

氧在 Nb(110) 表面吸附的第一性原理研究*

房彩红 尚家香[†] 刘增辉

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2011 年 4 月 22 日收到; 2011 年 6 月 21 日收到修改稿)

通过第一性原理赝势平面波方法研究了氧在 Nb(110) 表面的吸附性质随覆盖度变化规律. O 在 Nb(110) 表面最稳定吸附位是洞位, 次稳定吸附位是长桥位. 在长桥位吸附时, O 诱导 Nb(110) 表面功函数随覆盖度的增加而几乎线性增加; 但当 O 在洞位吸附时, 与干净 Nb 表面相比, 覆盖度为 0.75 ML 和 1.0 ML 时功函数增加, 而覆盖度为 0.25 ML 和 0.5 ML 时功函数减小. 通过对面平均电荷密度分布和偶极矩变化的讨论, 解释了由吸附导致功函数复杂变化的原因. 通过对表面原子结构和态密度分析, 讨论了 O 在 Nb 表面吸附时引起表面原子结构变化以及 O 和 Nb(110) 表面原子的相互作用.

关键词: 第一性原理, Nb(110) 表面, 氧原子吸附, 功函数

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Ak, 81.65.Mq

1 引言

铌是临界温度最高的超导金属. 实验发现金属 Nb 的超导性受到其表面的氧化物薄层的影响较大^[1], 而且铌在电子器件和超导高频元件中应用时, 表面氧化物与基体的取向关系也对其性能有重要影响^[2,3]. 由于金属 Nb 具有高熔点、低密度及优异的低温韧性等优点, 使它在高温结构材料中具有良好的应用前景, 特别是由金属铌及其金属间化合物构成的原位自生复合材料有望成为新一代高温结构材料^[3-10], 但铌相高温抗氧化性能较差阻碍其应用^[7,8]. 鉴于上述原因, 近几十年来实验中对铌和铌氧化物的性质进行了广泛研究. Nb 在空气中氧化时会生成金属性的 NbO、半导体性质的 NbO₂、绝缘体性质的 Nb₂O₅ 等氧化物, 因此金属 Nb 表面被氧化后会形成几种复杂的表面产物^[11,12]. Nb(110) 表面经过 Ar⁺ 离子溅射后, 在超高真空、温度为 1200—2000 K 的条件下退火时, 体内的氧向表面偏析, 能够得到小于两个铌原子厚度的氧化层^[13-18]. Arfaoui 等人^[13,14,18] 发现 O 在 Nb(110) 表面以化学吸附 O 和 Nb—O 成键两种状态存在, 并讨论了 Nb(110) 面与 NbO(111) 面的

匹配. Mastsui 等人^[15] 在实验中用 X 射线电子衍射 (XPD) 方法通过测试 Nb(110) 表面的 1—2 层的氧化物薄层, 模拟出 Nb(110) 表面吸附的 O 主要位于三配位的洞位. Pantel 等人^[19] 在真空条件下对 Nb(110) 表面进行离子轰击、1500 K 退火之后, 常温、低压条件下通入氧气, 发现随着暴氧量的增加, 表面功函数出现了先减小后增加的现象. 后来, Chocianowski 通过功函数的测量, 也得到了类似的结果^[20]. Lindau 等人^[21] 和 Franchy 等人^[22] 均观察到 O 在 Nb 表面吸附时很快生成 NbO, NbO₂ 和 Nb₂O₅. 然而关于 Nb 表面氧化的理论计算却很少, Wen 等人^[23] 用第一原理模拟了 Nb(100) 表面氧化时的 STM 图像, Kilimis 等人^[24] 只研究了 O 在 Nb(110) 面长桥位的吸附情况, 讨论了 O—Nb 相互作用的各向异性. 从以上实验和理论研究可以发现, 一些实验现象还有待从理论上进一步解释. 为了更好地理解金属 Nb 氧化的最基本过程, 本文采用密度泛函理论研究了不同覆盖度下氧吸附 Nb(110) 表面的性质, 通过吸附能和表面结构找到了 O 在 Nb 表面稳定的吸附位置, 并计算了不同 O 覆盖度引起的 Nb(110) 表面功函数变化, 从面电荷密度分布和态密度等方面讨论了 O 吸附引起

* 国家自然科学基金 (批准号: 51071011) 资助的课题.

[†] E-mail: shangjx@buaa.edu.cn

金属 Nb 表面性质的变化.

2 计算方法和模型

计算采用基于密度泛函理论框架下的平面波赝势方法 (PAW) 维也纳从头计算 VASP^[25] 程序, 选用基于广义梯度近似方法 (GGA) 中的 PBE^[26] 函数作为电子交换关联能. 在计算中没有考虑自旋极化的影响, 但是采用了偶极修正^[27]. 在研究氧原子吸附性质之前, 首先计算了体材料 Nb 晶格常数和干净的 Nb(110) 表面的表面弛豫. 计算得到的体心立方结构晶体 Nb 的晶格常数 $a = 3.305 \text{ \AA}$, 与其他理论计算值 ($a = 3.31 \text{ \AA}$ ^[23,24,28]) 和实验值 ($a = 3.3 \text{ \AA}$ ^[29]) 相一致. 为了得到模拟表面的合适的层数, 建立了 3—10 层 Nb(110) 表面和 1.5 nm 的真空区域层构成的 (2×2)Nb(110) 模型来模拟表面, 固定底部两层原子而其他原子进行弛豫, 计算表面弛豫度并估计表面能. 层与层间弛豫的程度可以用 $\Delta d = (d - d_0) \times 100/d_0$ 来计算, 在这个式子里 d 和 d_0 分别代表弛豫后表面结构的层间距以及体材料的层间距. 根据测试得到 Nb(110) 厚度大于等于 7 层原子层厚度时, 表面能收敛到一稳定值, 对应的表面第一和第二层层间距 Δd_{12} 收缩 3.66%, 第二与第三层层间距 Δd_{23} 膨胀 0.83%, 与 Shein 等人^[28] 报道的 Nb(110) 原子层弛豫后表面收缩约 4% 一致, 因此在研究表面氧吸附时可选取 7 个原子层作为计算模型.

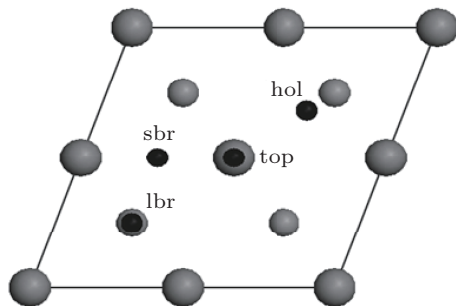


图 1 O 在 Nb(110) 表面吸附俯视图, 大的灰色球代表第一层 Nb, 小的灰色球代表第二层 Nb, 黑色球代表 O

为了研究氧在 Nb(110) 表面的吸附能, 原子结构以及电子结构, 根据上面的测试结果, 选取由 7 个 Nb 原子层和 1.5 nm 的真空区域层构成的 (2×2)Nb(110) 模型来模拟表面, 其中最底两层固定用以模拟体材料的作用, 而其余的五层铌原子以及吸附的氧原子在结构优化中充分弛豫. 对计

算的模型测试了不同 k 点和截止能的收敛性, 根据计算得到的收敛结果, 选取截止能为 400 eV, k 点采用 $8 \times 8 \times 1$ 网格, 计算模型的晶格参数在水平方向采用体材料的晶格参数, 在垂直平面的方向充分弛豫, 直到每个原子的受力小于 $0.01 \text{ eV/\AA}$.

单个氧原子在 (2×2)Nb(110) 表面有 4 种可能的吸附位置, 分别为长桥位 (lbr)、洞位 (hol)、短桥位 (sbr) 和顶位 (top), 如图 1 所示.

3 计算结果及分析

3.1 吸附能

为表征 O 在 Nb 表面吸附的强弱, 氧原子吸附能采用如下公式:

$$E_{\text{ads}} = -\frac{1}{N_{\text{O}}} \left(E_{\text{O/Nb(110)}} - E_{\text{Nb(110)}} - \frac{1}{2} N_{\text{O}} E_{\text{O}_2} \right), \quad (1)$$

式中 E_{ads} 为氧的吸附能, N_{O} 为吸附氧原子数目, $E_{\text{O/Nb(110)}}$ 和 $E_{\text{Nb(110)}}$ 分别为吸附氧和干净表面体系的总能量, E_{O_2} 为氧分子的总能量. 吸附能为正代表吸附时放热, 并且数值越大表示 O 与表面相互作用越强.

首先研究了单个 O 吸附在 (2×2)Nb(110) 表面即覆盖度为 0.25 ML 的吸附. 为了确定单个氧吸附的最稳定位置, 分别研究了 4 种可能的吸附位置. 氧覆盖度为 0.25 ML 时不同位置对应的吸附能分别为 4.56 eV (lbr), 4.72 eV (hol), 4.12 eV (sbr), 2.73 eV (top). 计算结果表明, 氧在洞位吸附最稳定, 其次是长桥位, 洞位和长桥位的吸附能相差不大, 而氧在短桥位和顶位的吸附能却小很多. 因此可以推测, 在高覆盖度时洞位和长桥位是最有可能的吸附位置, 而 Kilimis 等人^[24] 在计算中仅考虑长桥位的吸附是不合理的.

接下来研究了覆盖度为 0.5 ML, 0.75 ML 和 1 ML 的情况, 也就是在 (2×2)Nb(110) 表面吸附 2, 3 和 4 个氧的吸附特性. 由于洞位和长桥位是两个较为稳定的吸附位置, 因而着重研究了这两种位置吸附时不同覆盖度对应的吸附能量和表面结构的变化. 对于同一覆盖度可能有很多的组合吸附, 图 2 给出了不同覆盖度下最稳定的吸附结构.

为表示在高覆盖度下氧原子之间的相互作用, 用间接相互作用来表示多个氧原子吸附后 O 与 O

之间存在的相互作用

$$E_{\text{ind}}(\theta) = -[E_{\text{ads}}(\theta) - E_{\text{ads}}(0.25)], \quad (2)$$

式中 $E_{\text{ind}}(\theta)$ 表示覆盖度为 θ 时 O 与 O 之间的间接相互作用能, $E_{\text{ads}}(\theta)$ 为覆盖度为 θ 时的吸附能, $E_{\text{ads}}(0.25)$ 为覆盖度为 0.25 ML 时氧吸附在相应位置的吸附能. 由此定义可知: 负的间接相互能表示氧原子之间是吸引相互作用, 而正的间接相互能表示氧原子之间是排斥相互作用. 表 1 给出了不同覆盖度下氧原子在长桥位和洞位的吸附能和间接相互作用能.

表 1 不同覆盖度下氧原子在长桥位 (lbr) 和洞位 (hol) 吸附能和间接相互作用能

覆盖度/ML	lbr		hol	
	E_{ads}/eV	E_{ind}/eV	E_{ads}/eV	E_{ind}/eV
0.25	4.56	—	4.72	—
0.5	4.39	0.17	4.82	-0.10
0.75	4.15	0.41	4.42	0.30
1	3.92	0.64	4.23	0.49

从表 1 可以看出, 对于长桥位吸附, 随着覆盖度的增加, 吸附能逐渐减小、氧与氧之间的排斥作用增加; 而对于洞位吸附, 在 0.5 ML 吸附时对应的吸附能最大并且氧与氧之间存在相互吸引作用, 随着覆盖的增加, 氧与氧之间的排斥作用增加、吸附能减小. 可以看出对长桥位吸附, 吸附能随

氧覆盖度的增加而几乎线性减小, 而对于洞位吸附, 覆盖度为 0.5 ML 时, 吸附能明显增加, 0.75 ML 和 1 ML 时吸附能减小. 当氧在洞位吸附、覆盖度小于等于 0.5 ML 时, O 之间有相互吸引作用.

3.2 表面结构

为了分析方便, 对表面的四个铌原子分别编号为 Nb₁, Nb₂, Nb₃ 和 Nb₄ 如图 2 所示. 表 2 给出了 O 在 (2×2)Nb(110) 表面的长桥位和洞位吸附时不同覆盖度对应的结构数据. 从图 1 和表 2 中可以看出 0.25 ML 的长桥位吸附时, Nb₂-O(Nb₃-O) 和 Nb₁-O(Nb₄-O) 间距分别为 2.02 Å 和 2.60 Å, 与 Kilimis 等人 [24] 研究的 O 在 Nb(110) 吸附计算的 2.0 Å 和 2.7 Å 的 Nb-O 间距相一致. O 与 Nb₂(Nb₃) 的相互作用比 O 与 Nb₁(Nb₄) 的强, 从而引起 4 个 Nb 原子在垂直方向的坐标高低不同, Nb₂ 和 Nb₃ 被吸引到更高的位置, 进而引起了表面褶皱. 从表 2 中层间距的变化可以看出, 由于氧原子的吸引作用使吸附氧后的铌原子的收缩比干净铌表面的收缩明显减小. 当覆盖度增加时, Nb-O 间距逐渐缩小, 表层铌原子的层间距由于干净表面时的收缩变为膨胀. 当表面第一层的原子逐渐上移时, 第二层原子向体内移动, 这样就造成 d_{12} 逐渐增大而 d_{23} 逐渐减小, 而且变化较大, 但表面 Nb 原子层的褶皱较小.

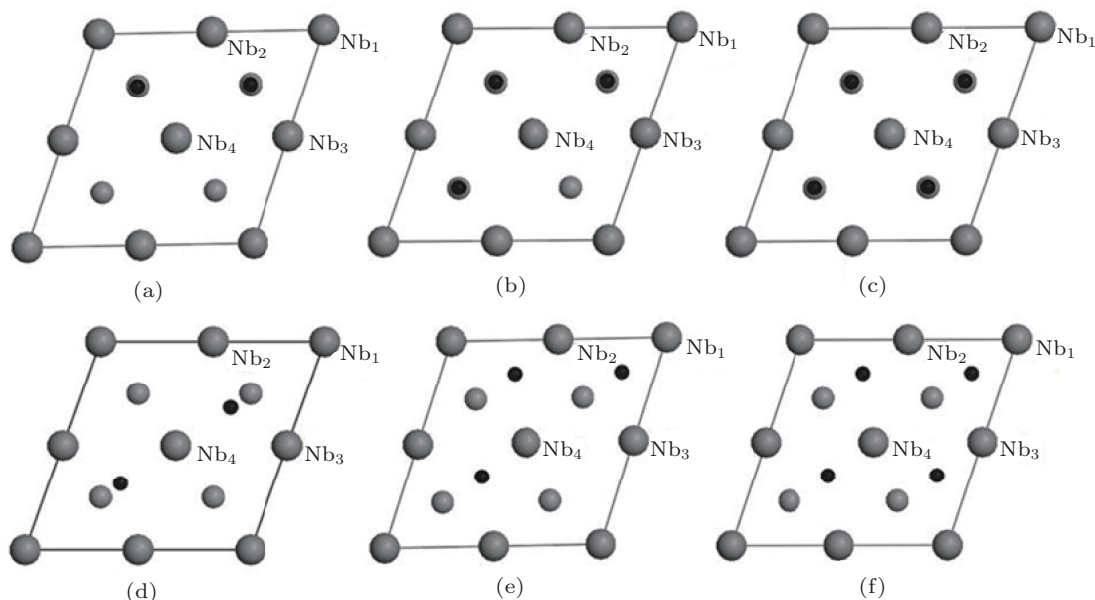


图 2 不同覆盖度对应的最稳定吸附结构 (a),(b),(c) 分别表示长桥位 (lbr) 吸附时覆盖度为 0.5 ML, 0.75 ML, 1 ML 的情况; (d),(e),(f) 分别表示洞位 (hol) 吸附时覆盖度为 0.5 ML, 0.75 ML, 1 ML 的情况

表 2 氧原子在长桥位 (lbr) 位和洞位 (hol) 不同覆盖度时表面原子结构参数

吸附位	θ/ML	$h/\text{\AA}$	$d_{\text{O-Nb}}/\text{\AA}$	$\Delta d_{12}/\%$	$\Delta d_{23}/\%$	Ripple ₁ /\AA
干净表面	0	—	—	-3.66	0.83	—
lbr	0.25	1.20	2.022, 2.605	-2.28	0.59	0.04
	0.5	1.12	2.014, 2.571	0.07	-0.30	0
	0.75	1.14	1.992, 2.576	2.01	-0.80	0.06
	1	1.08	1.973, 2.573	3.85	-1.92	0
hol	0.25	1.15	2.055, 2.095	-2.49	0.92	0.21
	0.5	1.12	2.021, 2.038	1.13	0.08	0.36
	0.75	1.11	2.021, 2.047	2.07	-0.44	0.33
	1	1.05	2.024, 2.105	4.29	-0.54	0

注: 表中 h 表示 O 原子距第一层 Nb 的高度; $d_{\text{O-Nb}}$ 表示 O 和第一层邻近 Nb 原子的键长; Ripple₁ 第一金属层的褶皱.

当 O 原子吸附在洞位覆盖度为 0.25 ML 时, O 近邻三个 Nb 原子, 且近邻 Nb₂-O, Nb₃-O 比 Nb₄-O 间距稍小, O 与 Nb₁ 原子相距较远, 这样就使得 O 与不同 Nb 的相互作用强弱不同, 使得 Nb₁ 向下弛豫明显从而引起第一层很大的褶皱 (0.21 \AA); 当覆盖度为 0.5 ML 时, O 对邻近的 Nb 吸引更强, 使褶皱更大 (0.36 \AA); 而当覆盖度为 1 ML 时所有 Nb 原子和四个 O 之间都产生相互作用, 这时没有褶皱. 随着覆盖度的增加, d_{12} 逐渐增加, 而 d_{23} 逐渐减小. 与长桥位相比, 洞位吸附引起 Nb 表面的主要结构变化是 d_{12} 增大较多以及表面 Nb 的褶皱较大. Mastsui 等人^[15] 在实验中用 XPD 方法通过测试 Nb(110) 表面的 1—2 层的氧化物薄层, 模拟出 Nb(110) 表面吸附的 O 主要位于三配位的洞位, 并且大约位于表面第一层 Nb 原子以上 1.2 \AA 高度处, 可以看出我们的计算结果与实验结果非常符合. 另外, 我们还计算了长桥位与洞位结合时的吸附情况, 但发现优化后的结构变成相应覆盖度的洞位吸附.

3.3 功函数

功函数是金属表面的重要性质, 功函数的变化能够很好地描述由吸附引起的金属表面电荷转移情况. 计算得到干净 Nb(110) 表面功函数 Φ 为 0.52 eV, 略小于实验值 4.6 eV^[19]. 一般采用 GGA 方法计算的功函数略小于 LDA 方法或实验值^[30]. 电负性较大的氧原子吸附在金属表面时, 金属的外层电子向氧原子转移, 使氧带负电、金属表面带正电而导致偶极的产生. 一般情况下, 电负性大的原子吸附在金属表面时会产生正偶极

矩而使功函数增加^[31–36], 但也观察到 O 和 N 吸附在 W(100) 表面使功函数减小的情况^[30,37], 通过对面平均电荷密度和偶极矩进行分析可得到合理的解释. 吸附引起偶极矩的变化可以由下式计算^[30,37]:

$$\Delta\mu = A \int_{a/2}^{a/2+h/2} z\Delta\rho(z)dz, \quad (3)$$

其中 a 表示 7 层 Nb(110) 表面结构的高度, $h/2$ 表示 Nb(110) 表面以上一半真空层的高度.

图 3 给出了不同覆盖度下氧原子在长桥位和洞位吸附时的功函数变化和偶极矩的变化 $\Delta\mu$. 对于长桥位吸附, 功函数随着覆盖度的增加几乎线性增加, 偶极矩也随着氧覆盖度的增加而几乎线性增加; 而对于洞位吸附, 氧覆盖度为 0.25ML 和 0.5ML 时功函数和偶极矩都减小, 这一结果与 O 和金属 Nb 的电负性分析不一致. 但与 Pantel 等人的实验结果: 由于 O 的引入, 导致 Nb(110) 表面的功函数随覆盖度的变化出现了先减小后增大的现象^[19,20] 符合得很好.

为了解释覆盖度为 0.25 ML 和 0.5 ML 时 O 原子在洞位吸附引起功函数减小的原因, 通过面平均电荷密度差和偶极矩变化来讨论由电荷重新分布引起功函数的复杂变化. 吸附导致的面平均电荷密度差 $\Delta\rho(z)$ 为^[30,37]

$$\Delta\rho(z) = \rho(z) - [\rho_s(z) + \rho_a(z)], \quad (4)$$

其中 $\rho(z)$, $\rho_s(z)$ 和 $\rho_a(z)$ 分别表示吸附氧体系、没有吸附的金属表面体系和孤立吸附 O 原子的面平均电荷密度, 而各体系的原子位置保持在吸附氧体系时的原子位置不变. 将 $\Delta\rho(z)$ 代入下式进行积

分, 就可得到偶极矩的变化量 $\Delta\mu(z)$:

$$\Delta\mu(z) = A \int_{a/2}^z z' \Delta\rho(z') dz'. \quad (5)$$

图 4 给出了覆盖度为 0.5 ML 时, 长桥位和洞位吸附分别对应不同高度的平面电荷密度差和偶极矩的变化. 从图 4(a) 和 (b) 中可以明显的看出表面层 Nb 的电荷减少、吸附的 O 层电荷增加, 即产生了电荷从金属原子向氧原子的转移. 由于 Nb-O 和 O-O 相互作用的存在使氧原子获得电子以后电荷发生重排而导致图中 $\Delta\rho(z)$ 的尾部为负值即 O 原子以上电荷减少, 这个尾部的作用可能导致表面偶极矩的减小, 如图 4(a) 和 (b) 所示. 对于长桥位,

偶极矩的减小在 $z = 18 \text{ \AA}$ 达到一平衡值 0.20 Deb (1 Deb = $3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$), 而对于洞位吸附, 偶极矩在 $z = 18.5 \text{ \AA}$ 达到一平衡值 -0.20 Deb, 可以看出洞位尾部的面积要比长桥位尾部的面积稍大一点, 正是由于电荷密度为负值的这个尾部分布对体系的总偶极矩的大小有重要影响, 这样较好的解释了由电荷转移导致的功函数的复杂变化. 另外, 我们也计算了其他不同氧覆盖度对应偶极矩在不同高度的分布, 发现长桥位在 0.25 ML, 0.75 ML 和 1 ML 以及洞位的 0.75 ML 和 1 ML 与长桥位为 0.5 ML 的偶极矩的变化相似, 都收敛到正值; 洞位的 0.25 ML 与 0.5 ML 相似, 都收敛到负值.

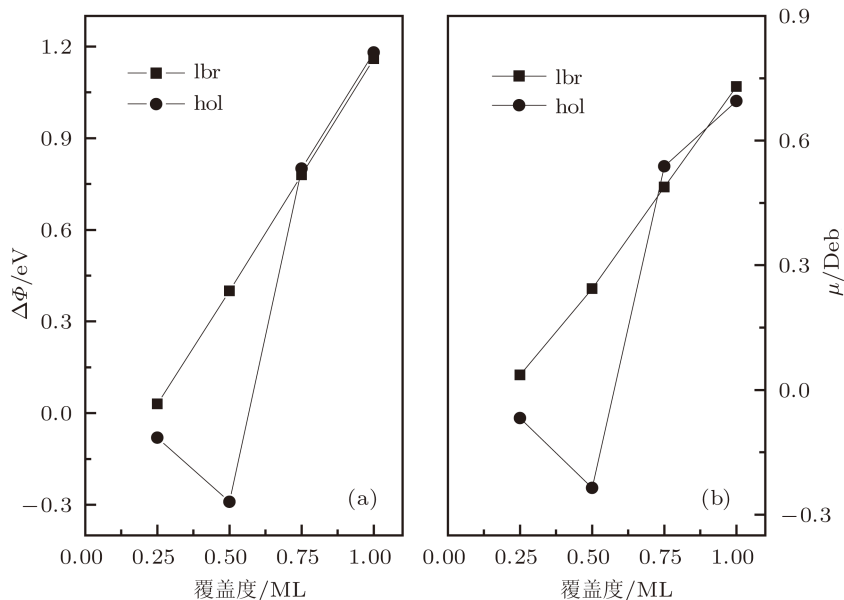


图 3 不同氧原子覆盖度引起的功函数变化 $\Delta\Phi$ 和偶极矩变化 $\Delta\mu$

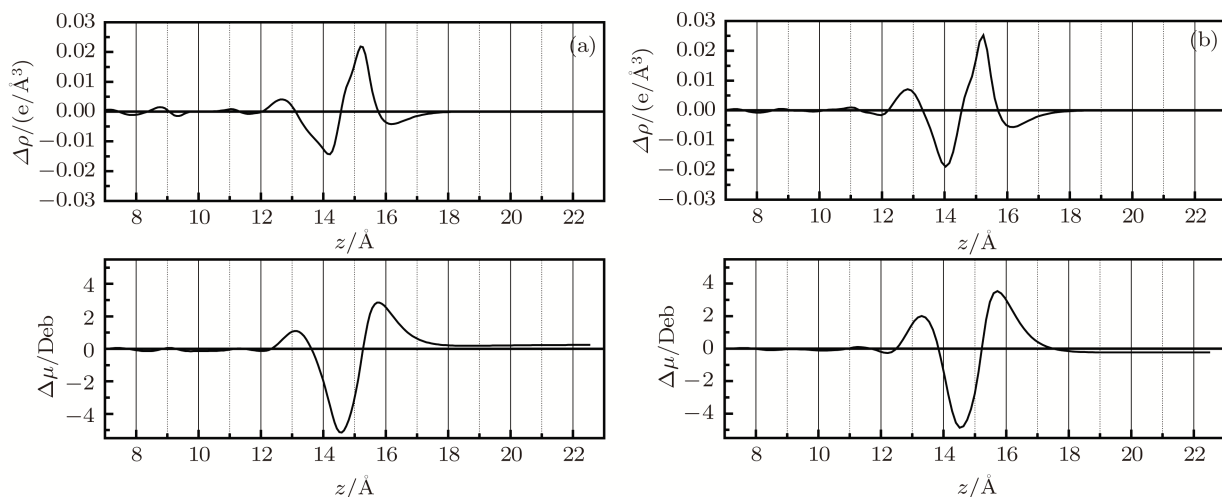


图 4 覆盖度为 0.5 ML 时不同 Z 面平均电荷密度差和偶极矩的变化 (a) 和 (b) 分别对应长桥位 (lbr) 位和洞位 (hol) 从表面结构中心至真空层中心的变化

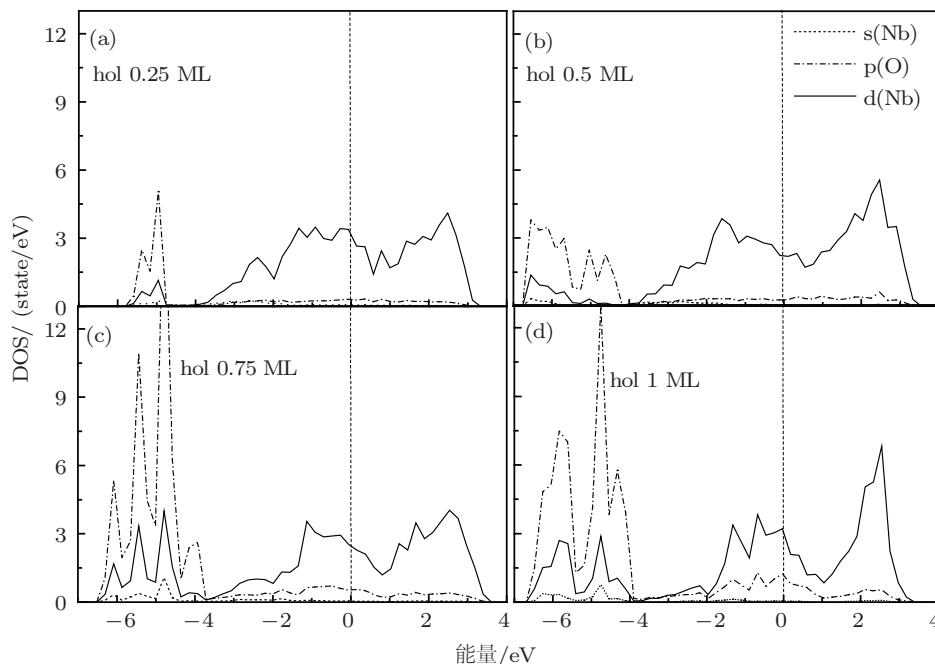


图5 不同氧覆盖度下氧吸附在洞位 (hol) 时 O 和表面 Nb 原子的态密度 (a), (b), (c) 和 (d) 分别对应氧覆盖度为 0.25 ML, 0.5 ML, 0.75 ML 和 1 ML.

3.4 态密度

态密度也可以很好的表示原子之间的相互作用. 图5给出了氧在洞位吸附时不同覆盖度下表面层 (包括 Nb 原子和 O 原子) 的分波态密度.

图5(a)显示了当覆盖度为 0.25 ML 时 O 的 2p 与 Nb 的 4d 态电子主要在费米能级以下 -5.80 — -4.75 eV 的范围内杂化, 在 -5.31 eV, -4.89 eV 处产生较强的杂化峰. 当覆盖度为 0.5 ML 时, 杂化主要位于 -6.63 — -5.40 eV 范围内, 杂化峰向低能量范围移动使 O 与邻近的 Nb 相互吸引更强, 同时图5(b)中在 -5.04 eV, -4.61 eV 处 O 的 2p 态增加了两个峰, 推断是氧原子之间的杂化, 这使氧原子之间存在相互吸引作用, 这与我们计算的吸附能和 O—O 相互作用随覆盖度的变化相一致. 当覆盖度继续增加至 0.75 ML 时, Nb—O 的杂化分裂成三个峰. 当覆盖度达到 1 ML 时的图5(d)中 -0.66 eV 和 -1.22 eV 位置出现了反键峰使得氧与金属的相互作用变弱^[38]. 可以看出 O 的 2p 轨道与表面 Nb 的 4d 轨道电子之间在费米能级以下 -7 — -4 eV 的范围内有很强杂化相互作用发生. Lindau 等人^[21]通过能谱分析 (EDC) 观测到, 少量 O 引入 Nb 表面时能谱图在 -5.2 eV 左右处出现 Nb—O 相互作用

峰, 表明我们计算的态密度与实验中 O 在 Nb 表面吸附的最初阶段的情况相符.

4 结论

本文采用第一原理研究了 O 在 Nb(110) 表面的吸附性质随覆盖度的变化规律, 研究给出以下结果: O 在 Nb(110) 表面的最稳定吸附位是洞位, 次稳定是长桥位, 短桥位再次之, 顶位吸附的稳定性最小; 由于在较低覆盖度时氧原子间存在吸附作用, 使 O 在覆盖度为 0.5 ML 的洞位吸附时吸附能最大; 长桥位吸附时, 氧原子之间存在相互排斥作用, 吸附能随覆盖度增加而逐渐减小. O 在长桥位诱导表面功函数随覆盖度的增加呈几乎线性增加; O 在洞位吸附时, 当覆盖度为 0.75 ML 和 1.0 ML 时, 功函数随着氧覆盖度的增加而增大, 但当氧在洞位吸附覆盖度 0.25 ML 和 0.5 ML 时, 功函数却减小, 通过对面平均电荷密度差和偶极矩变化的讨论, 解释了由吸附导致的功函数的复杂变化的原因; O 的 2p 轨道与表面 Nb 的 4d 轨道电子之间很强杂化相互作用发生在费米能级以下 -7 — -4 eV 的范围内, 随着覆盖度的增加, 成键峰向低能方向移动、反键峰逐渐形成.

- [1] Halbritter J 1987 *Appl. Phys. A* **43** 1
- [2] Cao W H, Yu H F, Tian Y, Yu H W, Ren Y F, Chen G H, Zhao S P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5044
- [3] Grundner M, Halbritter J 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 397
- [4] Chen Y, Shang J X, Zhang Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 184204
- [5] Chen Y, Shang J X, Zhang Y 2007 *J. Phys. Condens. Matters.* **18** 016215
- [6] Shang J X, Guan K, Wang F H 2010 *J. Phys. Condens. Matters.* **22** 085004
- [7] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Liu S Y, Zhang Y, Xu H B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 085414
- [8] Geng J, Tsakiroopoulos P 2007 *Intermetallics* **15** 382
- [9] Geng J, Tsakiroopoulos P, Shao G 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **441** 26
- [10] Liu G W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 0499 (in Chinese) [刘贵文 2010 物理学报 **59** 0499]
- [11] Liu G W, Yang J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4939 (in Chinese) [刘贵文, 杨杰 2006 物理学报 **59** 4939]
- [12] Grundner M, Halbritter J 1984 *Surf. Sci.* **136** 144
- [13] Arfaoui I, Cousty J, Guillot C 2004 *Surf. Sci.* **557** 119
- [14] Arfaoui I, Cousty J, Safa H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115413
- [15] Matsui F, Fujikado M, Daimon H, Sell B, Fadley C, Kobayashi A 2006 *Czech. J. Phys.* **56** 61
- [16] Razinkin A, Shalaeva E, Kuznetsov M 2008 *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **72** 1318
- [17] Sürgers C, Schok M, Loneysen H 2001 *Surf. Sci.* **471** 209
- [18] Arfaoui I, Guillot C, Cousty J, Antoine C 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9319
- [19] Pantel R, Bujor M, Bardolle J 1977 *Surf. Sci.* **62** 589
- [20] Chocianowski P 1990 *Vacuum* **41** 726
- [21] Lindau I, Spicer W E 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3720
- [22] Franchy R, Bartke T U, Gassmann P 1996 *Surf. Sci.* **366** 60
- [23] Wen M, An B, Fukuyama S, Yokogawa K 2009 *Surf. Sci.* **603** 216
- [24] Kilimis D A, Lekka Ch E 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **144** 5
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Bengtsson L 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12301
- [28] Shein K, Shein I, Medvedeva N, Shalaeva E, Kuznetsov M, Ivanovskii A 2006 *Phys. Met. Metallogr.* **102** 604
- [29] James W E, Rudolph S, Herrick L J 1951 *J. Appl. Phys.* **22** 424
- [30] Leung T C, Kao C L, Su W S, Feng Y J, Chan C T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195408
- [31] Reuter K, Scheffler M 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 14477
- [32] Stampfl C, Scheffler M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2868
- [33] Ganduglia-Pirovano M V, Scheffler M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15533
- [34] Kiejna A, Lundqvist B I 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085405
- [35] Zeng Z H, Deng H Q, Li W X, 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]
- [36] Xu G G, Wu Q Y, Zhang J M, Chen Z G, Huang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1924 (in Chinese) [许桂贵, 吴青云, 张健敏, 陈志高, 黄志高 2009 物理学报 **58** 1924]
- [37] Michaelides A, Hu P, Lee M H, Alavi A, King D A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 246103
- [38] Hammer B, Nørskov J K, Bruce C, Gates H K 2000 *Adv. Catal.* **45** 71

Oxygen adsorption on Nb(110) surface by first-principles calculation*

Fang Cai-Hong Shang Jia-Xiang[†] Liu Zeng-Hui

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 22 April 2011; revised manuscript received 21 June 2011)

Abstract

The adsorption of atomic oxygen on the Nb (110) surface is systematically investigated through the first-principles method for oxygen coverage ranging from 0.25 to 1 monolayer (ML). It is found that the hollow site is the most energetically favorable for the whole coverage range considered and that the long-bridge site takes the second place. The work function increases almost linearly with the increase of oxygen coverage for the long-bridge site adsorption, whereas for the hollow site adsorption the work function decreases when the coverage is 0.25 ML or 0.5 ML and increases when the coverage is 0.75 ML or 1 ML. Using the planar averaged charge density and the dipole moment change we can explain the complicated change of work function induced by atomic oxygen adsorption. In addition, the interaction between O and Nb is analyzed by the surface atomic structure and electronic density of states.

Keywords: first-principles, Nb (110) surface, oxygen adsorption, work function

PACS: 71.15.Mb, 71.55.Ak, 81.65.Mq

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071011).

[†] E-mail: shangjx@buaa.edu.cn