

Ag(111)与 Ag(001)表面电子结构与 稳定性的研究

张海峰

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

李永平 潘必才

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1994 年 12 月 9 日收到; 1996 年 3 月 19 日收到修改稿)

采用 LMTO-ASA 方法, 对几种不同方法获得的不尽相同的 Ag(111)“稳定表面”的表面电子结构进行了系列对比研究, 给出了这些不同表面弛豫结构的电子结构特性. 根据表面能的大小, 指出了最稳定表面结构应为单层向内弛豫表面, 并对该类表面结构的电子结构特性作了分析和讨论. 作为对比, 还分析讨论了清洁理想 Ag(001)表面的电子结构特性. 根据 Ag(111)和 Ag(001)表面能的区别, 指出 Ag(001)表面较 Ag(111)表面稳定.

PACC: 7320; 6840

1 引 言

在过去几十年里, 过渡金属单质的表面原子排布结构及光、电性质一直是人们十分感兴趣的问题^[1-5]. 迄今这方面工作仍在进行之中^[6,7]. 对其表面原子的排布, 一些作者采用低能电子衍射 (LEED) 的手段进行研究. 众所周知, LEED 实验及其动力学计算相结合是分析固体表面原子排布的一种有效手段, LEED 动力学计算是以多重散射理论为基础. 由于实际的散射过程相当复杂, 因而人们对多重散射的过程作了不同程度的近似, 获得了 LEED 实验数据不同的分析方法. 这样即使对同一 LEED 实验数据, 可能得出不同的稳定表面结构. 文献[7]列举了 Ag 表面的不同的“稳定结构”. 除了 LEED 方法可以确定表面结构外, 基于密度泛函理论的从头自洽计算也可以从总能的角度讨论表面结构的稳定性, 而由此得出的表面结构在一定程度上可与 LEED 动力学计算结果相符合, 但对于 Ag(111)表面却不尽然^[8]. 显然, 这些“稳定结构”是用不同的方法或者是同一方法, 但近似程度不同而获得的. 在这种情形下, 若采用同一种理论手段研究这些“稳定结构”的合理性是有意义的. 为此, 我们曾用 cluster 方法研究了 Ag(111)和 Ag(110)表面的几种不同结构的稳定性的表面电子结构¹⁾. 本文从另一角度出发, 采用 slab 模型并用已被证明能有效地研究过渡金属表面电子结构的 LMTO-ASA 方法^[9], 对各种不同方法获得的不同

1) 潘必才等, 内部通讯.

Ag(111)“稳定表面结构”的电子结构进行了研究.根据表面能大小,确定出其中表面能最低的,即最稳定表面.同时比较了这几种表面结构的电子态密度,分析了最稳定表面电子结构特征.作为对比,研究了 Ag(001)清洁理想表面的电子结构.

2 模型与方法

在表面电子结构研究中,一般用 slab 模型模拟半无穷大晶体,即表面.所谓 slab 模型是指取一定厚度原子层和一定厚度真空层在垂直于该二维方向周期平移而得,该平移周期为原子层和真空层厚度之和.本文所取 Ag(111)和 Ag(001)表面原子排布模型分别示于图 1(a)和(b).图 1(a)和(b)均分为上下两部分,上部分为表面原子排布顶视图,分别属于二维 6 mm 和 4 mm 点群,下部分为弛豫表面结构侧视图. slab 内原子层数为 12,真空层相当于原子层厚度之半,即 6 层,这样选取的目的在于防止由于原子层和真空层厚度太薄,而使 slab 正表面、背表面原子相互作用造成计算误差.

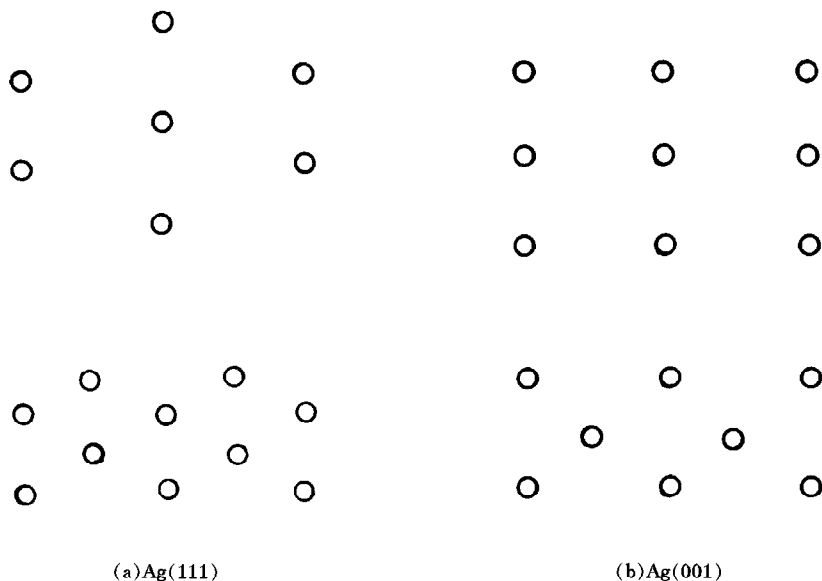


图 1 表面原子排布图

自洽 LMTO-ASA 方法的详细描述,可以在许多文献中见到^[10,11],在此仅说明与本文有关的方面. LMTO-ASA 方法仅适用于密堆积结构,在 slab 模型下,真空层必须用空球模拟.本文取空球 Wigner-Seitz 球半径与原子球半径相同,这样便可将真空层用 6 层空球模拟.

计算过程中,角动量量子数取 $l=0,1,2$,即取 Ag 原子的 s, p, d 分波构成最小基列,同时采用“冻结芯”近似,在原子、晶体、表面电子结构计算中均取 Barth-Hedin 交换关联势,布里渊区内 k 点选取在体态为 4272 个, Ag(111)表面 384 个, Ag(001)表面 864 个.易见表面模型的 k 点数较少,这是由于表面 slab 模型布氏区较小,因而 k 点数小一些对计算精度不会影响.

3 结果与讨论

图 2(a), (b) 分别给出晶体 Ag 的总态密度及分波态密度(其中点线为 s 分波, 虚线为 p 分波, 实线为 d 分波, 费密能级为 $E=0\text{ eV}$ 处线所示, 图右侧为 s, p 分波标尺, 左侧为 d 分波标尺, 以下同), 将图 2(a) 与文献[12]比较, 可发现二者十分符合. 观察图 2(b) 可发现 d 分波态密度比 s, p 分波态密度占的比重大, 这一方面体现了过渡金属 Ag 价电子数中 d 电子占绝大部分, 另一方面说明过渡金属性质主要由 d 电子决定, 这与以往研究一致.

表 1 给出 Jiang^[7], Soria^[13], Methfessel^[8] 等所获得的“稳定表面”结构参数及作为参照的清洁理想表面结构参数和我们根据上述参数计算所得的表面能. 表面能定义为

$$E_s = E_{\text{slab}} - N_{\text{atom}} E_{\text{bulk}}, \quad (1)$$

其中 E_{bulk} 为体相 Ag 中每个原子的能量; E_{slab} 为每个 slab 单胞的能量; N_{atom} 为 slab 单胞中的原子数.

比较表 1 中表面能, 易知文献[8]所给的表面结构最稳定. 该模型是表面向内单层弛豫, 因此, 我们的结果支持了 Ag(111) 表面单层向内弛豫的结果, 与全电子势 LMTO 及 cluster 结果一致. 这同时又一次证明了 LMTO-ASA 方法对表面研究的有效性. 因本文着重确定表面结构稳定性, 对态密度和表面态将不作细致分析.

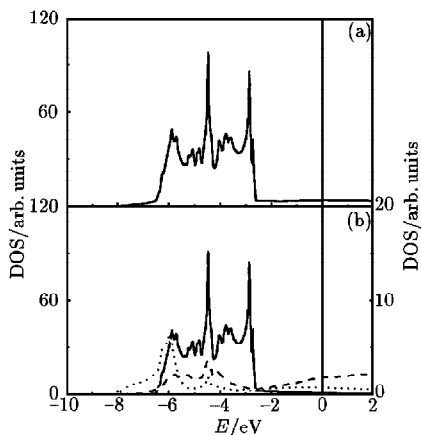


图 2 晶体 Ag 电子态密度 (a) 为总态密度; (b) 为分波态密度

表 1 几种模型结构参数及其相应表面能 (d_{12} , d_{23} 分别为第 1, 2 层和第 2, 3 层原子之间距离)

模型	文献	d_{12}/nm	d_{23}/nm	表面能/ $\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$
1	[7]	0.2460	0.2920	3.11
2	[14]	0.2821	0.2359	2.74
3	[8]	0.2345	0.2359	1.46
4	理想表面	0.2359	0.2359	2.53

图 3(a) — (d) 分别给出表 1 中模型 1, 2, 3, 4 在 slab 模型下的总态密度. 比较图 3(a) — (d) 可以看出, 在总体形状上各图均与图 2(a) 相似, 但在细微结构上却有很大区别, 特别是图 3(a), (c) 与图 3(b), (d), 从峰位及峰的劈裂均有较大差别. 可见表面弛豫的不同, 也就是表面原子的不同排布将对其电子结构特性有很大影响, 如果不能获得正确的表面稳定结构, 对于深入了解结构与物理性质之间的关系是不利的, 从这里也可以看出确定表面结构的重要性.

图 4(a) — (c) 分别给出单层弛豫 Ag(111) 表面第 1, 2 层和第 6 层原子的局域分波态密度. 由图 4 可以发现, 这些态密度结果均与图 2(b) 有差别, 这正是表面出现造成的影响. 特别在 $E = -5.0\text{ eV}$ 附近, 态密度出现了一个低谷. 一般而言, 这是原子间相互作用增

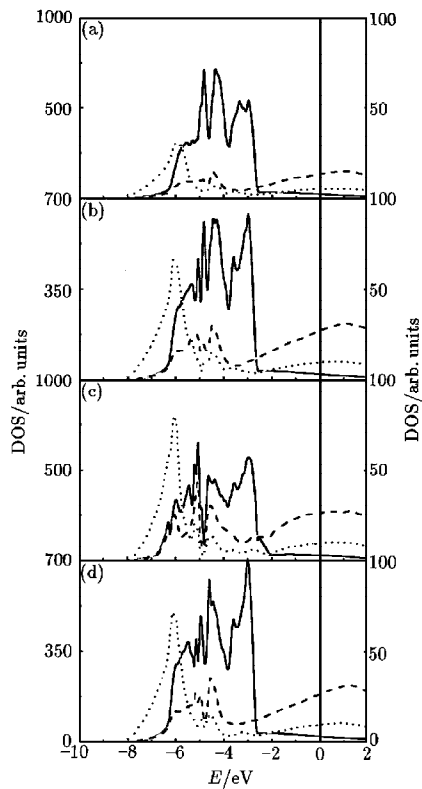


图3 四种模型的总态密度 (a)为模型1;(b)为模型2;(c)为模型3;(d)为模型4

强在态密度中的体现.该低谷在图4(b)中尤为明显,主要原因在于表层原子向内弛豫0.0014 nm,而第2层原子没有移动,使第1,2层原子间电子云出现更大交迭,相互作用更强所致,也可以说是表面共振态的体现.

为了对比,采用同样的方法计算出清洁Ag(001)表面能为1.148 eV/atom,此数值较上述几种Ag(111)表面模型的表面能均低,可见此类表面比Ag(111)表面更为稳定.本文仅研究Ag(001)清洁理想表面的原因在于:文献[14]给出此类表面为无弛豫清洁理想表面;文献[7]给出此类表面为单层向内弛豫表面,但弛豫仅为0.0005 nm;我们的计算表明在这两种结构下,无论从表面能,还是态密度的差别,均属误差范围

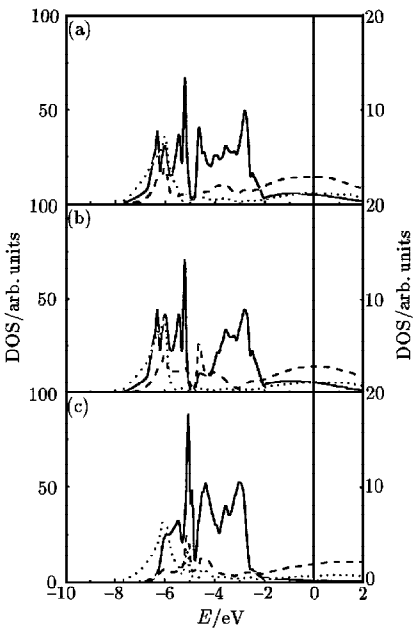


图4 单层弛豫Ag(111)表面局域分波态密度 (a)为第1层;(b)为第2层;(c)为第6层

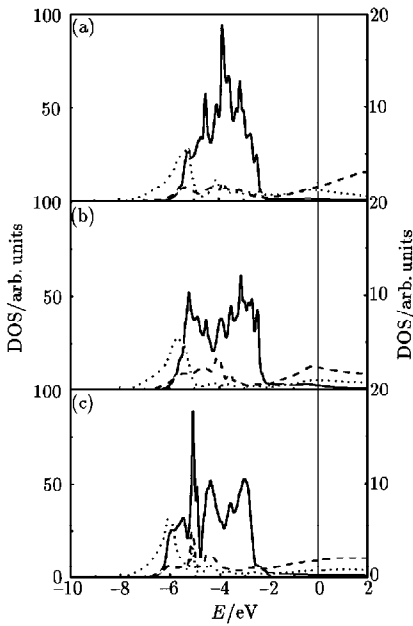


图5 理想Ag(001)表面局域分波态密度 图注说明同图4

内,无法鉴别.

图 5(a)–(c)分别给出清洁理想 $\text{Ag}(001)$ 表面第 1, 2 层和第 6 层的局域分波态密度, 同样可发现三者均与图 2(b)有区别, 但图 5(c)与图 2(b)相差较小.

比较图 4(c)、图 5(c)和图 2(b), 发现图 5(c)较图 4(c)更接近于图 2(b), 这在一定程度上也表明 $\text{Ag}(001)$ 表面对内层原子的影响要比 $\text{Ag}(111)$ 表面小. 这主要由于 $\text{Ag}(001)$ 表面原子数密度及表面能均比 $\text{Ag}(111)$ 表面小, $\text{Ag}(001)$ 表面无结构弛豫等原因所致, 同时也说明即使是同种材料, 其表面晶向的不同, 表面电子结构也将有很大区别.

4 结 论

通过采用 LMTO-ASA 方法对不同研究手段获得的不同的 $\text{Ag}(111)$ 稳定表面结构模型进行了系列对比研究, 发现无论在表面电子结构, 还是在表面能上均有较大区别. 利用表面能数据确定出几种模型中稳定的表面结构, 支持了文献[8]的观点, 同时也与作者采用 DV- X_α 所得结果一致. 另外, 对 $\text{Ag}(001)$ 表面研究一方面表明 $\text{Ag}(001)$ 表面较 $\text{Ag}(111)$ 表面稳定, 另一方面也说明即使是同种材料, 不同表面将有不同的表面电子结构, 这在材料研究和应用中具有十分重要的意义.

- [1] Z. P. Hu, B. C. Pan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B41**(1992), 9692.
- [2] C. J. Barnes, M. Lindroos *et al.*, *Surf. Sci.*, **201**(1988), 108.
- [3] C. J. Barnes, M. Lindroos *et al.*, *Surf. Sci.*, **219**(1988), 143.
- [4] D. L. Adams, H. B. Nielsen *et al.*, *Surf. Sci.*, **104**(1981), 47.
- [5] C. M. Chan, M. A. Van Hove, *Surf. Sci.*, **171**(1986), 226.
- [6] H. M. Polatoglou *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 1877.
- [7] Jiang Dawen *et al.*, *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, **11**(1994), 108.
- [8] M. Methfessel *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 4816.
- [9] 李永平、张海峰、潘必才, *物理学报*, **43**(1994), 622.
- [10] O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
- [11] H. L. Skriver, *The LMTO Method* (Springer, Berlin, 1984).
- [12] V. L. Moruzzi *et al.*, *Calculated Electronic Properties of Metals* (Pergamon Press Inc., 1978).
- [13] F. Soria *et al.*, *Surf. Sci.*, **68**(1977), 448.
- [14] D. W. Jepsen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 3933.

THE ELECTRONIC STRUCTURE AND STRUCTURE STABILITY OF Ag(111) AND Ag(001) SURFACES

ZHANG HAI-FENG

(*Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

LI YONG-PING PAN BI-CAI

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(Received 9 December 1994; revised manuscript received 19 March 1996)

ABSTRACT

By using the Linearized Muffin-Tin Orbital Method, the surface electronic structure of several “stable Ag(111) surfaces” obtained by different methods were systematically studied and contrasted, the different surface electronic character of the different relaxation surfaces were presented and discussed. According to the surface energy, the most stable Ag(111) surface was single layer inward relaxed surface, and the local electronic densities of states of this kind of structure were presented and discussed. The local electronic densities of states of ideal clean Ag(001) surface were also studied, and the results that the Ag(001) surface were also presented. The Ag(001) surface is more stable than Ag(111).

PACC: 7320; 6840