

مطالعه و مقایسه انرژی سطحی سطوح $Cu(100)$ و $Cu(111), Cu(110)$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی و روش شبه پتانسیل

محمد رضا بنام^{*}، مجید فتحیان

گروه فیزیک- دانشگاه پیام نور- صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷، مشهد، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۷/۲۰، تاریخ تصویب ۱۳۹۴/۰۴/۱۰)

چکیده

در این تحقیق انرژی سطحی سطوح $Cu(100)$ و $Cu(111), Cu(110)$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی و کد محاسباتی سایستا، محاسبه شده است. برای حل معادلات کهن-شم از روش شبه پتانسیل و برای تابع همبستگی-تعادلی از تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) استفاده شد. در شبیه سازی سطح، از تقریب ابر سلول استفاده و انرژی سطحی این ابر سلول ها به ازای تعداد لایه های مختلف، محاسبه شده است. نتایج محاسبات نشان میدهد که روند کاهش انرژی سطحی این صفحه ها به صورت $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$ است و بنابراین سطح $Cu(111)$ نسبت به سطوح دیگر پایدارتر خواهد بود. به علاوه، با افزایش تعداد لایه انرژی سطحی کاهش می یابد.

کلید واژگان: انرژی سطحی، نظریه تابعی چگالی، روش شبه پتانسیل، سطوح $Cu(100)$ و $Cu(111), Cu(110)$

Study and Comparison Surface Energy of $Cu(111), Cu(110),$ and $Cu(100)$ Surfaces Using Density Functional Theory and Pseudopotential Approaches

Mohammad Reza Benam^{*}, Majid Fathiyan

Physics Department, Payame Noor University, P.O.Box: 19395-3697, Mashhad, Iran

Abstract

In this study we have calculated the surface energy of $Cu(111), Cu(110),$ and $Cu(100)$ surfaces using Density Functional Theory (DFT) as implemented in the SIESTA code. Single electron Cohm-Sham equations were solved by pseudopotential method. Generalized Gradient Approximation (GGA) was selected for the exchange-correlation potential. Surface energies were calculated using super-cell approximation. The results show that the trend of reduction of surface energies are as $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$, which shows that the $Cu(111)$ surface is more stable than the other surfaces. Moreover, it is shown that with increasing the number of layers the surface energy is decreased. These results may be used in nanotechnology applications.

Keywords: Surface energy, Density Functional Theory, pseudopotential method, $Cu(111), Cu(110), Cu(100)$.

^{*}Email : m_benam@pnu.ac.i

$$(۱) \quad \gamma = \frac{E_{\text{slab}}^{\text{tot}} - NE_{\text{bulk}}^{\text{tot}}}{2A}$$

که در آن Eslab انرژی کل ورقه به ازای یک ابرسلول، Ebulk انرژی در حالت حجمی به ازای هر اتم و A مساحت سطح ابرسلول است. ضریب ۲ در معادله فوق به این دلیل است که ابرسلول شامل دو سطح بالایی و پایینی می باشد.

۲- روش انجام محاسبات

محاسبات این تحقیق در قالب نظریه تابعی چگالی^۴ (DFT) [۸و۹] با تقریب شیب تعمیم یافته^۵ [10] (GGA) برای انرژی پتانسیل تبدلی-همبستگی^۶ و با استفاده از کد محاسباتی سایستا^۷ [۱۱و۱۲و۱۳] انجام یافته است. در این کد الکترونیهای مغزی، که تاثیر چندانی در خواص الکترونیکی و پیوندهای شیمیایی ندارند، با شبه پتانسیل های مناسب تولر-مارتین^۸ [۱۴و۱۵] حذف و جایگزین می گردند. آرایش الکترونی مرجع 4s14p03d104f0 برای ساخت شبه پتانسیل های اتم Cu به صورت در نظر گرفته شد. شعاع قطع (rc) برای مولفه های s, p, d, f شبه-پتانسیل، به ترتیب 2.03, 2.03, 1.05, 2.03 au انتخاب گردید.

پایه در نظر گرفته شده در این تحقیق، که برای بسط و محاسبه تابع موج متناسب به الکترونیهای والانس مورد استفاده قرار می گیرد، اربیتالهای جایگزیده شبه اتمی (PAO) می باشند [۱۶و۱۳].

این اربیتالها از ضرب یک تابع زاویه ای با m, l معین (مثلا اربیتال s, p_x, p_y, p_z, ...) در یک تابع شعاعی عددی، ساخته می شوند. در حالت کلی پایه ممکن است شامل چندین اربیتال با وابستگی زاویه ای یکسان ولی وابستگی شعاعی مختلف باشد.

مطالعه و تحقیق در زمینه های فیزیک سطح، فصل مشترک و لایه های نازک از اوایل سال ۱۹۶۰ به بعد مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته و موجب پیشرفت هایی در زمینه ی نانوفناوری شده است. هم چنین اعطای جایزه ی نوبل شیمی سال ۲۰۰۷ به گرهارد ارتل^۱ به خاطر مطالعاتش روی فرایندهای شیمیایی در سطوح جامد نشان از اهمیت علم سطح و فعالیت وسیع در این حیطه دارد [۲و۱]. اخیرا سطوح بلوری، بخصوص سطح فلزات عناصر کمیاب مانند Cu, Au, Ag مورد توجه و مطالعه بسیاری از محققین علم فناوری نانو قرار گرفته است [۳و۴]. در واقع این سطوح بسترهای مناسبی برای جذب اتمها و جابجا کردن آنها با استفاده از میکروسکپ روبشی تونلی (STM) می باشد. با استفاده از سطوح بسیار تمیز بلوری و میکروسکپ STM می توان یک تک اتم ناخالصی جذب شده بر روی سطح را مشاهده کرد و اثر آن را بر روی خواص الکتریکی و مغناطیسی فلز، مثلا اثر کاندو^۲، مورد مطالعه تئوری و تجربی قرار داد [۵و۶]. به علاوه، با توجه به اینکه جریان تونل زنی میکروسکپ STM متناسب با برهم نهش چگالی حالتهای الکترونیکی سطح مورد مطالعه و نوک STM می باشد، مطالعه و بررسی حالتهای سطحی و انرژیهای سطحی و از اهمیت به سزایی برخوردار است. علاوه بر این، برای داشتن درکی صحیح از پدیده های درگیر در فناوری رشد بلور، محاسبات انرژی سطحی سطوح بسیار مهم است چرا که رشد بلور بنا به قاعده ولف^۳ در جهتی ادامه خواهد یافت که انرژی سطحی کل مینیمم گردد

انرژی مورد نیاز برای برش یک نمونه حجمی و ایجاد سطح را انرژی سطح می نامند. در واقع انرژی سطح، انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند مولکول های داخلی برای ایجاد سطح می باشد. با توجه به تقریب ابرسلول [۷] انرژی سطحی یک بلور در دمای صفر مطلق برای ابر سلول 1×1×N، که در آن N تعداد لایه ها است، با رابطه زیر تعریف می شود:

⁴-Density Functional Theory.

⁵-Generalized Gradient App.

⁶-Exchange-Correlation.

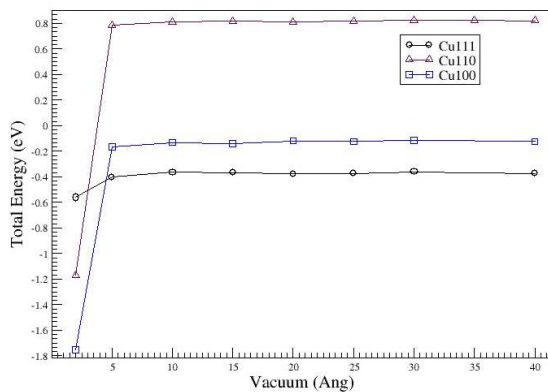
⁷-SIESTA.

⁸-Troullier-Martins.

¹-Gerhard Ertl.

²-Kondo Effect.

³-Wulf Construction.



شکل ۲- تغییرات انرژی کل ابر سلولها بر حسب ضخامت لایه خلا در هر یک از سطوح.

با توجه به این نمودار طول بهینه ناحیه خلا، 10 \AA انتخاب گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

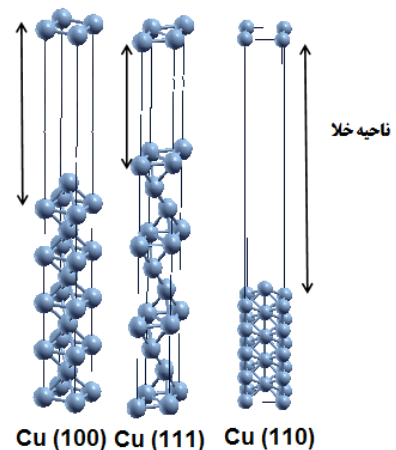
به منظور اینکه نشان دهیم بین سطوح با چگالی اتمی زیاد پیوندهای کمتری وجود دارد، در جدول فاصله بین لایه ها و چگالی های سطحی را محاسبه و مقایسه کرده ایم. ملاحظه می کنیم که بین فاصله لایه ها در هر یک از سطوح رابطه $d_{111} > d_{100} > d_{110}$ و بین چگالی سطحی اتمی رابطه $\sigma_{111} > \sigma_{100} > \sigma_{110}$ برقرار است. در واقع رابطه بین چگالی سطحی اتمی و فاصله بین دو لایه به صورت زیر است.

$$n = \frac{N}{Ad} = \frac{\sigma}{d} \quad (2)$$

جدول ۱- $|a|$, $|b|$ اندازه ی بردارهای تعریف کننده سلول واحد بر حسب آنگستروم، θ زاویه بین بردارهای سلول واحد، A مساحت سلول واحد بر حسب مربع آنگستروم، N تعداد اتم های موجود در سطح سلول واحد، σ چگالی سطحی اتم ها و d فاصله ی لایه ها بر حسب آنگستروم است.

این چنین پایه ای مرسوم، پایه چند-زتایی (Multiple-Zeta) (کنامیده می شود. پایه بکار برده شده در این تحقیق از نوع 4DZP و شامل کانالهای 3d, 4p, 4s می باشد.

روش مرسوم برای محاسبه انرژی سطح و بررسی ساختار الکترونیکی سطوح همراه با شرط مرزی



شکل ۱- یک ابرسلول شامل ۱۰ لایه برای هر یک از انواع سطوح مورد بررسی در این تحقیق.

تناوبی، استفاده از تقریب ابرسلول^{۱۰} است که در آن ابرسلول شامل یک ورقه^{۱۱} چند لایه ای و

ناحیه خلاء^{۱۲} در نظر گرفته می شود (شکل ۱ را ملاحظه کنید).

یکی از پارامترهای مهم در تقریب ابر سلول در محاسبات الکترونی سطوح، طول ناحیه خلا ابر سلول است. این کمیت باید طوری بهینه گردد که برهمکنش بین دو سطح بالا و پایین ابر سلول ناچیز باشد. برای به دست آوردن این طول بهینه، انرژی کل ابر سلول بر حسب ضخامت لایه خلا رسم و در شکل ۲ نشان داده شده

⁵-Double Zeta plus Polarization

¹⁰-Supercell Approximation

¹¹- Slab

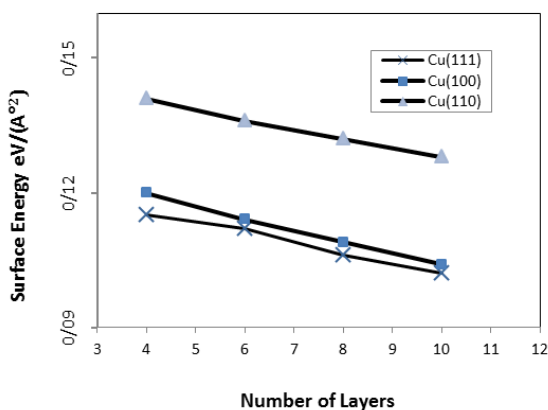
¹²-Vaccume

Cu(111)	0.115	0.112	0.106	0.102
Cu(100)	0.120	0.114	0.109	0.104
Cu(110)	0.141	0.136	0.132	0.128

$\gamma_{exp} = 0.114$ [17]

Surfaces	$\frac{ a }{ b }$, θ	A	N	$\sigma = \frac{N}{A}$	
Cu(111)	2.55, 120	5.63	1	0.178	2.08
Cu(100)	2.55, 90	6.50	1	0.154	1.84
Cu(110)	3.60, 2.55, 90	9.18	1	0.109	1.26

در شکل ۳ مقادیر انرژی سطحی برای سطوح Cu(111), Cu(110), Cu(100) برحسب تعداد لایه ها رسم شده است. ملاحظه می کنیم که در هر سه سطح، با افزایش تعداد لایه ها، انرژی کاهش می یابد. در واقع با تقریب می توان برهمکنش دو سطح بالا و پایین ابر سلول را به صورت برهمکنش الکترواستاتیکی دو دوقطبی الکتریکی که گشتاور دو قطبی آنها در خلاف جهت یکدیگر است در نظر گرفت. انرژی الکترواستاتیکی این چنین سیستمی مثبت است و بنابراین انرژی اندرکنش سطح پایینی و بالایی ابر سلول مثبت بوده و با فاصله گرفتن دو سطح از یکدیگر، کاهش خواهد یافت. پس با افزایش تعداد لایه ها، انرژی مثبت کمتری به انرژی منفی کل ابر سلول اضافه می گردد و بنابراین، با توجه به رابطه ۱، انرژی سطحی با افزایش تعداد لایه ها کاهش خواهد یافت.



شکل ۳- نمودار تغییرات چگالی انرژی سطحی ($\frac{eV}{A^2}$) بر حسب تعداد لایه ها

نتیجه دیگری که از نمودار شکل ۳ می توان به دست آورد این است که در ابر سلول های با تعداد لایه های یکسان انرژی

در نتیجه، با توجه به اینکه چگالی حجمی اتمی ثابت است، می توان نتیجه گرفت که با کاهش چگالی سطحی، فاصله لایه ها کاهش می یابد. در جدول ۱ این نتیجه به صورت کمی نیز نشان داده شده است.

مقادیر انرژی سطحی بر حسب $\frac{eV}{A^2}$ برای سطوح Cu(111), Cu(100), Cu(110) با تعداد ۴، ۶، ۸ و ۱۰ لایه محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده و با مقدار تجربی آن مقایسه شده است. معمولاً اندازه گیری تجربی انرژی سطحی بسیار مشکل است و آن را نمی توان با دقت به سطح و وجه معینی نسبت داد به همین دلیل این مقدار را باید با میانگین انرژی های سطحی مقایسه کرد که می بینیم تطابق بسیار خوبی بین این مقدار و داده های محاسبه شده در این تحقیق برقرار است. از بررسی داده های جدول ۲ ملاحظه می کنیم که کمترین انرژی سطحی مربوط به سطح Cu(111) و بیشترین مقدار آن مربوط به سطح Cu(110) است.

جدول ۲- انرژی سطحی محاسبه شده برای سطوح Cu(111), Cu(100), Cu(110) بر حسب $\frac{eV}{A^2}$

Surfaces

[10] J. P. Perdew, K. Burke, and, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, 77, 3865 (1996).

[11] J. M. Soler & etal, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2745 (2002).

[12] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejon, and J. M. Soler, Int. J. Quantum Chem. 65, 453 (1997) .

[13] P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B 53, R10441 (1996) .

[14] N. Troullier and J.L. Martins, Solid State Comm. 74, 613 (1990).

[15] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).

[16] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Phys. Rev. B 40 3979(1989).

[17] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1988.

سطحی سطوح با چگالی اتمی بیشتر، کمتر است یعنی روند این تغییرات به صورت $\gamma_{110} < \gamma_{100} < \gamma_{111}$ است. دلیل این امر این است که در صفحه ی مربوط به سطح با چگالی بالا، اتم های بیشتری وجود دارند و در نتیجه اتصالات کمتری با لایه ی بالایی خواهند داشت و بنابراین پیوندهای کمتری در بالای لایه برای شکستن وجود خواهد داشت و انرژی سطحی کمتری خواهند داشت. پس برای ایجاد سطح $Cu(111)$ انرژی کمتری نسبت به دیگر سطوح نیاز است و پایدارتر است. بنا براین از این سطوح می توان به عنوان بستر مناسب در صنعت نانو تکنولوژی استفاده کرد.

سپاسگزاری

از جامعه علمی سایستا به خاطر راهنمایی و بحثهای ارزنده شان تشکر می شود. از حمایت مالی دانشگاه پیام نور مشهد در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می گردد.

منابع

[1] Axel Grob ; “*Theoretical Surface Science*” ; Springer (2009)

[2] P. Gambardella , A. Dallmeyer , K. Maiti , M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern and C. Carbone , Nature 416, 301 (2002).

[3] S. Lukas, G. Witte and C. Woll, Phys. Rev. Lett. 88, 028301(2002).

[4] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen, Science 280, 567(1998).

[5] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Nature 403, 512 (2000).

[6] N. Knorr, M. A. Schneider, L. Diekhoner, P. Wahl, and K. Kern, Phys. Rev. Lett. 88, 096804 (2002).

[7] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).

[8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).