

# Cu(100)( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°-O 的表面结构与电子态的 密度泛函研究\*

蔡建秋 陶向明† 陈文斌 赵新新 谭明秋

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2004 年 12 月 21 日收到 2005 年 4 月 4 日收到修改稿)

用第一性原理的总能计算研究了 Cu(100)面的表面结构、弛豫以及氧原子的( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )吸附状态. 计算给出了 Cu(100)( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°-O 吸附表面的结构参数, 并得到了上述结构下氧吸附的 Cu(100)表面氧原子和各层 Cu 原子的电子态密度. 计算得到的吸附表面功函数  $\phi$  为 4.58 eV, 与清洁 Cu(100)表面功函数( $\sim 4.53$  eV)几乎相同. 吸附氧原子与最外层铜原子之间的垂直距离约为 0.02 nm, 其能带结构体现出一定的金属性, 同时由于 Cu-O 的杂化作用在费米能以下约 6.4 eV 附近出现了局域的表面态. 可以认为, 在 Cu(100)( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°的氧吸附表面结构下, 吸附氧原子和衬底之间的结合主要来源于表面最外层铜原子与氧原子的相互作用.

关键词: Cu(100)( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°-O 表面, 缺列再构, 表面电子态

PACC: 7300, 6820

## 1. 引言

由于其模糊的吸附几何结构特性, 氧吸附的 Cu(100)表面长期以来是表面科学中的重要研究对象和具有许多争议的课题. 随着氧覆盖度的变化, 其表面的吸附结构也有一系列复杂的变化. 而在元素周期表中与 Cu 相邻的 Ni, 虽然结构上和 Cu 并无二致, 但是其(100)表面氧吸附的行为却有很大的不同. 在 0.5 ML 的覆盖度时, 氧吸附的 Ni(100)表面可以形成稳定的  $c(2 \times 2)$  结构<sup>[1]</sup>, 氧原子与表面顶层 Ni 原子层的距离约为 0.08 nm<sup>[2]</sup>; 与 Ni(100)表面不同, 在相似的氧覆盖度下, Cu(100)表面形成( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°的氧吸附结构<sup>[3]</sup>. 大量的实验研究<sup>[4-6]</sup>表明, 在氧原子覆盖度低于 0.34 ML 时, 在 Cu(100)表面的氧形成  $c(2 \times 2)$  的畴和未重构的 Cu(100)表面共存的表面结构, 这种复杂性对 Cu(100)表面的氧吸附的表面物理研究带来了困难. 扫描隧道显微镜 (STM) 的研究发现, 在氧的覆盖度小于  $\sim 34\%$  时, Cu(100)表面的氧吸附结构为  $c(2 \times 2)$  结构<sup>[7]</sup>, 与 Ni(100)面上的结果类似. 最近, Kittel 等<sup>[8]</sup>研究了

Cu(100)表面的原子结构, 发现在该表面上当氧原子的覆盖度超过临界数值  $\sim 34\%$  时, Cu(100)表面的氧吸附结构转变为更加复杂的( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°.

原子力显微镜 (AFM) 和 STM 等实验技术的广泛运用和以密度泛函理论为代表的理论工具的发展, 为研究原子尺度上生长的初期阶段和表面吸附的有关物理过程提供了有力的工具. 由低能电子衍射 (LEED)<sup>[9,10]</sup> 和表面 x 射线衍射实验 (SXRD)<sup>[11]</sup> 的结果发现 ( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45° 氧吸附结构下, 在 Cu(100) 表面存在一系列 Cu 原子的缺失, 如图 1 所示. 在表面 [001] 方向每 4 列原子就存在一系列 Cu 原子缺失, 而氧原子的占据点则位于最外层 Cu 原子构成的平面附近, 沿着缺失列的方向并处于其两边. 扫描隧道显微镜实验<sup>[12]</sup> 表明在表面形成岛核的最外层铜原子对氧原子的排斥作用是 Cu(100) 表面的氧吸附结构转变的主要影响因素. Fujita 等<sup>[7]</sup> 的 STM 实验发现在低覆盖度下, Cu(100) 表面上各种不同覆盖度下纳米尺度氧畴的形成具有  $c(2 \times 2)$ -O 的结构特征, 但是他们的研究对氧原子的吸附位置无法作准确的预言. Stolbov 等<sup>[13]</sup> 的第一性原理计算是对 Cu(100)  $c(2 \times 2)$ -O 表面系统的不同高度的氧原子位置进行,

\* 国家自然科学基金(批准号:10204018)资助的课题.

† E-mail: mqtan@css.zju.edu.cn

未考虑到表面吸附对内层原子位置的影响(弛豫),对于完整地描述这个复杂电子态仍有所欠缺.我们组在以前的工作<sup>[14]</sup>中通过第一性原理的总能计算,得到了有关  $\text{Cu}(100)(2 \times 2)\text{-O}$  表面吸附的完整结构参数,与现存的实验数据之间有很好的符合.而对于  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$  的复杂结构,到目前为止只有少量以结构为目的的实验研究.在最近的研究报道中,Kittel 等<sup>[8]</sup>则采用氧的  $1s$  态能量扫描模型的光电子衍射实验(PhD)研究了  $\text{Cu}(100)(2 \times 2)\text{-O}$  和  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$  的结构,得到了有关上述两种表面结构的一系列结构参数.

为了从理论上对  $\text{Cu}(100)$  氧吸附的  $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$  结构的物理行为以及氧原子的位置进行准确预言,解决现存的理论计算和实验结果之间的分歧,本文对  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$  表面采用第一性原理的总能方法进行结构和电子态的计算,得到了一系列有关表面结构、吸附结构和氧原子位置、表面功函数等系统结果.我们的计算主要解决了如下的问题:1) 计算给出了  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$  表面的结构参数,确定了表面氧原子位置和各 Cu 原子层的弛豫状态;2) 得到了氧吸附的  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$  表面氧原子和各层 Cu 原子的电子态密度;3) 在  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ$  的氧吸附表面结构下,吸附氧原子和衬底之间的结合主要来源于表面最外层铜原子与氧原子的相互作用.

## 2. 计算方法

本文的密度泛函总能计算使用了维也纳从头计算模拟程序包<sup>[15]</sup>(Vienna *ab initio* simulation package, VASP). VASP 是一个进行第一性原理的量子力学分子动力学模拟的复合程序包,采用超软赝势<sup>[16]</sup>和投影子缀加平面波(projector augmented wave, PAW)<sup>[17]</sup>并以平面波作为基函数进行总能和电子结构的计算.在计算中采用了 VASP 版本的 PAW 势<sup>[18]</sup>.  $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$  吸附的  $\text{Cu}(100)$  表面用具有  $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})$  周期性的层状晶体薄层(slab)进行模拟,其中包含 19 个 Cu 原子和 2 个 O 原子.为了模拟大块铜的衬底环境,底部的三层铜原子被固定.此外,在片状层晶之间留有厚度约为 1.1 nm 的真空区域.

对于交换关联效应,计算中采用 Perdew 等<sup>[19,20]</sup>给出的交换关联函数.实际计算中,使用  $24 \times 12 \times 1$

的二维布里渊区(BZ)网格密度,在 72 个由 Monkhorst-Pack 方案<sup>[21]</sup>自动产生的不可约  $k_{\parallel}$ -点上作自洽计算.计算中使用的平面波展开截止能量为 500 eV,并对不同数量的取样  $k$  点时获得的吸附表面的总能对计算进行测试.采用由总能和 Hellmann-Feynman 原子力得到的共轭梯度算法(CG)<sup>[22]</sup>对每一个表面体系进行原子结构的优化.原子结构优化中用到的总能和 Hellmann-Feynman 力的自洽收敛判据分别为  $10^{-5}$  eV 和  $10^{-4}$  (Ry/nm).

## 3. 计算结果

### 3.1. 大块铜和清洁的 $\text{Cu}(100)$ 表面弛豫特性

我们给出了大块铜和弛豫的清洁  $\text{Cu}(100)$  表面特性的计算结果.其中大块铜的计算中使用了 192 个特殊的  $k$  点及 30Ry 的能量上限.铜的晶体结构常参数是用上述 VASP 代码进行优化,得到的平衡晶格常数  $a = 0.3636$  nm,略大于实验值  $0.3615$  nm<sup>[23]</sup> 约 0.5%,一般认为,这是由于在包含 GGA 交换关联势<sup>[20]</sup>的密度泛函计算中,低估了 GGA 的修正值造成能带电子之间的结合被弱化的结果.

$\text{Cu}(100)$  的清洁表面在一般条件下只有弛豫,不发生再构,即表面层及其附近的原子只在垂直于表面的方向上移动.在研究 O 原子的吸附效应之前,我们检测了模拟清洁  $\text{Cu}(100)$  表面时所需要的薄层厚度.为此,分别计算了由 7 层和 9 层 Cu 原子构成的层晶(slab)的表面能、功函数和原子位置的弛豫特性.结果发现采用 7 层 Cu 原子的 slab 进行计算时的精度已经足够.对于 7 层原子的 slab,表面 Cu 原子层向内略有收缩,表面和次表面层之间的弛豫幅度大致是大块铜晶体中原子层间距离的 3.2%,与中等能量离子散射(MEIS)实验<sup>[24]</sup>得到的结果(+2.4%)非常接近,但大于 LEED 实验<sup>[25,26]</sup>的结果( $1.1 \pm 2.8\%$ ,  $1.7 \pm 1.1\%$ ),不过 LEED 实验的误差比较大.次表面层以下各层原子之间的弛豫的均小于 0.5%,因此在接下来的进一步讨论中可以忽略.在表 1 中给出了表面弛豫的计算结果,并和已有的实验结果<sup>[24-26]</sup>进行比较.计算得到层内的静电势在垂直方向的分布,与费米能比较后得到的表面功函数  $\varphi$  约为 4.53 eV,而实验得到的功函数的数值是  $4.59 \pm 0.05$  eV<sup>[27]</sup>,  $4.76$  eV<sup>[28]</sup> 和  $4.77 \pm 0.05$  eV<sup>[29]</sup>,两者之间的符合程度是相当高的.计算得到清洁 Cu

(100)的表面能为  $8.20 \text{ (V/nm}^2\text{)}$ ).

表 1 清洁 Cu(100)表面的弛豫<sup>1)</sup>

	$(\Delta d_{12}/d_0)\%$	$(\Delta d_{23}/d_0)\%$	$(\Delta d_{34}/d_0)\%$
本文	-3.2	+0.5	+0.4
MEIS <sup>a)</sup>	$-2.4 \pm 0.8$	$+1.0 \pm 1.0$	$\pm 0.0$
LEED <sup>b)</sup>	$-1.1 \pm 2.8$	$+1.7 \pm 2.8$	$+1.5 \pm 2.8$
LEED <sup>c)</sup>	$-1.7 \pm 1.1$	$+1.1 \pm 1.1$	$\pm 0.0$

<sup>1)</sup> $\Delta d_{ij}$ 表示内层相邻原子之间的距离改变; $d_0$ 为在大块铜中各相邻原子层之间的距离.<sup>a)</sup>为文献[24]的中能离子散射(MEIS)实验结果;<sup>b)</sup>为文献[25]的低能电子衍射(LEED)实验结果;<sup>c)</sup>为文献[26]的LEED实验结果.

### 3.2. $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$ 吸附 Cu(100)表面原子结构和电子结构

$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$  吸附的 Cu(100)面的原子结构示意图如图 1 所示.在计算中,我们从一个完全未弛豫的 fcc 结构的铜的薄层(slab)出发,氧原子从 Cu 原子的位置开始弛豫,用共轭梯度方法(CG)搜索原子平衡位置.在计算中除了表面的吸附氧原子外,表面铜原子及其表面层以下的两层铜原子也可以运动.表 2 给出了 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$  吸附 Cu(100)表面原子结构和电子结构第一性原理研究的结果,并将计算得到的结构参数与已有的实验结果比较.为了便于比较,表中采用了文献[8]的原子结构模型和符号表示方法(如图 2).除了  $Z_{01s}$  和  $Z_{01c}$ ,我们的计算结果和已有的实验结果基本得到了较好的符合.其中  $Z_{01s}$  和  $Z_{01c}$  表示 O 原子和表面 Cu 原子之间的垂直距离,下标 c 和 s 则分别对应中心和顶角原子.由计算结果发现,氧原子处于表面的最上层,与 Kittel 等人的实验<sup>[8]</sup>结果得出处于表面最外层的是铜原子层,而氧原子由于吸附作用则位于表面两层铜原子之间的这一结论存在明显的差异.在 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$  吸附结构下,在 [001] 方向,每隔 2 列就会产生一次 Cu 原子的缺失,正是由于这种特有的几何形状,第二层铜原子相对于 O 原子具有不同的对称情况,它的水平位置具有一定的起伏,使得这一层 Cu 原子和 O 原子之间的垂直距离会有不同值,因此在表 2 中我们列出了不同情况时的  $Z_{02}$  值.可以看到,第二层铜原子位置的变化幅度约为 0.010 nm.此外,计算还得到 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ\text{-O}$  吸附结构下 Cu(100)表面功函数值为 4.58 eV,与清洁 Cu(100)表面功函数几乎相同.

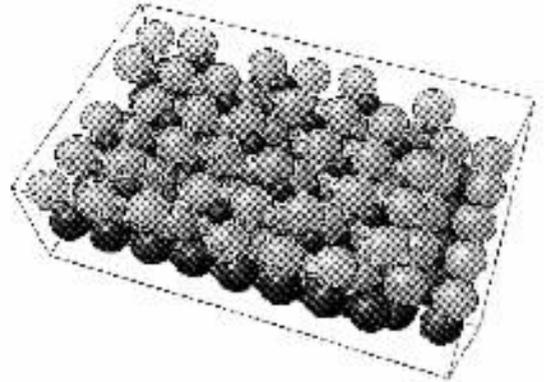


图 1 Cu(100)表面 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 氧吸附结构的示意图(缺列再构模型)(小实心球为表面氧原子,其余大实心球为各层铜原子)

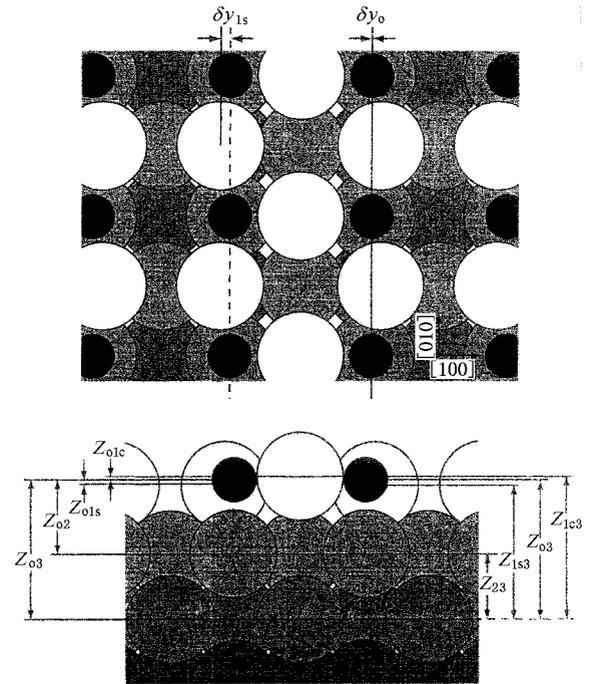


图 2 Cu(100)表面 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 氧吸附结构模型平面示意图((a) [100] 视角 (b) [010] 视角)及结构参数和符号的定义

图 3 给出了平衡结构下的氧原子与铜原子层的局域电子态密度(LDOS).其中图 3(a)表示第一层原子的电子态密度,注意到表面层包含了两个氧原子和三个 Cu 原子,在图中用(c)表示具有两个配位 O 原子的 Cu 原子(s)则表示剩下的两个铜原子.可以看出表面层氧原子也具有一定的金属性,它们之间通过衬底原子的杂化作用而形成具有二维特征的氧的能带,但是相对氧吸附的 Cu(100)  $(2 \times 2)$  表面的情况<sup>[14]</sup>,这里氧原子的金属性削弱了很多.与

$\text{Cu}(100) c(2 \times 2)$  表面氧原子吸附情况相似的是, 氧原子电子态密度在费米能级以下约 6.4 eV 附近也出现了一些态密度峰, 并且表面铜原子电子态密度曲线同一位置处仍有同样的峰, 说明这个表面局域态还是 Cu-O 杂化的结果. 而  $\text{Cu}(s)$  和  $\text{Cu}(c)$  在这一位置附近峰结构的不同也表明了不同位置 Cu 原子的不同弛豫情况和电子态密度的差异. 图 3(b) 给出了第二层铜原子的电子态密度图. 由于第二层铜原子相对表面层原子具有不同的位置, 具有三种不同

的对称性, 因此我们以三条曲线 (center, side 和 corner) 分别描述. 我们可以发现三种对称性铜原子的电子态密度基本上相似, 而且也非常接近大块面心立方铜的电子态密度. 由此表明第二层铜原子和表面距离较远, 与表面吸附的氧原子之间键能是十分微弱的. 可以认为, 在  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  的氧吸附表面结构下, 吸附氧原子和衬底之间的结合主要来源于表面最外层铜原子与氧原子的相互作用.

表 2 缺列再构模型下  $\text{Cu}(100)$  表面  $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  氧吸附结构参数的计算结果, 并与已有实验结果进行比较

	本文工作	PhD <sup>a)</sup>	SXRD <sup>b)</sup>	LEED <sup>c)</sup>	LEED <sup>d)</sup>
$Z_{01s}$	0.31	$0.17 \pm 0.10$		0.10	$0.10 \pm 0.05$
$Z_{01c}$	-0.19	$0.09(+0.16/-0.19)$		0.20	$0.05 \pm 0.05$
$Z_{02}$	(2.32, 2.22, 2.23)	$2.05 \pm 0.04$		2.14(2.24)	$2.16 \pm 0.05$
$Z_{03}$	4.06	$3.88 + 0.30/-0.20$		3.98	
$Z_{1s3}$	3.75	$3.71 + 0.30/-0.20$		3.88	
$Z_{1c3}$	3.87	$3.97 \pm 0.30$		3.78	
$Z_{23}$	(1.73, 1.83, 1.82)	$1.83 + 0.30/-0.20$		1.84(1.74)	
$\delta_{y1s}$	0.24	$0.29 \pm 0.10$	$0.25 \pm 0.02/0.31 \pm 0.02$	0.30	$0.10 \pm 0.10$
$\delta_{y0}$	0.04	$0.04(+0.04-0.08)$	$0.50 \pm 0.07/0.21 \pm 0.07$	0.00	$0.00(\text{fixed})$

a) 为文献 8 采用氧的  $1s$  态能量扫描模型的光电子衍射 (PhD) 实验结果; b) 为文献 11 的表面 x 射线衍射 (SXRD) 实验结果; c) 为文献 10 的 LEED 实验结果; d) 为文献 9 的 LEED 实验结果.

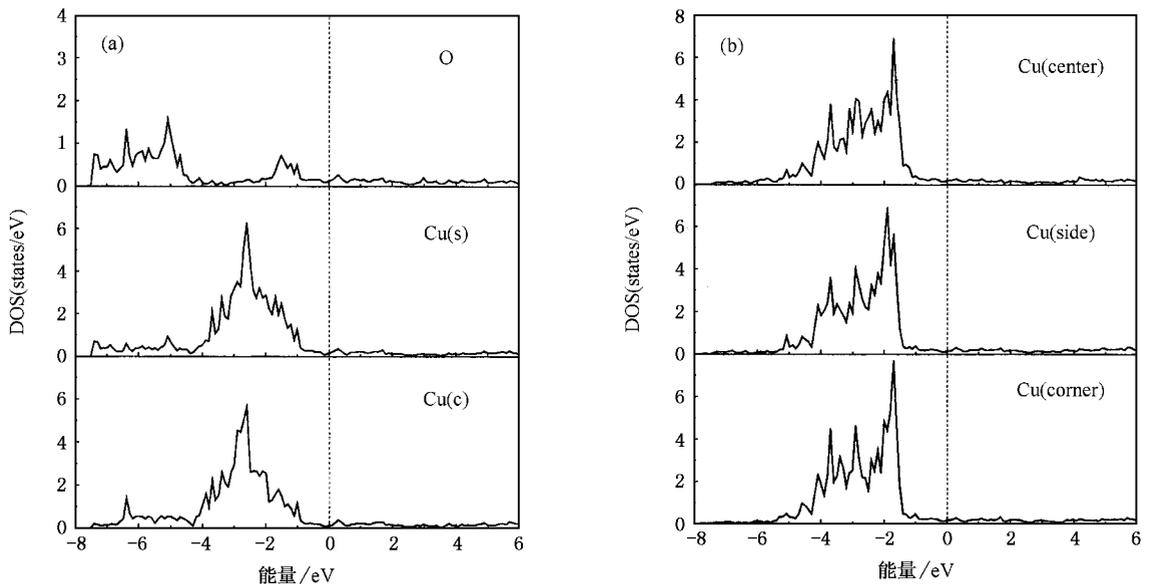


图 3  $\text{Cu}(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  氧吸附表面结构电子态密度在每个原子格点上的投影 (a) 为表面层, 其中  $\text{Cu}(c)$  和  $\text{Cu}(s)$  分别表示位于元胞中心和顶角位置的 Cu 原子 (b) 表示具有三种不同点称性 (center, side 和 corner) 的第二层铜原子的电子态密度

## 4. 讨论与结论

我们用密度泛函和分子动力学第一性原理计算

研究  $\text{Cu}(100)$  表面氧吸附的  $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  结构, 计算了氧原子的吸附位置、表面功函数及各层铜原子的弛豫状态, 从理论上对这一长期以来未能妥善解决的表面吸附问题给出了完整的结果, 除了  $Z_{01s}$ ,

和  $Z_{O_{1c}}$  外我们的计算结果与实验之间的符合是很好的. 分析计算结果可以认为, 在  $Cu(100)(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  的氧吸附表面结构下, 吸附氧原子和衬底之间的结合主要来源于表面最外层铜原子与氧原子的相互作用. 同时,  $Cu(100)$  表面氧吸附的不稳定性及各种吸附结构的共存说明, 其表面原子与衬底原子之间的相互作用存在着动力学不稳定性, 因而需要从动力学角度对这些复杂结构的出现、转变, 以及共存

的基本物理图像做出进一步的理论计算. 此外, 我们的计算结果表明在  $Cu(100)$  表面氧吸附的  $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  结构下氧原子处于表面的最上层, 与已有的实验结果得出处于表面最外层的是铜原子层, 而氧原子由于吸附作用则位于表面两层铜原子之间的. 这一结论存在明显的差异, 这一分歧尚有待实验的进一步检验.

- [ 1 ] Demuth J E , Jepsen D W and Marcus P M 1970 *Phys. Rev. Lett.* **31** 540
- [ 2 ] Oed W , Lindner H , Starke U , Heinz K and Müller K 1989 *Surf. Sci.* **224** 179
- [ 3 ] Wuttig M , Franchy R and Ibach H 1989 *Surf. Sci.* **213** 103
- [ 4 ] Tobin J G , Klebanoff L E , Rosenblatt D H , Davis R F , Umbach E , Baca A G , Shirley D A , Huang Y , Kang W M and Tong S Y 1982 *Phys. Rev. B* **26** 7076
- [ 5 ] Lederer T , Arvanitis D , Comelli G , Tröger L and Baberschke K 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15 390
- [ 6 ] Leibsle F M 1995 *Surf. Sci.* **337** 51
- [ 7 ] Fujita T , Okawa Y , Matsumoto Y and Tanaka K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2167
- [ 8 ] Kittel M , Polcik M and Terborg R *et al* 2001 *Surf. Sci.* **470** 311
- [ 9 ] Atrie A , Bardi U , Casalone G , Rovida G and Zanazzi E 1990 *Vacuum* **41** 333
- [ 10 ] Zeng H C , McFarlane R A and Mitchell K A R 1998 *Surf. Sci.* **208** 1571
- [ 11 ] Robinson I K , Vlieg E and Ferrer S 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6954
- [ 12 ] Jensen F , Besenbacher F , Lægsgaard E and Stensgaard I 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9206
- [ 13 ] Stolbov S , Kara A and Rahman T S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245405
- [ 14 ] Tao X M , Tan M Q , Xu X J , Cai J Q , Chen W B and Zhao X X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3858 ( in Chinese [ 陶向明、谭明秋、徐小军、蔡建秋、陈文斌、赵新新 2004 物理学报 **53** 3858 ]
- [ 15 ] Kresse G and Furthemüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15  
Kresse G and Furthemüller J 1996 *Phys. Rev. B* **55** 11196
- [ 16 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [ 17 ] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [ 18 ] Kresse G and Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1785
- [ 19 ] Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [ 20 ] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J and Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [ 21 ] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 22 ] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A and Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [ 23 ] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* , 5th edition , ( John Wiley and Sons , Inc. , New York )
- [ 24 ] Jiang Q T , Fenter P , and Gustafsson T 1991 *Phys. Rev. B* **44** 5773
- [ 25 ] Davis H L and Noonan J R 1983 *Surf. Sci.* **126** 245
- [ 26 ] Abu-Joudeh M A , Davies B M and Montano P A 1986 *Surf. Sci.* **171** 331
- [ 27 ] Gartland P O , Berge S , and Slagsvold B J 1973 *Phys. Rev. Lett.* **28** 738
- [ 28 ] Haas G A and Thomas R E 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 86
- [ 29 ] Tibbets G G , Burkstrand J M and Tracy J C 1977 *Phys. Rev. B* **15** 3652

# Density functional theory study on the atomic structure and electronic states of Cu(100)( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°-O surface<sup>\*</sup>

Cai Jian-Qiu Tao Xiang-Ming<sup>†</sup> Chen Wen-Bin Zhao Xin-Xin Tan Ming-Qiu

( Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 21 December 2004 ; revised manuscript received 4 April 2005 )

## Abstract

The surface structure , relaxation , and oxygen adsorbed ( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45° Cu(100) surface are studied by *ab initio* total energy calculation. The calculated atomic structure for the Cu(100)( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°-O surface is quite close to the experiments except the positions of surface layer Cu atoms. The adsorbed O atoms is lying approximately 0.02 nm above the outermost Cu layer and produces a hybridized band and yields some localized surface states around 6.4 eV below  $E_F$ . The calculated work function for studied oxygen adsorbed surface phase is 4.58 eV , which is close to that of clear Cu(100) surface ( ~ 4.53 eV ). It is concluded that the bonding between adsorbate and substrate copper atoms is approximately limited to the first surface layer.

**Keywords :** Cu(100)( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°-O surface , missing-row reconstruction , surface electronic state

**PACC :** 7300 , 6820

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10204018 ).

<sup>†</sup> E-mail : mqtan@css.zju.edu.cn