

# Be(0001)薄膜中的量子尺寸效应与吸附氢的第一性原理计算<sup>\*</sup>

宋红州 张平<sup>†</sup> 赵宪庚

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2006年3月26日收到, 2006年5月15日收到修改稿)

通过基于密度泛函理论的第一性原理方法对铍自由表面的电子结构及表面原子氢的吸附能作了详细计算, 给出 Be(0001)薄膜的电子结构、表面能、电子功函数、层间弛豫等物理量随厚度变化关系, 同时讨论了原子氢在 Be(0001)表面的吸附性质, 给出了吸附能及局域电子态密度随铍薄膜层厚的变化关系, 体现了铍薄膜的量子尺寸效应.

关键词: 表面能, 功函数, 量子尺度效应

PACC: 7115A, 8265M, 7360, 6830

## 1. 引言

当薄膜材料厚度接近纳米尺度时, 由于量子限制效应, 体材料的能带会劈裂为一系列子带<sup>[1-4]</sup>. 当这些子带顺次穿过费米能级时, 系统的性质表现为一系列量子振荡效应(QSE), 包括表面能、电子功函数、薄膜的层间弛豫等, 具体表现为当薄膜厚度增加一个原子单层厚度时会导致上述物理量  $1/N$  量级的变化, 这里  $N$  是薄膜中的原子层数. 这种由于量子阱态产生的各种物理量的量子振荡行为其实很早就金属衬底上生长的超薄金属薄膜系统中观察到<sup>[5]</sup>. 最近关于 QSE 的实验及理论研究集中在 Pb 薄膜沉积在 Si(111)<sup>[6-21]</sup>或 Cu(111)<sup>[22]</sup>基底上.

目前基于密度泛函理论的第一性原理方法在材料结构性质、表面、薄膜的电子结构性质研究中愈来愈受到重视, 这方面也做了很多工作<sup>[23-27]</sup>. 本文通过第一性原理方法对 Be 自由表面的电子结构及表面原子氢的吸附能作了详细计算, 其他简单金属比如 Al<sup>[23-30]</sup>, Mg<sup>[28]</sup>, Li<sup>[31]</sup>, Rh<sup>[28]</sup>及 Pb<sup>[32, 33]</sup>的 QSE<sup>[29-31]</sup>研究可见以前的文献. 尽管同为简单金属, 铍的电子结构与周期表中相邻的其他元素相比有显著不同, 尤其是其体材料的电子结构与表面电子结构截然不同, 主要表现为, 铍的体材料电子态密度(DOS)

最小值恰好落在费米能级  $E_F$  处, 这使得铍的体性质有类半导体行为<sup>[34, 35]</sup>, 而对 Be(0001)和 Be(10 $\bar{1}0$ )表面而言, 费米能级处的电子态密度(DOS)与体材料相比增强了 4—5 个量级, 表现出典型的自由电子金属行为<sup>[36]</sup>. 另外铍成键能很强(结合能: Be 为 3.32 eV/atom, Mg 为 1.51 eV/atom, Li 为 1.63 eV/atom<sup>[37]</sup>), 德拜温度也很高(Be 为 1440 K, Mg 为 400 K, Li 为 344 K<sup>[38]</sup>), 因此铍在低温下有显著的量子行为<sup>[39]</sup>, 也是本工作的出发点.

本文概括介绍本工作的第一性原理计算方案; 给出结果并讨论 Be(0001)薄膜的电子结构、表面能、功函数、层间弛豫等物理量随厚度变化关系, 同时讨论了原子氢在 Be(0001)表面的吸附性质, 给出了吸附能及局域电子态密度随铍薄膜层厚的变化关系.

## 2. 计算方法

我们在计算中采用了基于密度泛函理论平面波赝势<sup>[40]</sup>方法的 VASP<sup>[41]</sup>程序, 对于自由 Be(0001)薄膜系统采用周期厚平板(slab)超原胞结构, 为了防止平板的上下表面由于周期性边界条件带来的人为相互作用从而使计算失真, 采用通常做法, 将薄膜放置在平板中央, 而平板内部两侧用真空对称加装, 真空

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10544004)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zhang\_ping@iapcm.ac.cn

总厚度取为 20 Å. 计算中,表面采用  $1 \times 1$  超原胞;倒空间中布里渊区积分采用流行的 Monkhorst-Pack<sup>[42]</sup>方法, $K$ 点网格尺寸为  $11 \times 11 \times 1$ ,平面波截断能取为 300 eV. 此外,对所有原子进行弛豫时采用 PW-91 广义梯度近似(GGA)型交换关联势. 上述计算参数选定后,首先计算了 hcp 体结构 Be 的总能,得到离散的能量-体积关系,再用状态方程拟合数据,从而得到平滑的能量-体积曲线,进而得到平衡体积对应的晶格参数,计算值为  $a = 2.272 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.544 \text{ \AA}$ ,与实验值( $a = 2.285 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.585 \text{ \AA}$ )<sup>[43]</sup>符合得很好.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 电子结构

首先我们研究了 Be(0001)薄膜的电子结构,图 1 是我们计算得到的 hcp 结构铍的能带结构和电子态密度,可以看出,铍在费米能级处的电子态密度(DOS)最小值,因此铍具有类半导体行为,这使铍不同于周期表中相邻的其他元素,比如 Mg 的能带结构接近自由电子特性. 另外,铍能带在布里渊区的很大范围内表现为直接带隙,也与 Mg 不同<sup>[39]</sup>. 虽然原子铍的电子组态是  $1s^2 2s^2$ ,但是晶体铍的 p 轨道在费米能级  $E_F$  附近起很重要的作用. 由于电子结构的各向异性,铍晶体是六角密排材料中  $c/a$  最小的金属,计算得到的值为  $c/a = 1.56$ ,对于 Mg,  $c/a = 1.62$ ,其平面内最近邻原子间距和平面外最近邻原子间距差别很大. 另一个电子结构各向异性的反映是  $P_x$ ,  $P_y$  轨道对于态密度的贡献不同于  $P_z$  成分<sup>[44]</sup>.

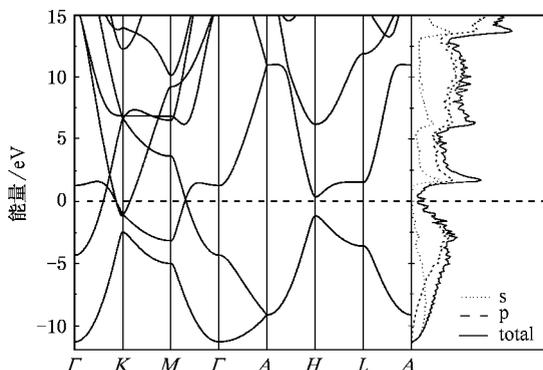


图 1 GGA 计算 hcp 体 Be 的能带和态密度(右图)虚线指费米能级

上面提到的体 Be“类半导体”图像对于 Be(0001)表面不再适用. 图 2 给出了 9 个原子层厚的 Be(0001)薄膜的能带和电子态密度,其中(a)(c)给出的是原子弛豫前的电子结构,(b)(d)给出的是原子弛豫后的结果,首先从图中看出原子弛豫前后的薄膜电子结构无显著变化. 与图 1 所示的体材料电子结构相比,图 2 显示:1) Be(0001)面的费米面向宽峰移动,导致在费米能级  $E_F$  附近态密度相对与体铍有明显的增加. 在费米能级附近高态密度的现象以前曾经报道,也曾其他金属薄膜如 W(110)和 Mo(110)中见到<sup>[45]</sup>. 2)  $\Gamma$  点附近的一列子带可以写成  $E_n + \hbar^2(k_x^2 + k_y^2)/2m^*$  的自由电子能量形式,这里  $m^*$  是有效质量. 综合这两个特点,可以得出结论:与体材料完全不同,Be(0001)薄膜的电子结构具有准二维自由电子特征.

#### 3.2. 能量

图 3(a)给出了平均每个原子单层的能量  $E(N)/N$  (这里  $E(N)$  是超原胞的总能)随薄膜中原子数  $N$  的变化关系(计算中原子已做了弛豫). 从图 3(a)可以看出随着超原胞中原子层数的增加,  $E(N)/N$  逐渐接近常数,近似等于体 Be 中每个原子的能量. 这说明超原胞计算结果是严格收敛的.

为考察 QSE 效应,我们考察能量差  $\Delta E(N) = E(N) - E(N-1)$ ,它描述体系中增加一个原子单层所发生的系统总能的改变,计算结果示于图 3(b)中. 图 3(b)显示  $\Delta E(N)$  随薄膜中原子层数  $N$  的变化呈现量子振荡特征,这些量子振荡是由费米面附近的电子能级的陆续电子占据引起的. 如图 2 所示,费米面附近的这些电子能级主要有原子 p 轨道构成<sup>[46]</sup>.

图 4 示意了 Be(0001)薄膜电子功函数随薄膜厚度的变化关系,图中实线和虚线分别示意了原子弛豫前后的结果. 可以看出在超薄( $N \approx 3-7$ )情况下,原子弛豫对电子功函数有明显影响,继续增加原子层数,原子弛豫对功函数的影响就变得很小. 特别的是,不同于其他金属薄膜如 Pt(111)(这些金属薄膜的电子功函数在  $N$  很小时就发生振荡),Be(0001)薄膜的电子功函数在超薄情况下( $N < 4$ )首先随原子层数的增加而上升,而后以振荡的方式降低并趋于稳定值. 这种功函数的特殊行为显示出 Be 薄膜量子振荡行为要比其他由 s-p 杂化轨道键表征

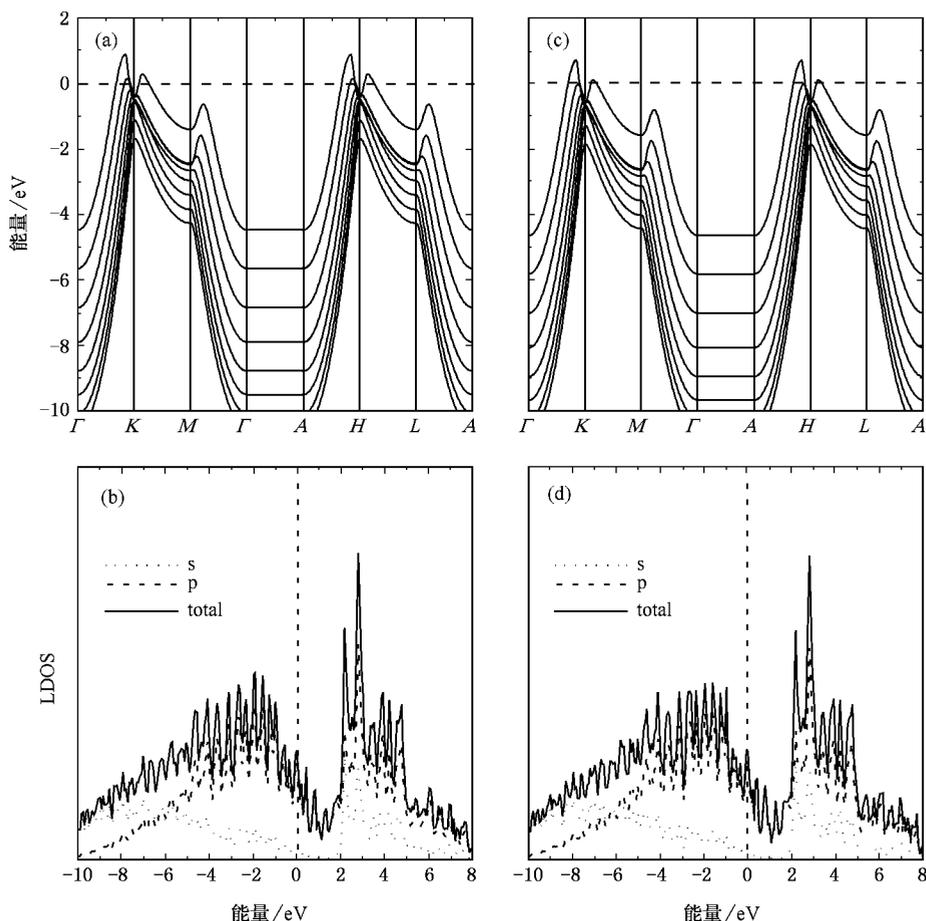


图 2 Be(0001)的9层能带和态密度(a)(c)和(b)(d)分别指未弛豫和弛豫后的结果)

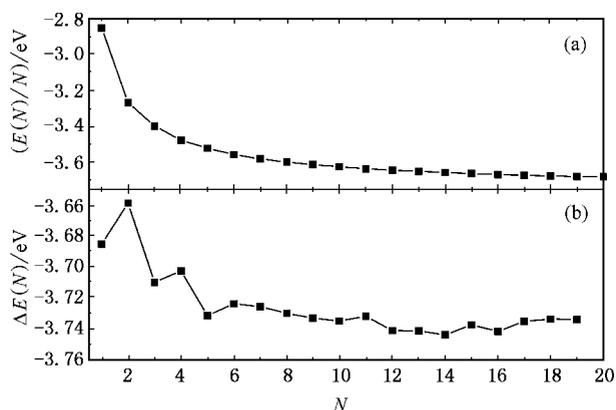


图 3 (a)弛豫后 Be(0001)薄膜的  $E(N)/N$  与 Be 薄膜厚度关系；(b)相关能量差

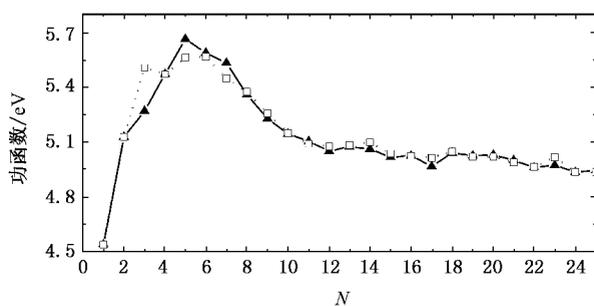


图 4 Be(0001)薄膜功函数与薄膜中原子层数变化关系

的简单金属(如铅)要复杂。Be(0001)薄膜电子功函数的这种行为也发生在 Be(0001)薄膜表面吸氢的吸附能随原子层数变化行为的表征中(见下面的讨论)。

### 3.3. 层间弛豫

描述层间弛豫的物理量是原子层间距变化率： $\Delta d_{i,i+1} = 100(d_{i,i+1} - d_0)/d_0$ ，这里  $d_{i,i+1}$  是对超原胞结构做弛豫后计算得到的 Be(0001)薄膜中第  $i$  个原子层和第  $i+1$  个原子层之间的层间距， $d_0 = c/2$  则是体结构的原子层间距。由该定义可以看出，如果  $\Delta d_{i,i+1} > 0$ ，则表示相对体结构而言，薄膜系统的原

子层间距发生膨胀;反之,就表示层间距发生收缩.我们求出了层间弛豫随薄膜厚度的变化关系,结果列于表 1 并示于图 5 中.

表 1 随着薄膜厚度  $N$  变化的  $\text{Be}(0001)\Delta d_{i,i+1}$  层间弛豫

$N$	$\Delta d_{12}$	$\Delta d_{23}$	$\Delta d_{34}$	$\Delta d_{45}$	$\Delta d_{56}$	$\Delta d_{67}$
2	+10.972					
3	+6.546	+6.546				
4	+5.4	+2.298	+5.4			
5	+3.127	+0.765	+0.765	+3.127		
6	+2.533	-0.181	+0.762	-0.181	+2.533	
7	+2.419	-0.266	+0.062	+0.062	-0.266	+2.419
8	+1.718	-0.767	+0.176	-0.29	+0.175	-0.767
9	+1.5	-0.827	-0.081	+0.052	+0.052	-0.081
10	+1.032	-0.829	-0.001	-0.025	+0.173	-0.025
11	+1.158	-0.920	-0.071	+0.028	+0.092	+0.092
12	+0.935	-1.008	-0.003	-0.214	+0.277	-0.073
13	+1.228	-0.902	-0.09	-0.011	+0.091	+0.031
14	+1.038	-0.951	-0.031	-0.21	+0.216	-0.073
15	+1.228	-1.024	+0.022	-0.225	+0.1789	-0.018

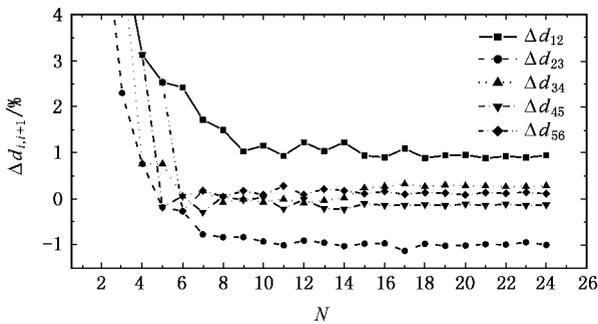


图 5  $\text{Be}(0001)$  薄膜层间弛豫随薄膜厚度的变化关系

结合表 1 和图 5 可以看出原子层间弛豫随超原胞中薄膜厚度的变化趋势为: 1) 最靠近表面的三层原子结构弛豫效应最大, 这与实验观察是非常符合的<sup>[47, 48]</sup>. 在我们所做的计算中发现, 表面原子层间弛豫总是表现为向外膨胀, 即  $\Delta d_{12} > 0$ , 从表 1 中可以看到  $\Delta d_{12}$  随着  $\text{Be}(0001)$  薄膜厚度的增加从最大的 +11% 变化到接近 +1%. 考虑到计算是在绝对零温下进行, 计算结果  $\Delta d_{12} \approx +1\%$  是可以与  $T = 100 \text{ K}$  下  $d_{12} \approx +3\%$  的实验值相比较的. 一个值得注意的事实是: 大多数金属的表面原子层间弛豫表现为收缩, 即  $\Delta d_{12} < 0$ , 铍薄膜则是个例外. 2) 当超原胞中原子单层数  $N$  增加到 5 层后, 层间距离表现为量子振荡行为, 随着薄膜厚度的持续增加, 振荡的振幅逐渐减小. 从图 5 可以看到, 在薄膜中包括 25

个原子单层的情况下振荡依然可以存在, 这表示理想的半无限表面极限在我们计算的最大范围内仍然没有达到.

### 3.4. 与 $\text{Mg}(0001)$ 薄膜的比较

人们也许会问,  $\text{Be}(0001)$  薄膜的上述量子尺寸效应是否和文献中已被广泛讨论的其他金属薄膜的量子尺寸效应有完全相同的电子结构对应? 如果真是这样, 则我们的结果只是普遍规律下的一个简单实例. 庆幸的是, 我们的研究发现,  $\text{Be}(0001)$  薄膜的量子尺寸的电子结构起源和其他简单金属完全不同. 实际上, 从铍的体材料的电子结构及电子态密度(图 1) 我们已经看出其独特的类半导体性质. 为进一步论述  $\text{Be}(0001)$  薄膜与其他金属材料具有完全不同的量子尺寸效应, 我们系统计算了另外一种与铍具有相同晶体结构及最外层电子结构的金属, 即  $\text{Mg}(0001)$  薄膜的量子尺寸效应, 并与  $\text{Be}(0001)$  比较. 图 6(a) 和 (b) 分别示意了  $\text{Be}(0001)$  和  $\text{Mg}(0001)$  布里渊区  $\Gamma$  点处的电子能量随薄膜厚度的变化, 计算中费米能量始终设为参考零点. 为便于比较, 图 6 中还画出了  $\text{Be}$  和  $\text{Mg}$  的体材料沿  $[0001]$  方向(即  $\Gamma \rightarrow A$ ) 的能量色散关系.

首先来看  $\text{Mg}(0001)$ , 即图 6(b). 可以看到,  $\Gamma$  点处的带隙由于  $\text{Mg}$  的  $s$ - $p$  杂化而变得很小, 约为  $0.5 \text{ eV}$ . 显然,  $\text{Mg}(0001)$  有非常明显的量子阱态, 这些量子阱态来源于上面的一支能带(因为费米能量穿过该支). 当  $\text{Mg}(0001)$  薄膜的厚度增加至约 8 个原子层时, 可以看到, 就会有一个量子阱态向下穿过费米能级. 当薄膜厚度增加至约 16 个原子层时, 又有一个新的量子阱态穿过费米能级. 这种周期性的量子阱能级和费米能级的交叉是产生量子振荡的本质原因. 对于  $\text{Mg}(0001)$  来说, 我们的计算给出其振荡周期为 8 个原子层, 与实验结果<sup>[49]</sup> 完全符合. 对于  $s$ - $p$  型简单金属来说, 量子阱态可以用通常的相位积累模型理论<sup>[50]</sup> 来讨论: 当体波矢的法向分量(垂直于薄膜表面)  $k_{\perp}$  满足以下条件:

$$2k_{\perp}Nd_0 + 2\Phi = 2\pi n \quad (1)$$

时, 就会发生量子振荡. 方程 (1) 中  $N$  为薄膜的原子层数,  $d_0$  为相应的层间距, 而  $\Phi$  表示电子波函数在薄膜/真空界面反射时发生的相移. 由方程 (1) 可得到两个顺序穿过费米能级的量子阱态的原子层周期为  $\Delta N = \pi \alpha (k_{\perp}^{\perp} d_0)$ , 其中  $k_{\perp}^{\perp}$  为费米波矢的法向分量. 对于  $\text{Mg}(0001)$  来说, 从图 6(b) 的沿  $\Gamma - A$  方向

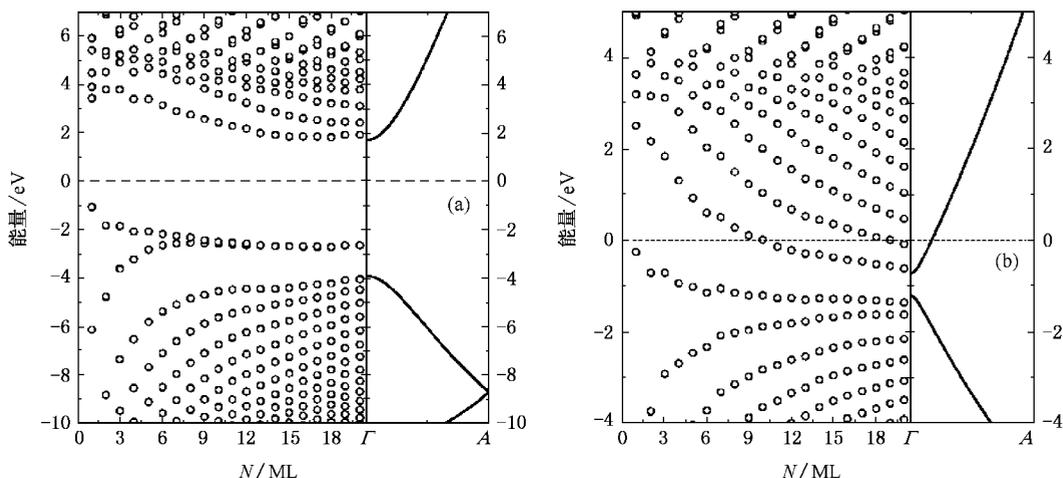


图6 (a)Be(0001)薄膜和(b)Mg(0001)薄膜布里渊区 $\Gamma$ 点处的能带随薄膜厚度的变化关系(实线画出了体Be和体Mg沿 $\Gamma \rightarrow A$ 方向的能带)

的能带可以看到,  $k_{\perp}^f \approx 0.25\pi/c = 0.25\pi/(2d_0)$ , 代入 $\Delta N$ 的表达式就得到Mg(0001)的量子振荡周期为 $\Delta N \approx 8$ 。该结果与图6(b)中 $\Gamma$ 点能量随薄膜厚度的变化关系完全一致, 即增加8个原子层就会发生量子阱能级和费米能级的交叉。相应地, Mg(0001)薄膜系统的各种物理量如电子功函数、表面能、原子层间弛豫等都会表现出量子振荡性质, 振荡周期为 $\Delta N \approx 8$ 。

以上关于Mg(0001)量子尺寸效应的讨论完全适用于其他s-p简单金属如Al, Pb等, 然而对于Be(0001)却完全不再适用。事实上, 由图6(a)可以看到, Be的 $\Gamma$ 点处的s-p带隙很宽, 达到约6 eV, 直接的结果就是体费米面沿 $\Gamma - A$ 方向始终处于禁带内, 不会和两支sp带的任何一支相交, 对于Be(0001)薄膜来说情况也是如此, 表现在图6(a)中就是: 当增加Be(0001)薄膜厚度时, 没有量子阱态穿过 $\Gamma$ 点处的费米能级(尽管禁带中出现了两支表面态)。因此Be(0001)薄膜的垂直方向并没有形成量子阱态, 相应地, 其量子尺寸效应的电子结构来源与其他简单金属如Mg(0001)等完全不同。

显然, Be(0001)薄膜的量子尺寸效应该与其金属行为的显著增强效应, 即费米能级处态密度的增强有密切的关系。从图1和图2可以看到, 体材料情况下费米能级处的电子态密度完全来自于 $K - M$ 方向的能带填充。薄膜情况下, 除了 $K - M$ 方向外, 费米能级处的电子态密度还有部分贡献来自于 $H - L$ 方向的能带填充。这两个方向是平行的, 且都与Be的 $p_z$ 电子轨道所在的平面垂直, 因此Be

(0001)费米能级处态密度的增强行为与相应的量子尺寸效应应该与Be的 $p_z$ 电子轨道占据行为有密切关系。我们将在随后的工作中深入研究这种关系。

### 3.5. 原子氢在Be(0001)薄膜表面的吸附: 吸附能的量子尺寸效应

为了进一步拓宽薄膜量子尺寸效应的研究内容, 本节对原子氢在Be(0001)薄膜表面的吸附做了系统考察。根据我们的了解, 目前文献中还没有这方面的研究工作。

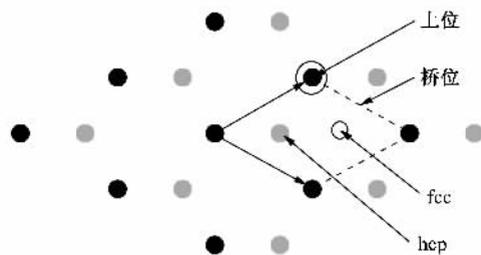


图7 hcp结构Be的(0001)面吸附H原子位置, 分别是上位、hcp、桥位、fcc最上层H和Be原子以大的空心圆和小黑圆表示, 第二层Be以小灰圆表示

在我们研究原子氢在吸附Be(0001)薄膜表面的吸附特性前, 需要首先确定能量最佳的吸附位置。由于吸附位置与基底厚度不是很敏感, 为了寻找最佳吸附位置, 可以固定Be(0001)薄膜厚度, 这里选取有9个原子单层构成的超原胞结构。我们考察了四种最可能原子吸附位置, 分别是上位(on-top)、六角位(hcp)、桥位(bridge)、面心位(fcc), 这些吸附位

置如图 7 所示, 吸附能计算使用公式

$$E_{\text{bindingenergy[atomicH]}} = -([E[\text{H/Be}(001)]] - E[\text{Be}(0001)] - 2E[\text{H}])/2. \quad (2)$$

对目前的计算而言, 这里  $E[\text{H/Be}(001)]$  是有 9 个 Be 原子单层和两个氢吸附单层(对称置于上下两个表面)的总能,  $E[\text{Be}(0001)]$  是仅 9 个 Be 原子单层的超原胞的总能,  $E[\text{H}]$  是自由氢原子的总能. 计算得到不同位置吸附氢的吸附能是分别为 1.46 eV (on-top), 2.24 eV (fcc), 2.11 eV (hcp) 和 2.33 eV (bridge). 这表明桥位是原子氢在 Be(0001) 表面的最佳吸附位置. 我们注意到某些其他金属表面比如 W(100) 吸附氢的最佳位置也是桥位<sup>[51]</sup>. 我们还计算了原子氢在 Mg(0001) 表面上的吸附性质, 发现与 Be(0001) 不同, 原子氢在 Mg(0001) 表面上的最佳吸附位置是图 7 所示的 fcc 位置.

找到吸附氢的最佳位置桥位后, 我们计算了氢的吸附能随 Be(0001) 薄膜厚度的变化关系, 结果见图 8(a). 为便于比较, 我们还计算了原子氢的吸附能随 Mg(0001) 薄膜厚度的变化关系, 结果示于图 8(b) 中. 对于 H/Be(0001) 系统来说, 从图 8(a) 可以看出吸附能在超薄情况下 ( $N < 4$ ) 首先随原子层数的增加而上升, 而后以振荡的方式趋于稳定值, 特点与电子功函数(图 4) 类似. 因此我们得到结论, 同表面能、原子层间弛豫及电子功函数类似, 原子氢在 Be

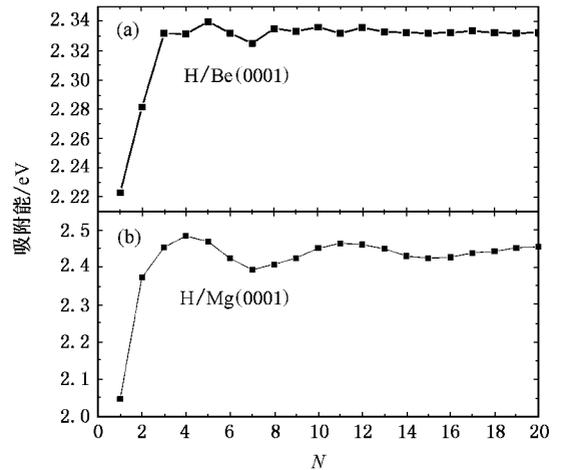


图 8 原子氢在 (a) Be(0001) 表面和 (b) Mg(0001) 表面的吸附能随薄膜厚度的变化关系 ( $N$  为薄膜的原子层数)

(0001) 薄膜表面的吸附能也具有量子振荡行为. 利用现代超高真空隧穿扫描电镜技术, 这种吸附能的量子振荡现象实验中可通过测量吸附原子在表面的覆盖度随薄膜厚度的变化而观察到. 对于 H/Mg(0001) 系统来说, 从图 8(b) 可以看出吸附能在超薄情况下 ( $N < 4$ ) 也是首先随原子层数的增加而上升, 而后以量子振荡的方式趋于稳定值, 其振荡行为与 H/Be(0001) 相比, 明显平缓且更有规律, 振荡周期为  $\Delta N \approx 8$ , 与前面 Mg(0001) 薄膜的量子阱态讨论完全

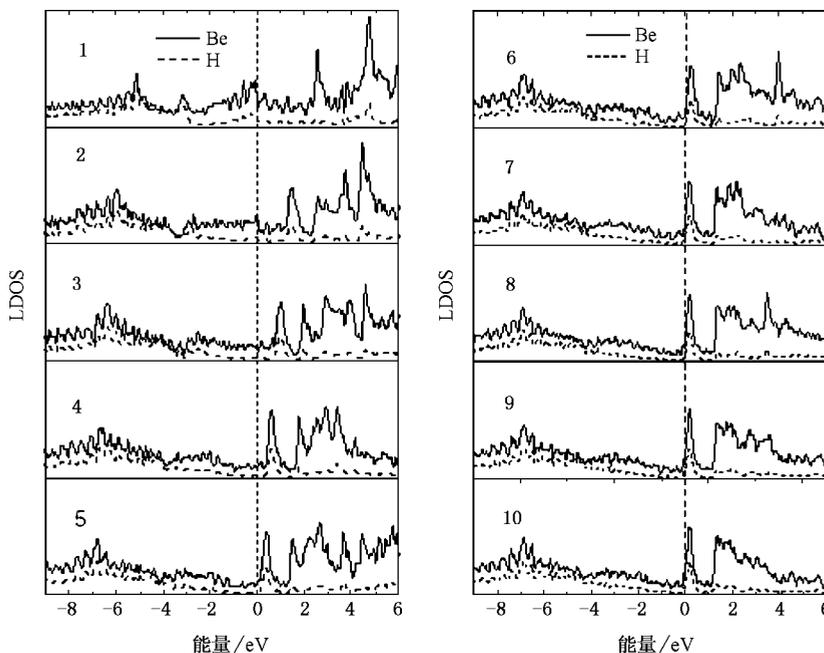


图 9 原子氢吸附后 Be(0001) 表面局域态密度随被薄膜原子层厚的变化关系(图中数字表示超原胞中的铍原子层数)

一致,因此与 Be(0001)不同,原子氢在 Mg(0001)表面的吸附能的量子振荡行为是由量子阱态的填充效应造成的。

为了获得更进一步物理信息,我们研究了 Be(0001)薄膜表面覆盖氢原子的电子结构,详细计算给出了吸附氢原子单层与表面 Be 原子单层的局域电子态密度。图 9 示意了一系列超原胞的吸附氢原子层与表面铍原子层的局域电子态密度,图中数字表示超原胞中包含的铍原子单层数。可以看出氢原子与表面铍原子形成很强的化学键,在单原子层薄膜情况下(图 9 左上侧所示),可以看到费米能级落在铍表面电子态密度的宽峰区。由于清洁 Be(0001)表面的费米能级也在该区(参见图 2),这意味着在单原子层情况下,吸附氢对铍表面电子态密度影响不大。相应地,原子氢的吸附能在只有一个 Be 原子层时很低(见图 8(a))。当 Be(0001)薄膜厚度增加时,图 9 显示,费米能连续增加并接近态密度中的窄峰,这表明随着超原胞中铍原子单层的增加,氢的  $1s$  轨道和铍的  $2p$  轨道有很强的杂化。相应地,如图 8 所示的氢原子吸附能随着薄膜厚度的增加而振荡。当薄膜厚度增加到 5 个原子层时,费米能完全局域在态密度的窄峰附近,不再发生变化,此时氢的  $1s$  轨道和铍的  $2p$  轨道杂化程度最大。表现在吸附能图像中,就是当继续增加铍薄膜厚度时,氢的吸附能不再是单调地增加或减小,而是由于 Be(0001)表面强烈的金属性质而发生量子振荡。此外,比较清

洁表面的态密度和吸附氢后的表面态密度可以看出吸附前后 Be(0001)表面的电子态密度有非常显著的变化。考虑到铍表面金属行为增强与该系统许多奇异现象,如电声子耦合的增强<sup>[52]</sup>、无定型铍相对晶体铍的超导转变温度上百倍的提高等有直接的关系,显然研究原子氢的吸附对这些奇异现象的影响是很有意义的,也是我们今后工作的一个着重点。

## 4. 结 论

我们用密度泛函理论平面波赝势方法研究了 Be(0001)薄膜的物性,详细给出了电子结构、原子层间弛豫、电子功函数等表面性质随着薄膜厚度的变化关系,我们的计算结果表明:虽然体铍类似半导体性质,但是铍薄膜仍然表现出了和其他简单金属完全不同的量子尺寸效应。同时也计算了氢吸附 Be(0001)薄膜的效应,结果给出了桥位吸氢的图像。我们发现:1)原子氢的吸附能量随着铍薄膜厚度增加而呈现量子振荡;2)对于很薄的薄膜(几个原子层),氢原子吸附会显著改变 Be(0001)表面的电子态性质,表现为吸附后的费米能级会连续向窄峰方向移动,这一变化将会随着 Be(0001)薄膜厚度增加到 10 个原子层而趋于饱和。我们期望这种原子氢吸附引起的表面态的显著变化会在 Be(0001)薄膜的相关物理特性中起到重要作用。

- [1] Paggi J J, Miller T, Chiang T C 1999 *Science* **283** 1709  
 [2] Tesanovic Z, Jaric M V, Maekawa S 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 2760  
 [3] Meyerovich A E, Stepaniants S 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 316  
 [4] Kawabata A 1993 *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 3988  
 [5] Miller T, Samsavar A, Franklin G E, Chiang T C 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1404  
 Zeng H, Vidali G 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 582  
 Hinch B J, Koziol C, Toennies J P, Zhang G 1989 *Europhys. Lett.* **10** 341  
 [6] Altfeder I B, Chen D M, Matveev K A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4895  
 [7] Yeh V, Berbil-Bautista L, Wang C Z, Ho K M, Tringides M C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5158  
 [8] Su W B, Chang S H, Jian W B, Chang C S, Chen L J, Tsong T T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5116  
 [9] Altfeder I B, Narayanamurti V, Chen D M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 206801

- [10] Czoschke P, Hong H, Basile L, Chiang T C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 036103  
 [11] Upton M H, Wei C H, Chou M Y, Miller T, Chiang T C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 026802  
 [12] Ricci D A, Miller T, Chiang T C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 136801  
 [13] Dil J H, Kim J W, Gokhale S, Tallarida M, Horn K 2004 *Phys. Rev. B* **70** 045405  
 [14] Guo Y, Zhang Y F, Bao X Y *et al* 2004 *Science* **306** 1915  
 [15] Upton M H, Miller T, Chiang T C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 033403  
 [16] Czoschke P, Hong H, Basile L, Chiang T C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035305  
 [17] Czoschke P, Hong H, Basile L, Chiang T C 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075402  
 [18] Zhang Y F, Jia J F, Han T Z, Tang Z, Shen Q T, Guo Y, Qiu Z Q, Xue Q K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096802  
 [19] Zhang Z Y, Niu Q, Shih C K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5381

- [ 20 ] Ogando E , Zabala N , Chulkov E V , Puska M J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205401
- [ 21 ] Juarez L F , Da Silva 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195416
- [ 22 ] Materzanini G , Saalfrank P , Philip J D Lindan 2001 *Phys. Rev. B* **63** 235405
- [ 23 ] Zhang Y , Yin W , Zhang P *et al* 2005 *China. Phys.* **14** 2585
- [ 24 ] Zhang H F , Jin T , Wang C S 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1113 ( in Chinese ) [ 张海峰、金 涛、王昌燧等 1995 物理学报 **44** 1113 ]
- [ 25 ] Yu Y , Xu L F , Gu C Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2710 ( in Chinese ) [ 于 洋、徐力方、顾长志 2004 物理学报 **53** 2710 ]
- [ 26 ] Li C H , Liao Y , Chang C *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1756 ( in Chinese ) [ 李灿华、廖 源、常 超等 2000 物理学报 **49** 1756 ]
- [ 27 ] Li C B , Li M K , Yin D *et al* 2005 *China. Phys.* **14** 2287
- [ 28 ] Feibelman P J 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1991  
Feibelman P J , Hamann D R 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6463
- [ 29 ] Ciraci S , Batra I P 1985 *Phys. Rev. B* **33** 4294  
Batra I P , Ciraci S , Srivastava G P , Nelson J S , Fong C Y 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8246
- [ 30 ] Kiejna A , Peisert J , Schraroch P 1999 *Surf. Sci.* **432** 54
- [ 31 ] Boettger J C , Trickey S B 1992 *Phys. Rev. B* **45** 1363  
Birkenheuer U , Boettger J C , Rösosch N 1995 *Chem. Phys. Lett.* **341** 103  
Wojciechowski K F , Bogdanow H 1998 *Surf. Sci.* **397** 53  
Doll K , Harrison N M , Saunders V R 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 5007
- [ 32 ] Wei C M , Chou M Y 2002 *Phys. Rev. B* **66** 233408
- [ 33 ] Saalfrank P 1992 *Surf. Sci.* **274** 449
- [ 34 ] D A 1986 *Papacostantopoulos , Handbook of Band Structure of Elemental Solids* ( Plenum , New York )
- [ 35 ] Yu I , Sklyadneva , Chulkov E V , Schäone W D , Silkin V M , Keyling R , Echenique P M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 174302
- [ 36 ] Chulkov E V , Silkin V M , Shirykalov E N 1987 *Surf. Sci.* **188** 287  
Hofmann Ph , Stumpf R , Silkin V M , Chulkov E V , Plummer E W 1996 *Surf. Sci.* **355** L278
- [ 37 ] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* , 5th ed. ( Wiley , New York , 1976 )
- [ 38 ] American 1972 *Institute of Physics Handbook* edited by D.E. Gray , 3rd ed. ( McGraw-Hill , New York ) Table 4e-10
- [ 39 ] Lazzeri M *Ph. D. Thesis* Oct. 1999 SISSA , Trieste
- [ 40 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 41 ] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [ 42 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 43 ] Amonenko V M , Ivanov V Ye , Tikhinskij G F , Finkel V A 1962 *Phys. Met. Metallogr.* **14** 47
- [ 44 ] Chou M Y , Lam P K , Cohen M L 1983 *Phys. Rev. B* **28** 4179
- [ 45 ] Rotenberg E , Schaefer J , Kevan S D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2925
- [ 46 ] Schulte F K 1976 *Surf. Sci.* **55** 427
- [ 47 ] Pohl K , Cho J H , Terakura K , Scheer M , Plummer E W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 2853  
Davis H L , Hannon J B , Ray K B , Plummer E W 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2632
- [ 48 ] Stumpf R , Feibelman P J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 13748
- [ 49 ] Aballe L , Rogero C , Horn K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 125319
- [ 50 ] Smith N V 1985 *Phys. Rev. B* **32** 3549
- [ 51 ] Barnes M R , Willis R F 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1729
- [ 52 ] Plummer E W , Shi J *et al* 2003 *Prog. in Surf. Sci.* **74** 251

# First-principles calculation of Be(0001) thin films : quantum size effect and adsorption of atomic hydrogen \*

Song Hong-Zhou Zhang Ping<sup>†</sup> Zhao Xian-Geng

( Institute of Applied Physics and Computational Mathematics , Beijing 100088 , China )

( Received 26 March 2006 ; revised manuscript received 15 May 2006 )

## Abstract

We have carried out first-principles calculations of Be(0001) thin films to study the oscillatory quantum size effects exhibited in the surface energy , work function , and binding energy of the atomic hydrogen monolayer adsorption. The prominent enhancement of the surface density of states at the Fermi level makes Be(0001) thin films more metallic compared to the crystalline Be. As a result , the calculated energetics of Be films and the properties of atomic H adsorption onto Be(0001) surface are featured by a quantum oscillatory behavior. Furthermore , The prominent change in the Be(0001) surface electronic structure by the atomic hydrogen adsorption has also been shown.

**Keywords** : surface energy , work function , quantum size effects

**PACC** : 7115A , 8265M , 7360 , 6830

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10544004 ).

<sup>†</sup> E-mail : zhang\_ping@iapcm.ac.cn