

Ni(100)表面吸附Sn的第一性原理研究

李登峰^{1,2}, 肖海燕², 祖小涛², 董会宁¹

(1. 重庆邮电大学应用物理研究所 重庆 南岸区 400065; 2. 电子科技大学物理电子学院 成都 610054)

【摘要】用第一性原理的密度泛函理论分析了Sn吸附在Ni(100)表面的几何结构和稳定相吸附前后的功函变化情况。能量计算表明最稳定相是0.5 ML(monolayer)的Sn替代Ni(100)表面最外层原子形成c(2×2)结构的合金相, 皱褶幅度为0.049 nm, 与通过低能碱金属离子散射法和低能电子衍射法(LEED)所得到的实验值(0.044 ± 0.005 nm)以及全矢量线性平面波法所得理论值(0.036 nm)吻合得较好, 但与三维电子全息图所得值(0.09 nm)和Castep程序所得值(0.018 nm)相差很大, Sn在Ni(100)表面吸附前后的功函变化值为0.31 eV, 表明电荷从底物移向吸附物。

关键词 皱褶幅度; 密度泛函理论; 锡化镍; 表面合金; 功函变化
中图分类号 7115M; 6840; 6155 **文献标识码** A

First-Principles Study of Sn Adsorption on Ni(100) Surface

LI Deng-feng^{1,2}, XIAO Hai-yan², ZU Xiao-tao², DONG Hui-ning¹

(1. Institute of Applied Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications Nan'an Chongqing 400065;
2. School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract The geometry property and work-function change of Sn adsorption on Ni(100) surface are investigated by using the density functional theory (DFT) method of first-principles. Total energy calculations show that the substitutional surface alloy phase in the outermost layer is preferable. The buckling amplitude of the Ni(100)c(2×2)-Sn surface alloy is 0.049 nm. This result is almost identical to that previously reported on the basis of the low-energy alkali-ion scattering and low-energy electron diffraction (LEED) study (0.044±0.005 nm), and agrees well with the theoretical result using the full potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method(0.036 nm). Unfortunately, there is a big difference between our result and earlier observations by constant-energy-loss electron-energy-loss holography (0.09 nm) and theoretical value of 0.018 nm based on CASTEP program. The work-function change due to Sn adsorption is found to be 0.31 eV, indicating the charge transfer from the substrate to the adsorbate.

Key words buckling amplitude; density functional theory; NiSn; surface alloy; work-function change

金属间化合物能将不同种类的原子长程有序排列构成合金相, 并且这类合金相原子间结合力强, 具有高温结构材料所期望的优异性能^[1]。其中最简易的一种模型就是吸附原子替代基底材料表面最外层的个别原子形成单层替代合金相, 比如0.5 ML的Sn吸附在Ni(100)^[2-4]和Ni(110)^[5]表面形成c(2×2)结构的合金相, 1/3 ML的Sn吸附在Ni(111)^[6]表面形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 结构的合金相。单层替代合金相的结构中由于替代原子和吸附原子半径不同, 常表现皱褶现象, 皱褶幅度是重要的结构参数, 而且通过实验和理论研究发现^[2-6], 合金材料的皱褶幅度常远小于硬球模型的预言值, 这是由于合金表面层价电子

损耗和表面应力的减小所致^[7-8]。锡镍合金是重要的工业材料, 一直是研究的热点。文献[2]通过低能碱金属离子散射法和低能电子衍射法(LEED)研究了Sn吸附在Ni(100)表面的结构, 发现退火温度在600 K时, 形成了覆盖度为0.5 ML的c(2×2)稳定结构, 皱褶幅度为0.044±0.005 nm。文献[3]利用全矢量线性平面波法验证了以上的实验结果, 得到皱褶幅度为0.036 nm。文献[4]基于多能量电子全息图得到该合金表面的三维图, 皱褶幅度大约为0.09 nm, 与以前实验值相差很大。近期文献[7-8]基于密度泛函理论的Castep程序得到皱褶幅度为0.018 nm, 远小于实验值。鉴于前人得到的Ni(100)c(2×2)-Sn表面合金皱褶

收稿日期: 2006-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10175042); 重庆市科委基金资助项目(2005BB4070); 重庆市教委基金资助项目(050502)

作者简介: 李登峰(1977-), 男, 博士生, 主要从事光学材料性能方面的研究。

幅度存在较大分歧, 该问题还需进一步研究。

本文利用密度泛函理论下的广义梯度近似, 用平面波赝势法研究Sn在Ni(100)表面的吸附, 所有计算基于VASP程序包, 并且由于Ni是磁性材料, 考虑了自旋极化效应。通过吸附能得到最稳定相, 给出优化后的几何结构, 分析了最稳定相吸附前后的功函变化情况。

1 计算模型和方法

本文的计算基于赝势平面波基组的VASP程序, 采用密度泛函理论, 考虑了自旋极化效应。电子和核之间的相互作用采用Vanderbilt的超软赝势(ultrasoft pseudopotentials, USPP)来描述^[9], 在广义梯度近似(general gradient approximation, GGA)下处理交换相关能部分^[10], 对布里渊区的K点和平面波截止能量进行了一系列的测试计算, 分别取为 $6 \times 6 \times 1$ 和350 eV。在超单元近似下, Ni(100)表面分别用五层厚度的平板模型来模拟, 为避免平板之间发生镜像相互作用, 采取了足够厚的真空区, 厚度为六倍层间距(1.05 nm)的真空, 平板和真空构成一个超单元, 在空间周期性地重复。在表面构型优化过程中, 考察一至三层原子的弛豫, 第四层和第五层的原子冻结。计算所得Ni原子的晶胞参数为0.351 5 nm, 接近于实验值0.352 4 nm。

2 计算结果

2.1 结构和能量特征

2.1.1 清洁表面

如表1所示, 给出了Ni(100)c(2×2)清洁表面的模拟平板厚度为四层、六层和九层的所得值, 可以看出, 本文采用五层平板厚度的所得结果与原有值符合很好。相对于理想层间距0.176 nm (Z_0), 第一、二层之间的层间距 Z_{12} 减小而第二、三层之间的层间距 Z_{23} 增加。计算所得表面原子的磁距和功函分别为0.66 μ_B 和4.98 eV, 与原有值一致^[11-12]。

表1 Ni(100)清洁表面的弛豫效应^[11-12]

	$\frac{z_{12}}{z_0}/(\%)$	$\frac{z_{23}}{z_0}/(\%)$	磁距/ μ_B	功函/eV
五层	-3.3	1.3	0.66	4.98
四层	-3.3	-	0.71	
六层	-3.6	1.0	0.71	4.97
九层	-3.6	1.4	0.76	4.97

2.1.2 Sn吸附在Ni(100)表面

通过实验可知Sn吸附在Ni(100)面形成的稳定相为覆盖度为0.5ML的c(2×2)结构^[2]。如图1所示, 主

要考虑四种可能的高对称吸附位置: top位置、bridge位置、hollow位置和形成表面合金的替代吸附。

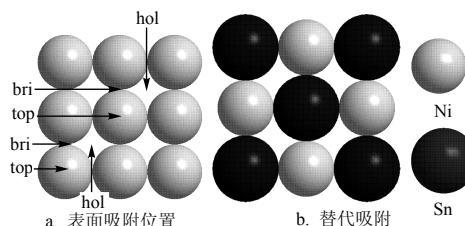


图1 Sn 吸附在Ni(100)表面的高对称位置示意图

为了区别表面吸附和替代吸附, 必须计算每个原子的吸附能。对于表面吸附, 吸附能定义为^[13]:

$$E_{ad} = (E_{Sn/Ni-slab} - E_{Ni-slab} - nE_{Sn-atom})/n$$

式中 $E_{Sn/Ni-slab}$ 和 $E_{Ni-slab}$ 分别表示有无Sn吸附在Ni平面的总能量; $E_{Sn-atom}$ 表示Sn原子的自由能; n 为吸附原子Sn的个数。

对于替代吸附, 由于包含底物原子脱离出来形成一个空位, 吸附原子再去占有这个空位的过程, 所以在吸附的过程中会引入空位形成能, 这种情况下的吸附能为^[13]:

$$E_{ad}^{sub} = \frac{1}{n} [E_{Sn/Ni-slab}^{sub} - (E^{vac} + nE_{Sn-atom}) + nE_f^{vac}]$$

式中

$$E_f^{vac} = \frac{1}{n} (E^{vac} + nE_{bulk}^{Ni} - E_{Ni-slab})$$

式中 E_f^{vac} 表示空位形成能; E^{vac} 为含有空位的单胞总能量; E_{bulk}^{Ni} 为Ni的体相总能量。计算所得Ni(100)c(2×2)的空位形成能为0.63 eV。如表2所示, 利用以上公式得到了Sn吸附在Ni(100)c(2×2)表面时每个高对称吸附位置的单原子吸附能, 从而可知替代吸附形成的合金相最稳定, 其次是hollow和bridge位置, 替代位置比hollow位置的吸附能低0.9 eV, 与以前的理论和实验结果一致^[2-4]。表2中还给出了每种吸附位置的主要结构参数, 对于最稳定的表面合金相, 计算得到皱褶大小(ΔZ_{Sn-Ni})为0.049 nm, 与通过低能碱金属离子散射法和LEED所得实验值(0.044±0.005 nm)^[2]和全矢量线性平面波法所得理论值(0.036 nm)^[3]吻合得较好, 但与三维电子全息图所得值(0.09 nm)^[4]和Castep程序所得值(0.018 nm)^[7-8]相差很大。低能碱金属离子散射法和LEED常用于显示表面形态, 分析晶体结构, 具有很高的准确度^[5-6], 而且本文所用方法与线性平面波方法所得皱褶幅度理论值均与这种实验方法所得结果符合很好, 因此可以认为三维电子全息图所得表面合金的皱褶幅度不够准确。替代原子Sn与第一层Ni原子的最小键长

($d_{\text{Sn-Ni}}$)为0.253 nm, 与实验值相等^[2]。替代合金的层间距相对于理想层间距(0.176 nm)变化不大, 说明底物原子排列较密积。对于hollow和bridge吸附位置, Sn和第一层Ni原子在竖直方向的距离分别为0.195 nm和0.218 nm, 与以前实验值0.198 nm和0.234 nm符合很好^[4]。

表2 Sn吸附在Ni(100)c(2×2)表面的能量和结构特征^[2-4,8]

吸附位置	E_{ad} /eV	$d_{\text{Sn-Ni}}$ /nm	$\Delta Z_{\text{Sn-Ni}}$ /nm	Z_{12} /nm	Z_{23} /nm	Z_{34} /nm
Substitute	-4.73	0.253	0.049	0.175	0.175	0.176
			0.036,			
		0.253	0.09,0.018			
Hollow	-4.64	0.263	0.195	0.173	0.174	0.176
			0.198			
			0.218			
Bridge	-3.99	0.252	0.234	0.175	0.177	0.178
			0.234			
Top	-3.72	0.241	0.212	0.162	0.177	0.177

2.2 功函变化

在分析Sn吸附在Ni(100) c(2×2)表面上可能的几种吸附模型的几何结构和能量的基础上, 计算了最稳定相在吸附前后的功函变化。功函变化遵循公式为 $\Delta\phi = \phi_{\text{adatom-substrate}} - \phi_{\text{substrate}}$, 其中 $\phi_{\text{substrate}}$ 和 $\phi_{\text{adatom-substrate}}$ 分别表示吸附前和吸附后的功函值。计算得到清洁Ni(100)面的功函值 $\phi_{\text{substrate}}$ 为4.98 eV, 与原有理论值4.97 eV符合很好^[11-12], 计算所得功函变化量为0.31 eV, 表示电荷从底物移向吸附物。这是因为Sn的电负性比Ni强, 电荷转移到吸附层, 使得底物表面最外层有多余的负电荷, 而表面内部有多余的正电荷, 从而形成了负电极, 功函增加^[14]。

3 结论

本文基于广义梯度近似下的密度泛函理论, 通过单原子吸附能的计算, 发现Sn吸附在Ni(100)c(2×2)表面的最稳定相是形成表面合金相的替代吸附, 与以前的实验结果一致。并且, 合金相的褶皱幅度为0.049 nm, 比硬球模型期望值(0.142 nm)小很多, 与通过低能碱金属离子散射法和LEED所得实验值和全矢量线性平面波法所得理论值吻合得较好, 并认为三维电子全息图所得褶皱幅度不够准确。给出了Sn在Ni(100)c(2×2)表面吸附前后的功函变化值为0.31 eV, 表明电荷从底物移向吸附物。另外, 本文所用VASP程序与castep程序都基于密度泛函理论,

计算方法除了本文考虑了自旋极化效应外基本相同, 但测量结果表明本文结果与实验值符合更好, 其中理由函待进一步研究。

参考文献

- [1] CARPENTER E, SEIP C T, O'Connor C J. Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phases[J]. J Appl Phys, 1999, 85(8): 5184-5186.
- [2] LI Y D, JIANG L Q, KOEL B E. Surface alloy formation and the structure of c(2×2)-Sn/Ni(100) determined by low-energy alkali-ion scattering[J]. Phys Rev B, 1994, 49: 2813-2819.
- [3] CHEN L J, WU R. SURF S L. Structural and electronic properties of an ordered alloy surface:rippling and bonding in c(2×2)-Sn/Ni(100)[J]. 1996, 345: L34-L38.
- [4] CAPUTI L S, MARSICO R, SCALESE S, et al. Structural study of Ni(100)-c(2x2)-Sn by electron-energy-loss holography[J]. Surf Sci, 2000, 444: 61-65.
- [5] QUINN P D, BITTENCOURT C, BROWN D, et al. Tensor LEED and MEIS determination of the Ni(110)c(2x2)-Sn surface structure[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 665-673
- [6] KU Y S, OVERBURY S H. Surface astructure analysis of Sn on Ni(111) by low energy alkali ion scattering[J]. Surf Sci, 1992, 273: 341-352.
- [7] HARRISON M J, WOODRUFF D P, ROBINSON J. Surface alloys, surface rumpling and surface stress[J]. Surf Sci, 2004, 572: 309-317.
- [8] WOODRUFF D P, ROBINSON J. Some structural issues in surface alloys and alloy surfaces:rumpling, stacking faults and disorder[J]. Appl Surf Sci, 2003, 219: 1-10.
- [9] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892-7895.
- [10] PERDEW J P, CHEVARY J P, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B, 1992, 46 : 6671-6681.
- [11] MITTENDORFER F, Eichler A, HAFNER J. Structural, electronic and magnetic properties of nickel surfaces[J]. Surf Sci, 1999, 423: 1-11.
- [12] KRESSE G, HAFNER J. First-principles study of the adsorption of atomic H on the Ni(111), (100), and (110) surfaces[J]. Surf Sci, 2000, 459: 287-302.
- [13] NEUGEBAUER J, SCHEFFLER M. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111)[J]. Phys Rev B, 1992, 46: 16067-16080.
- [14] LEUNG T C, KAO C L, SU W S. Relationship between surface dipole, work function and charge transfer:Some exceptions to an established rule[J]. Phys Rev B, 2003, 68: 195408.

编辑 税红