

Cs 的覆盖度对 Cs/石墨烯的结构稳定性和场发射性能影响

靳 磊¹ 付宏刚^{*,1,2} 谢 颖² 于海涛²

(¹ 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

(² 黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室, 化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用密度泛函理论方法, 对 Cs 以不同覆盖度吸附在石墨烯表面时系统的结构稳定性和场发射性能进行了研究。计算结果表明单原子 Cs 吸附在石墨烯表面的碳六元环的中心位置时系统的能量最低。随着 Cs 的覆盖度增加, 碱金属 Cs 与石墨烯之间的吸附作用逐渐增强, (4×4)R 0° 和 (2×2)R 0° 结构是稳定的。由于碱金属 Cs 的修饰作用, Cs/石墨烯体系的功函明显下降, 且随着碱金属 Cs 的覆盖度增大, 系统的功函逐渐减小。态密度的计算结果表明功函的下降主要与 Cs 和石墨烯之间的电子转移有关。随着覆盖度的增大, 石墨烯的电子态逐渐向低能方向移动, 系统的费米能级升高并导致材料的功函下降。

关键词: 石墨烯; 场发射; 密度泛函; 铯

中图分类号: O614.115

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)03-0446-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.092

Impact of Cs Coverage on the Structural Stability and Field Emission Performance of Cs/Graphene Compound

JIN Lei¹ FU Hong-Gang^{*,1,2} XIE Ying² YU Hai-Tao²

(¹ School of Chemical and Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(² Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry of Ministry of Education,

School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Relying on the density functional theory(DFT), the structural stability and field emission performance of Cs/graphene compound with different Cs coverage were investigated. The results indicated that the adsorption of single Cs atom on the center site of hexatomic ring is energetically favorable. With the increase of Cs coverage, the adsorption interaction between Cs and graphene are gradually enhanced, (4×4)R 0° and (2×2)R 0° structures are stable. Due to the modification effect of Cs metals, the work function of Cs/graphene system decreases obviously, and it is continuously reduced with increasing of Cs coverage. The computational results of the density of states (DOSs) identified that the reduction of the work function is mainly related to the electron transfer between Cs and graphene. With increasing of Cs coverage, the electronic states will shift to a lower energy position, leading to the increase of Fermi energy and the reduction of work function.

Key words: graphene; field emission; density of function; Cs

碳纳米管作为一种重要的准一维材料,其优异的电学和场发射性能使得它在场发射阴极材料和

平板显示器等领域展现出重要的应用前景^[1-4]。但在实际应用中,Dean 等发现强电场条件下碳纳米管尖

收稿日期: 2014-10-17。收修改稿日期: 2014-11-30。

国家重点基础研究项目(No.2013CB934104),国家自然科学基金重点项目(No.20131001, 20210004),国家自然科学基金项目(No.91122018, 21371053, 21376065),教育部科技创新重大项目培育资金(No.708029)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fuhg@vip.sina.com

端会发生重构和钝化现象^[5],使其难以保持均一和稳定的场发射性能,这使材料在后续应用中受到限制。而石墨烯作为碳纳米管的同素异形体,具有良好的化学稳定性和导电性,被认为是可媲美碳纳米管的新一代场发射阴极替代材料^[6-11]。Wu 等用电泳沉积法合成了匀质单层的石墨片层结构,研究结果表明:在 $38 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$ 的外加电场下,石墨片层的场发射饱和电流可稳定保持在 12 h 以上,与碳纳米管相比表现出更好的稳定性^[7]。

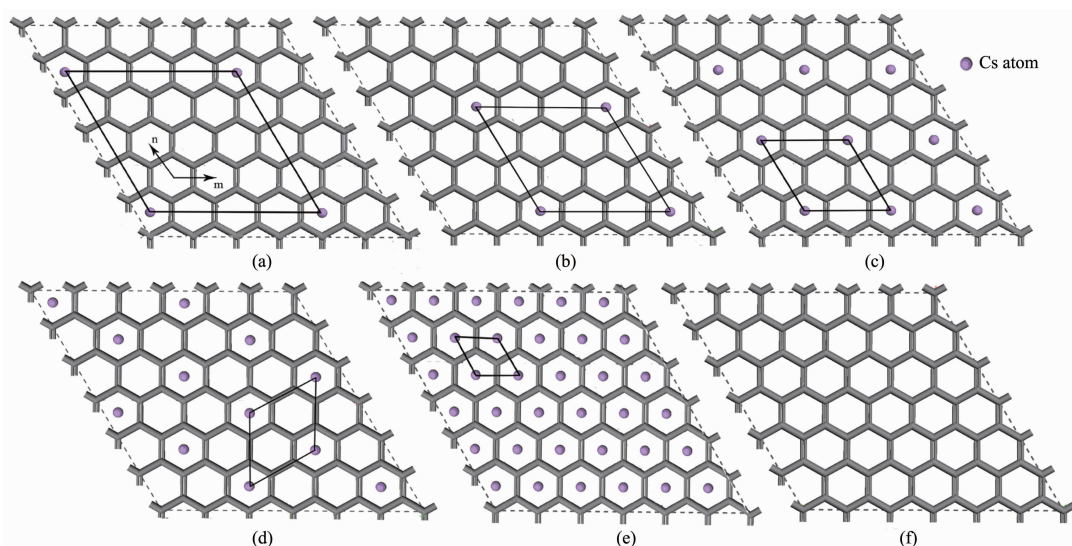
虽然石墨烯材料较碳纳米管具有更好的均一性和稳定性,但是相对较高的功函(4.8 eV)^[8]意味着石墨烯的开启电压更高,这对后续的应用不利。此外,较低的开启电压对于减小相关器件的能耗,以实现节能减排的目标也有积极的意义。因此,如何有效地降低石墨烯材料的开启电压,并将其应用到场发射阴极材料领域,这是目前迫切需要解决的问题。Han 和 Ihm 等利用 X 射线能谱(XPS)对金属钾修饰碳纳米管材料的场发射性能进行表征,发现 K 的修饰使得碳纳米管的开启电压由 $4.6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 降低至 $2.0 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ^[9]。关于金属吸附对碳纳米管场发射性能的影响,已经有很多文献进行了报道^[12-14],但对金属/石墨烯复合材料的场发射性能的研究目前仍比较缺乏。虽然 Qiao 等的研究结果已表明碱金属原子的吸附可以降低石墨烯材料的功函^[10],但在实际应用中碱金属在石墨烯表面上的吸附构型及覆盖度的变化都会对其电子结构产生重

要影响,进而影响系统的场发射性能。深入地研究碱金属在石墨烯表面的吸附稳定性,以及覆盖度对材料性能的影响无疑具有重要的意义;此外,通过研究不同吸附结构下材料的电子结构的变化也将有助于进一步阐明系统场发射性能变化的根源。因此,本文拟采用密度泛函理论方法对碱金属铯以不同覆盖度吸附于石墨烯表面上时系统的结构稳定性进行深入的研究,并试图阐明覆盖度及电子结构的变化对材料的功函数及场发射性能的影响机制,为相关材料的合成及其性能的调控提供依据。

1 计算参数和模型

本文中的所有计算都是在 DFT 框架下进行,并且使用了 Materials studio 软件中的 Dmol³ 模块。交换相关能采用 LDA-PWC 泛函^[15]进行了处理。波函数采用了双数值极化(DNP)基组进行描述,全局的轨道截断半径设置为 0.55 nm 。计算中使用了超晶胞技术,并且布里渊区的积分采用了 $(3 \times 3 \times 1)$ 的格点面进行处理。为了防止 Z 轴方向上周期镜像的相互作用,模型加上了厚度为 1.6 nm 的真空层。为了得到基态构型,所有的结构都进行了几何优化,直到每个原子上的应力小于 $0.5 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$,两次叠代过程中能量的变化小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 。

为了研究覆盖度的影响,本文考虑了理想石墨烯和 5 种具有不同的吸附结构的 Cs/石墨烯体系,并分别对它们进行了几何结构优化,如图 1 所示,



m and n represent the basis vectors, while (a)~(f) respectively represent the $(4 \times 4)R 0^\circ$, $(3 \times 3)R 0^\circ$, $(2 \times 2)R 0^\circ$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$, $(1 \times 1)R 0^\circ$ and graphene structures; $R 0^\circ$ and $R 30^\circ$ indicate the rotational angle between the basis vectors of graphene and Cs layer

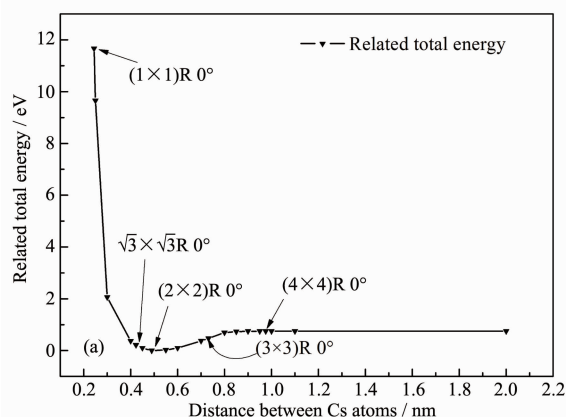
图1 不同覆盖度下金属铯修饰石墨烯的结构示意图

Fig.1 Structural schemes of Cs/graphene systems with different Cs coverage

随着覆盖度的增加,表面吸附的 Cs 原子之间的间距逐渐减小。

在 Cs/石墨烯体系中,除了需要考虑 Cs 与石墨烯之间的吸附作用以外,还需要考虑金属铯之间的相互作用。特别是在高覆盖度条件下,金属铯之间的作用可能会对整个系统的稳定性产生重要影响。图 2(a)为不包含石墨烯基底的金属铯单分子层结构的总能对铯-铯原子间距的依赖关系图。在 $(4 \times 4)R 0^\circ$ 结构中金属铯原子间的距离为 0.981 nm,与间距为 2.00 nm 的铯单分子层结构相比,两者的能量差值约为 0.004 20 eV,这表明 $(4 \times 4)R 0^\circ$ 结构中铯之间的相互作用可以忽略不计。

由图 2(a)可知:当 Cs-Cs 的间距为 0.503 nm 时,



单层 Cs 结构的能量最低,此距离即为 Cs-Cs 的平衡距离(图 2(a)中的能量零点)。对 $(1 \times 1)R 0^\circ$ 结构而言,金属铯之间距离为 0.244 nm,明显小于铯原子半径,此时 Cs 原子间的排斥作用将非常强,这对整个 Cs/石墨烯系统的稳定性将产生重要影响。图 2(b)为金属铯单原子吸附于石墨烯六元环的顶位(Top)、桥位(Bridge)和中心位(Center)时,整个系统的能量随吸附距离的变化曲线,图 2(c)和(d)为 Cs 在石墨烯表面吸附时的顶视和侧视结构图,其中 h 为 Cs 与石墨烯片层之间的最短垂直吸附距离。由图可知:金属铯原子在石墨烯六元环的中心位置吸附时,Cs/石墨烯的能量最低,此吸附构型最稳定。因此,本文后续的计算和讨论均基于中心位吸附结构。

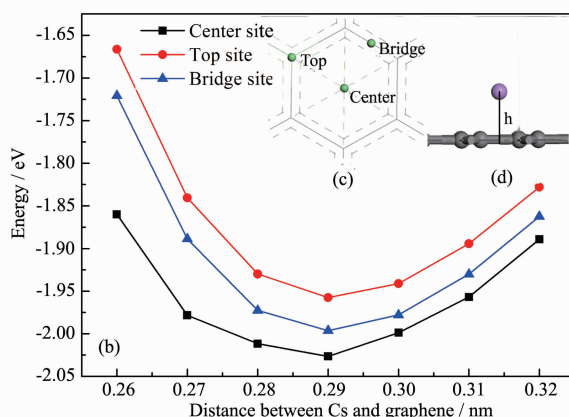


图 2 (a)单层铯结构的能量对铯-铯间距的依赖关系图以及(b)Cs 与石墨烯之间的吸附能和吸附距离的关系图,图(c)和(d)为 Cs 在石墨烯表面吸附时的顶视和侧视结构图

Fig.2 (a) Energy dependence of Cs-Cs distance for Cs mono layer, (b) adsorption energy as function of distance between Cs and graphene, (c) and (d) are top and side view structures respectively when Cs adsorbs on graphene surface

2 结果与讨论

2.1 几何结构和稳定性

优化后 Cs/石墨烯的结构参数如表 1 所示,其中 h 为 Cs 原子与石墨烯间的垂直吸附距离,而 d 则为 Cs 原子之间的最短距离。计算结果表明 Cs 的垂直吸附距离介于 0.286 nm 到 0.290 nm 之间,覆

盖度变化的对垂直吸附距离的影响并不明显。Cs 与石墨烯表面之间的吸附作用的强弱可由吸附能(E_{ad})来表示,吸附能的定义如下:

$$E_{ad} = E_{total} - E_{geo-g} - E_{Cs(n)} \quad (1)$$

其中 E_{total} 为体系优化后的总能, E_{geo-g} 为石墨烯的能量, $E_{Cs(n)}$ 为铯单分子层的能量。由表 1 计算的结果可知:在 $(4 \times 4)R 0^\circ$ 结构中, Cs 和石墨烯的吸附能为

表 1 不同覆盖度下 Cs 修饰石墨烯体系的结构和吸附能

Table 1 Structures and adsorption energies of Cs/graphene systems with different Cs coverage

Structure	$(4 \times 4)R 0^\circ$	$(3 \times 3)R 0^\circ$	$(2 \times 2)R 0^\circ$	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$
h / nm	0.286	0.287	0.290	0.289
d / nm	0.981	0.737	0.489	0.425
Charge of Cs / ($e \cdot nm^{-2}$)	1.007	1.449	1.536	1.729
E_{ad} / ($eV \cdot nm^{-2}$)	-2.496	-2.702	-4.213	-4.637

$-2.496 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-2}$, 此时铯与石墨烯之间为化学吸附作用,Cs/石墨烯体系将形成稳定的结构。随着覆盖度增加,Cs在单位面积上的吸附能的绝对值变大,这表明金属铯与石墨烯之间的吸附作用逐渐增强。但是由于铯原子之间的距离随覆盖度增加而减小,Cs原子之间的排斥作用将逐渐增强,这对Cs/石墨烯体系的结构稳定性将产生不利的影响。因此除了考虑金属铯与石墨烯之间的吸附作用以外,还需将金属铯之间的相互作用考虑在内,才能正确地反映出整个Cs/石墨烯系统的结构稳定性,为此本文引入了吸附自由能(E_b)的概念^[16],其定义如下:

$$E_b = E_{\text{total}} - E_{\text{geo-g}} - \chi \mu_{\text{Cs}} \quad (2)$$

其中 E_{total} 为体系优化后总能, $E_{\text{geo-g}}$ 为石墨烯优化后的能量, μ_{Cs} 为金属Cs的化学势, χ 为Cs单分子层的覆盖度。由于金属的化学势与温度和压力密切相关,在特定条件下其绝对值很难准确计算,所以本文引入Cs晶体($Im\bar{3}m$)的能量 μ_0 作为参考值,公式(2)可改写成,

$$E_b = E_{\text{total}} - E_{\text{geo-g}} - \chi \Delta \mu_{\text{Cs}} \quad (3)$$

其中 $\Delta \mu_{\text{Cs}}$ 为金属铯的化学势(μ_{Cs})与铯晶体($Im\bar{3}m$)的能量(μ_0)的差值,若 $\Delta \mu_{\text{Cs}} = \mu_{\text{Cs}} - \mu_0 > 0$,Cs将自发形成金属晶体,并以晶体的形式在石墨烯表面析出。此外,考虑到Cs在石墨烯表面的吸附应为放热反应,整个系统才有可能保持良好的结构稳定性,因此体系吸附自由能 E_b 仍应小于零。

图3为不同覆盖度下Cs/石墨烯体系的吸附自由能与金属铯的化学势之间的关系图。计算结果表明Cs以(4×4)R 0°结构吸附时,体系的稳定性区

间在 $-1.235 \text{ eV} < \Delta \mu_{\text{Cs}} < 0.000 \text{ eV}$ 之间,此时Cs原子之间最短距离为0.981 nm(见表1),根据图3金属Cs的总能-间距关系可知,此时金属之间的相互作用可以忽略不计,因此系统的结构稳定性主要与Cs和石墨烯的表面吸附作用有关。随着覆盖度增大,当金属Cs以(3×3)R 0°结构吸附于石墨烯表面时,金属之间的间距减小,在区间 $(-0.309 \text{ eV}, 0.00 \text{ eV})$ 内,其吸附自由能 E_b 小于(4×4)R 0°结构的吸附自由能,因此(3×3)R 0°结构在该区间具有更好的结构稳定性。

对于(2×2)R 0°结构,Cs原子间距离为0.489 nm,这与图2(a)所确定的Cs-Cs的平衡间距(0.503 nm)基本一致。因此在(2×2)R 0°结构中,Cs原子除了与石墨烯的吸附作用外,还与邻近Cs原子有较强的相互作用,这导致(2×2)R 0°结构在 $(-0.503 \text{ eV}, 0.000 \text{ eV})$ 区间内的吸附自由能小于(3×3)R 0°结构,并与(4×4)R 0°结构能量线交于 -0.459 eV 处,因此(2×2)R 0°结构在 $(-0.459 \text{ eV}, 0.000 \text{ eV})$ 区间比(3×3)R 0°结构更稳定;若覆盖度进一步增大,金属Cs间距减小,导致金属间的排斥作用急剧增加,在 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ 结构中,Cs-Cs间距为0.425 nm,已经明显小于Cs晶体中的平衡间距,金属Cs之间较强的排斥作用导致Cs/石墨烯系统的吸附自由能显著增大,稳定性区间消失。White等^[17]利用LEED方法研究了Cs在石墨上的吸附情况,实验结果观察到了低覆盖度下的离散相以及(2×2)R 0°结构,但并未观测到 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R } 30^\circ$ 结构,这与我们的理论预测结果完全吻合。当体系为(1×1)R 0°结构时,金属之间距离为0.244 nm,远小于金属Cs的原子半径,而此时该构型的吸附自由能在 $\Delta \mu_{\text{Cs}} = 0.0 \text{ eV}$ 的条件下已转变为正值(5.864 eV),这表明金属铯将以晶体形式脱离石墨片层,(1×1)R 0°结构的Cs/石墨烯系统无稳定的存在区间。由于金属的化学势是温度和压力的函数,所以上述结果对通过控制实验条件合成特定的Cs/石墨烯结构有一定的借鉴和指导意义。

2.2 功函和场发射性能

功函(Φ)是电子从固体表面逸出,并跃迁到真空能级所需的最小能量,其作为研究材料的场发射性能的一个重要物理量,定义如下^[18]:

$$\Phi = \varphi - E_F \quad (4)$$

其中 φ 和 E_F 分别为体系的真空能级和费米能级的能量值。对于理想的场发射材料,人们希望其开启电压尽可能低,这就要求材料具有较小的功函数。

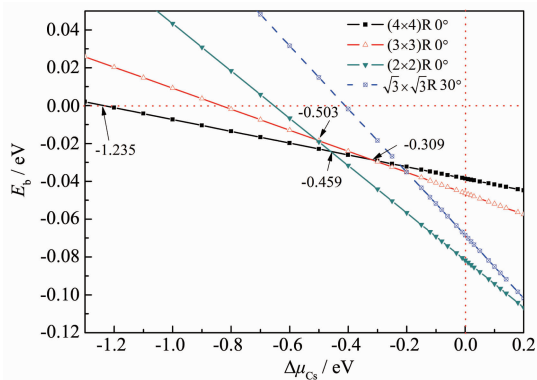


图3 不同覆盖度下金属铯的化学势和Cs/石墨烯体系的吸附自由能关系图

Fig.3 Relationship between the adsorption free energies of Cs/graphene systems and the Cs chemical potential with different coverage

虽然石墨烯是零带隙半导体,其载流子迁移率很高,但是由于它的功函数较大,限制了其在场发射材料领域中的应用。实验中可以通过对石墨烯表面修饰进行功能化,使得其功函数能在一个比较宽的范围内进行调控。为了深入研究 Cs 的覆盖度影响,我们对理想石墨烯和 4 种不同的覆盖度的 Cs/石墨烯材料的功函数进行了计算,结果如图 4 所示。

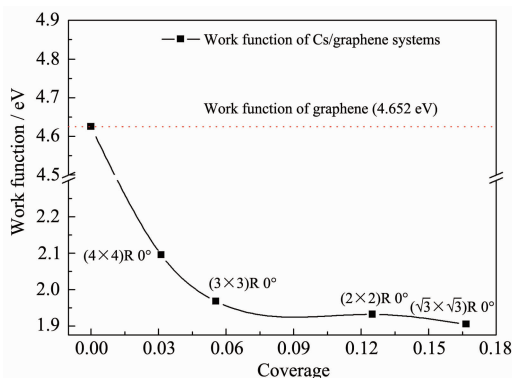


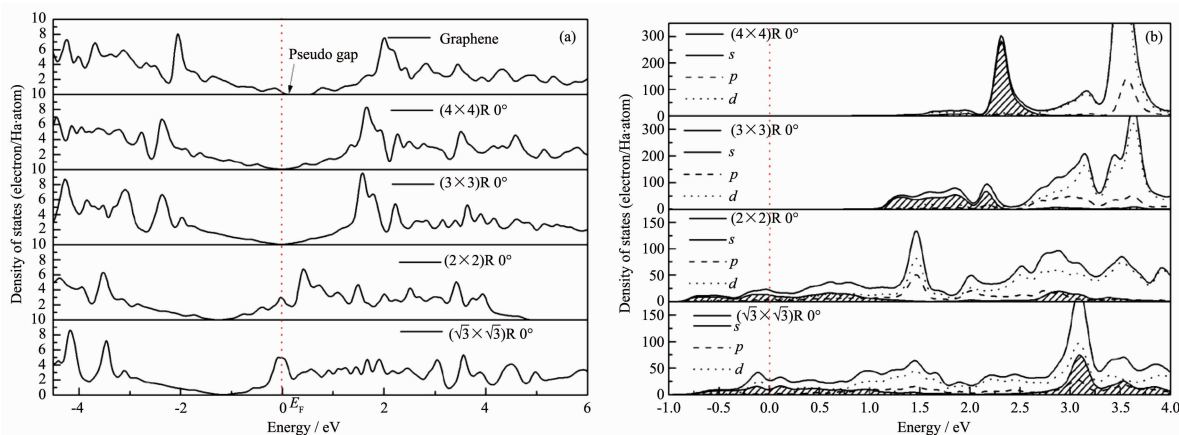
图 4 不同覆盖度下 Cs 修饰石墨烯体系功函数的变化情况

Fig.4 Variation of work functions of Cs/graphene systems with different Cs coverage

由图 4 可知:理想石墨烯的功函数为 4.625 eV,这与 Yu 等实验测量得到的石墨烯的功函数值 (4.5~4.8 eV)相符^[8]。对(4×4)R 0°结构而言,碱金属铯修饰石墨烯以后,Cs/石墨烯体系的功函数明显下降,由原来的 4.625 eV 降至 2.095 eV,这与 Qiao^[10]等计算单个碱金属铯修饰石墨烯表面,使得系统的离化能由 5.0 eV 降至 2.2 eV 的趋势相符。随覆盖度增加,Cs/石墨烯体系的功函数进一步减小,(3×3)R 0°, (2×2)R 0°和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ 结构的 Cs/石墨烯系统的功函数值分别为 1.968、1.932 和 1.905 eV。上述的研究

结果表明 Cs 的覆盖度确实对 Cs/石墨烯体系的功函数产生很大的影响,但是在实际应用过程中仍需考虑材料的稳定性。例如虽然 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ 结构的功函数较低,但考虑到吸附自由能的计算结果,其稳定性却相对较差。因此将热力学和功函数的计算结果相结合,可以为通过控制金属的化学势以获得具有更好稳定性和场发射性能的 Cs/石墨烯材料提供了一些理论依据。

为了阐明 Cs/石墨烯体系的功函数随 Cs 的覆盖度变化的起因,本文计算了不同体系的电子结构。图 5 为不同的 Cs 覆盖度下,Cs/石墨烯结构中 C 和 Cs 原子的总态密度和分波态密度图,其中费米能级定义为能量零点($E-E_F=0.0$ eV),费米能级以下为电子占据态。计算结果表明:理想石墨烯在 0.0 eV 处并没有出现态密度峰,为零带隙半导体,这与文献的计算结果一致^[18]。在(4×4)R 0°结构的 Cs/石墨烯系统中,C 原子的总态密度峰向低能方向(左侧)发生了移动,这说明电子将从金属 Cs 向石墨烯发生转移,并导致石墨烯的费米能级的能量变大。根据公式(3)可知,Cs/石墨烯中的电子向真空能级的跃迁将变得更加容易,这是系统功函数下降的根本原因。随着金属 Cs 的覆盖度的增加,Cs/石墨烯体系中 C 的总态密度峰向低能方向移动的趋势越来越明显,在(2×2)R 0°结构中,C 原子的态密度在费米能级(0.0 eV)处已有态密度峰出现,这种现象与电子从金属 Cs 向石墨烯表面的转移数量有关。由表 1 的计算结果可知,在(4×4)R 0°结构的 Cs/石墨烯系统中,Cs 金属向石墨烯转移的电子数约为 $1.007 \text{ e}^- \cdot \text{nm}^{-2}$,并且随金属铯的覆盖度增加,电子转移的



Shadow parts are the s orbitals of Cs

图 5 Cs/石墨烯体系中(a)C 的总态密度和(b)Cs 的分波态密度图

Fig.5 (a) Total DOS of C atoms and (b) partial DOS of Cs atoms in Cs/graphene systems

数目逐渐增多,这与Cs/石墨烯体系功函的变化趋势完全吻合。

除了Cs与C之间电子转移以外,Cs/石墨烯体系中Cs-Cs之间的相互作用也需要进一步考虑,因此我们也对Cs/石墨烯体系中金属Cs的总态密度和分波态密度进行了计算,结果如图5(b)所示。计算结果表明:在(4×4)R 0°结构的Cs/石墨烯系统中,2.4和3.5 eV附近的2个定域峰分别归属于Cs的6s轨道和5d轨道;非占据的Cs6s轨道进一步表明Cs主要是通过离子键形式与石墨烯表面发生相互作用。当覆盖度增加时,Cs原子间的相互作用开始显现;Cs6s轨道在2.4 eV的尖峰变宽,同时Cs的态密度峰向低能方向移动的趋势越来越明显;在($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30°结构中,金属铯原子之间的排斥作用使部分非占据态转变为占据态,出现在费米能级之下。金属Cs之间的相互作用不仅对Cs/石墨烯系统的吸附自由能和结构稳定性产生重要的影响,同时也会导致Cs和石墨烯之间的电子转移发生变化,进而对Cs/石墨烯体系的功函和场发射性能产生影响。

3 结 论

本文对碱金属Cs以5种不同覆盖度修饰石墨烯表面时系统的结构稳定性和场发射性能进行了系统的研究。吸附自由能的计算结果表明(4×4)R 0°和(2×2)R 0°结构是稳定的,这与实验的结果完全吻合。体系的功函随金属覆盖度的增加而逐渐降低。态密度的分析结果表明Cs和石墨烯之间的电子转移导致石墨烯的费米能级向高能方向移动,从而导致体系的功函降低。除了Cs与石墨烯之间的相互作用以外,Cs-Cs之间的相互作用也会对系统的结构、稳定性、功函和场发射性能产生重要的影响。

参考文献:

- [1] Ribaya B P, Leung J, Brown P. *Nanotechnology*, **2008**,**19**(18): 185201(1-8)
- [2] LI Ling(李玲), LIN Kui(林奎), ZHANG Fan(张帆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(5):1097-1103
- [3] Jung M S, Ko Y K, Jung D H. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**87**: 013114(1-3)
- [4] Lim S C, Choi H K, Jeong H J, et al. *Carbon*, **2006**,**44**(13): 2809-2815
- [5] Dean K A, Burgin T P, Chalamala B R. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79**(12):1873-1875
- [6] Bonard J M, Kind H, Steckli T. *Solid-State Electron.*, **2001**,**45**(6):893-914
- [7] Wu Z S, Pei S F, Ren W C, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**(17): 1756-1760
- [8] Yu Y J, Zhao Y, Ryu S, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**(10):3430-3434
- [9] Han S, Ihm J. *Phys. Rev. B*, **2002**,**66**:241402(1-4)
- [10] Qiao L, Qu C Q, Zhang H Z, et al. *Diamond Relat. Mater.*, **2010**,**19**(11):1377-1381
- [11] YANG Yong-Hui(杨勇辉), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(11):2083-2090
- [12] Chen G H, Li Z B, Peng J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(13):4939-4945
- [13] Wadhawan A, Stallcup II R E, Perez J M. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**78**(1):108(1-3)
- [14] Jeong T W, Heo J N, Lee J H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**:063112(1-3)
- [15] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**,**45**:13244-13249
- [16] Yang X B, Ni J. *Phys. Rev. B*, **2004**,**69**:125419(1-4)
- [17] White J D, Cui J, Strauss M, et al. *Surf. Sci.*, **1994**,**307-309**: 1134-1140
- [18] Xie Y, Yu H T, Zhang H X, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**:4391-4397