[文章编号] 1003－4684(2025)01-0100-04

基于第一原理计算 AlN 和 Cu_2O 表面能的精确方法

石伊健[1]，董晓茹[1]，黄楚云[1]，廖家俊[2]
(1 湖北工业大学理学院，湖北 武汉 430068；2 湖北工业大学芯片产业学院，湖北 武汉 430068)

[摘 要] 为克服平均表面能上、下表面的差异性问题，采用基于第一性原理的方法，研究 AlN 和 Cu_2O 三种不同表面的固定模式，旨在修正材料的表面能，并将其与平均表面能进行比较。两种方案结果表明，AlN、Cu_2O 的表面能排序分别为(001)＜(010)＜(110)、(111)＜(001)＜(100)，这与它们的悬空键密度不完全相同有关系。

[关键词] 表面能；第一性原理；AlN；Cu_2O
[中图分类号] TN248.4 [文献标识码] A

表面科学是材料研究领域的重要组成部分，研究晶体生长、光催化以及表面形貌等其他材料的表面特征中有重要作用[1-2]。表面能是反应半导体性质的重要物理量。因此，了解表面能是一个必要的过程。然而，在表面热力学和电子结构中，表面能的直接实验测量是极其困难的。

许多理论研究都使用某一表面模型的能量来计算表面能。为了获得不同晶体表面能，可以利用 Wulff 结构的性质[8]。通常通过量子力学模拟获得更精确的晶体表面能，因为直接测量晶体表面能会导致不准确[9]。晶体固体的表面能由表面上晶体截面的取向决定，这比表征预测晶体表面更精确[4]。需要注意的是，如果有不同的顶面和底面，则只能通过标准方法获得平均表面能，而不是表面能的绝对值[3,5-7]。Boettger 提出的方法有尺寸效应，不适用于处理晶体顶部和底部表面的不同弛豫状态，迫切需要更精确的计算方法来校正理论研究的准确性[3]。因此，精确计算表面能在表面科学中具有重要意义。

评估表面能的最基本方法是重复计算相应方向的表面总能量[10-11]。考虑到前人研究主要集中于平均表面能，这将单位体积的顶部和底部表面的弛豫视为相同的模式。在这项工作中提出了采用 DFT 预测顶表面和底表面能量的精确方法，并充分讨论了悬挂键密度与表面能之间的关系。基于密度泛函理论对不同表面进行详细计算并分析差异。本文选择 AlN、Cu_2O 最可能的低指数表面来研究表面能和其稳定性。最后，通过与其他求解表面能方法作对比，以确定此方法的可靠性和优势。

1 计算方法与物理模型

所有计算均通过密度泛函理论完成，选用 Materials Studio 8.0 的 CASTEP 和 Dmol^3 模块完成第一性原理计算，它可以成为研究材料性质的重要分析工具。使用 PBE-GGA 实现 CASTEP 代码而展开电子波函数，并通过 Vanderbilt 形式，使用超软赝势模拟相互作用[13]。软件设置具体计算参数如下：截断能为 500 eV，Monkhost-Pack 网格 k 点为 7×7×3。在几何优化中，为得到合适的晶格参数，最大位移和应力分别设置为 5×10^{-4} Å 和 0.02 GPa。同时，原子力间最大是 0.01 eV。在优化几何结构后计算单点能，并将自洽收敛准则设置为每个原子 5×10^{-5} eV。随后，在每个切表面结构上设置了10 Å的真空层厚度来保证原子层之间不受其周期性影响。

为了研究 AlN 和 Cu_2O 的表面结构，首先分析它们的体相结构。AlN 的纤锌矿结构是属于六方体系的稳定相，N 原子和 Al 原子通过 sp3 杂化轨道形成共价键。如图 1 所示，AlN 原始晶胞包含两个 N 原子和两个 Al 原子。基向量 a 和 b 的长度相等，它们之间的角度为 120°。随后建立了 AlN(001)面的 Al 端和 N 端表面模型，以计算表面能。Cu_2O 属于 pn-3 空间群的立方晶体结构，Cu_2O 晶胞由两个相互交织的 Cu 原子的面心立方和 O 原子的体心立方亚晶格构成。其中 AlN、Cu_2O 最稳定的体结构分别具有 P63mc 的空间群、Pn-3 的空间群。如表 1

[收稿日期] 2023－04－27
[第一作者] 石伊健(1998－)，男，湖北鄂州人，湖北工业大学硕士研究生，研究方向为光学工程。
[通信作者] 黄楚云(1964－)，男，湖南安化人，湖北工业大学教授，研究方向为宽禁带半导体材料。

所示，通过 Birch-Murnaghan 状态方程得到 AlN 和 Cu_2O 被优化后的晶格参数，这与先前报道的实验结果非常吻合[14-15]。

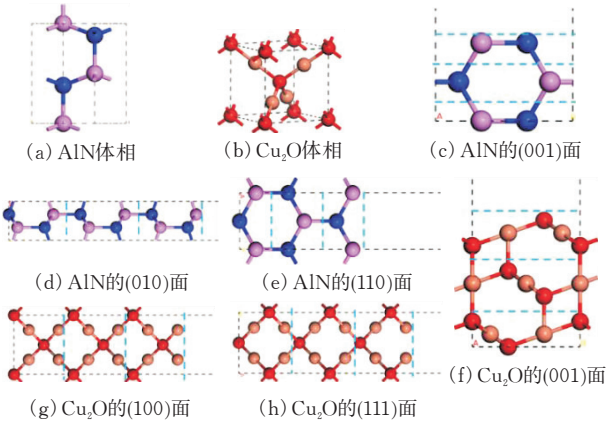


图 1　实验对象的模型

表 1　所选研究对象中的晶格常数

	a/Å	b/Å	c/Å	β/(°)	
AlN	3110	3.110	4.980	90	Ref. [10]
	3.131	3.131	5.018	90	Ref. [11]
	3.132	3.132	5.022	90	This work
Cu_2O	4.275	4.275	4.275	90	Ref. [12]
	4.280	4.280	4.280	90	Ref. [13]
	4.301	4.301	4.301	90	This work

本文选择 AlN 的低指数(001)、(010)和(110)表面以及 Cu_2O 的(001)、(100)和(111)表面为模型来研究表面取向、原子配位和位移等问题。其中表面模型使用包括真空分配的单元，并在空间的三个方向上复制它。通过各种表面模型，对 AlN 和 Cu_2O 表面的平均表面能进行了计算。已知，平均表面能的表达式为[16]

$$E_{sur} = (E_s - nE_b)/(2S) \tag{1}$$

其中，E_s 是表面系统的总能量，E_b 是相应原子单元的总能量，S 是表面积，n 是表面系统的单位数。基于此，为获得更精确的结果，笔者提出了新方法来修正表面能计算。此方法使用以下公式：

$$E_{sur/(rel-t)} + E_{sur/(fix-b)} = 2E_{sur/(fix-1)} \tag{2}$$

$$E_{sur/(fix-t)} + E_{sur/(fix-b)} = 2E_{sur/(fix-2)} \tag{3}$$

$$E_{sur/(fix-t)} = E_{sur/(fix-b)} \tag{4}$$

式(2)中，只有当固定底侧面原子，优化顶侧面的原子时，即 $E_{sur/(rel-t)}$ 和 $E_{sur/(fix-b)}$ 分别表示顶侧面被弛豫的平均表面能和底侧面被固定的平均表面能，式(3)中，当顶、底表面都被固定时，即 $E_{sur/(fix-t)}$ 和 $E_{sur/(fix-b)}$ 分别表示顶侧面和底侧面被固定的平均表面能。而 $E_{sur/(fix-1)}$、$E_{sur/(fix-2)}$ 分别为弛豫顶层原子的整体结构的平均表面能和未弛豫整体原子的结构的平均表面能。最后，结合上述三个公式可推出只有顶侧面被弛豫而底侧面被固定的表面结构的修正表面能，也就是修正上表面能公式为：

$$E_{sur/(rel-t)} = 2E_{sur/(fix-1)} - E_{sur/(fix-2)} \tag{5}$$

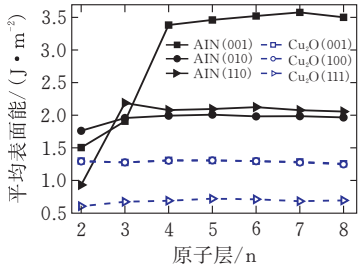
同理，可以推出修正下表面能公式为：

$$E_{sur/(rel-b)} = 2E_{sur/(fix-3)} - E_{sur/(fix-2)} \tag{6}$$

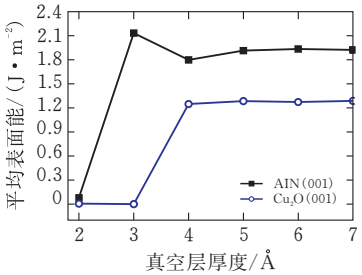
其中 $E_{surf/(fix-3)}$ 是弛豫底面的平均表面能。

2　结果与讨论

为了获得可靠的实验结果，本文基于 AlN 和 Cu_2O 建立三个周期性的表面模型。在预测 AlN 的原子层与表面能之间的关系过程，本文考虑了原子层的数量，每个表面的 2 到 7 层结构用于进一步的表面计算。如图 2a 所示，随着原子层数的增加，平均表面能也会上升，直到达到最高点趋向稳定。因此，随着原子层的添加，表面能先增加随后趋于稳定，这与之前的研究一致。其中，AlN(001)的平均表面能为 1.908 J/m^2，与三层 AlN(001)表面能以及 2 层和 8 层的 AlN(001)相比，平均表面能误差分别为 45%、−83%。同时，如图 2b 所示，测试了三层(001)面的平均表面能和真空层数之间的关系。



(a)在 10Å 真空层的情况下，原子层数与表面能之间的关系



(b)在三层周期的表面情况下的 AlN(001)和 Cu_2O(001)的真空层数与平均表面能之间的关系

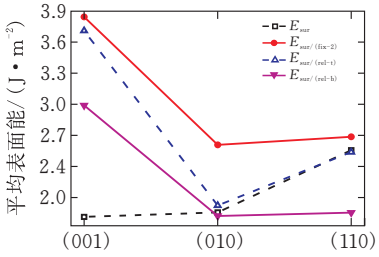
图 2　使用标准方法计算 AlN 和 Cu_2O 表面的表面能

在真空层的厚度与平均表面能的关系图中，这两条线也是随着真空层数的增加而平均表面能在增大，最终趋于稳定，即使其中有下降趋势但最终逐渐趋于平稳。很明显的是，可以发现 10Å 及以上的真空层足以消除周期性重复表面之间的任何相互作用的可能性。在此基础上，由于周期相邻之间的相互作用会影响表面结构，最终决定沿 z 轴正方向设定了 10Å 的真空层。借鉴之前的实验工作，这种厚度的真空层已经完全可以消除现有的实验对象中相邻

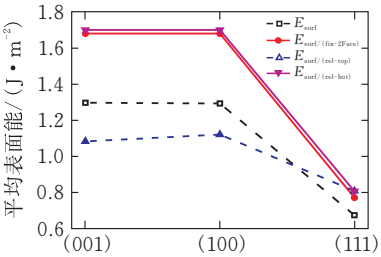
表面在周期性的相互作用[10]。

为了更深地研究材料的表面结构，在 AlN 和 Cu_2O 上分别选用了六种低指数计量的表面。在研究它们的表面取向时，需要通过计算模型的能量。表面模型的构建采用一部分真空单元，分别在空间方向上使此单元结构实现周期性变化，在真空层内将表面模型独立开来。为了更准确的结果，此部分工作中，所有 AlN 和 Cu_2O 的表面都采用了沿 z 轴方向建立的三个周期层的结构。在建立模型之前需要确定切面的位置，并在不同位置的切面上建立周期性模型。这些模型所代表的能量或建立的表面也不完全相同。由于计算出的表面总能量越低，代表此表面越稳定，因此优化和比较 AlN 和 Cu_2O 表面模型以确定表面模型最稳定的结构[11]。

此外，为了进一步确定各个表面的表面能的可靠性，本文选择了三个低指数表面 AlN(001)、(010)和(110)，并使用不同的表面能方法进行研究[17]。同时，选择 AlN 沿(001)、(010)和(110)表面结构的切割位置分别为 0.50、0.333、0.90，并通过优化原子模型而进行几何结构的优化，将表面结构区分出上、下两层，在两个模型中的层数均为三个周期。表面能如图 3a 所示，在三个表面中，AlN(010)面结构的表面能值最低。从不同的表面能方法获得的结果中，与平均表面能相比，上表面能和下表面能之间存在差异。这表明，可以分别计算顶部和底部的表面能，其中(010)和(110)的下表面能几乎等于平均表面能。然而，弛豫后的平均表面能小于没有弛豫的平均表面能。此外，与上表面能和下表面能相比，平均表面能的误差分别为93.8%和 56.2%。



(a)AlN 各表面相应的表面能



(b)Cu_2O 各表面相应的表面能

图 3 AlN 和 Cu_2O 的表面能

同时，本文还选择 Cu_2O(001)、(100)和(111)表面进行调查，分别研究顶部和底部表面的平均表面能和能量。Cu_2O 沿(001)、(100)和(111)表面的切割位置选择为 0.75、0.75、0.50。如图 3b 所示，Cu_2O(111)的表面能最低，无论是上表面能还是下表面能。在三个表面中，底部表面能与未弛豫表面能相似，最大误差为 26.5%。很明显，平均表面能基本介于顶部和底部表面能之间，并且平均表面能与顶部和底部表面能进行比较，最大误差分别为 16.5%和 −29.9%。与其他结果相比，实验结果表明了本文的计算结果与大多数表面能非常一致。

对该方案中的各个表面模型进行了计算和优化[18]。表 2 记录了每个表面经过优化后产生最稳定的表面能等相关的数据。在对表面能的作用下，结构稳定性的提高可依靠表面弛豫。总体上，平均表面能略高于对应的修正上表面能。平均表面能和修正表面能可用于计算材料的表面能，这样解决了平均表面能无法区分每个表面的可变性的问题。在计算所需的表面能之后，发现一些表面的平均表面能数值可能不属于上、下表面的表面能的中间范围，而一些平均表面能的数值恰好处于上、下表面的表面能数值的中间范围。其原因在于：在固定顶面和底面并直接计算整个模型的表面能时，不同的模型不仅在表面特征方面存在差异，而对表面能影响最大的是，在固定或者弛豫各个表面时，每个模型结构中的所有悬空键都有不等的密度。

表 2 各表面弛豫后的下表面能

表面		悬挂键密度/(n·Å⁻²)	弛豫能/eV	表面能校正后/(J·m⁻²)
AlN	001	0.089	1.822	3.776
	010	0.127	1.100	2.023
	110	0.129	1.290	2.538
Cu_2O	001	0.081	0.962	1.083
	100	0.081	2.000	1.121
	111	0.024	0.867	0.809

3 结论

通过密度泛函理论分别计算研究了 AlN 和 Cu_2O 低指数表面结构和具体能量问题。提出了校正表面能作为一个新方案，并与平均表面能进行了比较。这两种表面能方案表明，不同表面上的表面能的数值顺序实际上是相同的。显然，表面的悬空键密度是表面稳定性的关键因素。根据本文的计算策略，AlN 和 Cu_2O 结构的底部原子是固定的，这导致了顶部和底部表面之间的弛豫能不同。因此，顶表面和底表面的能量也不同。采用修正的方程式计算表面能更精确。这些研究结果可以帮助大家更好地理解表面科学中不同表面的性质，在光催化和晶

体生长方面也发挥支撑作用。

[参 考 文 献]

[1] JONES R O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future[J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87(03):897-923.

[2] 李秋红，马小雪，潘靖. Al 原子的替位掺杂与表面吸附对 $BiVO_4$(010)晶面光电催化分解水析氧性能的影响[J]. 物理学报, 2023, 72(02):9.

[3] ZUO E, DOU X, CHEN Y. Electronic work function, surface energy and electronic properties of binary Mg-Y and Mg-Al alloys: A DFT study[J]. Surface Science, 2021, 712(09):121880.

[4] IBBETSON J, FINI P, NESS K , et al. Polarization effects, surface states, and the source of electrons in AlGaN/GaN heterostructure field effect transistors[J]. Applied physics letters, 2000, 77(02):250-252.

[5] SVITASHEVA S N, MANSUROV V G, Zhuravlev K S. Correlation between optical properties of MBE films of AlN and morphology of their surface[J]. Physica Status Solidi (a), 2008, 205(04):941-944.

[6] CHEN D, TAO Y, CHEN C, et al. Improved transport properties of the two-dimensional electron gas in AlGaN/GaN heterostructures by AlN surface passivation layer[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(25): 1634.

[7] CHAWLA V, HOLEC D, MAYRHOFER P H. Interfacial coherency stress distribution in TiN/AlN bilayer and multilayer films studied by FEM analysis[J]. Computational Materials Science, 2012, 55:211-216.

[8] STIRNER T, SCHOLZ D, SUN J. Electronic and transport properties of AlN nanorods: a first-principles study[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2020, 32(18):185002.

[9] BOETTGER J C. Nonconvergence of surface energies obtained from thin-film calculations[J]. Physical Review B, 1994, 49(23):16798-16800.

[10] JOHN J GILMAN. The theory of X-ray diffraction by a deformed crystal[J]. Journal of Applied Physics, 1960, 31(12):2208-2218.

[11] FIORENTINI V, METHFESSEL M J. Nonlinear dynamics of semiconductor band edge localization[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1996, 8(36): 6525-6529.

[12] 宋宏权，陈培佳，刘婧，等. CASTEP 在电子结构教学中的应用[J]. 科技风, 2023, 4:3.

[13] HÖLGYE Z, POLIAK R. Influence of some metal ions on the coprecipitation of Am(III) and Pu(IV) with $BiPO_4$[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1991, 153(04):267-272.

[14] MA X G, YAN J, LIU N, et al. Theoretical investigation of electronic structures and optical properties of $Ba_3Mn_2O_8$[J]. Journal of Semiconductor, 2016, 37(01):30-35.

[15] MOMIDA H, TESHIGAHARA A, OGUCHI T, et al. A first-principles study on the electronic and thermoelectric properties of $SrPb_4$[J]. AIP Advances, 2016, 6(06):065006.

[16] MA X G, YAN J, CHEN Z M. First-principles calculation on Pt and Au modified anatase TiO_2(101) surface[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(03):291-297.

[17] HOLEC D, MAYRHOFER P H. The effect of interstitial solid solution elements on the phase stability and mechanical properties of refractory high-entropy alloys [J]. Scripta Materialia, 2012, 67:760-762.

[18] 马新国，刘娜，祝林，等. 立方相 Ag_3PO_4(111)面原子几何及弛豫结构的第一性原理计算[J]. 原子与分子物理学报, 2015, 32(06):7.

An Accurate Method of Surface Energy for AlN and Cu_2O from First-Principles

SHI Yijian[1], DONG Xiaoru[1], HUANG Chuyun[1], LIAO Jiaiun[2]

(1 *School of Science, Hubei Univ. of Tech., Wuhan* 430068, *China*;

2 *School of Chip Industry, Hubei Univ. of Tech., Wuhan* 430068, *China*)

Abstract: To address the issue of the difference in surface energy between the top and bottom surfaces, a first principles-based method was employed to investigate the fixed modes of three different surfaces of AlN and Cu_2O. The purpose is to correct the material's surface energy and compare it with the average surface energy. The results of the two schemes show that the surface energy rankings of AlN and Cu_2O are (001) < (010) < (110) and (111) < (001) < (100), respectively. It is related to their incomplete differences in dangling bond densities.

Keywords: surface energy; first principles; AlN; Cu_2O

[责任编校：闫　品]