Embedded Atom Method is applied to study the properties of surface phonons of transition metal Cu. We derive the formula of surface lattice dynamical matrix from the semiempirical functions. As an example, we calculate the surface phonon dispersions on Cu(100) surface; the calculated Raileigh phonon dispersion curve on Cu(100) along the direction ΓX is compared with that measured by electron-energy-loss-spectroscopy, and satisfactory agreement is obtained.