

# Cu(100)表面 $(2 \times 2)$ -N 原子结构与吸附行为研究\*

赵新新 陶向明 陈文斌 陈 鑫 尚学府 谭明秋†

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2005 年 5 月 17 日收到, 2006 年 4 月 24 日收到修改稿)

用密度泛函理论的总能计算研究了金属铜(100)面的表面原子结构以及氮原子的  $(2 \times 2)$  吸附状态. 研究结果表明: 在 Cu(100)  $(2 \times 2)$ -N 表面系统中, 氮原子处于四度配位的空洞(FFH)位置, 距离最表面铜原子层的垂直距离为 0.20 Å, 最短的 Cu—N 键长度为 1.83 Å. 结构优化的计算否定了被吸附物导致的表面再构模型, 即  $(2 \times 2)$  元胞的两个铜原子在垂直于表面方向发生相对位移, 一个铜原子运动到氮原子之上的模型. 该吸附表面的功函数约为 4.65 eV, 氮原子的平均吸附能为 4.92 eV (以孤立氮原子为能量参考点). 计算结果还说明, Cu—N 杂化形成的表面局域态的位置在费米面以下约 1.0 eV 附近出现, 氮原子和第一层以及第二层铜原子均有不同程度的杂化作用. 该结果为最近有关该表面的 STM 图像的争论提供了判据性的第一性原理计算结果.

关键词: Cu(100)  $(2 \times 2)$ -N, 表面吸附态, 密度泛函总能计算

PACC: 6820, 7300

## 1. 引 言

铜作为一个过渡金属在表面科学的研究中具有重要的意义, 原因有二: 1) 铜的低指数表面结构简单, 它和各类原子以及分子的作用易于研究, 其结果具有较强的示范意义; 2) 铜低指数表面上的原子吸附行为存在着多样性, 同一个表面和不同的原子发生作用时往往形成不同的吸附结构, 对于这些多样性结构的解释构成了具有挑战性的基础问题. 虽然原子力显微镜(AFM)和扫描隧道显微镜(STM)等实验技术的广泛运用使得可以在原子尺度上观察表面的原子结构, 但是对于这些结构图像的解释往往会有分歧. 为了解释这些对实验结果的不同看法, 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. 例如 Cu(100)表面是一个最简单的表面, 在它上面吸附氮原子的  $(2 \times 2)$ -N 结构的 STM 图像在 1993 年就已经获得<sup>[1]</sup>, 但是最近还有许多研究报告对于该 STM 图像给出了不同的解释<sup>[2,3]</sup>.

实验上已经非常清楚地了解到, 在清洁的 Cu(100)表面不发生再构, 仅有一定程度的弛豫, 这一

现象在理论上也有比较明确的判定. 氧原子在 Cu(100)表面的吸附, 随着氧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: 在氧的覆盖度小于 34% 时, Cu(100)表面的氧吸附结构为  $(2 \times 2)$ -O 结构<sup>[4]</sup>, 与 N(100)表面上的结果类似<sup>[5]</sup>; 当氧的覆盖度超过临界数值 34% 以后, Cu(100)表面的氧吸附结构转变为更加复杂的  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 结构. 而在元素周期表中与氧原子接近的氮原子在 Cu(100)表面 0.5 个原子单层的结构为稳定的  $(2 \times 2)$ , 即氮原子处于最外层铜原子之上的四度配位的谷位(FFH)<sup>[6,7]</sup>, 但对其于最外层铜原子的垂直距离则有不同的报道, 从 0.4 Å<sup>[7]</sup>到 1.81 Å<sup>[8]</sup>不等. 而文献 2 和文献 3 的主要争论在于对 STM 图像中看到的  $(2 \times 2)$  格子究竟是由何种原子构成的. 按照文献 3 的解释, Cu(100)表面的  $(2 \times 2)$ -N 的 STM 图像是由表面氮原子形成的, 属于通常意义上的 FFH 结构, 至于 STM 图像中与上述标准  $(2 \times 2)$  结构的偏离是由于针尖的影响<sup>[9]</sup>. 而 Driver 和 Woodruff<sup>[2]</sup>则通过一系列的实验和分析<sup>[10-12]</sup>提出了一种全新的结构模型, 即由吸附物导致铜原子垂直于表面运动的再构模型, 而氮原子在再构发生后位于运动后的铜原子之下, STM 中看到的  $(2 \times 2)$

\* 国家自然科学基金(批准号: 10204018)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mqtan@zju.edu.cn

结构实际上是铜原子的像.图 1 给出了上述两种有关 Cu(100)表面  $(2 \times 2)$ -N 结构的示意图.同时,我们还给出了另外一种可能的  $(2 \times 2)$ -N 结构,即氮原子位于 Cu 原子之上形成  $(2 \times 2)$  的格子,尽管它根本不是一种实际存在的稳定结构.

为了从理论上对 Cu(100)-N 吸附的  $(2 \times 2)$  结构的物理行为以及氮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,我们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、吸附结构和氮原子位置以及表面功函数和能态密度等系统结果.我们的计算主要解决了如下的问题:1)计算得出的氮原子位置是在空洞位置距最外层 Cu 原子层的距离为  $0.20 \text{ \AA}$ ,相应的 Cu—N 键的长度为  $1.83 \text{ \AA}$ ,否定了其他的结构模型;2)总能计算得到了表面的功函数和氮原子的吸附能;3)同时通过局域电子态密度的分析,得到了由于 N-Cu 轨道杂化作用而形成的表面局域态;4)通过 STM 图像的第一性原理计算,发现在负偏压下主要的隧道电流的贡献来源于表面原子的 Cu 3d-N 2p 共价键,结合线扫描的结果可以发现在横电流模式下 STM 测量得到的起伏是氮原子存在的贡献,基本上没有表面层铜原子的贡献.

## 2. 计算方法

我们的密度泛函总能计算是在 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似<sup>[13]</sup>(PBE)下进行的,使用了维也纳从头计算程序包<sup>[14]</sup>(Vienna *ab initio* simulation package, 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<sup>[15]</sup>的 PAW 势<sup>[16]</sup>.铜的晶体结构常参数是用上述 VASP 代码进行优化,其结果是  $a = 3.632 \text{ \AA}$ ,略大于实验值  $3.615 \text{ \AA}$ <sup>[17]</sup>约 0.6%,显然这是由于在 GGA 近似下能带电子之间的结合被弱化. Cu(100)面用五层至七层的铜原子构成的片状晶体 (slab) 模拟,在片状层晶之间有厚度约为  $11 \text{ \AA}$  的真空区域.对于 Cu(100)面的结构弛豫的计算,系采用  $p(1 \times 1)$  的表面超元胞,布理渊区 (BZ) 网格化密度为  $16 \times 16 \times 1$ ,用 Monkhorst-Pack (MP) 方案<sup>[18]</sup>自动产生的不可约  $k_{\parallel}$  点数目为 36.至于 Cu(100)- $(2 \times 2)$ -N 的总能和原子结构弛豫的计算,由于此时在  $xy$  平面内的元胞尺寸比之  $p(1 \times 1)$  结构有所扩大,所以

我们使用的 BZ 网格密度可以小点.为了保持必要的计算精度,我们还是使用了  $16 \times 16 \times 1$  的  $k$  空间网格密度.平衡原子位置的搜索使用了 Helleman-Feymann 力的共扼梯度 (CG) 算法<sup>[19]</sup>,总能量的自洽收敛判据优于  $10^{-6}$  eV,原子结构优化计算中用到的力的收敛判据优于  $10^{-4}$  (eV/Å),平面波展开的截止能量为 400.0 eV.

## 3. 计算结果及讨论

### 3.1. 清洁 Cu(100) 表面性质

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.用 CG 算法的结构优化计算得到的平衡表面的结构位型如下:表面原子层向内略有收缩,幅度大致是大块晶体中铜原子层间距离的 2.6%,次表面层和再次表面层的相对原子位移分别为 6% 和 5%,基本上可以认为它们没有位置移动.这些结果和以往我们对于这个系统的了解是一致的.我们还计算了该表面的功函数,结果表明  $\phi$  约为 4.50 eV,而实验得到的功函数的数值是  $4.59 \pm 0.05$  eV<sup>[20]</sup>,  $4.76$  eV<sup>[21]</sup> 和  $4.77 \pm 0.05$  eV<sup>[22]</sup>,两者之间的符合程度是相当高的.

在总能计算的基础上,可以通过和大块铜晶体的总能的比较,得出 Cu(100) 面的表面能.计算表面能用到的具体计算步骤如下:先计算大块铜中每个铜原子的平均能量  $E_{\text{bulk}}$ ,然后计算整个包含弛豫的层晶 slab 的总能量  $E_{\text{slab}}$ ,则表面能  $\sigma$  由以下的公式计算:

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}}),$$

其中  $N$  是 slab 中含有的 Cu 原子的个数,在我们的计算条件下  $N = 7$ ,  $A$  是一个 slab 元胞的表面积(由于有两个表面,所以表面积为  $2A$ ).在国际单位制中,我们计算得出的 Cu(100) 的表面能为  $88.9$  meV/Å<sup>2</sup>.

### 3.2. $(2 \times 2)$ 氮吸附 Cu(100) 面的结构和电子结构

$(2 \times 2)$ -N 吸附的 Cu(100) 面的原子结构如图 1 所示,共有三种可能的结构,然后用总能计算筛选出实际存在的稳定的结构.结构 (b) 是 Driver 和 Woodruff<sup>[2]</sup> 建议的结构,其特点是每个  $(2 \times 2)$ -N 表面元胞含有两个不等价的 Cu 原子,其中一个铜原

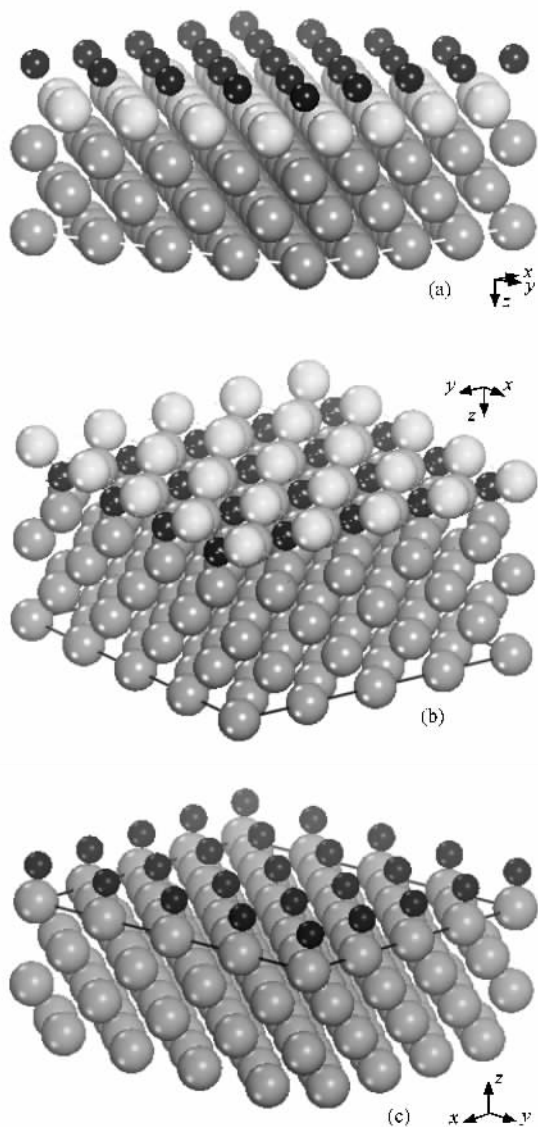


图1 Cu(100)表面  $(2 \times 2)$ -N 可能结构的示意图 (a) FFH; (b) 吸附物导致的再构 (c) atop

子在吸附氮原子的影响下,垂直  $xy$  平面向外运动,而氮原子的位置比上述铜原子低.其结果是表面元胞与通常氮原子占据 FFH 位置的四度对称结构不同,对称性改变为两度对称.对于结构(a),我们在计算中从一个完全未弛豫的 fcc 结构的铜的薄层(slab)出发,氮原子在最初被置于晶体中 Cu 原子的位置,用 CG 方法逐步搜索原子平衡位置.计算结束后,可以得到一个具有四度对称的吸附原子结构.而对于结构(b),在计算开始时,将氮原子的位置人为地放置在向外运动的铜原子之下,等到计算结束后发现,此时的结构已经和结构(a)计算得出的完全相同.表明结构(b)根本不是一个实际存在的稳定结构.至于结构(c)从物理上判断它不可能是一个稳定

的结构,因为此时的氮原子似乎处于一个动力学不稳定的位置.最后的总能量结果验证了我们的猜测.为了讨论的方便,我们在此先定义吸附能的概念.对于氮原子,它的吸附能定义为吸附发生以前的孤立氮原子和弛豫 Cu(100)表面的总能量之和与吸附原子+衬底的总能量之差:

$$E_{\text{ad}} = E^{\text{Cu}(100)} + E^{\text{N}} - E^{\text{Cu}(100)-(2 \times 2)\text{-N}},$$

对于结构(a),计算得出的  $E_{\text{ad}}$  为 4.92 eV/N,而结构(c)的吸附能为 1.65 eV/N.注意到按照上述吸附能的定义,其数值越大表示吸附过程越容易发生.因此实际上在结构(a)和(c)之间,能量差竟然高达 3.28 eV.这实际上证明了我们对于结构(c)的推测.还有一点,在实验中为了制备 Cu(100)  $(2 \times 2)$ -N 表面,采用的是用离化的氮分子轰击清洁 Cu(100)表面的方法,而不是利用  $\text{N}_2$  直接分解.原因在于  $\text{N}_2$  分子的稳定性过高,在清洁 Cu(100)表面不会分解形成原子氮吸附的 Cu(100)表面.为此,我们用 VASP 计算了  $\text{N}_2$  分子的结合能,并且与 Cu(100)  $(2 \times 2)$ -N 表面氮原子的吸附能进行了比较,发现在  $\text{N}_2$  分子中,每个氮原子的平均结合能是 5.20 eV/N,说明在  $\text{N}_2$  分子中的氮原子比 Cu(100)  $(2 \times 2)$ -N 表面的更加稳定,实际上不可能在通常条件下通过  $\text{N}_2$  分子的直接分解来制备良好有序的 Cu(100)  $(2 \times 2)$ -N 表面.因此我们的计算结果实际上支持 Wofford 等人的结果<sup>[3]</sup>.顺便提一句,我们也用 DMol<sup>[23,24]</sup>在相同的 GGA 下验证计算了  $\text{N}_2$  分子的结合能,与我们用 VASP 计算得出的差别大致在 meV 的数量级,说明 VASP 的分子计算结果也是可信的.

下面我们把注意力集中在结构(a)上,讨论一下细致的原子结构的图像.可以想象,由于表面氮原子的作用,金属衬底原子的运动和干净的 Cu(100)表面会有所不同.首先,我们来看一下氮原子的位置,计算结果显示它实际上位于 FFH 位置,距离最表面 Cu 原子的垂直距离为 0.20 Å (Cu—N 键的长度为 1.83 Å).毫无疑问这是一个有趣的结果,即氮原子实际上是和最表面的 Cu 原子近似处于同一高度.我们曾经计算了 Cu(100)  $(2 \times 2)$ -O 表面的结构,计算表明 O 原子与表面最外层铜原子层的垂直距离是 0.69 Å.我们猜想,上述两者垂直距离的差别可能与被吸附原子的价电子的数目有关:对于 O 原子,其核外的电子多,因此受到的 Cu(100)表面的库仑排斥力比较大,而氮原子就相应地受力小一些.还有,我们也计算了 Cu(100)  $(2 \times 2)$ -N 表面的功函

数,得到的  $\varphi$  数值大约为 4.65 eV,比清洁的 Cu(100)表面的  $\varphi$  高出些许( $\sim 0.15$  eV).如果考虑到被吸附氮原子的位置很低以及功函数的定义,作者认为这个结果从物理上是容易理解的.

据我们所知,这是关于此吸附体系原子几何结构与电子态的首个基于第一性原理总能计算.由于在次表面 Cu 原子层中相对被吸附物氮原子有两个不同位置,所以这层中 Cu 原子高度可能会出现起伏.总能和结构优化的计算给出该高度起伏小于  $0.003 \text{ \AA}$ ,从实验的角度看应该无法分辨第二 Cu 原子层的高度起伏.可是在实验上却发现高度起伏约为  $0.1 \text{ \AA}$ .在与之相近的 Cu(100)( $2 \times 2$ )O 系统中,实验和理论计算都发现了数量级高达  $0.1 \text{ \AA}$  的高度起伏<sup>[26]</sup>.我们认为实验中的误差和起伏本身属于同一数量级,因此实验和我们的计算之间并不存在根本性的分歧.而且在 Cu(100)( $2 \times 2$ )O 体系中,位于 O 原子下方的第二层 Cu 原子层的原子是受到 O 原子的排斥,以至于它的高度比同一层中另外一个铜原子要低些.而在我们现在研究的 Cu(100)( $2 \times 2$ )N 系统中,此时位于氮原子下方的第二层 Cu 原子位置略有上升.尽管幅度很小,但是足以说明它受到的表面氮原子的排斥力是微不足道的.为了方便比较起见,我们在表 1 中列出了原子弛豫的有关实验和理论计算的结果<sup>[7,25]</sup>.我们可以看到,虽然对于第二层铜原子层位置起伏的结果两者存在一定的出入  $\Delta d_{12}$  和  $\Delta d_{23}$  的理论结果和实验是一致的,所以可以断言本文的计算结果是可靠的.

表 1 Cu(100)( $2 \times 2$ )N 表面的原子结构及弛豫,其中  $\Delta d_{12}$  和  $\Delta d_{23}$  分别是第一和第二 Cu 原子层相对于体相 Cu 晶体的层间距改变

	$d_0/\text{\AA}$	$\frac{\Delta d_{12}}{d_0}/\%$	$\frac{\Delta d_{23}}{d_0}/\%$
本文(PAW 总能计算)	0.20	+8.3	+0.5
SEXAFS <sup>[7]</sup>	0.4	(+4.4, -1.1)	0.0
LEED <sup>[25]</sup>	0.06	(+10.5, +5.5)	0.0

注:起伏小于  $0.003 \text{ \AA}$ .  $d_0$  为六块 Cu 晶体的层间距.

我们在图 2 中将平衡结构(a)的氮原子与表面铜原子的局域电子态密度(LDOS)表示出来,主要的目的是探讨由于吸附引起的表面态的大致性质.可以看出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氮原子的能带.在费米能级以下约  $1.0$  eV 处出现的尖锐态的密度峰是表面局域的,与清洁表面 Cu 原子的 DOS 相比,吸附表面铜原子 Cu(S)与 Cu(S-1)处也有同样的峰,说明这个表面局域

态是 Cu(S)-N-Cu(S-1)型杂化的结果.同时我们也可以注意到两层原子表面态的强度差不多,主要原因是氮原子价电子轨道的方向性造成的.而由于 Cu(S-2)距表面氮原子较远,与表面氮原子轨道的杂化作用较弱,所以它的 DOS 更加接近于体相的铜原子.

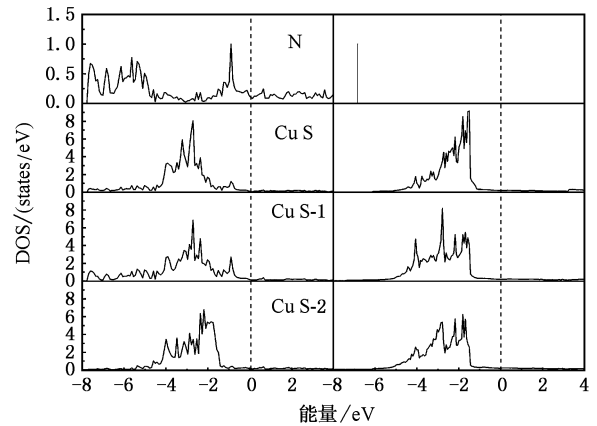
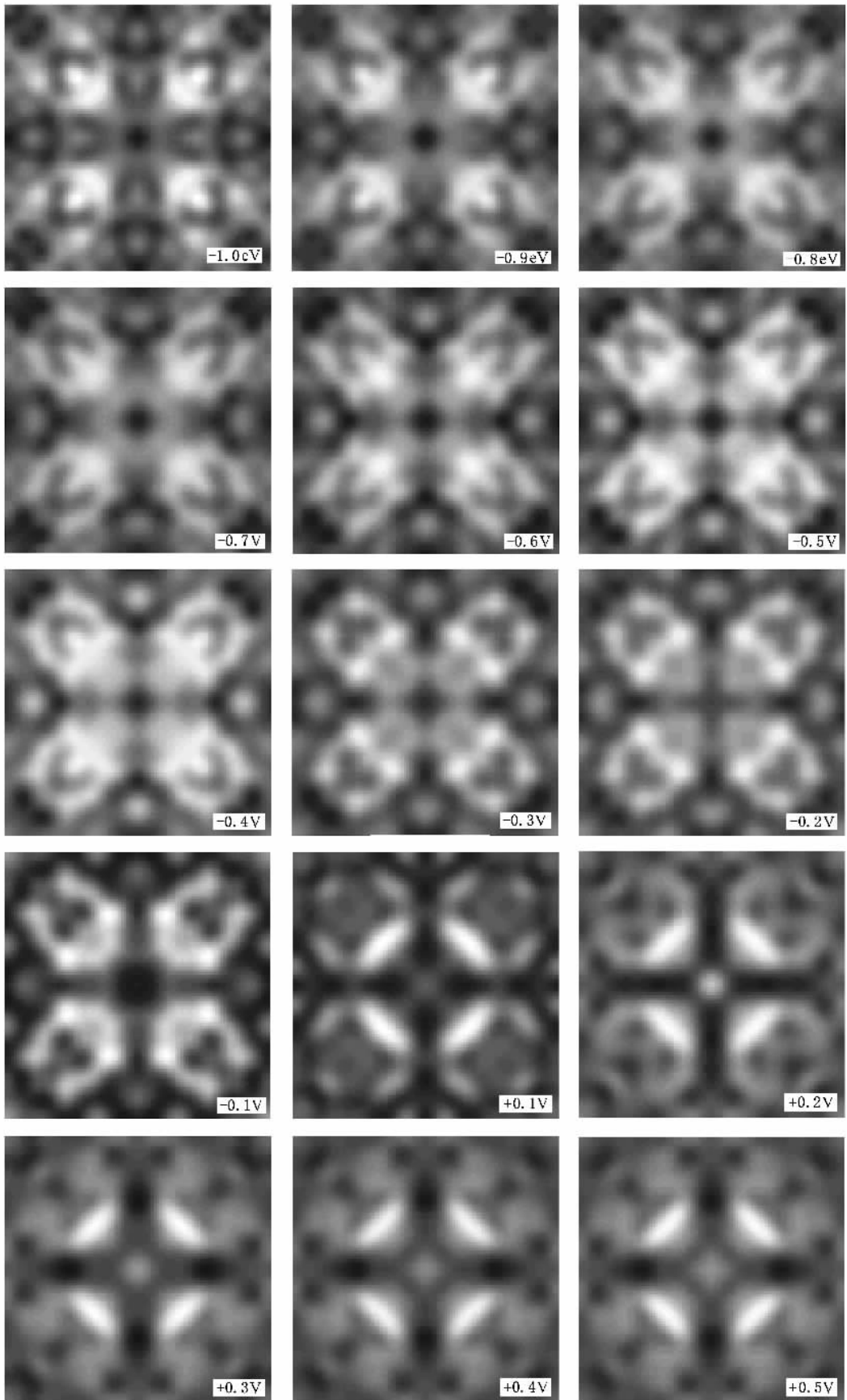


图 2 右侧 ( $2 \times 2$ )结构的局域表面各层电子态密度,左侧是 N 原子和清洁 Cu(100)表面的电子态密度(孤立 N 原子的能量零点对应于真空能级)

为了和 STM 的实验结果进行比较,我们利用第一性原理的电子态波函数并结合 Tersoff 途径<sup>[27]</sup>计算了上述表面系统的 STM 图像及其随着样品上所加偏压(bias)的系列变化.计算中针尖相对于表面被吸附的氮原子中心的高度为  $0.80$  nm,所得 STM 的图像和计算所对应的表面元胞的示意图分别如图 3(a)和(b)所示.图 3(a)中的黑白对比表示态密度的相对大小,白色表示态密度高的地方,而黑色反之,每张图下面的数值表示加在针尖上的偏压.若衬底上所加偏压为负,表示电子从衬底流向针尖,STM 图像探测的是固体表面费米面附近的占据态性质;而衬底上所加偏压为正,电子从针尖流向衬底,此时 STM 图像探测的是该表面费米能级以上的未占据的空态.由此不难理解样品电压从  $-0.1$  V 增加到  $+0.1$  V 时 STM 图像发生的反转.对照实际的原子位置和 STM 图像,可以看出该表面的 STM 图像显现出复杂的变化形式.从这些 STM 图像难以决定原子的位置,在实际的 STM 实验中还要结合线扫描的分析决定原子的图像和位置,它们放映的主要是 Cu 3d-N 2p 共价键的性质.如果分析线扫描的图像,可以说明 STM 实验中看到的表面原子起伏是由吸附的氮原子提供.



(a)

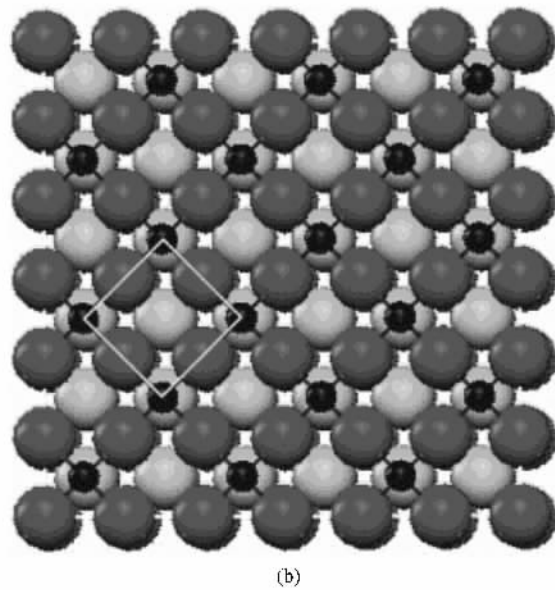


图3  $\text{Cu}(100)(2 \times 2)\text{N}$  表面的 STM 图像及其随偏压的变化(a)和计算中用到的表面元胞的结构示意图(b)(b)中方框内为模拟 STM 图像区域

## 4. 结 论

我们第一次用密度泛函和第一性原理总能计算研究  $\text{Cu}(100)$  表面氮原子吸附的  $(2 \times 2)$  结构、表面功函数和吸附能等一系列与结构和吸附状态有关的问题,得到如下结果:

1. 在结构上理论的计算结果除了第二层铜原子的起伏与实验上有差别之外,其他结构参数都和实验一致.同时与氧吸附的计算结果相比发现:氮比氧更加接近于  $\text{Cu}(S)$  面,这是由氮的核外电子少一些与衬底铜的排斥弱一些造成的.两个吸附系统中表面几层的层间距( $d_{12}$ 和 $d_{23}$ )的变化趋势是一样的.

2. 在能量上  $\text{Cu}(100)(2 \times 2)\text{N}$  吸附表面的功

函数约为 4.65 eV,氮原子的平均吸附能为 4.92 eV (以孤立氮原子为能量参考点),而对于  $\text{Cu}(100)(2 \times 2)\text{N}$  吸附系统表面的功函数约为 5.29 eV, O 原子的平均吸附能为 4.70 eV;

3. 在表面的 DOS 上,氮原子吸附的表面局域态位于费米能下 1.0 eV 处,而 O 吸附的  $\text{Cu}(100)(2 \times 2)\text{O}$  表面局域态则位于费米能以下约 6.7 eV 处.

本文的计算结果从理论上对长期以来未能妥善解决的表面吸附问题的争论给出了解释:在稳定的表面吸附结构  $(2 \times 2)\text{N}$  中,氮原子基本上与最表面 Cu 原子垂直距离约为 0.20 Å,和现有的公认实验结果是接近的.至于 STM 图像中看到是 Cu 还是 N,我们通过进一步考虑到 STM 针尖的第一性密度泛函的总能计算,确定出在几乎所有偏压下 STM 图像中看到是来源于表面吸附氮原子的贡献.

[1] Leibels F M, Flipse C F, Robinson W 1993 *Phys. Rev. B* **47** 15865  
 [2] Driver S M, Woodruff D P 2003 *Surf. Sci.* **539** 182  
 [3] Wofford T E, York S M, Leibls F M 2003 *Surf. Sci.* **539** 186  
 [4] Fujita T, Okawa Y, Matsumoto Y, Tanaka K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2167  
 [5] Demuth J E, Jepsen D W, Marcus P M 1970 *Phys. Rev. Lett.* **31** 540  
 [6] Lee R N, Farnsworth H E 1965 *Surf. Sci.* **3** 416

[7] Lederer T, Arvanitis D, Tischer M, Comelli G, Troger L, Baberschke K 1993 *Phys. Rev. B* **48** 11277  
 [8] Zeng H C, Sodhi R N S, Mitchell K A R 1977 *Surf. Sci.* **188** 599  
 [9] Wofford T E, York S M, Leibls F M 2003 *Surf. Sci.* **522** 47  
 [10] Driver S M, Hoelt J T, Polcik M, Kittel M, Terborg R, Tooms R L, Kang J H, Woodruff D P 2001 *J. Phys.: Condens. Mat.* **13** L601  
 [11] Hoelt J T, Polcik M, Kittel M, Terborg R, Tooms R L, Kang J H, Woodruff D P 2001 *Surf. Sci.* **492** 1

- [ 12 ] Driver S M , Woodruff D P 2001 *Surf. Sci.* **492** 11 738
- [ 13 ] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 [ 21 ] Haas G A , Thomas R E 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 86
- [ 14 ] Kresse G , Furthemüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15 [ 22 ] Tibbets G G , Burkstrand J M , Tracy J C 1977 *Phys. Rev. B* **15** 3652
- [ 15 ] Kresse G , Joubert J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758 [ 23 ] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [ 16 ] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953 [ 24 ] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [ 17 ] Charles Kittel 1976 *Introduction to Solid State Physics* , 5th edition , [ 25 ] Zeng H C , Mitchell K A R 1989 *J. Phys. Chem.* **5** 829
- John Wiley and Sons , Inc. , New York [ 26 ] Tao X M , Tan M Q , Xu X J , Cai J Q , Chen W B , 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 ]
- [ 18 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188 [ 27 ] Tersoff J , Hamann D R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998
- [ 19 ] Payne M C , Teter M O , Allan D C , Arias T A , Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045 Tersoff J , Hamann D R 1983 *Phys. Rev. B* **31** 805
- [ 20 ] Gartland P O , Berge S , Slagsvold B J 1973 *Phys. Rev. Lett.* **28**

## DFT total energy study on the atomic geometry and adsorption of Cu(100) (2×2)-N surface<sup>\*</sup>

Zhao Xin-Xin Tao Xiang-Ming Chen Wen-Bin Chen Xin Shang Xue-Fu Tan Ming-Qiu<sup>†</sup>

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

( Received 17 May 2005 ; revised manuscript received 24 April 2006 )

### Abstract

We have performed total energy calculations on the structural and adsorption properties of Cu(100) (2×2)-N surface by using DFT PAW method. It is concluded that nitrogen adsorbed on a four-fold coordinated site with a perpendicular distance of 0.2 Å from the surface Cu layer. The shortest Cu-N bond length is calculated to be 1.83 Å. Geometry optimization calculation excludes the possibilities of adsorbate induced reconstruction mode suggested by Driver and Woodruff and the atop model. The simulated work function for this adsorbate-substrate system is 4.65 eV which is quite close to that on the clean Cu(100) surface. The total energy calculations showed that the average adsorption energy per nitrogen atom in the case of Cu(100) (2×2)-N is about 4.92 eV with respect to a solitude N atom. The absorption of nitrogen on the Cu(100) surface yields the hybridization between surface Cu and N atoms , and generates the localized surface states at -1.0 eV relative to Fermi energy  $E_F$ . The present study provides a strong criterion to account for the argument on the scanning tunneling microscopy(STM) images from different research groups.

**Keywords :** Cu(100) (2×2)-N , surface adsorption state , total energy calculation

**PACC :** 6820 , 7300

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

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