

Ni (111) 表面 C 原子吸附的密度泛函研究*

袁健美¹⁾ 郝文平²⁾ 李顺辉²⁾ 毛宇亮^{2)†}

1) (湘潭大学数学与计算科学学院, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2011年4月27日收到; 2011年11月1日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 对过渡金属 Ni 晶体与 Ni (111) 表面的结构和电子性质进行了研究, 并探讨了单个 C 原子在过渡金属 Ni (111) 表面的吸附以及两个 C 原子在 Ni(111) 表面的共吸附. 能带和态密度计算表明, Ni 晶体及 Ni (111) 表面在费米面处均存在显著的电子自旋极化. 通过比较 Ni (111) 表面各位点的吸附能, 发现单个 C 原子在该表面最稳定的吸附位置为第二层 Ni 原子上方所在的六角密排洞位, 吸附的第二个 C 原子与它形成碳二聚物时最稳定吸附位为第三层 Ni 原子上方所在的面心立方洞位. 电荷分析表明, 共吸附时从每个 C 原子上各有 1.566e 电荷转移至相邻的 Ni 原子, 与单个 C 原子吸附时 C 与 Ni 原子间的电荷转移量 (1.68e) 相当. 计算发现两个 C 原子共吸附时在六角密排洞位和面心立方洞位的磁矩分别为 $0.059\mu_B$ 和 $0.060\mu_B$, 其值略大于单个 C 原子吸附时所具有的磁矩 ($0.017\mu_B$).

关键词: Ni 表面, C 吸附, 电子结构, 密度泛函理论

PACS: 73.22.-f, 71.15.Mb

1 引言

过渡金属 Ni 及其表面在化学沉积法中作为衬底材料被应用于制备石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维等低维碳纳米结构^[1-9]. 在利用金属 Ni 表面进行化学沉积制备二维石墨烯时, Ni 基底在石墨烯完成生长过程之后可被移除, 生成自由独立的石墨烯^[10,11]. 研究表明, 该方法可使石墨烯薄膜在 Ni 金属表面以较低温度高质量大面积生长^[12]. 在理论研究方面, 密度泛函计算发现呈平面结构的碳片可在 Ni(111) 表面形成, 并且其表面晶格与石墨烯二维晶格相匹配^[13]. 贺蓓丽等^[14]通过密度泛函计算研究了碳原子链在 Ni (111) 表面上的初期生长过程, 发现碳链的形成与 C 原子吸附行为密切相关. 许桂贵等^[15]采用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了不同覆盖度下 O 原子在 Ni (111) 表面吸附的电子结构. 刘以良等^[16]运用密度泛函理论对 C 原子在 Ni (111) 表面的吸附进行过计算, 他们的研究侧重将吸附在 Ni 表面的 C 原子与吸附在金刚石表面的 C 原子相比较, 发现 C 在两者的

表面都存在成键的 sp^3 杂化电子. 董长青等^[17]研究了 C 原子在 Ni (111) 表面的吸附特性随覆盖度变化的规律, 发现 C 在 Ni 表面因其 2p 轨道与 Ni 的 3d 轨道杂化而成键. Sawada 等^[18]计算了锯齿型石墨条带在 Ni (111) 表面的杂化行为和磁性, 发现 Ni (111) 表面 C 原子与 Ni 原子间的轨道杂化和电荷转移对于磁态的稳定性有重要作用. 可见, C 原子吸附在 Ni 表面的微结构、电子及磁性质备受关注. 然而, 目前运用密度泛函计算 Ni (111) 表面的 C 吸附结构与实验结果^[19,20]还存在差异, 需做进一步研究. 在本文中, 我们运用密度泛函计算方法首先对过渡金属 Ni 及其 (111) 表面的结构和电子性质进行了探讨, 并在此基础上详细研究了单个 C 原子在 Ni (111) 表面的吸附以及两个 C 原子的共吸附.

2 理论计算方法

我们运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 所用的计算软件包为 VASP^[21]. 价电子与

* 国家自然科学基金 (批准号: 11004166, 11101346)、湖南省教育厅科学研究基金 (批准号: 11B126, 10A117) 和信息光子学与光通信国家重点实验室基金资助的课题.

† E-mail: ylmao@xtu.edu.cn

离子实间的相互作用由投影缀加波^[22]赝势呈现, 该种赝势比超软赝势更能精确地体现含 3d 轨道的过渡金属性质. 交换-关联势采用广义梯度近似^[23]. 计算时采用的平面波截断能为 400 eV. 在计算纯 Ni (111) 表面的能带结构和态密度时, 表面原子结构共取 7 层. 在结构弛豫中, 底部 4 层原子被固定, 其他 3 层原子可以完全弛豫. 在计算 C 原子吸附结构时, 取 4×4 的超原胞结构. 为了减小 C 原子吸附时的计算量, Ni (111) 表面共取 4 层, 并将最底层的 Ni 原子固定. 真空层厚度取为 1.1 nm, 以此来避免相邻超原胞 Ni 表面间的相互作用. Ni 晶体计算采用的 K 点网格为 $5 \times 5 \times 5$, Ni (111) 表面计算的 K 点网格为 $3 \times 3 \times 1$. 收敛标准为能量小于 10^{-5} eV, 且作用在每个原子上的力小于 0.3 eV/nm. 结构优化时选择的收敛方法为 Methfessel-Paxton^[24] 方法, 态密度计算中采用的收敛方法为高斯方法. 在所有的计算中均计及自旋极化.

3 计算结果及讨论

3.1 Ni 晶体的电子结构

我们通过计算首先得到了 Ni 晶体的优化结构, 如图 1 所示. Ni 晶体属于面心立方 (fcc) 结构, 其原胞只含一个原子. 晶格常数经过优化后为 0.35 nm. 在 Ni 晶体中, 我们通过结构优化计算得到的 Ni—Ni 键长为 0.24 nm.

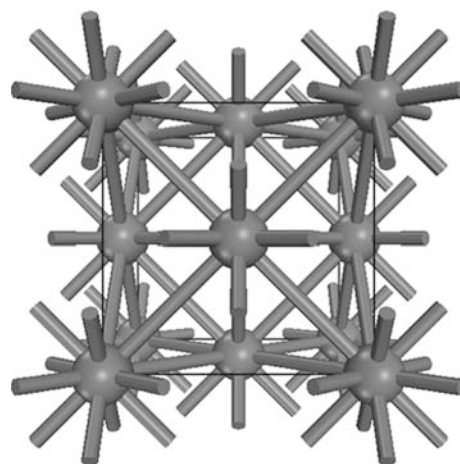


图 1 Ni 晶体的优化结构

图 2 所示为 Ni 晶体的能带结构和态密度. 自旋向上的能带结构中, 占据带中靠近费米能级处的占据态主要来源于 Ni 原子的 d 轨道, 同时还存在着 p 轨道对它们的影响. 其对应的态密度在靠近费米能级 E_F 处的 -0.5 eV 位置出现较大的态密度峰. 能量范围在费米能级以下的 -1.25 与 -3.0 eV 之间的能带结构在高对称点 Γ 处表现出对称性. 自旋向下的能带结构与自旋向上的能带结构非常相似, 不同的只是自旋向下能带的费米能级向导带移动, 因此在费米能级位置处的态密度对应出现较大的峰值^[25]. 通过上下自旋能带结构在费米面处呈现的态密度差异可以发现, Ni 晶体的电子在费米面上表现为较大的自旋极化^[26], 这也正是 Ni 晶体具有铁磁性的表现.

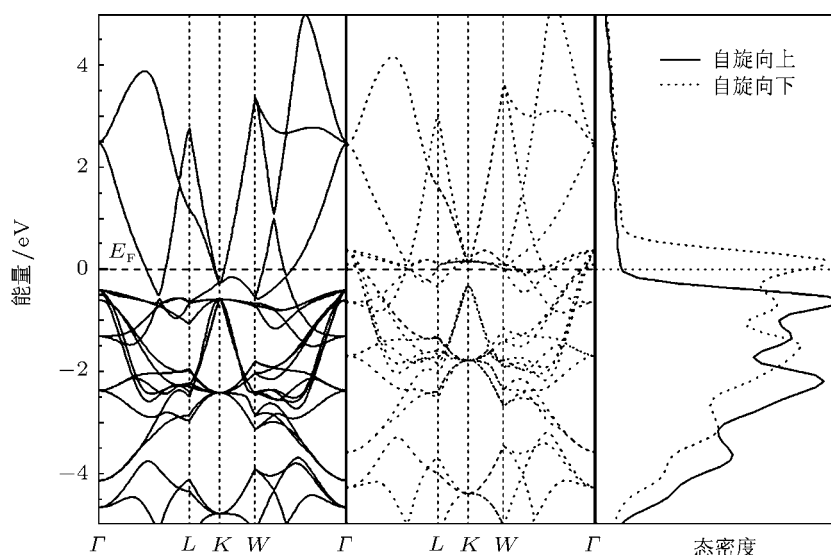


图 2 Ni 晶体的能带结构和态密度

3.2 Ni (111) 表面的电子结构

Ni (111) 表面属于六角密排 (hcp) 晶系, 它的原子在 [111] 方向沿堆垛序列以 $ABCABC \dots$ 方式排列. 就表面吸附而言, Ni (111) 表面共有四个高对称吸附位置. 在图 3 中, 我们将计算时采用的 Ni (111) 表面超元胞结构及吸附 C 原子的四个高对称点作了标示. 第一层原子上方位置称为顶位; 第二层原子上方的洞位称为 hcp 洞位; 第三层原子上方的洞位称为 fcc 洞位; 第一层中相邻 Ni 原子之间的矩形区域称为桥位. 另外, 在第一层与第二层之间的八面体中心间隙位置, 称为亚表面 (subsurface) 洞位, 也可以吸附 C 原子.

在吸附 C 原子之前, Ni (111) 表面已经进行了结构弛豫, 对应着体系能量的最低点. 我们并没有发现其表面有重构现象, 只观察到表面几层的原子在垂直于表面的方向发生了移动, 因此造成层与层之间的距离相比 Ni 晶体中层与层之间的距离略有扩大. 经过结构优化, 具体计算得到的表面原子层间距离变化幅度如下: 第一层与第二层之间的层间距与 Ni 晶体中的层间距相比变化幅度为 +0.08%; 第二层与第三层的变化幅度为 +0.03%; 第三层与固定的第四层之间的距离并没有变化. 本文计算得到的层间距与文献 [27] 的实验结果一致. Ni (111) 表面层与层间距变化如此之小, 说明其表面的微观结构在弛豫中变化不大, 这主要是因为 Ni (111) 表

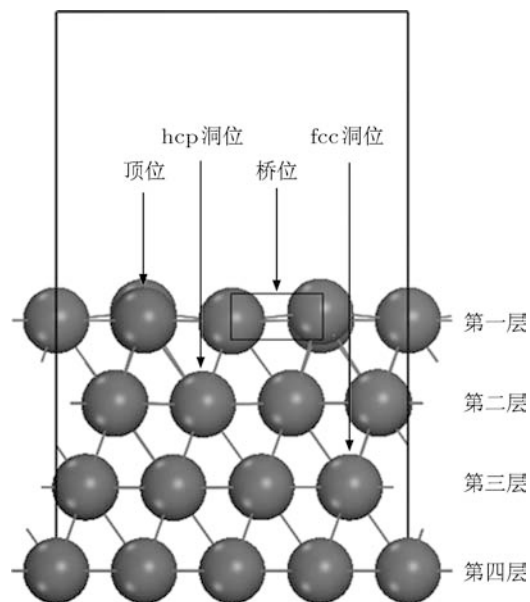


图 3 Ni (111) 表面的超原胞结构及吸附位置示意图

面是个密排面.

图 4 所示为 Ni (111) 表面的能带结构和态密度. 在自旋向上能带中的高对称点 Γ 处, 表面态的能级靠近费米能级. 这个表面态具备 s 轨道和 p 轨道的特征, 已经在光电效应的实验中观测到. 在高对称点 Γ 处, 费米能级以上的 4.33 eV 处存在非占据态, 称为镜像态 (image state) 实验中观测到镜像态大约

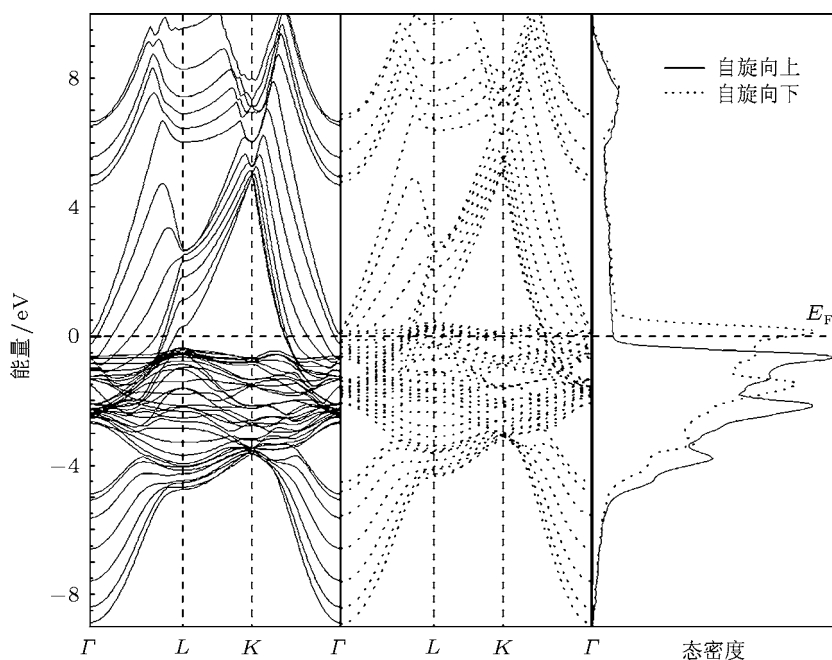


图 4 Ni (111) 表面的能带结构和态密度

出现在费米能级以上 4.6 eV 位置^[28], 本文的计算结果与实验测量结果非常接近. 通常情况下, 密度泛函计算很难描述在真空中离表面较远的镜像态的确切形状. 这主要是由于镜像态常发生劈裂, 它的波函数延伸到表面外的真空层里, 而 1.1 nm 的真空层是很难避免镜像态的波函数之间的交叠. 另外, 我们还可以注意到在高对称点 K 处的三个块体带隙中所出现的占据态, 主要来自于 Ni 原子的 d 轨道, 其中还夹杂着 p 轨道对它的作用, 使得 d 轨道与 p 轨道发生杂化^[29]. 这些靠近费米能级的态极容易与 C 中的 π 态发生杂化. 自旋向下的能带结构与自旋向上的情况也非常相似, 费米能级如 Ni 晶体下自旋能带一样向导带移动, 使得对应的态密度在费米能级上出现较大的态密度峰. 因此, Ni (111) 表面在费米能级处也存在明显的电子自旋极化现象.

3.3 C 原子在 Ni (111) 表面的吸附

我们首先将单个 C 原子吸附到 Ni (111) 表面的上述高对称性位置. C 原子在各个位点吸附的稳定性, 可以通过比较它们的吸附能来确定. 吸附能 E_{ad} 定义为体系在吸附后 (即终态) 的总能量减去体系吸附前 (即初态) 各个体的总能量, 再除以总的碳原子数 n . 本文中每个碳原子的 E_{ad} 可以通过下式得到:

$$E_{\text{ad}} = (E_{\text{sub}+n\text{C}} - E_{\text{sub}} - E_{n\text{C}})/n, \quad (1)$$

其中, $E_{\text{sub}+n\text{C}}$ 为弛豫后吸附 C 原子体系的总能量; $E_{n\text{C}}$ 为 C 原子的总能量; E_{sub} 为 Ni (111) 表面的总能量. 当吸附能为负值时, 体系表现为放热过程, 可认为 C 原子能够被稳定地吸附在表面上; 当吸附能为正值时, 体系为吸热过程, 即 C 原子不能被成功地吸附. 吸附能越低, 表明 C 原子吸附在 Ni (111) 表面上的构型越稳定.

我们将本文计算得到的 E_{ad} 和 C—Ni 键长 R 列于表 1, 为了比较, 表 1 同时列出了文献 [30—33] 的理论计算结果. 由表 1 可知, 表面四个高对称点中最为稳定的吸附位点是 hcp 洞位, 它的吸附能为 -6.81 eV. 该位点与三个近邻 Ni 原子的距离均为 0.179 nm. 最不稳定的是顶位, 它比 hcp 洞位的能量高出 2.27 eV, 与它下方近邻的 Ni 原子的距离缩小为 0.165 nm. Shin 和 Hong 等^[34] 研究了 C 原子在 Ni (111) 表面上的扩散. 他们的结果表明: C 原子在金属表面的 fcc 洞位和 hcp 洞位之间的扩散势垒为 0.4 eV; 从表面到第一层与第二层中间位置的势垒为 0.8 eV; 亚表面洞位之间的扩散势垒也

是 0.8 eV; 而从亚表面层扩散到表面的势垒则达到了 1.3 eV, 说明亚表面层到表面层之间的扩散是非常困难的. 因此, 即使 C 原子吸附在亚表面洞位的吸附能很低 (-7.38 eV), 也可以不考虑它在次层中的吸附和扩散问题, 而主要研究 C 原子在 Ni (111) 表面层的吸附. 文献 [19] 的研究表明, C—Ni 键成键的本质是 C 原子的 2p 轨道与 Ni 原子的 3d 轨道之间的耦合杂化, 使得原本孤立的 C 原子形成成键态和反键态. 我们通过密立根电荷分析证实, C 原子与 Ni 原子之间形成共价键, 并有 1.68e 电荷从 C 原子转移至 Ni 原子. 进一步通过磁矩分析发现 C 原子在 Ni (111) 表面上 hcp 洞位所具有的磁矩为 0.017 μ_{B} , 为弱磁性. 这主要是由于 Ni (111) 表面的极化效应导致的.

表 1 C 原子在 Ni (111) 表面上的吸附能 E_{ad} 和 C—Ni 键长 R

吸附位置	E_{ad}/eV	R/nm	资料来源
顶位	-4.54	0.165	本文
	-4.38	0.176	文献 [30]
	-3.56	0.178	文献 [33]
桥位	-6.77	0.176	本文
	-5.99	0.175	文献 [30]
	-8.38	—	文献 [31]
	-4.98	0.184	文献 [33]
hcp 洞位	-6.81	0.179	本文
	-5.97	0.189	文献 [30]
	-8.59	—	文献 [31]
	-7.25	0.177	文献 [32]
	-6.52	0.187	文献 [33]
fcc 洞位	-6.78	0.177	本文
	-6.68	0.179	文献 [30]
	-7.18	0.177	文献 [32]
	-6.43	0.183	文献 [33]
亚表面洞位	-7.38	0.176	本文
	-6.16	—	文献 [30]
	-8.25	0.189	文献 [33]

在确定 hcp 洞位为吸附单个 C 原子在 Ni (111) 表面上最稳定吸附位置后, 我们研究了第二个 C 原子在 Ni (111) 表面上的共吸附. 处在 hcp 位置上的 C 原子周围有三个可能的吸附位置, 分别为 fcc 洞位、桥位和顶位. 通过对各可能吸附位置吸附能的计算, 发现最稳定的吸附位置为 fcc 洞位, 吸附能为 -7.15 eV. 两个 C 原子共吸附体系比吸附单个 C 原子时具有更低的吸附能. 这是由于该体系在单个 C 原子吸附稳定构型的基础上, 所处的第二个 C 原子位于的 fcc 洞位是配位数为 3 的六角中心, 该 C 原子可以与三个 Ni 原子成键, 形成稳定结

构. 如图 5(a) 和 (b) 所示, 此时的两个 C 原子在 Ni (111) 表面形成了碳二聚体 (dimer) 结构, 它们之间的 C—C 键长为 0.135 nm. 两个 C 原子与 Ni (111) 表面的距离约为 0.13 nm. 从图 5(c) 所示的差分电荷密度可知, 电荷在 C 原子和与之接触的 Ni 原子之间的区域重新聚集, 显示了两者之间的电荷转移. 具体的电荷分析表明, 从每个 C 原子上有 1.566e

电荷转移至相邻的 Ni 原子. 这与单个 C 原子吸附时转移至 Ni 原子的电荷量 (1.68e) 相当. 两个 C 原子在 hcp 洞位和 fcc 洞位的磁矩分别为 $0.059\mu_B$ 和 $0.060\mu_B$, 其值略大于单个 C 原子吸附时所具有的磁矩 ($0.017\mu_B$). 由此可知, 对于单个 C 在 Ni (111) 表面的吸附和两个 C 的共吸附, 吸附后的 C 原子都显示弱磁性.

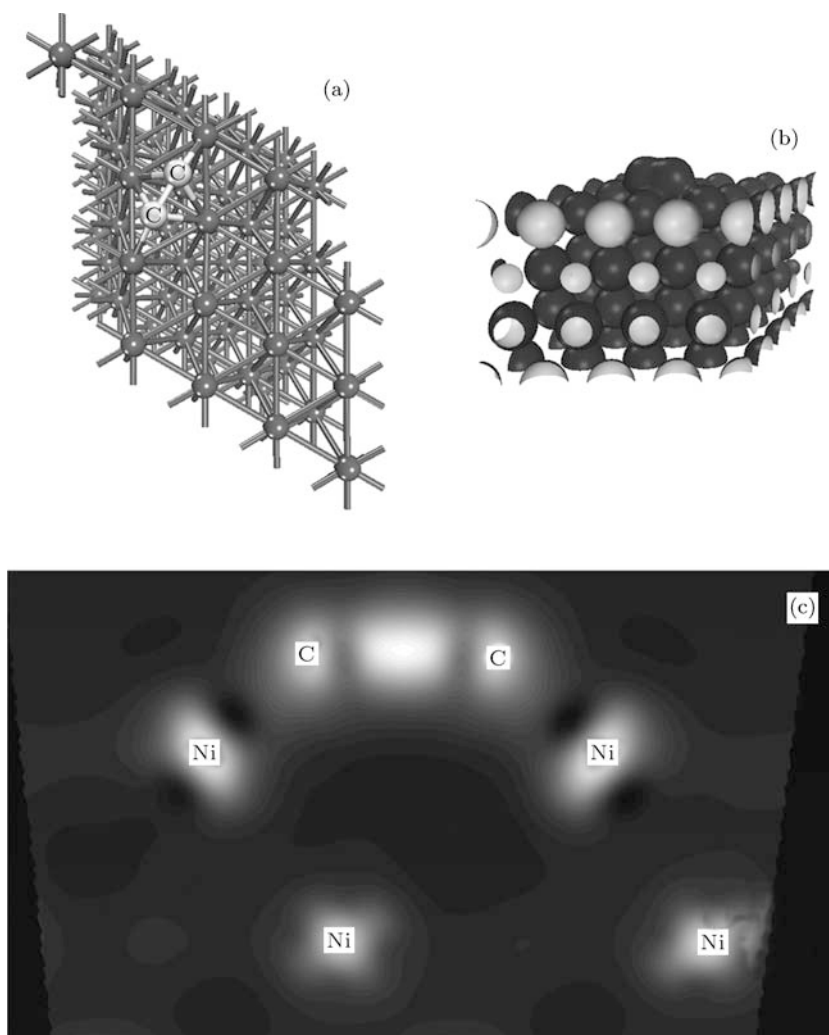


图 5 两个 C 原子在 Ni (111) 表面的共吸附 (a) 优化结构; (b) 电荷密度分布; (c) 差分电荷密度

4 结论

本文运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法对过渡金属 Ni 晶体及其 (111) 表面的电子结构进行了研究, 并探讨了 C 原子在 Ni (111) 表面的吸附及共吸附. 计算发现, Ni 晶体及 Ni (111) 表面在费米面处均存在显著的电子自旋极化. 通过 Ni (111) 表面各高对称性位点吸附能的比较发现, 单个 C 原子在 Ni (111) 表面最稳定的吸附位置为第二层 Ni 原子上方所在的 hcp 洞位, 吸附第二个 C

原子与它形成共吸附二聚体结构时最稳定吸附位为第三层 Ni 原子上方所在的 fcc 洞位. 电荷分析表明, 共吸附时从每个 C 原子上各有 1.566e 的电荷转移至相邻的 Ni 原子, 与吸附单个 C 原子时的电荷转移量 1.68e 相当. 两个 C 原子共吸附时的磁矩分别为 $0.059\mu_B$ 和 $0.060\mu_B$, 其值略大于吸附单个 C 原子所具有的磁矩 ($0.017\mu_B$). 本文的密度泛函计算结果将有助于实验上开展对过渡金属 Ni (111) 表面 C 吸附结构的研究.

- [1] Dong Y F, Feng Y P, Wang S J, Huan A C H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045327
- [2] Hofmann S, Csányi G, Ferrari A C, Payne M C, Robertson J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 36101
- [3] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, Namai T, Yumura M, Iijima S 2004 *Science* **306** 1362
- [4] Helveg S, López-Cartes C, Sehested J, Hansen P L, Clausen B S, Rostrup-Nielsen J R, Abild-Pedersen F, Nørskov J K 2004 *Nature* **427** 426
- [5] Gavillet J, Loiseau A, Journet C, Willaime F, Ducastelle F, Charlier J C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 275504
- [6] Amara H, Bichara C, Ducastelle F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 113404
- [7] Raty J Y, Gygi F, Galli G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096103
- [8] Yuan J M, Huang Y Q 2009 *J. Mol. Struct. Theochem.* **915** 63
- [9] Yuan J M, Huang Y Q 2010 *J. Mol. Struct. Theochem.* **942** 88
- [10] Yu Q K, Lian J, Siriponglert S, Li H, Chen Y P, Pei S S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 113103
- [11] Li X, Zhu Y, Cai W, Borysiak M, Han B, Chen D, Piner R D, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4359
- [12] Varykhalov A, Sanchez-Barriga J, Shikin A M, Biswas C, Vescovo E, Rybkin A, Marchenko D, Rader O 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 157601
- [13] Usachov D, Dobrotvorskiĭ A M, Varykhalov A, Rader O, Gudat W, Shikin A M, Adamchuk V K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085403
- [14] He P L, Mao Y L, Sun L Z, Zhong J X 2010 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **7** 2063
- [15] 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]
- [16] Liu Y L, Kong F J, Yang B W, Jiang G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5413 (in Chinese) [刘以良, 孔凡杰, 杨缤维, 蒋刚 2007 物理学报 **56** 5413]
- [17] Dong C Q, An L, Yang Y P 2010 *Renew. Energy Resour.* **28** 66 (in Chinese) [董长青, 安璐, 杨勇平 2010 可再生能源 **28** 66]
- [18] Sawada K, Ishii F, Saito M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 245426
- [19] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [20] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [21] Vanin M, Mortensen J J, Kelkkanen A K, Garcia-Lastra J M, Thygesen K S, Jacobsen K W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081408
- [22] Fuentes-Cabrera M, Baskes M I, Melechko A V, Simpson M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035405
- [23] Perdew J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [25] Hodges L, Ehrenreich H, Lang N D 1966 *Phys. Rev.* **152** 505
- [26] Mao Y L, Yuan J M, Zhong J X 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 115209
- [27] 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]
- [28] Yang S, Garrison K, Bartynski R A 1991 *Phys. Rev. B* **43** 2025
- [29] Tersoff J, Falicov L M 1982 *Phys. Rev. B* **26** 6186
- [30] Klinke II D J, Wilke S, Broadbelt L J 1998 *J. Catal.* **178** 540
- [31] Burghgraef H, Jansen A P J, van Santen R A 1995 *Surf. Sci.* **324** 345
- [32] Zhang Q M, Wells J C, Gong X G, Zhang Z Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205413
- [33] Amara H, Bichara C, Ducastelle F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 113404
- [34] Shin Y H, Hong S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043103

Density functional study on the adsorption of C atoms on Ni (111) surface*

Yuan Jian-Mei¹⁾ Hao Wen-Ping²⁾ Li Shun-Hui²⁾ Mao Yu-Liang²⁾†

1) (Faculty of Mathematics and Computational Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

2) (Faculty of Material, Photoelectronic and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 27 April 2011; revised manuscript received 1 November 2011)

Abstract

With the density functional first-principles calculations, we investigate the structures and electronic properties of transition metal nickel and its (111) surface. The adsorption behavior of single C atom on Ni (111) surface and its co-adsorption with the another C atom on Ni (111) surface are studied. The calculations on band structure and density of states show that significant spin polarization exists at the Fermi level of both nickel and its (111) surface. By comparing the adsorption energy, we find that the hollow site of hexagonal close-packed on the second layer of Ni atoms is the most stable position for the first C atom adsorption, and the hollow site of face-centered cubic on the third layer of Ni atoms is the most stable site for the co-adsorption of second C atom. Charge analysis shows that $1.566e$ charge transfers from each C atom to the adjacent Ni atom, which is similar to the $1.68e$ charge transfer in the first C adsorption case. The calculations on magnetism show that the magnetic moments of the two C atoms in co-adsorption are $0.059\mu_B$ and $0.060\mu_B$, respectively, which are larger than the magnetic moment $0.017\mu_B$ of single C atom in Ni (111) surface.

Keywords: Ni surface, C adsorption, electronic structure, density functional theory

PACS: 73.22.-f, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004166, 11101346), the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Hunan Province, China (Grant Nos. 11B126, 10A117), and the Foundation of State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, China.

† E-mail: ylmao@xtu.edu.cn