

文章编号:1001-3679(2005)03-0217-04

用第一性原理研究金属铜的电子结构

熊志华^{1,2}, 王建敏², 雷敏生¹

(1. 江西省光电子重点实验室, 江西师范大学物理系, 江西 南昌 330000;
2. 江西科技师范学院应用物理系, 江西 南昌 330013)

摘要:基于局域密度泛函理论, 采用第一性原理赝势法, 首先计算了晶体铜晶格参数, 在此基础上计算并分析了铜的电子结构。计算机所得结果与其它计算及实验一致。

关键词:铜; 第一性原理; 态密度; 能带结构

中图分类号:0481

文献标识码:A

First-Principles Studies of the Electronic Structure in Copper

XIONG Zhi-hua^{1,2}, WANG Jian-min², LEI Min-sheng¹

(1. Key Laboratory of Photo Electronic & Telecommunication of Jiangxi Province;
Department of Physics, Jiangxi Normal University, Jiangxi Nanchang 330027 PRC;

2. Department of Applied physics, Jiangxi Science & Technology Normal University,
Jiangxi Nanchang 330013 PRC)

Abstract: Based on the local density functional theory, the first-principles with pseudopotentials method was performed to calculate the lattice parameters of bulk Cu. Then, the electronic structures of the bulk Cu are investigated in detail. The calculated results are found to be in good agreement with other theoretic results and experimental measurements.

Key words: Copper, The First-Principles, Density of states, Energy band structure

由于金属铜具有优良的导电性能和良好的机械性能, 所以长期以来人们就对铜材料的研究表现了极大的注意力。最近, Junji Suzuki 等人发现金属铜箔可以传导锂离子 (Li^+), 且离子电导率与厚度有关^[1]。该发现使得铜箔在锂离子电池和燃料电池中将会有更加广泛的应用前景, 因此吸

引了众多研究者的兴趣。本文采用第一性原理 (First-principles) 研究了金属铜的电子结构。近年来, 第一性原理计算, 特别是基于密度泛函理论的第一性原理计算同分子动力学相结合, 在材料设计、合成、模拟计算和评价诸多方面有许多突破性的进展, 已经成为计算材料科学的重要基础

收稿日期: 2004-08-23; 修订日期: 2005-01-18

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (0212018), 江西省光电子与通信重点实验室开放基金资助项目 (2004008)。

作者简介: 熊志华 (1974-), 男, 江西南昌人, 讲师, 硕士, 2005 年 5 月毕业于江西师范大学物理系, 现主要从事新材料计算和设计的研

和核心技术^[2,3]。

1 计算理论和方法

计算基于局域密度泛函理论,采用第一性原理赝势法^[4](pseudopotentials Method)。在 Kohn-Sham 能量泛函形式中,电子之间的交换关联能是以电子密度的泛函形式给出。为了能具体求出系统的总能量,最简单也最常用的方法是采用局域密度近似,即假定在电子气中,电子在某点 r 上的交换关联能 $\varepsilon_{xc}(r)$ 等于一个电子在密度为 $n(r)$ 的均匀电子气中的交换关联能。局域密度近似认为电子的交换关联能的泛函形式是非常局域的,实际上忽略了电子密度不均匀所产生的修正,在本质上忽略了电子自旋的关联作用。显然,如果所求体系不考虑磁相互作用,局域密度近似是一个合理的且非常有效的近似。赝势法是指将每个原子的内层核心电子及原子核的库仑作用简化为离子对价电子的赝势作用 $V_{ion}(r)$,由于忽略了核心电子存在,使得价电子在原子核附近变得平滑,因而,可以用较少的平面波来构造电子波函数,从而使计算量大幅下降。量子力学第一性原理计算(即从头算)是指仅需采用 5 个基本物理常数: m_0 、 e 、 h 、 c 、 k_B ,而不依赖任何经验参数即可合理预测微观体系的状态和性质。第一性原理计算方法有着半经验方法不可比拟的优势,因为它只需要知道构成微观体系各元素的原子序数,而不需要任何其它的可调(经验和拟合)参数,就可以应用量子力学来计算出该微观体系的总能量、电子结构等物理性质。一方面,第一性原理计算是进行真实实验的补充,因为通过计算可以使被模拟体系的特征和性质更加接近真实的情况。另一方面,与真实的实验相比,第一性原理计算也能更快地设计出符合要求的实验。

在计算过程中,选用 VASP(Vienna Abinitio Simulation package)^[5,6] 计算程序包,它是基于局域密度泛函理论,采用第一性原理赝势法的计算程序包。交换关联势采用广义梯度近似 GGA (Generalized Gradient Approximation)。首先研究了铜体材料的物理性质,计算了铜体材料 Cu 的晶胞总能量随晶格常数的变化,得到晶格常数理论值;然后,在此基础上,计算详细分析了铜的电子结构。

2 铜晶体参数的计算

因为铜晶体具有面心立方结构,见图 1。体态电子结构计算中,所取原胞为面心立方晶格的固体物理学原胞,每个原胞内有一个 Cu 原子,由 54 个 Cu 原子组成超晶胞(Supercell)。为严格确定 Cu 体结构性质,计算过程中,平面波切断能 ENCUT 及 k -points 数目均已经过优化,再增大平面波切断能 ENCUT 或 k -points 数目,体系的总能量差小于 1 meV。在计算参数不变的情况下,计算了晶格常数理论值 a , 3.64 Å,见图 2。并由此计算出体材料 Cu 的结合能 E_{coh} , 3.728 eV。计算结果见表 1。显然,结果与 C.Domain, C.S.Becquart 等人的计算结果非常接近^[7],与文献^[8]的实验值较相符合。同时,也说明采用 GGA 交换关联势是合理的。

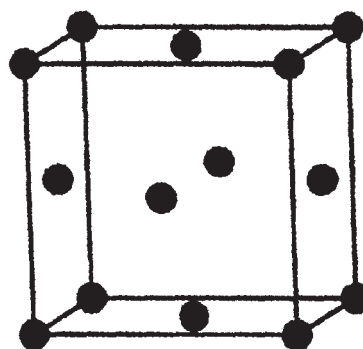


图 1 铜的晶体结构

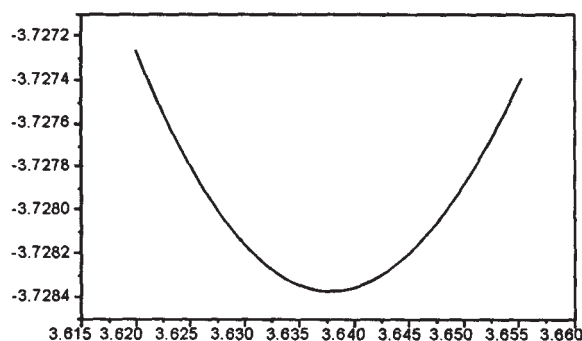


图 2 铜的结合能随晶格常数的变化

表 1 晶体铜的结合能

	Volume (Å ³)	E_{coh} /eV/atom
C. Domain等的计算值 ^[7]	12.07	3.763
本文计算值	12.06	3.728
实验值 ^[8]	11.66	3.490

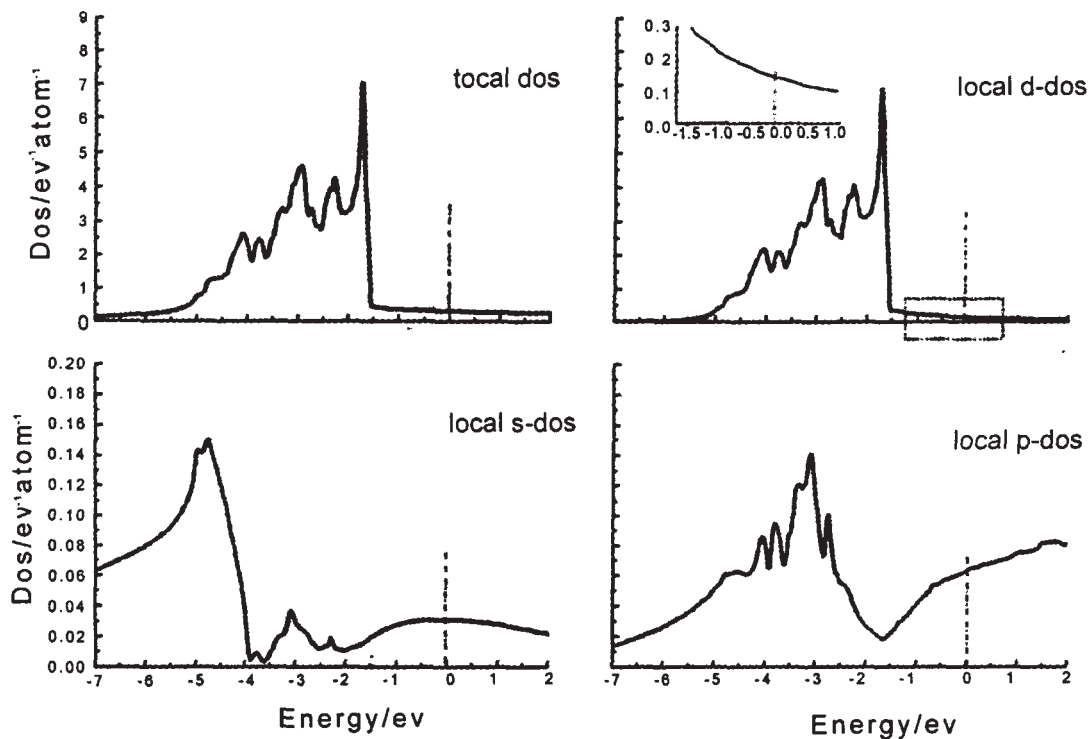


图4 晶体铜中的电子态密度 DOS

3 铜的电子结构计算和分析

基于以上计算,铜的晶格常数理论值 3.64\AA 的应用贯穿晶体铜电子结构的计算,本文计算和分析了铜晶体的电子态密度(Density of States,缩写为 DOS),能带结构(Energy Band Structure)。

3.1 铜晶体的电子态密度

计算了晶体铜的态密度,选用的单位是 ($\text{states}/\text{eV}^{-1}\text{atom}^{-1}$),结果如图4所示。从总态密度图(total dos)中,可以看出金属铜中大部分电子被不相容原理有效地截留在远低于费米(Fermi)能级(图中虚线所示,Fermi能级的值已设为0)以下,因而不能表现出自由电子的特性。也就是说,自由电子特性并不主要由总态密度决定,而主要由费米能级处的态密度所决定。为此,绘出了铜晶体的局域态密度(local dos)。可以明显看出,不仅s、p电子参与导电,而且d电子也参与导电,并对形成的费米面有贡献。该结果与王贵春^[9]等人的计算结果完全一致,且与de Haas-van Alphen效应测得的实验结果符合。

3.2 铜晶体的能带结构

为进一步研究铜的电子结构,计算了铜晶体的能带结构,铜晶体是面心立方结构,其简约布

里渊区结构如图5所示。

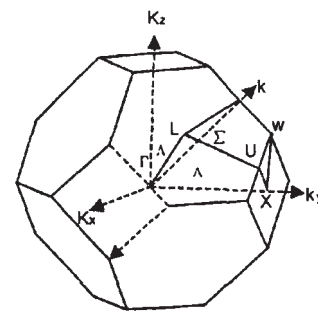


图5 面心立方结构的布里渊区及高对称点、轴

要画出所有k的能级 $E(k)$ 是困难的。因此,一种典型的做法是表示出 E 在布里渊区中沿着某些线的变化。作者利用插值法,即沿布渊区中各对称轴上两高对称点中间等密度插入 n 个k点,如在L点 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 和 Γ 点 $(0, 0, 0)$ 之间等密度插入9个k点,将 ΓL 段10等分,能带计算共选择了61个k点。经过计算得到 $E(k)$ 值。因此,绘出的能带结构如图6所示。

从图中显然可以看出,费米能级处于导带中,相交带宽最大约为 2.751 eV 。根据固体理论知道,成为优良导体的先决条件是费米能级和一个

或更多的能带相交,但是,若费米能级和非常窄的能带相交,由此产生定域态,不能具有优良的导电性能。在晶体铜中,与费米能级相交的能带

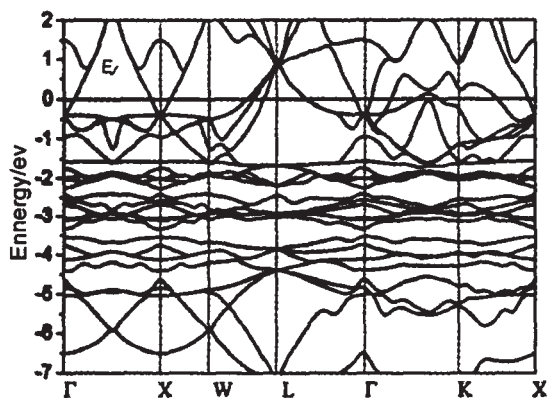


图 6 晶体铜中的能带结构图

较宽,因此,铜具有优良的导电性能。

4 结论

基于局域密度泛函理论,采用第一性原理赝势法,首先计算得到了晶体铜的晶格常数为 3.6 \AA 结合能为 3.728 eV ,在此基础上计算并详细分析了铜的态密度,能带结构。计算所得结果与实验一致。研究表明,与半经验方法相比,第一性原理计算方法有着不可比拟的优势,因为它只需要知道构成微观体系各元素的原子序数,而不需要任何其它的可调(经验和拟合)参数,就可以应用量子力学来计算出该微观体系的总能量、电子结构等物理性质。VASP 程序包及第一性原理可以准确地计算晶体铜的电子结构,为进一步研究铜薄膜及其它金属材料提供了可靠的计算工具和理论方法。

致谢:感谢日本本产业技术综合研究所施思齐博士,中国科学院欧阳楚英博士的有益讨论。

参考文献:

- [1] Suzuki J, Yoshida M. Li mass transfer through a metallic copper film on a carbon fiber during the electrochemical insertion/extraction[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001, 4(1): A1-A4.
- [2] Dreizler R M, Gross E K U. Density Functional Theory [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [3] Parr R G, Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules [M]. New York: Oxford, 1989.
- [4] Hamann D R, Schluter M. Norm-Conserving pseudopotentials[J]. Phys. Rev. Lett. 1977, 39: 1494-1497.
- [5] Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Phys. Rev. B 1993, 47: 558-561.
- [6] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys. Rev. B 1996, 54: 11169-11186.
- [7] Domain C, Becquart C S. Ab initio calculations of defects in Fe and dilute Fe-Cu alloys[J]. Phys. Rev. B 2001, 65: 024103-024116.
- [8] Kittel C. Introduction to Solid State physics. [M]. Wiley, New York: 1987.
- [9] Wang Gui Chun, Yuan Jian Min. Structure and electronic properties of the low-dimensional copper systems (in Chinese)[J]. Acta physica, 2003, 52(04): 970-978.
- [10] Benjamin, Segall. Fermi Surface and Energy Bands of Copper[J]. Physical Rev., 1962, 125: 109-122.
- [11] Harrison, W A. Solid State Theory [M]. Dover, New York: 1980.

敬告作者·读者

《江西科学》重要启示

《江西科学》经江西省新闻出版局和江西省科学技术厅同意批准,从 2004 年 6 月起由季刊调整为双月刊,每逢双月底出版,欢迎广大读者订阅,欢迎广大作者赐稿,欢迎兄弟单位交换,愿能保持长期联系。

《江西科学》编辑部