

第一性原理研究氧在 Ni(111) 表面上的吸附能及功函数^{*}

许桂贵 吴青云 张健敏 陈志高 黄志高[†]

(福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福州 350007)

(2008 年 7 月 29 日收到, 2008 年 9 月 18 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论(DFT)广义梯度近似(GGA)下的第一性原理方法系统地研究了不同覆盖度下 O 在 Ni(111) 表面的吸附特性. 计算结果表明 O 在 Ni(111) 表面的稳定吸附位为三重面心立方(fcc)洞位, 吸附能随着覆盖度的增加而减小. O 诱导 Ni(111) 表面功函数的变化量与覆盖度成近线性关系, 并随着覆盖度的增加而增大. 同时, 通过对电子密度和分波态密度的分析发现 O 在 Ni(111) 表面的吸附使得 Ni 表面电子向 O 原子转移, 形成表面偶极矩, 导致功函数增加. 表面 Ni 原子的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道通过耦合、杂化作用形成成键态和反键态, 而反键态几乎不被占据, 因而 O—Ni 键相互作用比较强, 吸附能较大.

关键词: 表面吸附, 密度泛函理论, 吸附能, 功函数

PACC: 7115A, 7330

1. 引 言

Si 集成电路自问世以来, 一直遵循摩尔定律迅速发展. 随着器件特征尺寸的按比例缩小, 栅介质的厚度正迅速逼近量子隧穿区域, 在这个区域漏电流随着厚度的减小, 呈现指数级的增长, 造成 MOS 器件关态时的功耗增加, 对器件的集成度、可靠性和寿命都有很大的影响, 从而导致传统的 SiO₂ 栅介质材料已不能满足技术发展的要求. 为此, 急需发展新的高介电栅介质(high-*k*)材料(如 HfO₂, ZrO₂)来代替 SiO₂^[1,2]. 而传统的多晶硅栅存在与高 *k* 栅介质层不兼容以及多晶硅耗尽效应等问题, 这些不足使得多晶硅栅难于满足 CMOS 器件进入 0.1 μm 尺度以后等比例缩小的要求. 为了克服与多晶硅栅有关的诸多问题, 很有必要采用金属栅来代替传统多晶硅栅^[3,4].

然而, 在实现金属栅的过程中, 主要的挑战是选择一种具有合适功函数的金属. 金属栅的功函数需要和沟道中载流子的能量相匹配, 也就是说, 要临近

硅能带间隙导带或价带边缘. 多晶硅中, 通过掺杂可以很容易地提供适当能量和类型的载流子. 对金属而言, 功函数是材料自身的特性, 能够满足 NMOS 晶体管所需功函数要求(大约 4.1 eV)的金属不一定适用于 PMOS(大约 5.2 eV)晶体管, 反之亦然^[5]. 而且最近研究表明, 金属栅与 high-*k* 介电材料接触的功函数(有效功函数)不同于金属栅的真空功函数, 与金属栅/栅极电介质界面情况密切相关^[6]. 人们认为这种不同是由于金属栅/high-*k* 介面之间形成的偶极造成的. 然而, 界面偶极是怎样形成的以及如何影响金属栅的功函数最近几年一直处于探讨之中^[7]. 一种可能是在金属栅/high-*k* 介面形成的金属-氧键被极化而导致功函数的提高.

Ni 具有较高的功函数和热稳定性以及与 high-*k* 介质材料较好的兼容性, 使得 Ni 已成为一种较理想的金属栅材料^[8]. 本文应用第一性原理密度泛函理论研究 O 在 Ni(111) 表面的吸附结构, 稳定性以及功函数的变化, 目的在于揭示 O—Ni 键相互作用的机理, 从而为阐明上述金属栅/栅极电介质界面如何影响金属栅功函数提供理论依据.

^{*} 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2005CB623605)、国家自然科学基金(批准号: 60876069)和国家光电子晶体材料工程技术研究中心开放基金(批准号: 2005DC105003)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zg Huang@fjnu.edu.cn

2. 计算方法

密度泛函总能计算使用了维也纳从头计算程序包(Vienna ab-initio simulation package, VASP)^[9]来实现. 这是一个平面波展开为基的第一性原理密度泛函计算代码, 计算使用了 VASP 版本^[10]的 PAW 势^[11]. 计算中交换关联能部分包含了由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似(GGA-PBE)^[12]. Ni(111)表面用 7 层的镍原子构成的片状晶体(Slab)模拟, 片状层晶之间有厚度约为 11 Å 的真空区域, 从而可以忽略不同片层之间的相互作用. 7 层 Slab 模型中, 底下三层固定用来模拟大块镍的固体环境, 顶上可动的四层则用来模拟弛豫或吸附表面.

对于(2×2)Ni(111)表面的 O 吸附结构, 在整个二维布里渊区(BZ)用 Monkhorst-Pack 方案(MP)^[13]自动产生 30 个不可约的 k 点, 布里渊区(BZ)网格化密度为 6×6×1. 在 Ni 晶体的总能计算中则使用了 11×11×11 的 k 空间网格密度, 计算得到的晶格常数值为 3.517 Å, 与实验值 3.52 Å 符合很好^[14]. 平面波展开的截止能量为 400 eV, 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. 原子平衡位置的搜索使用了 Helleman-Feymann 力的共扼梯度(CG)算法^[15], 当原子间力的最大值约小于 0.02 eV/Å 时弛豫结束.

3. 结果与讨论

3.1. 清洁 Ni(111)表面性质

Ni(111)的清洁表面在一般条件下只有弛豫, 不发生再构, 即表面层及其附近的原子只在垂直于表面的方向上移动. 用 CG 算法的结构优化计算得到的平衡表面的结构位型如下: 表面原子层向内略有收缩, 幅度大致是大块晶体中镍原子层间距离的 0.76%, 次表面层和再次表面层的相对原子位移分别为 +0.19% 和 +0.06%, 这表明在 Ni(111)表面的弛豫是很小的, 基本上可以认为它们没有位置移动, 这与此表面是一个密排面有很大的关系. 所得结果与其他的理论和实验符合得较好^[16]. 我们还计算了该表面的功函数 ϕ , 其值约为 5.27 eV, 实验得到的功函数的数值约为 5.35 eV^[16, 17], 可见计算结果与实

验值之间的一致性是相当好的.

在总能计算的基础上, 可以通过和大块镍晶体的总能的比较, 得出 Ni(111)面的表面能. 计算表面能用到的具体计算步骤如下: 先计算大块镍中每个镍原子的平均能量 E_{bulk} , 然后计算整个包含弛豫的层晶 Slab 的总能量 E_{Slab} , 则表面能 σ 由下式计算^[18]:

$$\sigma = \frac{1}{2A}(E_{\text{Slab}} - nE_{\text{bulk}}), \quad (1)$$

其中 n 是 Slab 中含有的 Ni 原子的个数; 在本计算中 $n = 28$, A 是一个层晶元胞的表面积(由于有两个表面, 所以表面积为 $2A$). 在国际单位制中, 计算得出的 Ni(111)的表面能为 $1.96 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 与其他理论计算结果 $1.91 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 符合得很好^[16].

3.2. 吸附结构及吸附能

在一般的 fcc 固体的(111)表面上主要有三种高对称的吸附位置^[16]: 顶位、桥位和洞位, Ni(111)方向上原子是按照 ABCABC... 的顺序排列的, 所以它的洞位就有两种, 一种是在第二层的顶部命名为 hcp 三重洞位, 而另一种是在第三层的顶部叫做 fcc 三重洞位. 四种高对称位结构示意图如图 1 所示. 其中 B 表示桥位吸附位, F 表示 fcc 三重洞位, H 表示 hcp 三重洞位, T 表示原子的顶位吸附位. 图 2(a), (b), (c) 和 (d) 分别表示覆盖度为 0.25 ML 时氧原子吸附在 T 位, B 位, F 位和 H 位的结构图. 下面我们从吸附能的角度来讨论 O 吸附在(2×2)Ni(111)表面可能的稳定结构. 为了讨论的方便, 氧原子吸附能按下式定义^[19]:

$$E_{\text{ad}} = -\frac{1}{N}(E_{\text{O/Ni(111)}} - E_{\text{Ni(111)}} - NE_{\text{O}}), \quad (2)$$

其中 N 表示吸附在超元胞表面的 O 原子的数目, $E_{\text{O/Ni(111)}}$, $E_{\text{Ni(111)}}$ 和 E_{O} 分别表示吸附后的体系、吸附前的 Ni(111)基底和孤立 O 原子的总能量. 根据(2)式定义, 吸附能为正, 代表吸附为放热反应, 且数值越大说明 O-Ni 相互作用越强, 吸附过程越容易发生. 首先我们计算了覆盖度为 0.25 ML 时, O 吸附在 F 位, H 位和 T 位的吸附能, 结果分别为 7.02 eV, 6.92 eV 和 4.89 eV, 表明 O 原子倾向于占据空洞位置, 吸附在顶位很不稳定.

同时我们也计算了 O 吸附在 B 位弛豫后的结构, 结果发现 O 原子离开 B 位朝着 F 位弛豫, 这与 O 吸附在 Ag(111)表面桥位的计算结果一致^[20]. 这里着重研究 O 吸附在(2×2)Ni(111)表面 F 位和 H 位

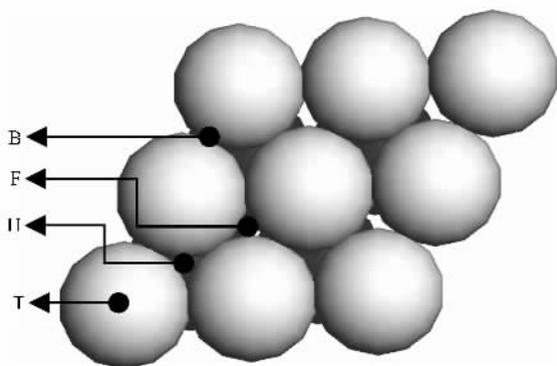


图1 O 吸附在 $(2 \times 2)\text{Ni}(111)$ 表面的四种高对称位: 桥位吸附位(B), f_{cc} 三重洞位(F), h_{cp} 三重洞位(H), 顶位吸附位(T)

时在各个覆盖度下的吸附能. 在各个覆盖度时氧原子的吸附位置如图2所示, 图 α_g 和 α_i 分别表示覆盖度为0.75 ML和1.0 ML时氧原子吸附在F位的结构图, 图 α_h 和 α_j 分别表示覆盖度为0.75 ML和1.0 ML时氧原子吸附在H位的结构图. 对于覆盖度为0.5 ML时, 氧原子吸附在F位和H位各有两种可能的吸附结构(即氧原子近邻和对角分布), 分别如图 α_{1e} 和 α_{2e} , α_{1f} 和 α_{2f} 所示, 其中 α_{1e} 和 α_{1f} 属于近邻分布, α_{2e} 和 α_{2f} 属于对角分布. 计算结果发现 α_{1e} 和 α_{2e} 两种结构的吸附能分别为6.61 eV和6.60 eV, α_{1f} 和 α_{2f} 两种结构的吸附能分别为6.56 eV和6.54 eV, 表明对于给定的氧原子吸附位和覆盖度, 氧原子分布对吸附结构的稳定性影响不大. 图3表示O吸附在F位和H位时的平均吸附能(E_{ad})随氧原子覆盖度(θ)的变化关系. 从图3中可以看出, 吸附能随着 θ 的增大而减小, 在各覆盖度下O吸附在F位时的吸附能总是高于在H位时的吸附能. 可见, F位是能量上最稳定的吸附位. 对于F位和H位的吸附能差别, $\text{Ni}(111)$ 与 $\text{Au}(111)$ ^[19], $\text{Ag}(111)$ ^[20]非常相似, 都是F位更稳定一些, 只是在各个覆盖度时差别有所不同. 当 $\theta = 0.25$ ML时, O吸附在 $\text{Ni}(111)$, $\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Pt}(111)$ 表面F位的吸附能分别为7.02 eV, 4.41 eV^[21]和4.26 eV^[22]. 从上述对比中, 可以发现O与 $\text{Ni}(111)$ 表面的相互作用是非常强的, 其原因主要有: 与同一周期的Cu相比, 由于Ni 3d能带被占据较少, 导致相互作用更强; 与同一族的Pt相比, 则是由于3d比5d的d带宽度更小, 使金属d电子态与O的2p电子态的排斥作用减弱造成的. 而随着覆盖度的增加, 使得O与O之间的距离变短, 引起被吸附的氧原子之间的静电排斥和静电能增大, 从而导致表面吸附能减小.

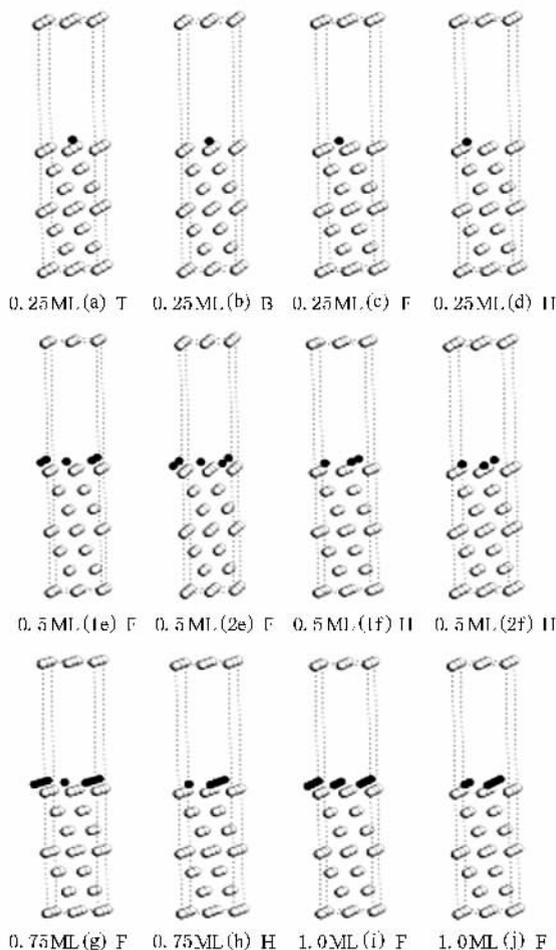


图2 不同覆盖度时O吸附在 $(2 \times 2)\text{Ni}(111)$ 表面上的吸附结构. (a)(b)(c)和(d)分别表示覆盖度为0.25 ML时氧原子吸附在T位, B位, F位和H位的结构图. (g)和(i)分别表示覆盖度为0.75 ML和1.0 ML时氧原子吸附在F位的结构图. (h)和(j)分别表示覆盖度为0.75 ML和1.0 ML时氧原子吸附在H位的结构图. (1e)和(2e), (1f)和(2f)分别表示覆盖度为0.5 ML时氧原子吸附在F位和H位可能的两种吸附结构, 其中(1e)和(1f)属于近邻分布, (2e)和(2f)属于对角分布.

表1给出了在不同覆盖度下氧吸附在 $\text{Ni}(111)$ 表面F位的几何结构参数的计算结果. 分析结果发现O原子与Ni层的相互作用引起了O—Ni键长 $d_{\text{O-Ni}}$ 的较大变化, 在所考虑的覆盖度内变化范围为1.66—1.88 Å. 而对于O吸附在 $\text{Au}(111)$ 表面F位, 相应的键长变化范围只有2.13—2.20 Å^[19]. 这也从另外一个方面反映了O与 $\text{Ni}(111)$ 表面的相互作用比较强. 从表中还可以看出, 由于吸附氧原子的作用, 金属衬底原子的运动和清洁的 $\text{Ni}(111)$ 表面会有所不同. 相对于固体镍, O吸附在 $\text{Ni}(111)$ 表面导致衬底原子层间垂直距离存在不同程度的偏移. 最外层镍原子和次外层镍原子的间距比起清洁表面由收

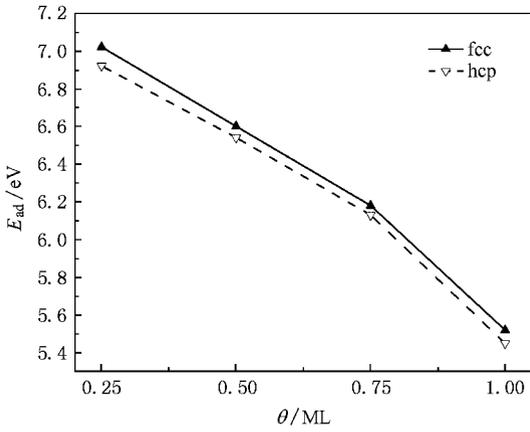


图3 O吸附在(2×2)Ni(111)表面F位和H位时的平均吸附能 E_{ad} 随覆盖度 θ 的变化关系

缩“-”变为扩展“+”。而次外层镍原子和第三层镍原子的间距也有扩展的趋势,相对清洁表面变化不大。而对于覆盖度为0.75 ML时,最外层镍原子和次外层镍原子层间垂直距离扩展程度最大,幅度为3.25%。使得氧原子与最外层Ni原子的相互作用较强,因而 d_{O-Ni} 较小,这可能是造成 d_{O-Ni} 随覆盖度的变化并非单调的原因。

表1 O吸附在2×2 Ni(111)表面F位的几何结构参数

θ/ML	吸附结构	$h_{O-Ni}/\text{\AA}$	$d_{O-Ni}/\text{\AA}$	$\Delta d_{12}/\%$	$\Delta d_{23}/\%$
0	-	-	-	-0.76	+0.19
0.25	c	1.27	1.88	+1.63	+0.41
0.5	1e	1.18	1.79	+2.16	+0.20
	2e	1.18	1.77	+2.15	+0.20
0.75	g	1.17	1.66	+3.25	+0.24
1.0	i	1.23	1.71	+1.08	+0.71

注:表中, h_{O-Ni} 表示O原子距Ni顶层质心的高度; d_{O-Ni} 表示O和顶层最近邻Ni原子的键长; Δd_{12} 和 Δd_{23} 分别表示第一、第二金属层间距以及第二、第三金属层间距弛豫后的变化量百分比(弛豫前各层层间距为2.03 Å)。

3.3. 电子特性

3.3.1. 功函数的变化

下面我们把注意力集中在O吸附Ni(111)表面电子特性的研究上。首先考虑功函数的变化量($\Delta\Phi$)。O在Ni(111)表面F位和H位的 $\Delta\Phi$ 和覆盖度 θ 的关系如图4(a)所示。从图4(a)可以看出,无论是F位还是H位, $\Delta\Phi$ 和 θ 都呈近线性递增关系,O吸附在H位时的 $\Delta\Phi$ 大于在F位时的 $\Delta\Phi$,所得结论与O/Au(111)^[19]和O/Ag(111)系统的计算结果

一致^[20]。功函数增加的原因是由于O吸附导致金属表面电子向被吸附O原子转移使O原子带负电,金属表面带正电,从而形成表面偶极矩(μ)。利用Helmholtz方程得到 μ 和 $\Delta\Phi$ 的关系为^[20]

$$\mu = (12\pi)^{-1} A \Delta\Phi / \theta, \quad (3)$$

其中A为(1×1)超元胞的表面积,单位为Å²。O吸附在Ni(111)表面的两个稳定位F位和H位时, μ 和 θ 的关系如图4(b)所示, μ 随着 θ 的增加而减小。这是由于 μ 与每个O原子上转移的电荷数有关,随着覆盖度的增加,Ni向O原子转移电子难度相应增大,导致每个O原子上的平均电荷数减少,从而偶极矩也相应减小,造成退极化效应。

O诱导功函数变化量与电负性差别有关。如O与Ni,Pd的电负性差分别为1.6和1.3^[23],当 $\theta = 1.0$ ML时,O吸附在F位的功函数变化分别为2.22 eV和1.54 eV^[24]。从变化量 $\Delta\Phi$ 可以看出,电负性差别越大,O诱导功函数变化量越大。

3.3.2. 差分电荷密度与分波态密度

图5给出了O吸附在F位 $\theta = 0.25$ ML时的总电子密度和差分电子密度。差分电子密度为O/Ni(111)系统总电子密度与Ni(111)表面基底电子密度以及孤立O原子电子密度的差。从图5(a)中可以看出,O只和最近邻的Ni有明显相互作用,这种相互作用引起电子之间的耦合和杂化。这也是为什么O吸附在F位和H位时吸附能相差不大的原因。图5(b)表明Ni原子的电子向O原子迁移,从而使O带负电,Ni带正电,形成表面偶极矩,从而诱导功函数增加。

O和Ni的相互作用也对态密度产生影响,图6(a)(b)(c)和(d)分别给出了O吸附前Ni3d态以及 $\theta = 0.25$ ML,0.50 ML和1.0 ML时O吸附在Ni(111)表面F位时的分波态密度Ni3d和O2p态。从图中可以看出,O吸附到Ni(111)表面后,O2p态出现了展宽且表现出较大的d轨道峰,表明表面Ni原子的3d轨道和O的2p轨道存在耦合、杂化作用,这一杂化、耦合使原本孤立的氧原子态展宽,并杂化形成成键态和反键态,O2p电子主要来自于表面Ni3d电子的转移。图6(a)表明,Ni的3d带没被完全占据,靠近费米能级且有一部分位于费米能外侧,因而与孤立氧原子态杂化耦合后,O2p态的反键态就位于费米能级附近或者费米能外侧,此时反键态被占据很少或完全没被占据,成键态可以和金属充分成键,从而和金属的相互作用也非常强,这也是O在

$\text{Ni}(111)$ 表面吸附能较大的原因. 从图 (b) 中还可以观察到在费米面的外侧存在三个峰, 这三个峰就是反键态. 在 0.50 ML 时, 反键态由原来的三个峰变为两个峰, 并向费米能附近移动, 成键态下的面积变小, O 与 Ni 的相互作用也变得更弱. 当 $\theta = 1.0$ ML

时, 反键态变为明显的一个峰, 处于费米能级附近, 成键态已经不明显, 这也表明此时 O 与 Ni 的相互作用已较弱. 由此可进一步解释为何吸附能随着覆盖度的增加而减小的原因.

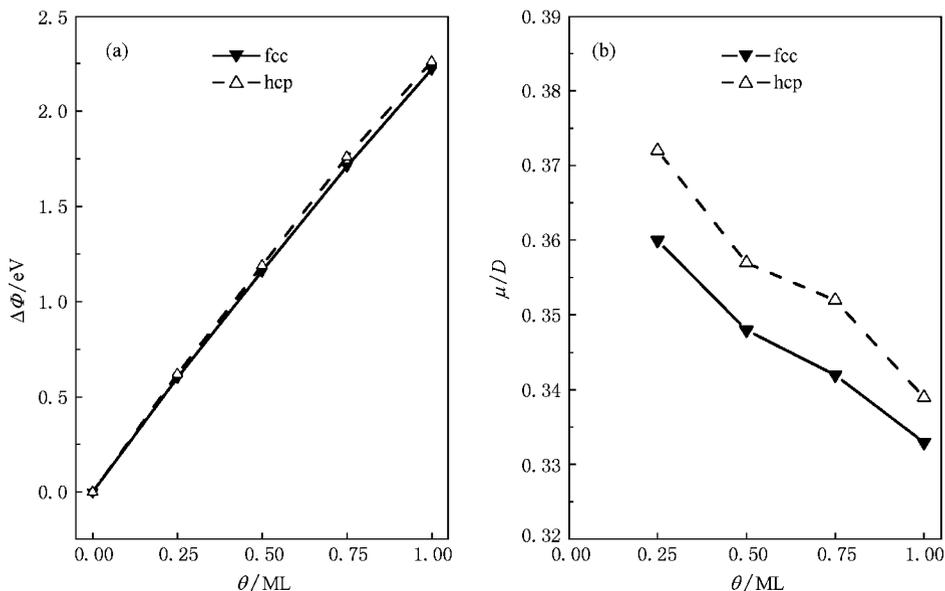


图 4 (a) O 吸附在 $(2 \times 2)\text{Ni}(111)$ 表面 F 位和 H 位时的功函数变化 $\Delta\Phi$ 随覆盖度 θ 的变化关系 (b) O 吸附在 $(2 \times 2)\text{Ni}(111)$ 表面 F 位和 H 位时的偶极矩 μ 随覆盖度 θ 的变化关系

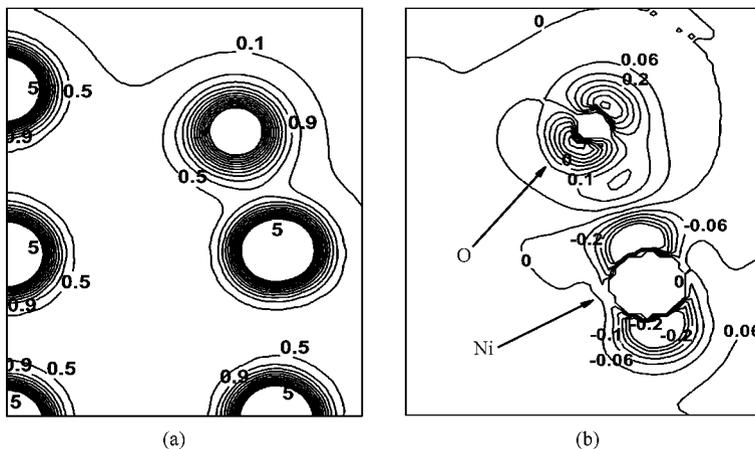


图 5 O 吸附在 $\text{Ni}(111)$ 表面 F 位, 覆盖度为 0.25 ML 时, O/ $\text{Ni}(111)$ 系统总的电子密度 (a) 和差分电子密度 (b) (等密度线位于由被吸附 O 原子, 近邻和次近邻 Ni 原子三个原子所构成的平面上)

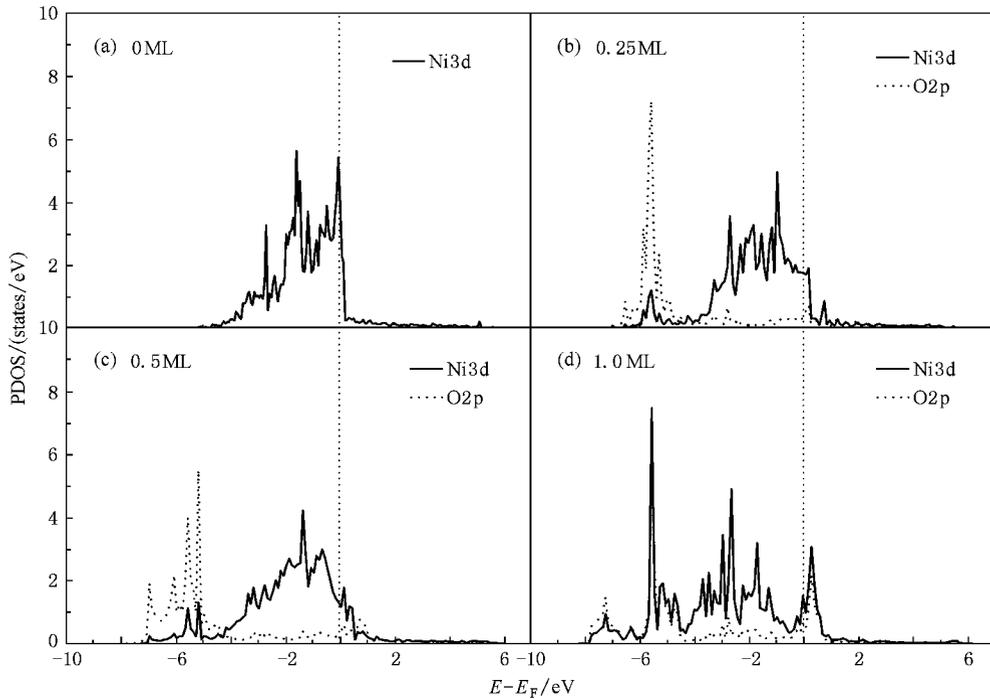


图6 清洁 (2×2) $Ni(111)$ 表面及不同覆盖度时 O 吸附在 (2×2) $Ni(111)$ 表面 F 位的分波态密度图

4. 结 论

本文应用第一性原理密度泛函理论研究了 O 在 $Ni(111)$ 表面的吸附特性随覆盖度的变化规律, 揭示了 O—Ni 键相互作用的机理以及对功函数的影响. 计算结果发现, O 在 $Ni(111)$ 表面的稳定吸附位是 fcc 洞位, 吸附能随着覆盖度的增加而减小; O 诱导 $Ni(111)$ 表面功函数的变化量与覆盖度成近线性

关系, 并随着覆盖度的增加而增大. O 吸附造成 Ni 表面电子向 O 原子转移, 从而形成表面偶极矩, 导致功函数增加. 表面 Ni 原子的 3d 轨道和 O 的 2p 轨道通过耦合、杂化作用形成成键态和反键态, 而反键态被占据很少, 造成 O—Ni 键相互作用很强, 吸附能较大. 上述所得结论对于进一步阐明界面如何影响金属栅功函数以及将来实现金属栅过程具有较好的理论指导意义.

- [1] Wang S J , Ong C K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2541
- [2] Yang X N , Wang H , Zhang Y , Yao W F , Shang S X , Zhou J T , Liu Y H 2004 *J. Syn. Cryst.* **33** 731 (in Chinese) [杨雪娜、王弘、张寅、姚伟峰、尚淑霞、周静涛、刘延辉 2004 人工晶体学报 **33** 731]
- [3] Dong Y F , Wang S J , Chai J W , Feng Y P , Huan A C H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 132103
- [4] Alshareef H N , Choi K , Wen H C , Luan H , Harris H , Senzaki Y , Majhi P , Lee B H , Jammy R , Aguirre-Tostado S , Gnade B E , Wallace R M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 072108
- [5] De I , Johri D , Srivastava A , Osburn C M 2000 *Solid-State Electron.* **44** 1077
- [6] Lim D , Haight R , Copel M , Cartier E 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 072902
- [7] Liang Y , Curless J , Tracy C J , Gilmer D C , Schaeffer J K , Triyoso D H , Tobin P J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 072907
- [8] Dong Y F , Feng Y P , Wang S J , Huan A C H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045327
- [9] Lee R N , Farnsworth H E 1965 *Surf. Sci.* **3** 461
- [10] Kresse G , Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [11] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [12] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [13] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [14] Jorritsma J , Mydosh J A 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 901
- [15] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A , Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [16] 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、陈文彬、陈鑫、尚学府、谭明秋 2006 物理学报 **55** 3629]

- [17] Park S , Colombo L , Nishi Y , Cho K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 073118
- [18] Cai J Q , Tao X M , Tan M Q 2007 *Acta phys. -Chim. Sin.* **23** 355 (in Chinese) [蔡建秋、陶向明、谭明秋 2007 物理化学学报 **23** 355]
- [19] Zeng Z H , Deng H Q , Li W X , Hu W Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3157 (in Chinese) [曾振华、邓辉球、李微雪、胡望宇 2006 物理学报 **55** 3157]
- [20] Li W X , Stampfl C , Scheffler M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075407
- [21] Xu Y , Mavrikakis M 2001 *Surf. Sci.* **494** 131
- [22] Lynch M , Hu P 2000 *Surf. Sci.* **458** 1
- [23] Xu Y L , Yan X L , Jia Y M , Luo J H , Cao Q X 1995 *Introduction to Material Physics* (Chengdu : University of Electronic Science and Technology of China) p20—62 (in Chinese) [徐毓龙、闫西林、贾宇明、罗佳慧、曹全喜 1995 材料物理导论(成都 : 电子科技大学) 第 20—62 页]
- [24] Todorova M , Reuter K , Scheffler M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 14477

First-principles study of the adsorption energy and work function of oxygen adsorption on Ni(111) surface *

Xu Gui-Gui Wu Qing-Yun Zhang Jian-Min Chen Zhi-Gao Huang Zhi-Gao[†]
 (School of Physics and Opto-Electronics Technology , Fujian Normal University , Fuzhou 350007 , China)

(Received 29 July 2008 ; revised manuscript received 18 September 2008)

Abstract

The adsorption of atomic oxygen on the Ni(111) surface has been systematically investigated through first-principles DFT-GGA methods in wide ranges of coverage. It was found that the fcc hollow site is the energetically most favorable for the whole coverage range considered. The adsorption energy decreases with the coverage θ , while the work function increases linearly with the coverage. It can be also concluded from analysis of the electron density and projected density of states that the electron transfer from the substrate (Ni atoms) to the O atom gives rise to the appearance of a dipole moment , which results in a large increase in the work function. The O—Ni interaction between Ni 3d and O 2p orbitals results in the formation of bonding and antibonding states , while the antibonding states are hardly occupied. Therefore , the bonding interaction between O and Ni is stronger , and the adsorption energy is larger.

Keywords : surface adsorption , density functional theory , adsorption energy , work function

PACC : 7115A , 7330

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 20005CB623605) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60876069) and Fund of National Engineering Research Center for Optoelectronic Crystalline Materials (Grant No. 2005DC105003).

[†] E-mail : zg Huang@fjnu.edu.cn