

# Ag, Au, K 吸附在 W(001) 表面上的功函数 随外加电场的变化<sup>\*</sup>

侯柱锋<sup>1)</sup> 朱梓忠<sup>1,2)</sup> 黄美纯<sup>1)</sup> 黄荣彬<sup>2)</sup> 郑兰荪<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 厦门大学物理系, 厦门 361005

<sup>2)</sup> 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005

(2001 年 9 月 28 日收到, 2001 年 12 月 1 日收到修改稿)

基于局域密度泛函理论和第一性原理赝势法, 计算了 Ag, Au, K 在 W(001) 表面上吸附时的功函数随外加电场的变化关系. 从计算结果可以看到, 所有吸附系统的功函数变化与外加电场强度变化之间呈线性关系. 通过比较系统功函数随外加电场强度变化的斜率的不同, 可以推断 Ag—W(001) 的键合作用与 Au—W(001) 键合作用之间的细致差别, 表明了 Au—W(001) 键合作用会略强于 Ag—W(001) 间的键.

关键词: 功函数变化, 外加电场, 第一性原理计算

PACC: 7330, 7115A

## 1. 引 言

金属元素/金属表面系统在冶金、催化、电化学和微电子制造等学科领域是一个相当重要的课题, 引起了实验和理论工作者的广泛注意<sup>[1-6]</sup>. 金属元素吸附在金属表面上的键合本质问题至今也还存在许多争议<sup>[5-7]</sup>. 鉴于过渡金属的特殊性, 讨论过渡金属与过渡金属表面的相互作用具有重要意义. 最初, 过渡金属在金属表面上的吸附被认为是电荷在吸附物与衬底之间的转移(离子性)<sup>[3]</sup>, 但最近的研究认为<sup>[4-6]</sup>, 在吸附度不很低的情况下, 电荷在吸附物与表面间间隙区的极化效应(共价性)是过渡金属—金属键合作用的主要部分. 同时, 实验上观察到的原子芯能级位移也被解释为电荷在吸附物与表面间间隙区的聚合与极化<sup>[4-7]</sup>.

当金属吸附在金属表面时, 一个重要效果是产生了诱导表面偶极层, 从而导致系统功函数(记为  $\phi$ ) 的变化. 因为吸附层和衬底间间隙区的电荷极化可以引起表面偶极层的变化, 因此, 可以通过计算系统功函数的变化(记为  $\Delta\phi$ ) 来研究吸附层和衬底间间隙区的电荷极化. 鉴于外加电场也能诱导表面偶极层的改变, 从而改变系统的功函数, 就可以通过研

究系统功函数随外加电场的变化关系, 来研究表明层金属—金属表面的键合作用(如电荷极化的强度等). 在实际体系中, 场离子显微镜(FIM)和扫描隧道显微镜(STM)的实验, 也都在吸附系统的表面施加了外电场.

用第一性原理方法计算金属表面时, 至今只有少量的研究考虑外加电场的影响<sup>[8-11]</sup>. 本文基于密度泛函理论和第一性原理赝势法, 研究外加电场作用下, 单层 Ag, Au 和 K 在 W(001) 表面上的吸附, 给出了系统功函数随外加电场的变化关系. 发现当外加电场的强度改变时, 这些系统的功函数都线性地改变. 当外加电场垂直于表面而方向向外时, 系统功函数随外加电场的增强而线性地增加. 假设吸附层与衬底的相互作用较强时, 外加电场能够引起的表面电荷重新分布较少, 系统的功函数变化也会较小. 本文的结果显示, Au/W(001) 系统的功函数随外加电场变化的斜率比 Ag/W(001) 系统时的小, 表明 Au—W(001) 的键合作用应比 Ag—W(001) 体系的相互作用强. 通过对金属表面施加外电场, 研究系统的功函数变化应该是表征金属—金属键合作用的一个有效途径.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10174058)及厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室访问学者基金资助的课题.

## 2. 计算方法

本文的计算基于局域密度泛函近似, 并采用第一性原理赝势法. 交换-关联势使用 Ceperly-Alder 公式<sup>[12]</sup>. 波函数用混合基函数展开<sup>[13]</sup>, 即基函数包括了平面波(本计算中切断动能为 10.5 Ryd), 以及由原子的赝波函数构成的局域轨道. 整个吸附体系用标准的薄片模型来模拟, 薄片包含 7 层 W 原子和上下各一层吸附原子, 以及在(001)方向上的厚度为 1.8 nm 的真空层. 在整个计算中采用的表面原胞为  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  结构, 吸附层则分别为一个单层的 Ag, Au 或 K 原子. 吸附原子的位置均为中心位置吸附(即表面 4 个 W 原子构成的正方形中心的上方, 相同于 Mayer 等人的计算模型<sup>[7]</sup>). 计算中所有原子的位置都被允许弛豫到最优位置, 这是通过计算原子上的 Hellmann-Feynman 力并利用它来帮助调整原子位置而实现的. 对所有体系的计算, 表面布里渊区的  $k$  点由  $12 \times 12$  网格来取样.

为模拟外加电场对表面的作用, 本文采用在真空层中放置两块与表面平行的无穷大平板的方法. 这一方法已很成功地被使用<sup>[8, 10, 11]</sup>. 一个带电平板在薄片模型上方 0.9 nm 处, 另一个平板在薄片下方 0.9 nm 处. 平行板间垂直于表面的电场由平行板上的面电荷密度( $\sigma$ )确定, 场强  $E = \sigma/\epsilon_0$ . 本文中平行板上均设定为带负电, 从而使外加在系统表面的电场都是垂直于表面向外. 因此, 该电场将使体系内电子感受的表面势垒增大, 而引起系统功函数的增加.

## 3. 结果与讨论

元素 Ag 和 Au 都是过渡金属并且位于周期表的同一族中, 它们的价电子组态分别为  $4d^{10}5s^1$  和  $5d^{10}6s^1$ . 当它们吸附在同样的金属表面上时, 在相同的条件下通常表现出许多相似的性质. 为了恰当地表征该相互作用的细致差别, 从吸附的结合能出发, 虽然可以体现该相互作用的强度, 却不能给出表面层电荷转移的方向或表面电荷层的极化细节. 另一方面, 从表面功函数在外来原子吸附后的改变可以体现表面电荷极化或电荷转移的方向, 但不能判断共价性或离子性相互作用的细节. 所以对金属-金属表面相互作用的恰当表征必须从第一性原理角度进

行详细的计算. 这里没有引入可调参数, 把外加电场的作用考虑到第一性原理的计算中. 通过计算 Ag/W(001), Au/W(001) 系统对外加电场的响应(主要是功函数的变化)来研究 Ag, Au 对同一表面相互作用性质的差别. 图 1 给出 Au/W(001) 系统在外加电场时, 沿平行于表面方向平均的库仑势, 同时示出真空能级和费米能级, 作为系统功函数计算的示意图.

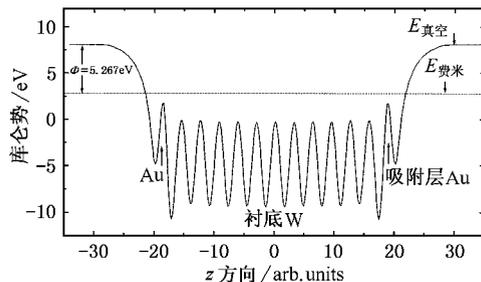


图 1 Au/W(001) 系统在外加电场时沿平行于表面方向平均的库仑势

表 1 无外加电场时, 各系统吸附层与衬底最外层 W(1) 的层间距  $d_{X-W(1)}$ 、衬底表面两层 W 的层间距  $d_{W(1)-W(2)}$ 、吸附原子与衬底表面原子的键长  $D_{X-W}$ 、系统结合能、功函数  $\phi$  和功函数变化( $\Delta\phi$  相对于干净表面)

	干净 W(001)	K/W(001)	Au/W(001)	Ag/W(001)
$d_{X-W(1)}/\text{nm}$		0.241	0.162	0.179
$d_{W(1)-W(2)}/\text{nm}$	0.151	0.157	0.165	0.161
$D_{X-W}/\text{nm}$		0.336	0.284	0.294
结合能( $\text{eV}/\text{cell}$ )		-1.29	-3.58	-2.46
功函数 $\phi/\text{eV}$	4.43	2.01	5.27	4.34
功函数变化 $\Delta\phi/\text{eV}$		-2.42	0.84	-0.09

首先讨论系统在外加电场时的情况. 表 1 列出无外加电场时的主要计算结果, 包括各吸附系统的结合能、功函数、功函数变化(相对于干净的 W 表面). 吸附层 X(X 分别为 K, Ag 和 Au)与衬底最外层 W(1) 的层间距、衬底的层间距、吸附原子 X 与衬底原子 W 的键长等. 对于干净 W(001) 表面的功函数, 本文的计算值是 4.43 eV, 这与其他的第一性原理理论计算值 4.4 eV 符合很好<sup>[14]</sup>, 与实验值 4.63 eV<sup>[15]</sup> 也较好符合. 由表 1 可以看到, 无外加电场时, Ag/W(001) 和 Au/W(001) 的功函数相对于干净 W(001) 表面分别减小了约 0.1 eV 和增加了 0.84 eV. 实验上的趋势也与本文的结果相一致, 早已证明了 Ag 的吸附使表面功函数减小而 Au 的吸附使功函数增加<sup>[16, 17]</sup>. 当 Ag 在 W(001)-( $2 \times 2$ ) 表面

吸附半个单层时, 功函数约减小  $0.1 \text{ eV}^{[16]}$ , 而 Au 吸附一个单层时, 功函数则会增加  $0.38^{[16]}$  和  $0.47 \text{ eV}^{[17]}$ . 功函数改变的实验值与本文理论值的不同应归结为本文计算时的 W(001) 表面是  $\mu(1 \times 1)$  结构. 与 Ag, Au 相比较, K/W(001) 的功函数相对于 W(001) 减小较多, 即减小了  $2.42 \text{ eV}$ . 这表明 Ag 或 Au 吸附层与 W(001) 表面间的电荷转移与 K/W(001) 系统的相比是很小的(过去的研究表明, 在吸附度较低的情况下, 碱金属原子吸附到金属表面时产生较完全的从吸附层到衬底的电荷转移). 这也部分说明了过渡金属 Ag 和 Au 与金属 W 之间的键合作用电荷转移并非主要部分, 吸附层与表面间的电荷极化会起重要作用. 对于 X/W(001) 的结合能定义为

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{2} (E_{X/W(001)} - E_{W(001)} - E_{2X}),$$

其中  $E_{X/W(001)}$ ,  $E_{W(001)}$  和  $E_{2X}$  分别为 X/W(001) 吸附系统、干净 W(001) 表面和薄片中去掉衬底而留下的两个独立的 X 原子单层的总能量. Ag—W(001) 和 Au—W(001) 的结合能分别为每表面原胞  $-2.46$  和  $-3.58 \text{ eV}$ , 这表明 Au—W 的键合作用比 Ag—W 的强. 对于 Ag/W(001) 系统, Ag—W(1) 层间距为  $0.179 \text{ nm}$ , Ag—W(1) 键长为  $0.294 \text{ nm}$ , 该键长与体材料的 Ag 和 W 的键长平均值  $0.2815 \text{ nm}$  相比有  $4.44\%$  的膨胀(体材料 Ag 和 W 的键长分别为  $0.289$  和  $0.274 \text{ nm}^{[18]}$ ). 衬底的最外两层 W(1) 和 W(2) 的层间距为  $0.161 \text{ nm}$ , 与干净 W(001) 表面的  $0.151 \text{ nm}$  相比有  $6.6\%$  的膨胀, 这是由于系统的表面键在吸附了原子后得到恢复导致衬底表面原有弛豫的减小. 类似地, 对于 Au/W(001) 系统, Au—W(1) 层间距为  $0.162 \text{ nm}$ , Au—W(1) 键长为  $0.284 \text{ nm}$ , 与体材料 Au 和 W 的键长  $0.288$  和  $0.274 \text{ nm}^{[18]}$  的平均值  $0.281 \text{ nm}$  相比, 只有  $0.9\%$  的增大, 这远小于 Ag/W(001) 中的情况. 而衬底的最外两层金属 W(1) 和 W(2) 的层间距为  $0.165 \text{ nm}$ , 与干净 W(001) 的  $0.151 \text{ nm}$  相比有  $9.3\%$  的增大.

现在讨论施加了外电场的情况. 本文计算中外加电场的方向都是垂直表面向外, 这将导致系统功函数的增加. 图 2(a) 示出 Ag/W(001), Au/W(001), K/W(001) 以及干净 W(001) 各系统功函数随外加电场强度的变化关系. 而图 2(b) 是系统功函数的变化与外加电场的变化关系, 其中功函数的变化 ( $\Delta\Phi$ ) 是相对于同一系统在外加电场时的功函数而言的. 从结果可以看到, 对所有的系统, 其功函数  $\Phi$  和功

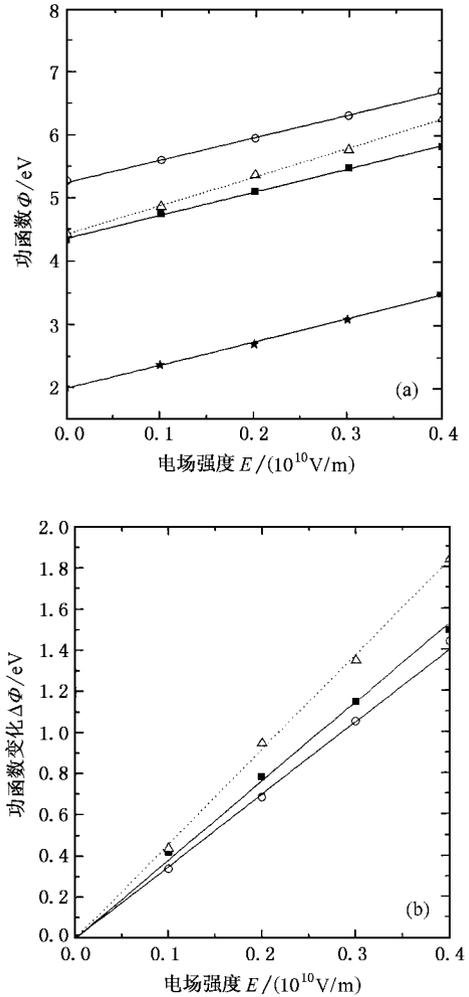


图 2 (a) 各吸附系统的功函数随外加电场的变化关系和 (b) 相对无外加电场时系统功函数变化与电场强度的关系 ■为 Ag/W(001), ○为 Au/W(001), △为干净 W(001), ★为 K/W(001)

函数的变化  $\Delta\Phi$  都线性地依赖于外加电场的强度. 从以上结果可以推断, 至少在所计算的电场强度范围  $(0.0-0.4) \times 10^{10} \text{ V/m}$  内, 表面偶极矩  $\Delta\mu$  的变化和外加电场强度  $E$  之间应存在线性关系  $\Delta\mu-E$ . 线性关系在系统功函数的变化  $\Delta\Phi$  与吸附层诱导的局域表面偶极矩  $\Delta\mu$  之间也存在. 当吸附度较低时, 根据 Helmholtz 公式<sup>[19]</sup>  $\Delta\Phi \approx -N\Delta\mu$ , 其中  $N$  为吸附原子的数目. 负号表示一个正离子吸附在表面上导致一个正的表面偶极子, 从而使功函数减小.

为了比较 Ag—W(001) 键合作用与 Au—W(001) 键合作用之间的细致差别, 现在分析 Ag/W(001) 和 Au/W(001) 系统分别对外加电场的响应情况. 假设吸附层金属原子与衬底金属原子的键合作用较强时, 则外加电场能引起的电荷重新分布较小,

从而系统功函数的变化也会较小. 这个改变可以具体体现在图 2 中功函数变化  $\Delta\Phi$  随外加电场强度  $E$  变化曲线的斜率上. 那么, 通过比较该斜率的大小, 可以判别不同吸附物与表面相互作用强度的相对大小. 从图 2(b) 的结果看到, Au/W(001) 的功函数变化  $\Delta\Phi$  与外加电场强度  $E$  的斜率 ( $0.350 \text{ e nm}$ ,  $e$  为电子电荷) 比 Ag/W(001) 的 ( $0.382 \text{ e nm}$ ) 要小, 因此 Au—W(001) 之间的键合作用应强于 Ag—W(001), 这与计算出的系统结合能大小相一致. 另外注意到, 两个系统的上述斜率之间的差别较小. 干净 W(001) 表面的功函数变化  $\Delta\Phi$  与外加电场强度  $E$  变化的斜率 ( $0.449 \text{ e nm}$ ) 远大于 Ag/W(001) 和 Au/W(001) 系统, 表明 W(001) 表面的电子在外加电场作用下更容易发生重新分布 (较强的 Stark 效应). 总之, 通过这样的比较来研究系统对施加的外电场的响应是探讨金属—金属的键合作用的一个可能途径.

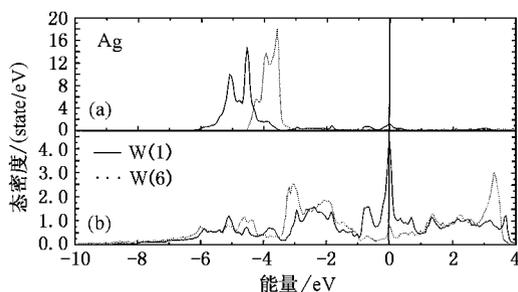


图 3 Ag/W(001) 系统在外加电场时的各分波态密度贡献 (a) 的实线为吸附层原子 Ag 的分态密度, 虚线为薄片中去掉衬底而留下的两个独立单层时 Ag 原子的分态密度. (b) 的实线、虚线分别为衬底中第一层 W 原子与最里层 (即第六层) W 原子的分态密度. 费米能级为能量零点

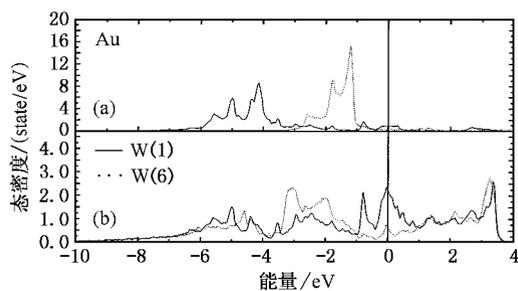


图 4 Au/W(001) 系统的结果 其他说明同图 3

最后, 讨论 Ag/W(001) 和 Au/W(001) 系统的各分波态密度 (PDOS) 贡献. 图 3(a) 比较了在无外加电场时 Ag/W(001) 系统的吸附原子层 Ag 的分态密度与薄片中去掉衬底而留下的两个独立单层的 Ag 原

子的分态密度结果 (即吸附层 Ag 与无吸附单层 Ag 的态密度的比较). 衬底中的第一层金属原子 W 与最里层 (即第六层) 原子 W 的部分态密度的比较示于图 3(b). 从图 3(a) 可以看到, 由于同衬底金属 W 的相互作用, 与独立单层中的 Ag 原子相比, 吸附层 Ag 原子的 d 带被扩展开, 而且峰值位置的能量降低, d 带的中心位置从  $-3.81 \text{ eV}$  向低能量方向移动了  $0.86 \text{ eV}$  而位于  $-4.67 \text{ eV}$  处. 图 3(b) 的结果则表明, 由于与外来吸附原子 Ag 的较强相互作用, 衬底表面的 W 原子的态密度与里层金属 W 的明显不同, 其中里层金属 W 的态密度分布与 W 的体材料基本相同. 相应地, 对于 Au/W(001) 系统, 其分态密度的比较示于图 4(a) 和 (b). 从图 4(a) 看到, 类似地, 由于与衬底金属 W 的相互作用, 吸附层 Au 原子的 d 带与独立单层中的 Au 原子 d 带相比有所扩展, 而且峰值位置同样也降低, d 带的中心位置从  $-1.52 \text{ eV}$  向低能量方向移动了  $2.78 \text{ eV}$  而位于  $-4.3 \text{ eV}$  处, 这个移动远大于金属原子 Ag 吸附时的情况. 这也表明了 Au—W 的键合作用要强于 Ag—W 的. 当 Ag/W(001) 和 Au/W(001) 系统施加外电场后, 原子的位置相对无电场的情况有细小的弛豫, 但系统的各分态密度特征在本文研究的电场范围内基本没有变化.

## 4. 结 论

本文使用第一性原理赝势法研究了过渡金属 Ag, Au 以及碱金属 K 在过渡金属 W(001) 表面的吸附受外加电场的影 响. 主要研究了系统功函数随外加电场强度的变化关系. 通过计算发现, 当外加电场的强度  $E$  增加时, 所有被研究的吸附系统的功函数  $\Phi$  都线性地增加, 即在所研究的电场强度范围内  $\Delta\Phi$  与  $E$  之间呈线性关系. 通过比较吸附系统的功函数变化  $\Delta\Phi$  随外加电场强度  $E$  变化的斜率的大小, 可以表征不同吸附物与 W(001) 表面相互作用强度的相对大小, 发现 Au—W(001) 之间的键合作用要略强于 Ag—W(001) 之间的键. 计算表明, 通过研究吸附系统对外加电场的响应 (如功函数随电场强度的变化) 是刻画金属—金属键合作用的一个可能方法.

- [ 1 ] Lang N D and Williams A R 1976 *Phys. Rev. Lett.* **37** 212  
 [ 2 ] Campbell C T 1990 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41** 775  
 [ 3 ] Rodriguez J A and Goodman D W 1992 *Science* **257** 897  
 [ 4 ] Pacchioni G and Bagus P S 1993 *Surf. Sci.* **286** 317  
 [ 5 ] Rodriguez J A , Campbell R A and Goodman D W 1994 *Surf. Sci.* **307-309** 377  
 [ 6 ] Rodriguez J A 1996 *Surf. Sci.* **345** 347  
 [ 7 ] Mayer M , Pacchioni G and Rosch N 1998 *Surf. Sci.* **412/413** 616  
 [ 8 ] Fu C K and Ho K M 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1617  
 [ 9 ] Neugebauer J and Scheffler M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 16067  
 [ 10 ] Che J G , Zhu Z Z and Chan C T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3292  
 [ 11 ] Zhu Z Z , Hou Z F , Huang M C , Huang R B and Zheng L S 2001  
*Chin. Phys. Lett.* **8** 1111  
 [ 12 ] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566  
 [ 13 ] Louie S G , Ho K M and Cohen M L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1774  
 [ 14 ] Fu C L , Ohnishi S , Jansen H J F and Freeman A J 1985 *Phys. Rev. B* **31** 1168  
 [ 15 ] Wimmer E *et al* 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1128  
 [ 16 ] Bauer E , Poppa H , Todd G and Davis P R 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 3773  
 [ 17 ] Kolaczkiwicz J and Bauer E 1984 *Surf. Sci.* **144** 477  
 [ 18 ] From the web : <http://www.webelements.com/>  
 [ 19 ] Zangwill A 1988 *Physics at Surfaces* ( New York : Cambridge University Press ) p212

## Work function change of Ag , Au , K adsorbed on W(001) surface as a function of external electric field \*

Hou Zhu-Feng<sup>1)</sup> Zhu Zi-Zhong<sup>1,2)</sup> Huang Mei-Chun<sup>1)</sup> Huang Rong-Bin<sup>2)</sup> Zheng Lan-Sun<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

<sup>2)</sup>( State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

( Received 28 September 2001 ; revised manuscript received 1 December 2001 )

### Abstract

By using first-principles pseudopotential method and density functional theory , the effect of external electric field on the work function changes of Ag , Au and K adsorbed on W(001) surface has been studied . We found that the work functions for all the systems changed linearly with the strength of external electric field . By comparison of the slopes of the work function change versus electric field , we have characterized the subtle difference between the bonding strengths of Ag—W(001) and Au—W(001) . The results showed that the binding of Au—W(001) was slightly stronger than that of Ag—W(001) .

**Keywords :** work function change , external electric field , first-principles calculations

**PACC :** 7330 , 7115A

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10174058 ) , and the Visiting Scholar Fund of State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , China .