

(2×2) O 吸附 Cu(001) 表面结构、电子态 与 STM 图像的研究*

陶向明 谭明秋 徐小军 蔡建秋 陈文斌 赵新新

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2003 年 6 月 30 日收到 2004 年 3 月 29 日收到修改稿)

用投影缀加波和 CP 分子动力学方法研究了贵金属 Cu(001) 面的表面结构、弛豫以及 O 原子的 (2×2) 吸附状态. 研究结果得出在这种吸附结构中, O 原子与衬底 Cu 原子之间的垂直距离约为 0.069 nm, Cu—O 键长为 0.194 nm, 功函数约为 5.29 eV, 吸附 O 原子形成金属性能带结构, 由于 Cu—O 的杂化作用, 在费米能以下约 6.7 eV 处出现了局域的表面态. 用 Tersoff-Hamann 途径计算了该表面的扫描隧道显微镜图像, 并讨论了与实验结果之间的关系.

关键词: Cu(001)- (2×2) O, 电子态, STM 图像

PACC: 6820, 7300

1. 引言

原子力显微镜 (AFM) 和扫描隧道显微镜 (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. 目前, 关于外延生长通常理解是沉积原子在高对称的表面格点 (on-surface site) 之间的扩散, 并且典型的岛状成核由于二元碰撞而形成, 此时的一个原子二聚体 (dimer) 也代表了一种稳定的成核岛^[1]. 当然, 在异质外延的情形, 上述图像的适用性也有疑问, 甚至于有些学者提出了不同的观点^[2,3], 例如也存在如下可能: 附加扩散的原子与衬底原子交换格点位置, 与衬底层紧密结合, 此时的单体原子构成稳定的核.

作为一个常用的同质或异质外延中的衬底, Cu(001) 面的表面性质及其与吸附原子的作用长期以来是表面科学中的重要研究对象, 也有人研究在 Cu(001) 面上的天冬氨酸的表面吸附及其扫描隧道谱^[4]. 清洁的 Cu(001) 表面不发生再构, 仅有一定程度的弛豫, 这一现象从实验和理论上都有比较明确

的判定. 至于有 O 吸附的 Cu(001) 表面, 随着 O 的覆盖度的变化以及温度的影响, 会出现不同的表面结构相或形成畴. 实验上发现, 在 O 的覆盖度约小于 34%, Cu(001) 表面的 O 吸附结构为 (2×2) 结构^[5], 与 Ni(001) 面上的结果类似^[6]. 当 O 的覆盖度超过临界值约 34% 以后, Cu(001) 表面的 O 吸附结构转变为更加复杂的 $(2\sqrt{2} \times 2)R45^\circ$. 事实上, 即使对于 (2×2) 结构的 O 原子位置的测定, 不同的实验技术得出的结论也不尽相同, 基本上可以接受的数值在 0.04—0.08 nm 之间^[7-9]. Fujita 等人^[5] 的 STM 实验发现在上述表面上各种不同覆盖度下纳米尺度 O 畴的形成, 但是仍然对 O 原子的吸附位置无法作准确的预言. Stolbov 等人^[10] 的第一性原理计算是对不同高度的 O 原子位置进行, 未考虑到表面吸附对内层原子位置的影响, 对于完整地描述这个复杂电子态仍有所欠缺.

为了从理论上对 Cu(001) O 吸附的 (2×2) 结构的物理行为以及 O 原子的位置进行准确的预言, 解决现存的第一性原理计算以及实验结果之间的分歧, 本文对上述结构用第一性原理的分子动力学方法进行了结构优化的计算, 得到了一系列有关表面结构、吸附结构和 O 原子位置、表面功函数及 STM

* 国家自然科学基金 (批准号: 10204018) 资助的课题.

图像等结果, 本文的计算主要解决了如下问题 (1) 计算得出的 O 原子位置是在空洞位置距最外层 Cu 原子层的距离为 0.069nm, 相应的 Cu—O 键长度为 0.194nm (2) 表面吸附 O 原子层具有一定的金属性, 即 O 原子通过衬底原子长程作用形成了金属型表面能带结构 (3) 计算了上述表面的 STM 图像, 并讨论了与实验之间的对比。

2. 计算方法

密度泛函自洽计算是在广义梯度近似^[5] (GGA) 下进行的, 使用了维也纳从头计算模拟程序包^[12] (Vienna *ab initio* simulation package, 简称 VASP). 这是一个平面波展开为基的第一性原理密度泛函计算代码, 我们的计算使用了 VASP 版本^[13] 的 PAW 势^[14]. Cu 的晶体结构常参数是用 VASP 代码进行优化, 其结果为 $a = 0.3636\text{nm}$, 略大于实验值 0.3615nm ^[15] 约 0.5%, 显然这是由于在 GGA 下能带电子之间的结合被弱化. Cu(001) 面用对称的 9 层 Cu 原子构成的片状晶体模拟 (含有一个中心层), 在片状层晶之间有厚度约为 1.1nm 的真空区域. 使用了 $17 \times 17 \times 1$ 的布理渊区 (BZ) 网格密度, 在 45 个由 Monkhorst-Pack 方案^[16] 自动产生的不可约 k_{\parallel} 点上作自洽计算. 总能量的自洽收敛判据为 10^{-4} eV, 原子结构优化计算中用到的力的收敛判据为 0.001 eV/nm.

3. 计算结果

3.1. 清洁 Cu(001) 表面的弛豫

Cu(001) 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. 用结构优化的途径得到的平衡表面的结构位型如下: 表面原子层 (记为 Cu(S)) 向内略有收缩, 幅度大致是 Cu 原子层间距离的 3.3%, 次表面层 Cu(S-1) 和再次表面层 Cu(S-2) 的相对原子位移均小于 5%, 基本上可以认为它们没有位置移动. 计算了层内的静电势在垂直方向的分布, 并且与费米能 (0.68 eV) 比较后得到的此面的功函数 ϕ 约为 4.53 eV, 而实验得到的功函数的数值为 4.59 ± 0.05 eV^[17], 4.76 eV^[18] 和 4.77 ± 0.05 eV^[19], 两者之间的符合程度相当高.

3.2. $\alpha(2 \times 2)$ O 吸附 Cu(001) 表面的原子结构和电子结构

$\alpha(2 \times 2)$ O 吸附 Cu(001) 表面的原子结构如图 1 所示. 计算中从一个完全未弛豫的 fcc 结构的 Cu 的薄层 (slab) 出发, O 原子从 Cu 原子的位置开始, 用共轭梯度 (CG) 方法搜索原子平衡位置. 计算中除了表面的吸附 O 原子外, 表面 Cu 原子 (用 S 表示) 及其表面层以下的两层 Cu 原子 (分别用 S-1 和 S-2 表示) 也可以运动. 最后的表面吸附 O 原子位置与表面层 S 之间的垂直距离为 0.069nm, 计算得到的 Cu—O 键长为 0.194nm. 关于这个数值, 以往的各种实验方法得到的结果有较大分歧, Cu(S) 与 O 原子的垂直距离有各种不同的推算值, 比较容易为大家接受的数值为 0.04—0.08nm. 0.069nm 是本文第一次用第一性原理的方法得到的结果, 并且严格地落在此区间内, 与这些实验结果可以互相印证. 据我们所知, 这是关于这个吸附体系中 O 原子位置的首次系统的基于第一性原理的标准计算. 由于此时的 O 原子位于顶角位上, 而 (S-1) 和 (S-3) 两个 Cu 原子的位置具有不对称, 我们的计算也发现只有 (S-1) 顶角位置的 Cu 原子位置略有下移 (S-3) 中心原子与顶角原子的相对位置基本上没有改变. 根据我们的计算结果, 由于 O 的吸附 S 与 (S-1) 的层间距分别扩展了 5% 和 8% (分别对应与中心和顶角原子). 在有 O 吸附的情况下, Cu(001) 表面功函数的理论计算值为 5.29 eV.

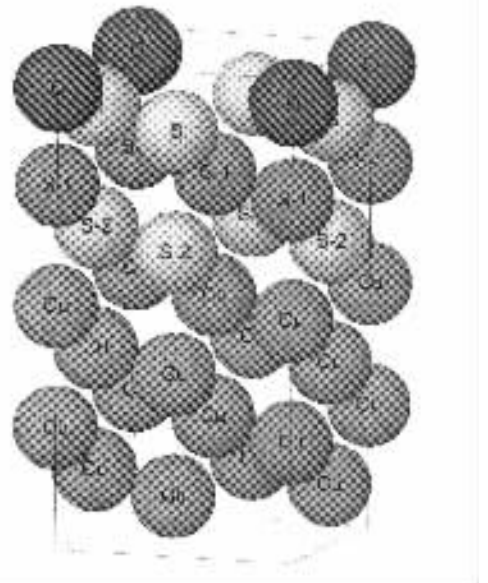


图1 Cu(001) 表面 O 吸附 $\alpha(2 \times 2)$ 结构示意图

图 2 示出平衡结构下 O 原子与 Cu 原子 S、(S-1) 和 (S-2) 的局域电子态密度 (LDOS). 可以看出表面层 O 原子也具有金属性, 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 O 的能带. 在费米能级以下约 6.7eV 处出现的尖锐态密度峰是表面局域. 在表面 Cu 原子 Cu(S) 处也有同样的峰, 说明这个表面局域态是 Cu(S)-O 杂化的结果. Cu(S-1) 和 Cu(S-2) 由于与表面距离较远, 其 3d 电子的态密度与大块晶体 Cu 的态密度已相差无几. 在下面的 STM 图像的计算部分可以发现, 在完整有序的 O 吸附的 Cu(001) (2×2) 表面上, 由 STM 可以“看到”被吸附 O 原子的图像, 这与该表面的 O 覆盖层具有金属性有关.

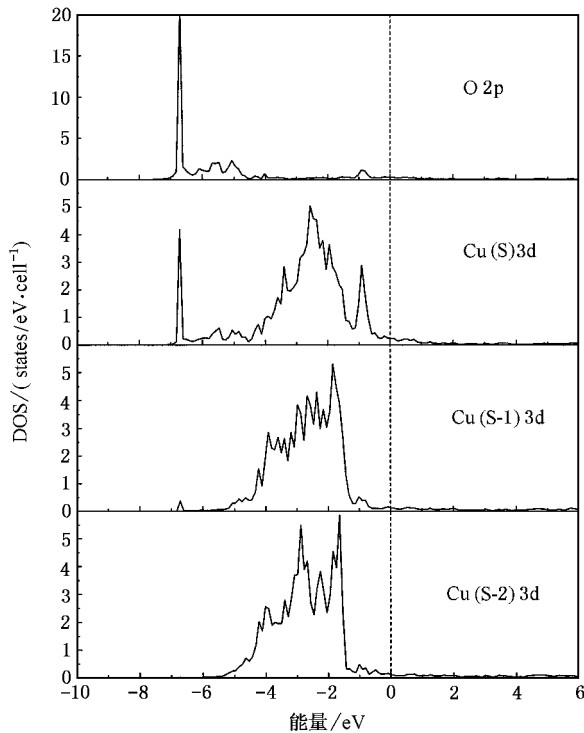


图 2 (2×2) 结构的 LDOS (O 2p 代表表面 O 原子的 2p 态 LDOS, S, S-1 和 S-2 的意义见图 1, 3d 表示 Cu 3d 的 LDOS)

3.3. STM 图像的第一性原理计算

STM 图像计算的一般理论由 Tersoff 和 Hamann^[20] 提出, 随着第一性原理计算方法的不断进步, 已经有可能在密度泛函理论计算结果的基础上对 STM 图像直接进行计算, 有关的细节可以参阅文献^[21], 本文在此只给出简要的论述. 在 Tersoff-Hamann 理论中, 二维表面上给定能量 ϵ 的 LDOS $n(r_{\parallel}, z|\epsilon)$ 是一个可用于计算隧道电流的基本物理

量, 它具有二维的平移对称性. 一般地它可以写成

$$n(r_{\parallel}, z|\epsilon) = \sum_s n^s(z|\epsilon) \phi_s^{2D}(r_{\parallel}),$$

式中 r_{\parallel} 为二维表面上的位矢, z 为垂直于表面的坐标, $\phi_s^{2D}(r_{\parallel})$ 称为二维星函数 (star function), $n^s(z|\epsilon)$ 实际上为电子态密度在垂直于表面方向上的分布, 也可以理解为星函数的展开系数. 二维星函数 $\phi_s^{2D}(r_{\parallel})$ 必须与表面的平移对称性相容, 下标 s 标记满足表面对称性的不同的 $\phi_s^{2D}(r_{\parallel})$. 在这种途径下, STM 图像的计算就转化为对于不等于零的 $n^s(z|\epsilon)$ 的计算, 而星函数的具体形式由表面的对称性决定. 隧道电流 I 由准至一阶的 Bardeen 理论^[22] 给出:

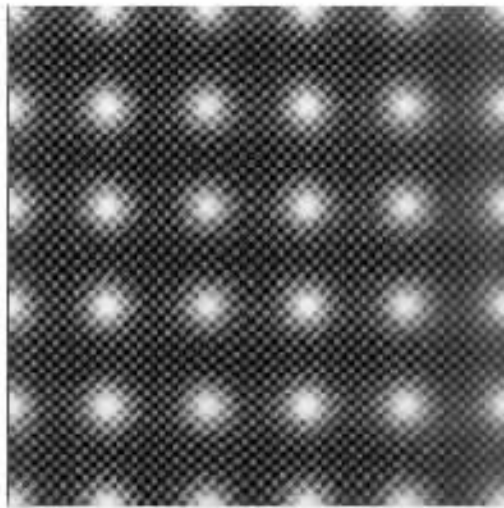
$$I = \frac{2\pi e}{h} \sum_{\mu\nu} [f(E_{\mu}) - f(E_{\nu} + eV)] \times |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}),$$

式中 $f(E)$ 为费米分布函数, V 为偏压, $M_{\mu\nu}$ 为针尖状态 ϕ_{μ} 和表面态 ϕ_{ν} 之间的跃迁矩阵元. 在本文的计算中, 费米分布函数 $f(E)$ 实际上与上面提到的 $n(r_{\parallel}, z|\epsilon)$ 相对应.

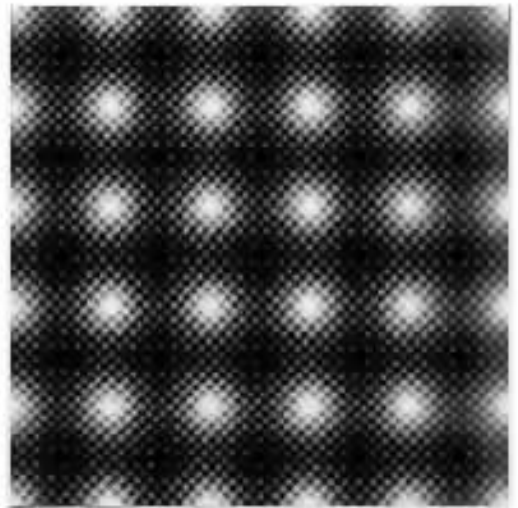
在两种实验条件下计算了 Cu(001) O (2×2) 的表面 STM 图像, 两种计算使用的偏压均为 0.20 V, 并且探测的部分均为占据电子态, 不同之处在于 STM 的针尖位置. 具体结果见图 3. 图 3(a) 对应的 STM 针尖与 O 覆盖层的距离为 0.206 nm, 图 3(b) 为 0.259 nm. 在两种实验条件下, STM 图像具有不同的衬度, 亮点为 O 原子的位置, 衬底 Cu 原子基本上在 STM 图像上没有痕迹. 对照 Fujita 等人^[5] 的 STM 实验, 似乎未能观察到清晰的 O 原子的像. 实际上这个问题可以从 (2×2) 结构的尺寸和不稳定性得到解释. 在一般的实验条件下, (2×2) 结构形成的区域为纳米尺寸, 基本上周围均为未覆盖的 Cu 原子, 因而大范围的 STM 图像中以未覆盖的 Cu 原子居多. 由于电导率的差异, 而且 STM 图像本身也是隧道电流的衬度像, 在这种实验下 O 原子的 STM 图像就变得较暗淡, 这也是 Fujita 等人^[5] 的实验中 (2×2) 结构的区域基本上属于暗区. 如果能够从实验上制备出稳定的、具有几十纳米尺寸的 (2×2) 结构, 就可以观察到完整的 O 原子 STM 图像, 这当然对实验工作者是一个极具挑战性的工作.

4. 讨论与结论

本文用密度泛函理论和分子动力学第一性原理



(a) 针尖高度 0.206nm



(b) 针尖高度 0.259nm

图3 Cu(001) 表面 O 原子的 STM 图像

计算研究 Cu(001) 表面 O 吸附的 $\alpha(2 \times 2)$ 结构, 计算了 O 原子的吸附位置、表面功函数、STM 图像等, 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, 与实验结果符合很好. 对于 Cu(001) 表面, 在 O 的覆盖度达到一定数值后, 就会出现更加复杂的吸附局域结构 $(2\sqrt{2} \times 2)R45^\circ$, 其元胞更大, 密度泛函理论计算的数值工作量和复杂性

也随之增长. Cu(001) 表面 O 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.

感谢张寒洁博士在手稿准备过程中提供的讨论.

- [1] Ruggerone P, Ratsch C and Scheffler M 1997 *The Chemical Physics of Solid Surfaces* vol 8 ed by D A King and D P Woodruff (Amsterdam :Elsevier)
- [2] Meyer J A and Behm R J 1995 *Surf. Sci.* **322** L275
- [3] Zangwill A and Kaxiras E 1995 *Surf. Sci.* **326** L483
- [4] Wang H, Zhao X Y and Yang W S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1316 (in Chinese] 王浩、赵学应、杨威生 2000 *物理学报* **49** 1316]
- [5] Fujita T, Okawa Y, Matsumoto Y and Tanaka K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2167
- [6] Demuth J E, Jepsen D W and Marcus P M 1970 *Phys. Rev. Lett.* **31** 540
- [7] Kittel M *et al* 2001 *Surf. Sci.* **470** 311
- [8] Übler D *et al* 1985 *Phys. Rev. B* **31** 2532
- [9] Lederer T, Arvanitis D and Comelli G 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15390
- [10] Stolbov S, Kara A and Rahman T S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 245405
- [11] Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [12] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [13] Kresse G and Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [14] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [15] Kittel C 1976 *Introduction to Solid State Physics* 5th ed(New York : Wiley)
- [16] Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [17] Gartland P O, Berge S and Slagsvold B J 1973 *Phys. Rev. Lett.* **28** 738
- [18] Haas G A and Thomas R E 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 86
- [19] Tibbets G G, Burkstrand J M and Tracy J C 1977 *Phys. Rev. B* **15** 3652
- [20] Tersoff J and Hamann D R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998
- [21] Tersoff J *et al* 1983 *Phys. Rev. B* **31** 805
- [22] Chen C J 1993 *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford : Oxford University Press)
- [22] Bardeen J 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 57

Theoretical study on the atomic structure , electronic states , and STM image of $\alpha(2 \times 2)$ Cu(001)/O surface *

Tao Xiang-Ming Tan Ming-Qiu Xu Xiao-Jun Cai Jian-Qiu Chen Wen-Bin Zhao Xin-Xin

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

(Received 30 June 2003 ; revised manuscript received 29 March 2004)

Abstract

In this article we have studied the surface structure , relaxation , and oxygen absorbed $\alpha(2 \times 2)$ Cu(001) surface by using *ab initio* projector augmented wave and Car-Parinello method. It is concluded that the bond length between oxygen and surface Cu atom is 0.194nm which yields a perpendicular distance of 0.069nm from O to Cu(S). The absorption of oxygen produces a hybridized band and yields the well localized surface states at 6.7 eV below E_F . The calculated work function for this absorbed surface is 5.29 eV. We also calculate the scanning tunneling microscope images in the Tersoff-Hamann approach and make comparison with available experimental observations.

Keywords : Cu(001)- $\alpha(2 \times 2)$ /O , electronic states , STM image

PACC : 6820 , 7300

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10204018).