

Cu 台阶面多层弛豫的第一性原理研究^{*}

舒 瑜¹⁾ 张建民^{1)†} 王国红²⁾ 徐可为³⁾

1) (陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062)

2) (空军工程大学理学院, 西安 710051)

3) (西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2009 年 3 月 12 日收到; 2009 年 11 月 25 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法对 Cu(311), (511), (331) 和 (221) 四个高指数台阶表面的弛豫结构和弛豫后表面各层的电子特性进行了系统研究. 发现四个台阶面的层间弛豫规律依次为 $- + - \cdots$, $- - + - \cdots$, $- - + - \cdots$ 和 $- - - + - \cdots$, 与其平台-阶梯 $n(hkl) \times (uvw)$ 的表示法 $2(100) \times (111)$, $3(100) \times (111)$, $3(111) \times (111)$ 和 $4(111) \times (111)$ 中的原子排数 n 相关, 即对有 (100) 或 (111) 平台的台阶面, 弛豫后最外的 $n-1$ 个层间距都减小, 第 n 个层间距增大, 而随后的第 $n+1$ 个层间距又减小, 并且对有相同平台和阶梯的台阶面, n 越大即平台越宽, 弛豫后与真空接触的平台面垂直于表面的距离 (第一层到第 n 层的层间距) $\Delta d_{1,n}$ 缩短得越多. Cu(511) 和 (331) 面并不会出现有些文献提到的反常弛豫行为. 对所有台阶面, 台阶棱上的原子 (第一层) 的电子态密度在费米能级以下的高能区明显有一个最大的峰值, 而在低能区没有峰值, 即有更多的电子处于高占据态. 这也是台阶棱上的原子最不稳定、在外界的作用下最容易被驱使和剥离的原因. 对有相同的平台和阶梯的台阶面, 位于台阶棱上的原子、台阶角处的原子、平台中间紧挨着角处的原子及紧挨棱和角处的下层原子的电子态密度曲线分别具有相似的形状.

关键词: 台阶面, 第一性原理, 多层弛豫, 态密度

PACC: 7115H, 3325B, 6820

1. 引 言

表面是材料和外界发生作用和最易破坏的区域, 由于表面原子的配位数少于体内原子而形成悬键, 使表面区域的电荷密度明显不同于体内. 表面原子将自动调整位置以减小表面电荷密度的不均匀性, 进而降低表面能, 达到最稳定的表面结构. 相对理想表面, 最外几层原子垂直 (向内或向外) 和平行移动, 甚至发生表面重构^[1]. 由于表面原子的结构对腐蚀、氧化、催化、晶体生长等许多物理和化学过程有重要影响, 因此研究表面原子的结构是了解和控制这些表面过程的基础^[2], 长期以来受到物理、化学界, 特别是表面科学工作者的关注.

实际晶体表面还存在各种各样的缺陷, 如表面吸附原子、空位和台阶等. 特别是在真实的固体表

面, 台阶总是存在, 例如 Widdra 等^[3] 发现即使在稳定的贵金属 Pt(111) 平台表面也有大约 1% 的台阶存在. 由于配位数低, 台阶处的表面原子更容易改变它们的原子位置, 此外台阶为吸附粒子提供了更具活性的吸附位. 台阶对表面形貌、表面活性和表面弛豫等大部分表面性质都有重要影响, 因此固体表面台阶处的原子结构越来越引起人们的注意.

对过渡金属低指数平台面及其吸附原子的研究在我国已有大量文献报道^[4-7], 而由于台阶面的原子结构比平台面复杂得多, 我国对高指数台阶面的研究很少. 已有的文献^[8-23] 研究发现台阶面的多层弛豫和平台面不一样, 层间距的收缩和膨胀与台阶面平台上与真空接触的原子排数有关. 例如文献 [22] 发现若台阶面的平台上有 n 个原子排, 则此台阶面前 $n-1$ 个层间距收缩, 第 n 个层间距膨胀. 但也有些实验和计算结果显示出不一样的弛豫行为,

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2004CB619302) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jianm_zhang@yahoo.com

如文献 [17] 对 Cu (511) 和文献 [18—22] 对 Cu (331) 的研究结果. 并且发现当原子层间距小于 1 Å (1 Å = 0. 1 nm) 时, 低能电子衍射 (LEED) 密度定量分析中的计算程序有问题^[24]. 因此, 对台阶面原子层间收缩和膨胀的数值的确定并不像低指数的平台面那样容易. 而由于基于密度泛函理论的第一性原理方法如赝势平面波 (PPPW) 和全势线性缀加平面波 (FLAPW) 等对台阶面的原子层间距并没有严格的要求, 因此可以考虑将它们用于研究原子层间距小于 1 Å 的台阶面的多层弛豫的数值和规律. 但用于计算的台阶面模型单位晶胞的尺寸很大并且需要的层数很多, 因此用第一性原理计算台阶面的多层弛豫、表面能和表面电子态密度等需要耗费大量时间.

为了验证 Cu (511) 和 (331) 台阶面出现的如上文献提到的反常弛豫行为是一个合理的物理现象, 还是因为实验和计算的不准确或误差, 我们应用基于密度函数理论的第一性原理 PPPW 方法对 Cu (511) 和 (331) 台阶面以及与它们分别具有相似表面结构的 Cu (311) 和 (221) 台阶面的多层弛豫进行了计算, 并且对弛豫后表面各层原子的电子态密度 DOS (density of states) 进行了比较分析.

2. 计算模型和方法

本文的计算基于局域密度泛函理论, 采用第一性原理 PPPW 方法^[25] 维也纳从头计算模拟程序包 VASP (Vienna ab-initio simulation package)^[26—29]. 表面模型采用层晶 (slab) 超原胞结构, Cu (311), (511), (331) 和 (221) 表面取自面心立方晶体 (fcc) Cu 优化后的结构, 其原子层分别取 12, 19, 20 和 23 层, 并通过 10 Å 真空层将两个表面分开, Cu (311), (511), (331) 和 (221) 台阶面顶上几层的俯视图和正视图如图 1 所示. 对 fcc-Cu 晶体, 交换关联势分别采用广义梯度近似 (GGA) PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 函数. 其平面波的能量截断取 400 eV, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 *K* 点方法, 取 (15 × 15 × 15). 表面计算时, 对应 Cu (311), (511), (331) 和 (221) 表面模型, *K* 点分别取 (7 × 11 × 1), (5 × 11 × 1), (11 × 5 × 1) 和 (11 × 3 × 1). 由于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. 自洽计算时, 所有的总能量收敛值设为每原子 1.0×10^{-5} eV, 每个原子上的力小于 0. 01 eV/Å.

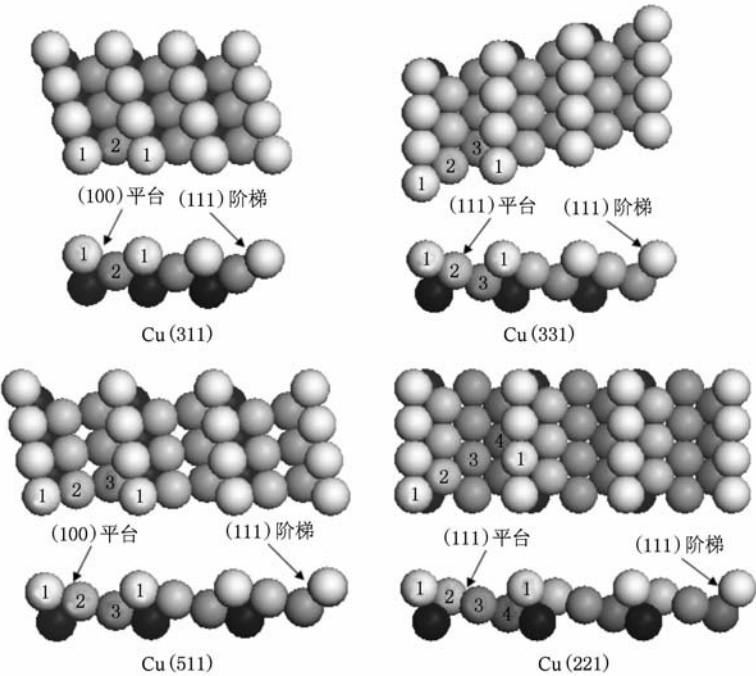


图 1 Cu (311), (511), (331) 和 (221) 台阶面的俯视图和正视图

3. 结果分析与讨论

与低指数面的原子结构不同,台阶面由一系列的低指数平台周期性地单原子阶梯分开. 对高指数面,密勒(Miller)指数表示法并不像低指数面一样使我们能直观地看出它的表面原子结构,因此我们常用平台-阶梯的表示法来形象地表示,即 $n(hkl) \times (uvw)$, (hkl) 表示平台, n 表示平台上裸露在真空中的原子排数, (uvw) 表示阶梯. 用这种表示方法, (311) , (511) , (331) 和 (221) 可分别表示为 $2(100) \times (111)$, $3(100) \times (111)$, $3(111) \times (111)$ 和 $4(111) \times (111)$, 如图 1 所示. 根据本文优化后 Cu 晶体的晶格常数 $a_0 = 3.64 \text{ \AA}$ 得到 Cu (311) , (511) , (331) 和 (221) 未弛豫表面的层间距 d_0 分别为 $a_0/\sqrt{11} = 1.09 \text{ \AA}$, $a_0/\sqrt{27} = 0.70 \text{ \AA}$, $a_0/\sqrt{19} = 0.83 \text{ \AA}$ 和 $a_0/2\sqrt{9} = 0.60 \text{ \AA}$. 通过对原子层数进行收敛性测试,本文所选 12, 19, 20 和 23 层的层晶模型厚度超过 $12 \text{ \AA}$, 能够很好地描述台阶面 Cu (311) , (511) , (331) 和 (221) 的各种性质. 由于台阶面平行于表面的弛豫非常小,不改变层间弛豫的规律,对层间弛豫的数值影响也不大,因此本文只考虑垂直于表面的层间弛豫. 表 1 列出了 Cu (311) , (511) , (331) 和 (221) 四个台阶面的弛豫结果及已有的一些理论计算和实验结果.

对 Cu (311) 表面,本文用 PPPW 方法计算得到弛豫的规律为 $- + - - + \dots$, 与 Spišak^[11] 用 PAPW (projected augmented plane wave) 方法得到的结果一致,而 Silva 等^[10] 用 FLAPW 得到的结果 $- + - + + \dots$ 稍有不同. 但三种方法得到的前三个层间距弛豫值非常一致. 并且以上第一性原理得到前两个层间距变化的规律与 LEED 密度分析一致,我们的弛豫值 Δd_{12} 与 Parkin 等^[13] 的结果接近,但 Δd_{23} 比他们的大,而 Watson 等^[12] 的结果 Δd_{12} 偏小, Δd_{23} 与我们的接近. 但 LEED 一般只能得到前两个层间距的变化值,对更内层的层间距如何变化没有文献涉及.

对 Cu (511) 表面,从表 1 可见,第一性原理方法计算得到的前 5 个层间弛豫规律 $- - + - +$ 与 LEED^[16] 得到的结果一致,而与表面 X 射线衍射 (XRD)^[17] 得到的 $- + - - +$ 规律显然不同,说明表面 X 射线衍射用于台阶面的结构测量时对第 2 个层间距出现了很大的误差. 对更内层的层间距弛豫规律,我们的结果与 Heid 等^[15] 同样用 PPPW 及

Silva 等用 FLAPW 的结果一致,而与 Yamaguchi 等^[14] 用 FLAPW 和 Spišak^[11] 用 PAPW 方法得到的结果在 Δd_{56} 之后才有所不同. 各种第一性原理方法计算的结果 (除文献 [15] 外) Δd_{12} 一致,并且和 LEED 的结果接近,但第二个层间距的相对变化量 Δd_{23} 比 LEED 大. 我们和 Heid 等用 PPPW 及 Spišak 用 PAPW 方法均得到 $|\Delta d_{12}| < |\Delta d_{23}|$, 而 Silva 和 Yamaguchi 等用 FLAPW 得到相反的结果. 虽然他们与 LEED 结果一致,但考虑 Cu (511) 层间距只有 $0.693 \text{ \AA}$, LEED 结果有一定误差,并且 Silva 等用 FLAPW 考虑原子平行于表面的弛豫后得到层间弛豫大小变化变为 $|\Delta d_{12}| < |\Delta d_{23}|$, 与本文 PPPW 一致. 表 1 列出的是 FLAPW 未考虑平行于表面的弛豫时的结果,所以不一定准确.

对 Cu (331) 表面,我们发现本文 PPPW 的结果 Δd_{12} 与 LEED 结果一致,但 Δd_{23} 不符,我们的计算预言为收缩而 LEED 得到膨胀的结果, Δd_{34} 比 LEED 结果大,并且 LEED 得到的结果误差比本身的值要大得多. 我们得到 Cu (331) 表面前几层的弛豫规律 $- - + -$ 与 Silva 等^[8] 用 FLAPW 的结果一致,但 Geng 等^[18] 用 FLAPW 得到的结果 $\Delta d_{12} = -22.0 \pm 1$ 比我们 and Silva 等的结果几乎大一倍,并且得到 Δd_{23} 为膨胀,与一些半经验的方法如 EAM^[19,20] 和 NEP^[21] 的结果一致,但半经验方法将拟合体模型的经验参数用于表面,因此并不可靠. 另一种半经验的方法 CEM^[9] 虽然前两个层间距变化与 PPPW 相同,但数值偏大,并且没有得出更内层层间距的变化值.

对 Cu (221) 表面,没有实验数据可参照,我们得到的弛豫规律 $- - - + - - + - + \dots$ 与 FLAPW^[23] 得到的结果一致,但除 Δd_{12} 与 FLAPW 符合外,其他的值均比 FLAPW 的结果大. Sklyadneva 等用 EAM 得到 Cu (221) 表面为 $- - + - - \dots$, 并且 Δd_{12} 数值比第一性原理计算的结果偏小. 值得一提的是, Sklyadneva 等得到与 Cu (221) 几何结构相似的 Al (221) 和 Pd (221) 表面的弛豫规律却是 $- - - + - \dots$, 与第一性原理相同. 我们发现对 Cu (221) 表面有 $|\Delta d_{12}| > |\Delta d_{23}| > |\Delta d_{34}|$ 和 $|\Delta d_{45}| > |\Delta d_{56}| > |\Delta d_{67}|$, 而其他台阶面并没有发现这样的规律.

根据我们的计算结果,分析有 (100) 平台的 Cu (311) 和 (511) 台阶面发现, Cu (311) 面的最外 2 层间的距离由未弛豫时的 $1.09 \text{ \AA}$ 缩短为 $0.94 \text{ \AA}$, 减小了 $0.15 \text{ \AA}$, Cu (511) 面的最外 3 层间的距离由未弛

表 1 Cu(311), (511), (331) 和 (221) 四个台阶面的弛豫结果

(单位: %)

表面	方法	文献	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}	Δd_{56}	Δd_{67}	Δd_{78}	Δd_{89}	$\Delta d_{9,10}$
Cu(311)	PPPW	本文	-13.80	+3.73	-0.14	-0.39	+1.96				
	FLAPW	[10]	-12.95	+4.16	-0.60	+0.23	+0.39				
	PAPW	[11]	-15.0	+4.0	-0.6	-1.1	+0.4	-0.7			
	LEED	[12]	-7.3	+3.7	0.0						
	LEED	[13]	-11.9	+1.8							
Cu(511)	PPPW	本文	-11.01	-14.13	+9.49	-4.85	+2.07	+0.51	-1.21	+1.47	-0.70
	FLAPW	[10]	-10.55	-9.81	+6.17	-4.30	+2.84	+1.33	-2.34	+1.67	
	FLAPW	[14]	-17.1	-13.8	+11	-7.4	+0.6	-0.8	-3.7	+0.7	-1.7
	PAPW	[11]	-11.1	-16.4	+8.4	-4.6	+2.3	-1.5	+0.2	+0.8	+0.3
	PPPW	[15]	-9.3	-10.7	+7.2	-2.9	+1.1	+1.7	-1.5	+1.6	-0.5
	LEED	[16]	-13.2	-6.1	+5.2	-0.1	+2.7				
	表面 XRD	[17]	-15.4	+8.1	-1.1	-10.3	+5.4	-0.7	-6.9		
Cu(331)	PPPW	本文	-13.31	-4.93	+6.99	-2.48	-0.34	+0.53	+0.54	-0.25	+0.01
	FLAPW	[8]	-12.25	-3.35	+5.33	-2.99	+0.65	+0.31	-0.13	+0.31	
	FLAPW	[18]	-22.0 ± 1	+1.6 ± 1	+6.9 ± 1	-2.4 ± 1	-0.6 ± 1	-0.4 ± 1			
	EAM	[19]	-10.42	+1.72	-1.66	-0.27	-0.3	+0.54	-0.37		
	EAM	[20]	-10.5	+2.0	-1.5	-0.4	-0.2				
	CEM	[9]	-18.9	-5.7							
	N-EP	[21]	-8.8	+2.7	-1.8	-0.1					
Cu(221)	LEED	[22]	-13.8 ± 4	+0.4 ± 4	+4.0 ± 4	-4.0 ± 4					
	PPPW	本文	-14.16	-7.88	-5.59	+12.43	-5.18	-1.49	+2.37	-1.63	+0.14
	FLAPW	[23]	-14.97	-3.84	-0.96	+6.04	-4.55	-0.12	+1.51	-0.63	+0.27
	EAM	[20]	-10.9	-6.8	+6.0	-1.0	-5.4				

豫时的 1.39 Å 缩短为 1.21 Å,减小了 0.18 Å. 即从台阶的棱到台阶的底处垂直于表面的距离(与真空接触的平台面垂直于表面的距离)缩短,台阶面趋向于更加平滑,并且平台越宽,缩短的距离越大. 对有(111)平台的 Cu(331)和 Cu(221)台阶面也有同样的规律:Cu(331)面从第一层到第三层的距离减小 0.15 Å,Cu(221)面从第一层到第四层的距离减小 0.17 Å. 比较 Cu(511)和 Cu(331)台阶面,它们都由一个(111)阶梯和一个 3 个原子排的平台组成,我们发现拥有更开放的(100)平台的 Cu(511)面第一层到第三层的层间距 d_{13} 缩短更多,而拥有密排(111)平台的 Cu(331)面 d_{13} 距离变化小. 我们可以预言:当几个台阶面有同样的阶梯和不一样的平台但平台上有同样的原子排数时,平台越开放,则与真空接触的平台面垂直于表面的距离缩短越多. 这条规律的验证需要对更多相似的台阶面进行计算分析. 另外我们的计算结果显示 Cu(511)和 Cu

(331)台阶面不会出现反常的弛豫行为.

Cu 四个高指数台阶面最表层原子都是向内弛豫,这可以通过表面电荷密度的 Smoluchowski 电荷平滑化原理来解释^[30,31]. 在一个真实的固体表面,近自由电子为了降低它们的总动能而平滑地移动和调整它们的分布,这使得电荷密度的起伏性减弱,即电子从表面高处原子区域流向低处原子区域,外层形成一层正的离子核,因此静电力使得最表层原子向内移动,即最外层层间距收缩. 对 Cu 台阶面,因为平台上的几排原子(分属于不同的层)直接与真空接触,这些原子由于电荷密度的 Smoluchowski 电荷平滑化的影响,最外面的几个层间距都收缩,收缩的个数由平台上的原子排数决定. 我们的计算结果已经验证:若一个台阶面有一个含 n 个原子排的(100)或(111)平台,则它的最外的 $n-1$ 个层间距都减小,第 n 个层间距增大,而随后的第 $n+1$ 个层间距又减小,并且 n 越大即平台越

宽或者说表面越开放,则与真空接触的平台垂直于表面的距离(即第一层到第 n 层的间距)缩短得越多,台阶面越趋向于平滑.但这个原理不能确定更内层层间距的变化,因此不能预言更多的层间弛豫的规律.

为了更好地理解 Cu 台阶面多层弛豫后的表面结构和电子特性,我们得出了台阶面最表面几层和用板的中间层模拟的体内原子的投影电子态密度及总的电子态密度,如图 2—5 所示,费米能级(E_f)都归一到 0 eV 处,并且所有的横坐标采用同样的标尺,而纵坐标的标尺可以不同.从图中我们可以看出 Cu 台阶面每一层原子的电子态密度在费米能级以下主要由 d 电子贡献,因为 Cu 的价电子结构为 $3d^{10}4s^1$,在费米能级以上主要由 p 电子贡献,而在费米能级处的电子态密度由 s, p, d 电子共同贡献.在 -1 eV 以上, Cu 台阶面每一层原子的电子态密度呈现出一个较宽的平台.位于台阶棱上的原子(第一层)的电子态密度在费米能级以下的高能区明显有一个最大的峰值,而在低能区没有峰值,即有更多的电子处于高占据态,说明台阶棱上的原子最不稳定,在外界的作用下最容易被驱使和剥离.对有

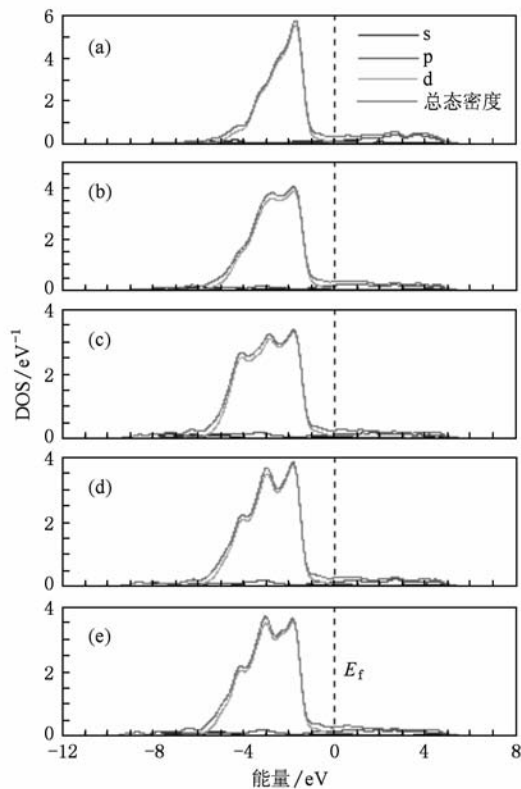


图 2 Cu(311) 表面各层的投影电子态密度和总的电子态密度 (a) 第一层, (b) 第二层, (c) 第三层, (d) 第四层, (e) 体内原子

(100) 平台的 Cu(311) 和 Cu(511) 台阶面,位于台阶棱上的原子(第一层),台阶角处的原子(Cu(311)面的第二层和 Cu(511)面的第三层),及紧挨棱和角处的下层原子(Cu(311)面的第三层和 Cu(511)面的第四层)的电子态密度分别具有相似的曲线形状.对有(111)平台的 Cu(331)和 Cu(221)台阶面,有相似的规律,并且平台中间紧挨着角处的原子(Cu(331)面的第二层和 Cu(221)面的第三层)的电子态密度也具有相似的曲线形状.分析 Cu(311)台阶面各层的电子态密度发现,前三层的电子态密度在高能区的峰值依次减小,并且随着层数的增加在低能区依次为没有峰、一个峰和两个峰,从第四层开始原子的电子态密度和体内相似.对 Cu

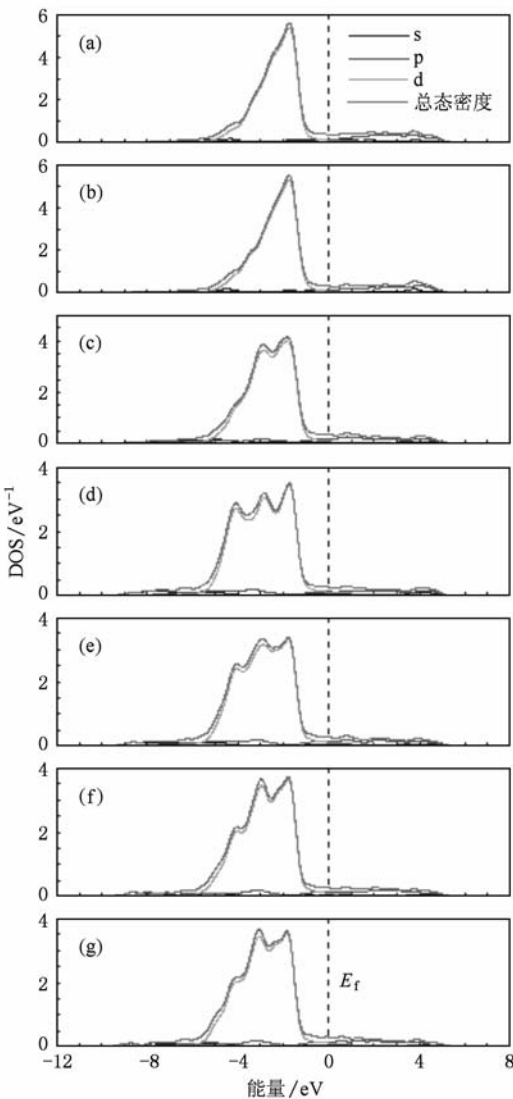


图 3 Cu(511) 表面各层的投影电子态密度和总的电子态密度 (a) 第一层, (b) 第二层, (c) 第三层, (d) 第四层, (e) 第五层, (f) 第六层, (g) 体内原子

(511) 台阶面,发现前四层的电子态密度在 高能区的峰值依次减小,但第二层和第一层一样,只在 高能区有一个峰,第三层有两个峰,从第四层开始有 三个峰,并且第三层和第四层峰值从高能区到低能 区依次减小,从第六层开始原子的电子态密度与体 内相似. 对 Cu(331) 台阶面,发现前三层的电子态密 度在 高能区的峰值依次减小,第二层和第三层有两 个峰,从第四层开始有三个峰,但第三层在低能区 的峰值反而比在 高能区的峰值大,而第四层的峰 值从 高能区到低能区依次减小,从第六层开始原 子的电子态密度与体内相似. 对 Cu(221) 台阶面,发现除 第二层外,第一、三、四层的电子态密度在 高能区的 峰值依次减小,第二、三、四层有两个峰,从第五层

开始有三个峰,同样第四层在低能区的峰值反而比 在 高能区的峰值大,而第五、六层的峰值从 高能区 到低能区依次减小,从第八层开始原子的电子态密 度与体内相似.

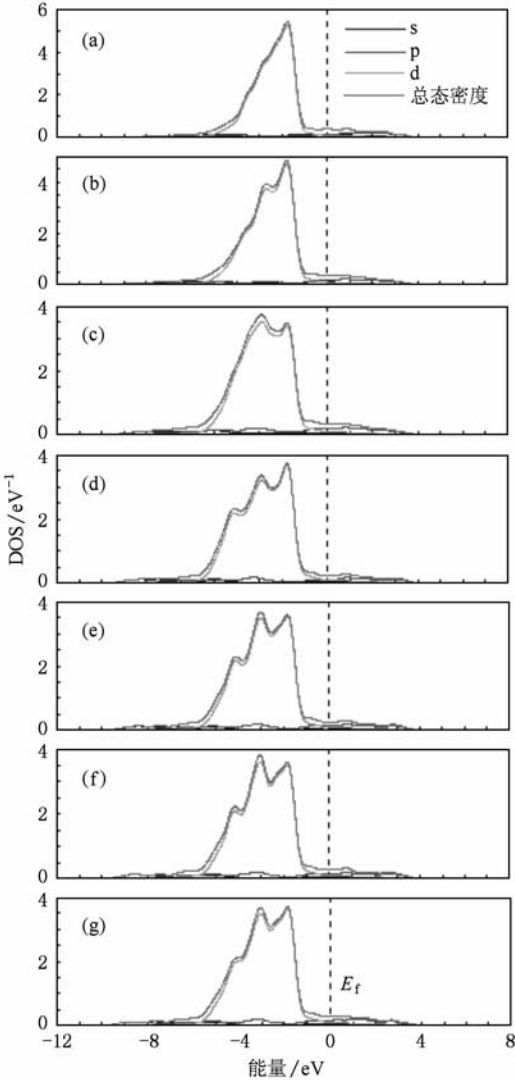


图 4 Cu(331) 表面各层的投影电子态密度和总的电子态密度 (a) 第一层, (b) 第二层, (c) 第三层, (d) 第四层, (e) 第五层, (f) 第六层, (g) 体内原子

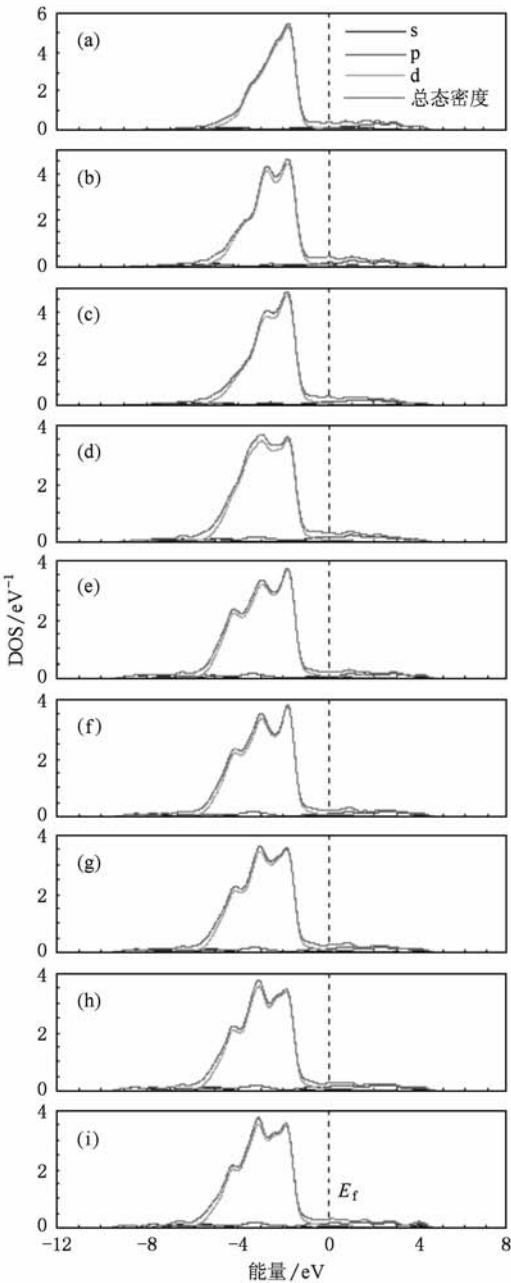


图 5 Cu(221) 表面各层的投影电子态密度和总的电子态密度 (a) 第一层, (b) 第二层, (c) 第三层, (d) 第四层, (e) 第五层, (f) 第六层, (g) 第七层, (h) 第八层, (i) 体内原子

4. 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平

面波方法对 Cu(311), (511), (331) 和 (221) 四个高指数台阶表面的弛豫结构和弛豫后表面各层的电子特性进行了系统研究. 发现 Cu(311) 和 Cu(511) 分别由 2 和 3 个原子排的 (100) 平台及一个 (111) 阶梯组成, 其层间距的变化为 $- + - \cdots$ 和 $- - + - \cdots$; Cu(331) 和 Cu(221) 分别由 3 和 4 个原子排的 (111) 平台及一个 (111) 阶梯组成, 其层间距的变化为 $- - + - \cdots$ 和 $- - - + - \cdots$; 即若一个台阶面由一个有 n 个原子排的 (100) 或 (111) 平台和一个阶梯组成, 则它的最外 $n - 1$ 个层间距都减小, 第 n 个层间距增大, 而随后的第 $n + 1$ 个层间距又减小, 并且 n 越大即平台越宽或者说表面越开放, 则与

真空接触的平台面垂直于表面的距离 (即第一层到第 n 层的间距) 缩短得越多, 台阶面越趋向于平滑. 分析台阶面各层原子的电子态密度发现位于台阶棱上的原子 (第一层) 的电子态密度在费米能级以下的高能区明显有一个最大的峰值, 而在低能区没有峰值, 即有更多的电子处于高占据态, 这也是台阶棱上的原子最不稳定、在外界的作用下最容易被驱使和剥离的原因. 对有相同的平台和阶梯的一系列台阶面, 位于台阶棱上的原子、台阶角处的原子、平台中间紧挨着角处的原子及紧挨棱和角处的下层原子的电子态密度分别具有相似的形状.

[1] Desjonquères M C, Spanjaard D 1995 *Concepts in Surface Science* (New York: Springer Press) p1

[2] Zangwill A 1988 *Physics at Surfaces* (Cambridge: Cambridge University Press) p1

[3] Widdra W, Trischberger P, Frieß W, Menzel D, Payne S H, Kreuzer H J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4111

[4] Cai J Q, Tao X M, Chen W B, Zhao X X, Tan M Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5350 (in Chinese) [蔡建秋、陶向明、陈文斌、赵新新、谭明秋 2005 物理学报 **54** 5350]

[5] Zhao X X, Tao X M, Chen W B, Chen X, Shang X F, Tan M Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6001 (in Chinese) [赵新新、陶向明、陈文斌、陈 鑫、尚学府、谭明秋 2006 物理学报 **55** 6001]

[6] Zhao W, Wang J D, Liu F B, Chen D R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3352 (in Chinese) [赵 巍、汪家道、陈峰斌、陈大荣 2009 物理学报 **58** 3352]

[7] Zhao X X, Tao X M, Chen W B, Chen X, Shang X F, Tan M Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3629 (in Chinese) [赵新新、陶向明、陈文斌、陈 鑫、尚学府、谭明秋 2006 物理学报 **55** 3629]

[8] Silva D J L F, Schroeder K, Blügel S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 245411

[9] Sinnott S B, Stave M S, Raeker T J, DePristo A E 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8927

[10] Silva D J L F, Schroeder K, Blügel S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 33405

[11] Spišak D 2001 *Surf. Sci.* **489** 151

[12] Watson P R, Mitchell K A R 1988 *Surf. Sci.* **203** 323

[13] Parkin S R, Watson P R, McFarlane R A, Mitchell K A R 1991 *Solid State Commun.* **78** 841

[14] Yamaguchi M, Kaburaki H, Freeman A J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 45408

[15] Heid R, Bohnen K P, Kara A, Rahman T S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115405

[16] Walko D A, Robinson I K 2001 *Phys. Rev. B* **64** 045412

[17] Walko D A, Robinson I K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15446

[18] Geng W T, Freeman A J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 115401

[19] Durukanoglu S, Kara A, Rahman T S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13894

[20] Sklyadneva I Y, Rusina G G, Chulkov E V 1998 *Surf. Sci.* **416** 17

[21] Loisel B, Gorse D, Pontikis V, Lapujoulade J 1989 *Surf. Sci.* **221** 365

[22] Tian Y, Lin K W, Jona F 2000 *Phys. Rev. B* **62** 12844

[23] Silva D J L F, Schroeder K, Blügel S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 245432

[24] Jona F 1999 *Surf. Sci. Lett.* **6** 621

[25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

[26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558

[27] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251

[28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15

[29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **54** 11169

[30] Finnis M W, Heine V 1974 *J. Phys. F: Met. Phys.* **4** L37

[31] Smoluchowski R 1941 *Phys. Rev.* **60** 661

First-principles study of the multilayer relaxation of Cu stepped surfaces^{*}

Shu Yu¹⁾ Zhang Jian-Min^{1)†} Wang Guo-Hong²⁾ Xu Ke-Wei³⁾

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

2) (The Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

3) (State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 12 March 2009; revised manuscript received 25 November 2009)

Abstract

Using the pseudopotential plane wave (PPPW) method, we performed first principles calculation for the multilayer relaxations and the electron properties of the high-Miller-index stepped Cu(311), (511), (331) and (221) surfaces, which are expressed by $2(100) \times (111)$, $3(100) \times (111)$, $3(111) \times (111)$ and $4(111) \times (111)$, respectively, in the terrace-step notation, i. e. $n(hkl) \times (uvw)$. The interlayer relaxations of them are $- + - \cdots$, $- - + - \cdots$, $- - + - \cdots$ and $- - - + - \cdots$, respectively, which follow the atom-row trend: for stepped Cu surface which has n atom rows in the (100) or (111) terrace, the outermost $n - 1$ interlayer spaces contract, then the n interlayer space expands, and the following $n + 1$ interlayer space contracts again. For the stepped surfaces with the same $(hkl) \times (uvw)$, the larger the number of atom rows n in the terrace, the greater the contraction magnitude for $\Delta d_{1,n}$. We did not find any indication of anomalous relaxation behavior for Cu(511) and (331) as mentioned in some references. Below Fermi energy level, the density of states of the first layer atom at stepped edge has the largest peak value in higher energy regions and has no peak in lower energy regions, so the first layer atom is most unstable and can be dislodged and peeled off more easily than other surface atoms. For the stepped surfaces with the same $(hkl) \times (uvw)$, the curves of the density of states have similar shapes for the atoms at the step edge, at the corner, at the terrace and near the corner, and the atoms under the step edge and near the corner.

Keywords: stepped surface, first principles, multilayer relaxation, density of states

PACC: 7115H, 3325B, 6820

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2004CB619302).

[†] Corresponding author. E-mail: jianm_zhang@yahoo.com