

SrTiO₃ (001) 表面上 Au 和 N 原子相互作用的第 一性原理研究

房丽敏[†]

(广东第二师范学院物理系, 广州 510303)

(2010 年 7 月 1 日收到; 2010 年 8 月 24 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法研究了 SrTiO₃ (001) 表面上 Au 和 N 原子间相互作用的微观机理. 通过比较分析 N 置换表面层 O 原子前后 SrTiO₃ (001) 表面吸附 Au 原子体系的相关能量和电子结构, 发现 SrTiO₃ (001) 表面吸附 Au 原子和 N 替代表面层 O 原子的置换过程二者之间存在明显的“协同效应”, 即 N 原子置换 SrTiO₃ (001) 表面层 O 原子的过程增强了相应表面吸附 Au 原子的稳定性, 而 SrTiO₃ (001) 表面吸附 Au 原子的出现则进一步促进了 N 原子置换表面层 O 原子的过程.

关键词: 表面结构, 相互作用, 第一性原理

PACS: 68.35.B-, 34.35.+a, 63.20.dk

1. 引言

钛酸锶 (SrTiO₃) 材料是一种近年来应用非常广泛的多功能电子陶瓷材料, 因此关于 SrTiO₃ 相关性能的实验和理论研究受到了国内外学者的广泛关注^[1-8]. 在众多氧化物催化剂中, 钙钛矿型 SrTiO₃ 具有耐光化学腐蚀好, 禁带宽度较为适合和导带电位比金红石型 TiO₂ 更低的特点, 因此 SrTiO₃ 是一种具有极大应用前景的光催化材料^[7]. 纯 SrTiO₃ 本身具有一定的光催化活性, 但其较大的光学带隙 (3.25 eV)^[8] 限制了其实际应用. 为了进一步提高它的光催化活性, 人们参考掺杂 TiO₂ 系列催化材料的方法对 SrTiO₃ 进行了系列研究, 探索各种 SrTiO₃ 掺杂物的光催化功效及其微观机理. 最近, 研究发现 N 掺杂 SrTiO₃ 体系的光吸收活性扩展到可见光区域, 因此 N 掺杂 SrTiO₃ 材料的光催化性质和电子结构引起了人们的广泛关注^[9-12]. 由于大多数光催化性能的材料涉及到表面处理, 而且光催化材料的表面掺杂可能会影响某些材料表面的某些性质, 如 SrTiO₃ (001) 表面吸附效应将直接导致其表面原子结构畸变、以及电学性能和化学反应微观机理的变化^[13-15]等. 最近, 关于 N 掺杂各类金属氧化物的理

论研究表明^[16-18], N 元素的掺杂效应不仅改变了氧化物的表面结构, 并且提高了相关金属氧化物的光催化性能. 此外, 实验研究发现 TiO₂ 表面吸附 Au 原子有利于提高 N 置换原子在 TiO₂ 表面上的稳定性, 从而提高材料内部 N 原子掺杂浓度, 改进相应材料的光催化性能^[19]. 因此, 分析 SrTiO₃ (001) 表面上 Au 和 N 原子间相互作用的微观机理对于深理解解氧化物衬底表面吸附 Au 原子或团簇的电子特性与表面催化效应的联系及其相关光电子器件的研制与设计具有重要的实际意义. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 比较分析了 N 置换表面层 O 原子前后 SrTiO₃ (001) 表面吸附 Au 原子体系的电子结构和相关能量, 研究发现 SrTiO₃ (001) 表面吸附 Au 原子的行为和 N 原子置换表面层 O 原子的过程之间存在明显的“协同效应”.

2. 计算方法和模型

本文中所有的结构优化、相关能量和电子结构的计算都是采用基于密度泛函理论平面波赝势 (plane wave pseudopotential, PWPP) 方法的 CASTEP 程序包^[20]. 交换关联相互作用采用 PW91^[21, 22] 参数化形式的广义梯度近似 (generalized gradient

[†] E-mail: lmfang1975@163.com

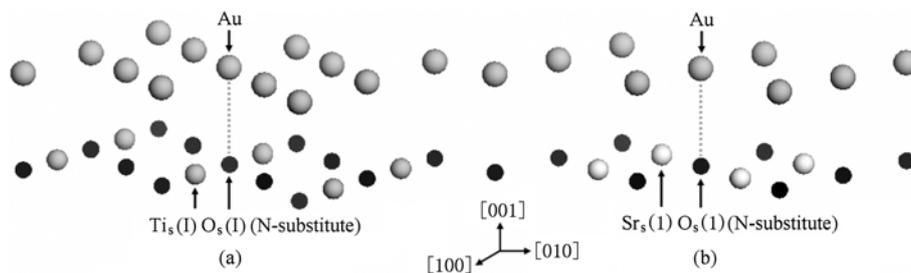


图1 N 置换 $O_s(1)$ 和 $O_s(1)$ 时吸附 Au 原子(a) TiO_2 和(b) SrO 截止表面薄层的示意图

approximation, GGA) 方法^[23, 24]来处理,而对于 Sr, Ti, O, Au 和 N 原子的赝势则采用 Vanderbilt 形式的超软赝势^[25].

$SrTiO_3(001)$ 表面包括 TiO_2 和 SrO 原子层截止的两种原子构型. 我们建立了 7 层 TiO_2 和 SrO 原子交替组成的薄层模型 (slab model) 来模拟上述两种 $SrTiO_3(001)$ 表面, 并且在垂直于表面方向薄层两侧有厚度为 11 Å 的真空层, 这不仅可以满足计算结果的收敛性而且合理地避免原子层两侧的相互作用. 我们用 2×2 的表面薄层模型来研究 N 原子置换表面层 O 原子前后 $SrTiO_3(001)$ 表面吸附 Au 原子的行为. 如图 1 所示, 我们仅仅描绘了单层 Au 原子吸附在 N 置换 $O_s(1)$ 和 $O_s(1)$ 原子时的表面层原子构型, 其中 Au 原子逐个排列在表面层 O 原子上方, N 置换原子 (N - substitute) 则分别替代表面层上的 $O_s(1)$ 和 $O_s(1)$ 原子. 在此基础上, 讨论分析表面吸附 Au 原子个数逐渐增加时, 相关能量 (包括 Au 原子吸附能和 N 原子置换能) 以及电子结构的变化规律.

在计算过程中, 平面波的截止能量设为 350 eV (25.7 Ry), 它反映了基于平面波基矢各计算特性的收敛程度^[26]. 整个布里渊区的积分计算采用 Monkhorst-Pack^[27] 形式的特殊 k 点方法. 对于 1×1 和 2×2 的表面薄层模型, 所选取的 k 点数目分别为 $4 \times 4 \times 1$ 和 $8 \times 8 \times 1$. 通过共轭梯度法使基于平面波基矢的体系总能达到最小值^[28]. 自洽场 (SCF) 计算采用基于 Pulay 算法的混合密度方案^[29], 并且 SCF 的容许误差设定为 1×10^{-6} eV/atom. 对于所有可能的 $SrTiO_3(001)$ 表面薄层模型都进行充分地几何结构弛豫, 不仅在原子垂直于界面方向的运动, 而且对原子的横向位移也进行几何结构优化. 表面结构弛豫完成后, 当作用在每个原子上的作用力小于 0.03 eV/Å 时, 达到计算的收敛要求.

$SrTiO_3(001)$ 的表面能 (E_s) 定义为劈裂能与弛

豫能之和^[30]. 两个由 7 层 SrO 和 TiO_2 组成的 Slab 模型合起来代表了 7 个块状原胞, 当劈裂晶体时两种构造形式的表面同时出现, 因此两种构造形式的表面的劈裂能的表达式完全相同,

$$E_s^{unrel} = \frac{1}{4} [E_{slab}^{unrel} (SrO) + E_{slab}^{unrel} (TiO_2) - 7E_{bulk}], \quad (1)$$

式中, $E_{slab}^{unrel} (SrO)$ 和 $E_{slab}^{unrel} (TiO_2)$ 分别代表 SrO 和 TiO_2 作为表面终止原子的未弛豫 Slab 能量, E_{bulk} 是一个块状 $SrTiO_3$ 原胞的能量, 因子 1/4 是因为在劈裂过程中产生了四个表面. 接着计算每一个 Slab 表面的弛豫能 (E_{rel}),

$$E_{rel} (A) = \frac{1}{2} [E_{slab} (A) - E_{slab}^{unrel} (A)], \quad (2)$$

式中, $E_{slab} (A)$ 是一个层晶 Slab 模型弛豫后的能量, A 代表 SrO 或者 TiO_2 . 最后, 表面能 E_s 则表示为劈裂能与弛豫能之和, 即

$$E_s (A) = E_s^{unrel} + E_{rel} (A). \quad (3)$$

根据 (1) — (3) 式所定义的表面能以及前面所设置的各项参数, 我们分别计算了由 7, 9 以及 11 层 SrO 和 TiO_2 组成 Slab 模型的表面能以校验所得结果的收敛性. 所得相应表面能分别为 1.36 eV/cell, 1.40 eV/cell 和 1.45 eV/cell (TiO_2 截止); 1.32 eV/cell, 1.37 eV/cell 和 1.43 eV/cell (SrO 截止), 这表明计算值的收敛域约为 0.05 eV/cell. 因此, 7 层原子交替组成的 $SrTiO_3(001)$ 表面 Slab 模型足以描述其表面性质.

3. 结果及讨论

3.1. 能量分析

Au 原子在 $SrTiO_3(001)$ 表面上的吸附能 E_{ads}^{Au} 可表示为

$$E_{\text{ads}}^{\text{Au}} = \frac{1}{n}(E_{\text{Surface}}^{\text{Au}} - E_{\text{Surface}} - nE_{\text{Au}}), \quad (4)$$

式中, $E_{\text{Surface}}^{\text{Au}}$ 和 E_{Surface} 分别表示吸附和未吸附 Au 原子的表面薄层模型结构优化总能量; n 是表面吸附 Au 原子的个数, E_{Au} 则表示一个自由(孤立)的 Au 原子能量.

对于 N 原子的置换能, $E_{\text{sub}}^{\text{N}}$, 则可由下式求出:

$$E_{\text{sub}}^{\text{N}} = E_{\text{surf}}^{\text{sub}} - E_{\text{perfect}} - \frac{1}{2}E(\text{N}_2) + \frac{1}{2}E(\text{O}_2), \quad (5)$$

式中, $E_{\text{surf}}^{\text{sub}}$ 与 E_{perfect} 分别表示 N 置换和未置换 O 原子的表面模型结构优化总能量. $E(\text{N}_2)$ ($E(\text{O}_2)$) 则表示一个孤立 N_2 (O_2) 分子的自旋极化总能量.

表 1 N 原子置换表面层 $\text{O}_s(1)$ ($\text{O}_s(1)$) 原子前后(Pure 和 N-substituted)的 Au 原子吸附能以及表面吸附 Au 原子前后(Pure 和 Au-adsorbed)的 N 原子置换能及其相应差值

SrTiO ₃ (001) 表面状态	相关能量/ (eV/atom)	TiO ₂ 截止表面体系				SrO 截止表面体系		
		表面上吸附 Au 原子的个数						
		1	5	9	13	1	5	9
Pure	$E_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{Pure})$	1.35	1.26	1.19	1.13	1.23	1.14	1.08
N-substituted	$E_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{N}_{\text{Sub}})$	2.96	2.81	2.65	2.57	2.54	2.32	2.17
	$E_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{N}_{\text{Sub}}) - E_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{Pure})$	1.61	1.55	1.46	1.44	1.62	1.49	1.40
Pure	$E_{\text{sub}}^{\text{N}}(\text{Pure})$	4.49	4.49	4.49	4.49	4.57	4.57	4.57
Au-adsorbed	$E_{\text{sub}}^{\text{N}}(\text{Au}_{\text{ads}})$	2.88	2.79	2.72	2.65	2.95	2.86	2.77
	$E_{\text{sub}}^{\text{N}}(\text{Au}_{\text{ads}}) - E_{\text{sub}}^{\text{N}}(\text{Pure})$	-1.61	-1.70	-1.77	-1.84	-1.62	-1.71	-1.80

表 1 列出了 N 原子置换表面层 O 原子前后的 Au 原子吸附能和 N 原子置换能. 首先, 我们注意到: 不管 N 原子是否置换 O 原子, 单个 Au 原子对应的吸附能最大, 而随着表面吸附 Au 原子数量的不断增加, Au 原子的吸附能则逐渐减小, 即 SrTiO₃ (001) 表面对 Au 的吸附强度将随其原子数量的增加而逐渐减弱. 这种变化趋势说明, 随着吸附 Au 原子覆盖程度增大, 吸附 Au 原子和表面阴离子化学键相互作用强度很可能有所改变, 这与其他氧化物表面上吸附的金属原子^[31, 32] 十分相似. 例如, 对于整个单层 Au 原子吸附在 N 置换 $\text{O}_s(1)$ 的表面结构模型, 因为只有一个 Au 原子和 N 原子直接作用, 而其他 Au 原子与表面层 O 原子对应, 所以表面对单层 Au 的整体吸附强度相对减弱; 另一方面, 这也恰恰揭示了 Au 与 N 原子的相互作用强度要高于表面层 O 原子. 此外, 吸附 Au 原子与表面不同阴离子的优化原子间距 (Au-N 原子间距为 2.06 Å, 而 Au-O 原子间距则为 2.37 Å) 及 Au 原子吸附能差值 ($E_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{N}_{\text{Sub}}) - E_{\text{ads}}^{\text{Au}}(\text{Pure})$) 的变化趋势也证实了上述结论.

其次, 比较 N 原子置换表面层 $\text{O}_s(1)$ ($\text{O}_s(1)$) 原子前后 Au 原子的吸附行为, 我们发现相应 Au 原子的吸附能量值明显增大, 这说明 SrTiO₃ (001) 表面出现的 N 原子显著提高了表面对 Au 原子的吸附

强度. 例如, 在表 1 中比较 N 原子置换前后相关能量可以看到: 单个自由 Au 原子的吸附能量值从 1.35 eV (1.23 eV) 增大为 2.96 eV (2.54 eV), 同时 N 原子的置换能在 Au 原子吸附前后从 4.49 eV (4.57 eV) 显著下降至 2.88 eV (2.95 eV). 此外, 我们还注意到随着表面吸附 Au 原子数量的不断增加, N 原子置换能亦相应减小, 这意味着表面吸附 Au 原子数量越大, 则 N 原子置换表面层 O 原子的过程变得更加容易. 表 1 中给出的表面吸附 Au 原子前后 N 原子置换能差值的变化趋势进一步证实了上述结论, 这充分说明表面吸附 Au 原子的出现促进了 N 原子置换 SrTiO₃ (001) 表面层 O 原子的过程. 综上所述, 对于 Au-SrTiO_{3-x}N_x (001) 体系, N 原子替代表面层 O 原子的置换过程与表面吸附 Au 原子行为之间存在着明显的“协同效应”(synergy effect), 即 N 原子置换表面层 O 原子增强了相应表面对 Au 原子的吸附强度; 表面吸附 Au 原子则促进了 N 原子置换表面层 O 原子的过程. 这一结论与 Au-TiO_{2-x}N_x (110) 体系的研究结果十分相符^[19].

3.2. 电子结构

为了进一步理解 N 原子置换效应和表面吸附 Au 原子行为的联系, 我们选取 N 置换 SrTiO₃ (001) 表面层上 $\text{O}_s(1)$ 和 $\text{O}_s(1)$ 为例, 比较分析 N 置换前

后表面吸附单个 Au 原子的电子结构变化. 图 2 分别给出了单个 Au 原子吸附在 N 置换前后 (a) TiO_2 (b) SrO 截止的 SrTiO_3 (001) 表面体系的总体态密度 (total density of states, TDOS) 和相应表面层各原子的投影态密度 (projected density of states, PDOS). 表 2 则列出了相应 Au 原子位于表面不同吸附位置的优化原子间距和 Mulliken 有效电荷.

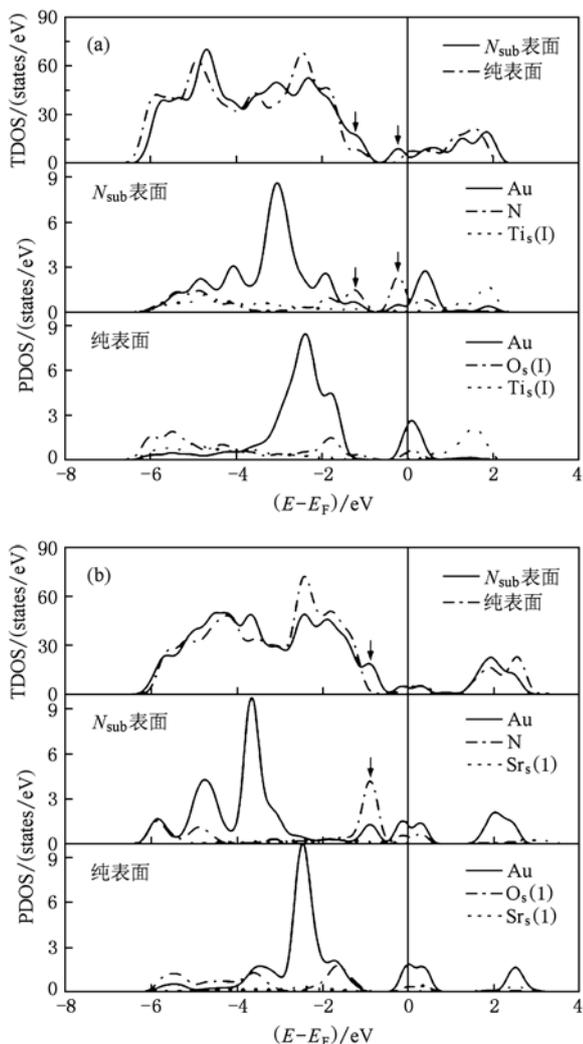


图 2 单个 Au 原子吸附的 N 置换前后 SrTiO_3 (001) 表面体系的态密度 (density of states, DOS) (a) 和 (b) 分别对应 TiO_2 和 SrO 截止的 SrTiO_3 (001) 表面, 其中顶部图示表示表面体系 TDOS, 而中间和底部的图示则对应表面层上各原子的 PDOS

对于 TiO_2 截止的表面体系, 如图 2 (a) 所示, N 原子置换表面层 $\text{O}_s(1)$ 原子之后, SrTiO_3 (001) 表面体系的总体态密度曲线在费米能级 E_F 附近出现了一些“新态” (图 2 (a) 中黑色箭头指示的狭窄峰). 同时, 通过比较图 2 (a) 中 N 原子置换前后的 Au 原

子投影态密度, 发现 N 原子的置换掺杂效应使得表面吸附 Au 原子的 6s 轨道电子态出现了一些“新态”, 并且与 N 原子的 2p 轨道电子态相对应, 从而使 Au 原子 6s 轨道电子与 N 原子 2p 轨道电子的杂化相互作用强度明显高于 Au 与 $\text{O}_s(1)$ 原子, 即 Au 和 N 原子之间的化学键强于 Au 和 $\text{O}_s(1)$ 原子. 此外, 在表 2 中可以看到 Au 和 N 的优化原子间距 (1.92 Å) 小于 Au 和 $\text{O}_s(1)$ (2.23 Å), 这进一步揭示了前者的化学键相互作用强度高于后者, 即 N 置换表面 O 原子的过程提高了 Au 原子的吸附强度. 对于 SrO 截止的表面体系, 如图 2 (b) 与表 2 所示, 其态密度及优化原子间距的变化趋势与 TiO_2 截止的表面体系完全相近. 因此, SrTiO_3 (001) 表面出现的 N 替位原子提高了表面吸附 Au 原子的稳定性.

表 1 N 原子置换 $\text{O}_s(1)$ ($\text{O}_s(1)$) 原子前后 (Pure 和 N-substituted) SrTiO_3 (001) 表面吸附 Au 原子和表面不同吸附位置的优化原子间距以及 Au 原子的 Mulliken 有效电荷

SrTiO_3 (001)	Au 和 # 原子的	Mulliken 有效
表面状态	优化间距/Å	电荷/e
TiO_2 截止	Pure 1.92 (#: $\text{O}_s(1)$)	0.13
表面体系	N-substituted 2.23 (#: N)	-0.45
SrO 截止	Pure 2.05 (#: $\text{O}_s(1)$)	0.15
表面体系	N-substituted 2.34 (#: N)	-0.48

虽然原子电荷布局分析对于所采用的基函数具有高度灵敏性, 所得到的原子有效电荷的大小没有绝对的物理意义, 但如果计算中使用相同的基函数, 则原子电荷和布局分析的相对值可以提供有用的信息以比较性质的不同^[33]. 因此, 我们在表 2 中还给出了 N 原子置换表面层 O 原子前后表面吸附单个 Au 原子的 Mulliken 有效电荷. 对于 TiO_2 截止的表面体系, 我们发现 N 原子置换前后表面吸附 Au 原子的 Mulliken 有效电荷从 0.13e 转变为 -0.45e, 这表明 N 替位原子的出现使表面吸附的 Au 原子失去了部分电子即改变了其电学性质. 此外, 如图 2 (a) 所示, 比较 N 原子置换前后 Au 原子投影态密度的变化趋势可知, Au 原子在费米能级 (E_F) 处的电子态密度明显减小, 这也反映了其 Mulliken 有效电荷的变化规律. 对于 SrO 截止的表面体系, 我们也可以发现完全相同的结论. 应当指出: 尽管研究表明, 氧化物 (如 MgO ^[34] 和 TiO_2 ^[35]) 表面吸附的 Au 原子通常显示出电负性, 即吸附 Au 原子从衬底表面得到部分电子, 并且当氧化物衬底存在表面缺陷 (最常见的是氧空位缺陷^[34, 35]) 或有金属支撑材料^[36]

时其电负性更加显著. 然而,最近对于 $\text{Au-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (110) 体系^[19]的研究则发现,电子转移方向是从 Au 原子的 6s 轨道朝向 N 原子的 2p 轨道,即表面吸附 Au 原子向 TiO (110) 衬底表面的电荷转移过程为 $\text{Au} + \text{N}^{2-} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{N}^{3-}$,这种独特的电荷转移机理决定了 $\text{Au-TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (110) 表面体系中“ $\text{Au} \leftrightarrow \text{N}$ ”的协同效应. 如图 2 所示,各原子的投影态密度清晰地显示出 Au 原子 6s 轨道电子态的显著变化与 N 原子 2p 轨道电子态一一对应,即表面吸附 Au 原子通过与 N 原子的相互作用向 SrTiO_3 (001) 衬底表面转移了部分轨道电子. 因此,我们认为这一电荷转移机理也适用于 $\text{Au-SrTiO}_{3-x}\text{N}_x$ (001) 系统. 总而言之, SrTiO_3 (001) 表面出现的吸附 Au 原子将有助于这类催化材料中 N 原子浓度的提高,从而使其光催化性能得到优化;反之,N 原子的表面置换过程也会提高表面吸附 Au 原子的稳定性,从而使其电化学性能

得到改善.

4. 结 论

本文运用第一性原理赝势方法系统地研究了 SrTiO_3 (001) 表面吸附 Au 原子和 N 替位原子相互作用的微观机理,发现 SrTiO_3 (001) 表面吸附 Au 原子和 N 原子替代 SrTiO_3 (001) 表面层 O 原子的置换过程二者之间存在着明显的“协同效应”(synergy effect),即 N 原子置换表面层 O 原子增强了相应表面吸附 Au 原子的稳定性;反之,表面吸附 Au 原子的出现使 N 原子置换表面层 O 原子的过程更为容易实现. 本文工作有助于进一步分析 N 原子和 O 空位缺陷的复合效应对 SrTiO_3 材料光电性能的影响,从而指导设计 N 掺杂 SrTiO_3 材料相关的电子元件^[37].

- [1] Wang P Y, Yang C, Li L C, Li Y R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2340 (in Chinese) [王佩怡、杨春、李来才、李言荣 2008 物理学报 **57** 2340]
- [2] Wu X W, Li X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5500 (in Chinese) [吴雪炜、刘晓峻 2008 物理学报 **57** 5500]
- [3] Xu X F, Shao X H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1908 (in Chinese) [徐新发、邵晓红 2009 物理学报 **58** 1908]
- [4] Zhang R Z, Wang C L, Li J C, Mei L M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7162 (in Chinese) [张睿智、王春雷、李吉超、梅良模 2009 物理学报 **58** 7162]
- [5] Merkle R, Maier J 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 3874
- [6] Souza R A D 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 9939
- [7] Wagner T, Somorjai G A 1980 *Nature* **285** 55
- [8] Benthem K V, Elsasser C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6156
- [9] Wang J S, Yin S, Komatsu M, Zhang Q W, Saito F, Sato T 2004 *Appl. Catal. B* **52** 11
- [10] Mi Y Y, Wang S J, Chai J W, Pan J S, Huan C H A, Feng Y P, Ong C K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 231922
- [11] Liu C M, Zu X T, W. L. Zhou W L 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 7318
- [12] Marozau I, Shkabko A, Dinescu G, Döeli M, Lippert T, Logvinovich D, Mallepell M, Schneider C W, Weidenkaff A, Wokaun A 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 5252
- [13] Baniecki J D, Ishii M, Kurihara K, Yamanaka K, Yano T, Shinozaki K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195415
- [14] Lin F, Wang S, Zheng F, Zhou G, Wu J, Gu B L, Duan W. 2009 *Phys. Rev. B* **79** 035311
- [15] Lin F, Zheng F W, Ouyang F P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S193 (in Chinese) [林峰、郑法伟、欧阳方平 2009 物理学报 **58** S193]
- [16] Li Q, Fang G H, Xiong W P, Zhang Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4170 (in Chinese) [李琦、范广涵、熊伟平、章勇 2010 物理学报 **59** 4170]
- [17] Gao P, Wu J, Liu Q J, Zhou W F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087103.
- [18] Zhang X J, Gao P, Liu Q J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4930 (in Chinese) [张学军、高攀、柳清菊 2010 物理学报 **59** 4930]
- [19] Graciani J, Nambu A, Evans J, Rodriguez J A, Sanz J F 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 12056.
- [20] Payne M C, Teter M P, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045.
- [21] Perdew J P 1991 *Physica B* **172** 1
- [22] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12947
- [23] Langreth D C, Perdew J P 1980 *Phys. Rev. B* **21** 5469
- [24] Perdew J P, Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800
- [25] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [26] Lin J S, Qteish A, Payne M C, Heine V 1993 *Phys. Rev. B* **47** 4174
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Teter M P, Payne P C, Allan D C 1989 *Phys. Rev. B* **40** 12255
- [29] Pulay P 1969 *Mol. Phys.* **17** 197
- [30] Heifets E, Eglitis R I, Kotomin E A, Maier J, Borstel G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235417
- [31] Goniakowski J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1189
- [32] Asthagiri A, Sholl D S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 9914
- [33] Winkler B, Pickard C J, Segall M D, Milman V 2001 *Phys. Rev. B* **63** 214103
- [34] Yang Z, Wu R, Zhang Q, Goodman D W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155407

[35] Chrétien S, Metiu H 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 244708

[37] Shkabko A, Aguirre M H, Marozau I, Lippert T, Weidenkaff A

[36] Frondelius P, H? kkinen H, Honkala K 2007 *New J. Phys.* **9**

2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 212102

399

First principles study of interactions between Au and N atoms on SrTiO₃ (001) surface

Fang Li-Min

(Department of Physics, Guangdong University of Education, Guangzhou 510303, China)

(Received 1 July 2010; revised manuscript received 24 August 2010)

Abstract

First principles PWPP calculations based on the density functional theory were carried out to study the microscopic mechanism of the interaction between Au and N atoms on SrTiO₃(001) surface. From analysis of the related energies and density of states, it was confirmed that there is clearly a synergy effect between the substitution of N for the surface O atoms and the adsorption of Au atoms on the SrTiO₃(001) surface. In other words, the substitution of N atoms for O atoms stabilizes the Au atoms adsorbed on the surface, and the presence of the adsorbed Au atoms can also favor the process of N substitution on the surface.

Keywords: structure of surfaces, interactions, first-principles theory

PACS: 68.35.B-, 34.35.+a, 63.20.dk

† E-mail: lmfang1975@163.com