

Ag(100)表面氧吸附的密度泛函理论和 STM 图像研究*

陈文斌 陶向明 陈 鑫 谭明秋†

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2007 年 4 月 1 日收到 2007 年 5 月 8 日收到修改稿)

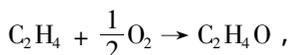
用密度泛函理论研究了氧原子的吸附对于 Ag(100)表面结构和电子态的影响. 通过 PAW 总能计算研究了 $\sqrt{1 \times 1}$, $\sqrt{2 \times 2}$ 和 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 等几种原子氧覆盖度下的吸附结构, 以及在上述结构下 Ag(100)表面的弛豫特性、吸附能量、功函数等一系列物理量. 研究表明: 在 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附 Ag(100)表面的情况下, 每隔两列就会缺失一列银原子, 即产生了缺列再构, 这导致了银原子层间的垂直距离的差异和水平位置的偏移. 进一步的局域原子态密度计算表明: 在 Ag(100)表面 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附的结构中, 吸附氧原子和衬底银原子层之间的结合主要来源于表层银原子的 4d 态和吸附氧原子的 2p 态的强烈的轨道杂化. 还模拟计算了在不同偏压和针尖高度的 STM 图像, 为实验工作者研究该表面的 STM 图像提供了丰富的数据和理论支持.

关键词: Ag(100)表面氧吸附, 缺列再构, STM 图像

PACC: 7300, 6820

1. 引言

金属银在很多重要的化学工业的反应过程中都具有很关键的催化作用, 例如一个很典型的例子就是乙烯环氧化反应^[1]



由于这个过程是很多反应物产生的中间过程, 像表面活性剂、溶剂、胺、聚氧乙烯等等, 所以在化学工业中就显得极其重要. 而在次过程中, 粉末状态的银颗粒就可以作为这个反应正向进行的催化剂. 但是对于这个重要反应的第一性原理研究还是比较少的, 因此和 Ag 表面有关的吸附问题的研究在固体表面物理和化学的研究中具有重要的意义. Cipriani 等人^[2]曾比较系统地研究过氧原子在 Ag(100)表面的吸附问题, 得到如下的结果: 清洁的 Ag(100)表面的弛豫 $\Delta d_{12}/d_0$ 为 -2.00% , $\Delta d_{23}/d_0$ 是 $+0.82\%$, 与实验值有一定的差异; 他们还计算了各种不同覆盖度下的吸附情况, 得到了一系列相关结果. 他们认为: 氧原子吸附位置的不同对表面结构的弛豫会产生很

大的影响, 不同覆盖度下表面结构也会发生显著的变化, 在 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附时甚至会出现缺列再构的现象. 我们组以前也研究过和 Ag(100)非常类似的 Cu(100)表面氧原子的吸附^[3], 得到的结果与 Ag(100)O 相仿. 在 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附结构下, 在 010 方向, 每隔两列就会产生一次铜原子的缺失, 同时伴有表面原子的横向位移.

虽然有关 Ag(100)O 系统已经发表了一些有关的理论结果, 它们和实验之间的符合也是可接受的, 但是绝大部分工作都是在 LDA 的基础上进行的. 即使是文献 [2] 也是使用了比较初步的 GGA 交换关联势, 和实验之间的差距仍然存在. 还有有关 Ag(100) $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 表面原子位置的测定和 STM 图像的实验研究, 仍然处于初步阶段. 为了从理论上更进一步地对 Ag(100)表面的氧原子吸附问题进行探讨和分析, 本文用第一性原理的总能方法, 对上述表面吸附进行了结构计算, 得到了一系列的表面弛豫、吸附特性、表面能量、功函数、电子态和 STM 图像等结果. 本文的计算主要解决了以下问题: (1) $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附 Ag(100)表面结构下, 每隔两列

* 国家自然科学基金(批准号: 10204018)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: mqtan@zju.edu.cn

就会产生银原子的缺列再构; 2) 表面吸附的氧原子具有一定的金属性, 说明氧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) 计算了上述表面在各种偏压和针尖高度下的 STM 图像。

2. 计算方法

本文使用的密度泛函自洽计算使用了维也纳从头计算程序包^[4](Vienna *ab initio* simulation package, VASP). 这是一个第一性原理的量子力学分子动力学程序包, 采用超软赝势^[5]或投影子缀加波(projector-augmented wave, PAW)^[6]并以平面波为基函数进行总能和电子结构的计算. 计算中交换关联能部分包含了由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似^[7](文献中称为 GGA96 或 GGA-PBE). 这里我们在计算 $p(1 \times 1)$ 和 $c(2 \times 2)$ 的结构时选用了七层原子构成层晶(slab)结构来模拟表面, 其中六层是基底银原子, 最上面的一层是表面银原子, 氧原子就吸附在最外层的银原子层上. 吸附表面另外一边的四层作为衬底是固定的, 而其余的三层在结构优化计算中是可以变化的, 用来模拟表面原子的弛豫. 在 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 构型中, 选取了七层原子构成 slab 结构, 其中四层固定而表面三层可以弛豫, 而且与上面不同的是, 这里的表面吸附了两个氧原子, 并且由于缺列再构而使得表面银原子层少了一个银原子. 在 z 方向周期性排列的相邻 slab 之间留有厚度超过 1 nm 的真空区域, 以避免层晶之间的干扰. 我们对这些设置进行了必要的数值检验, 表面这个结构模型足以保证计算的精确度, 又不至于使计算量过于庞大.

Ag(100) $p(1 \times 1)$ 的计算采用了 $16 \times 16 \times 1$ 的布里渊区(BZ)网格, $c(2 \times 2)$ 则是 $12 \times 12 \times 1$, 而对于 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ k -mesh 为 $12 \times 6 \times 1$, 采用 Monkhorst-Pack 方案^[8]自动产生的不可约 k 点作自洽计算. 原子平衡位置的搜索使用了 Hellman-Feymann 力的共扼梯度(CG)算法^[9], 结构优化中的总能收敛性判据为 10^{-5} eV, Hellman-Feynman 原子力的收敛判据为 10^{-3} eV/nm. 平面波展开的截止能量 E_{cut} 在 $p(1 \times 1)$ 和 $c(2 \times 2)$ 为 400.0 eV, 而在 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 取 500.0 eV, 通过改变 k -空间取样点密度和截止能量进行收敛性的检验, 发现这些设定足以保证计算的精确度.

3. 计算结果

3.1. 清洁 Ag(100) 表面的原子结构

在考虑氧原子的吸附之前, 我们先来研究一下清洁的 Ag(100) 表面的表面弛豫. 根据我们优化计算得到的大块晶体银的晶格参数 $a = 0.4158$ nm, 比实验值 0.4086 nm^[10] 约大了 1.8%. 我们以七层 Ag(100) 层晶模型作为模拟 Ag(100) 表面, 计算了其表面能、功函数和原子位置的弛豫特性, 并把它和其他实验以及理论计算结果做了对比(见表 1). 我们在这些计算中, 使用了平面波展开的截止能量 E_{cut} 为 400.0 eV. 在表 1 中还罗列了有关清洁 Ag(100) 表面原子弛豫和功函数, 以及表面能的理论计算和实验结果^[2, 11-17].

可以看到, 我们计算所得到的表面弛豫结果为 $\Delta d_{12}/d_0$ 为 -1.38% , $\Delta d_{23}/d_0$ 为 $+0.52\%$, 而 $\Delta d_{34}/d_0$ 则是 $+0.37\%$, 相比其他计算和实验结果, 弛豫幅度都稍微小了一些. 从表面能 σ 上可以清楚地发现, 所有 GGA 赝势的结果都是 5 eV/nm² 左右, 而所有 LDA 都大约为 8 eV/nm². 我们知道对于固体表面的能量计算, 一般而言 GGA 得到的结果比 LDA 要更精确可靠一些. 而本文计算得到的 σ 也是 5 eV/nm², 与其他 GGA 的结果之间有高度地符合. 至于表面原子位置弛豫, 可以看到本文结果确实与其他基于 GGA 91^[18, 19] 计算结果比较一致, 由于这里采用的是比 GGA 有所改进的 PAW-PBE 赝势, 所以可能得到的弛豫值更小.

表 1 清洁 Ag(100) 表面的弛豫特性、功函数和表面能的比较

	$(\Delta d_{12}/d_0)\%$	$(\Delta d_{23}/d_0)\%$	$(\Delta d_{34}/d_0)\%$	Φ/eV	$\sigma/\text{eV/nm}^2$
LDA ^[2]	-2.0	+0.36	—	4.60	8
GGA ^[2]	-2.0	+0.82	—	4.18	5
LDA ^[11]	-1.9	—	—	4.43	8
LDA ^[12]	-1.3	+1.0	+0.8	4.43	8
GGA ^[13]	-1.5	+0.8	+0.9	4.44	5
GGA ^[14]	-1.7	+0.7	+0.2	4.33	—
Exp.	± 1.5 ^[15]	± 1.5 ^[15]	—	4.62 ^[16]	8 ^[17]
本工作	-1.38	+0.52	+0.37	4.23	5

注: d_0 是体相银(100)面间距, Δd_{ij} 为从表面算起的第 i 和第 j 层 Ag(100)面间距离的改变; Φ 和 σ 分别代表功函数和表面能.

3.2. Ag(100) p(1×1)-O 和 c(2×2)-O 表面的原子结构

下面来比较一下,在 p(1×1)和 c(2×2)结构下氧原子吸附 Ag(100)表面时的原子结构、吸附能及功函数等结果(见表 2).计算吸附能的时候采用了如下公式:

$$E_{\text{ads}} = E^{\text{clean}} + \frac{1}{2}E^{\text{O}_2} - E^{\text{O-saturated}} \quad (1)$$

由表格中的数据比较可以发现,本文结果同其他计算的结果基本符合.比较有趣的是,在 p(1×1)吸附时,hcp 吸附位置的氧原子会进入到最表层和次表层之间,造成了 Δd_{12} 急剧膨胀多达 +30%,这主要是由于氧原子和金属层之间的排斥作用所造成的.

表 2 p(1×1)和 c(2×2)-O 吸附 Ag(100)表面的 Ag-O 间距、吸附能、功函数和弛豫特性的比较

		($\Delta d_{12}/d_0$)/%	($\Delta d_{23}/d_0$)/%	$h_{\text{Ag-O}}/\text{nm}$	Φ/eV	$E_{\text{ads}}/\text{eV/atom}$
p(1×1)	LDA ^[2]	+35.9	-1.5	-0.044	4.11	0.23
	GGA ^[2]	+32.5	-1.9	-0.036	3.94	0.23
	本工作	+32.1	-1.2	-0.032	4.24	0.26
c(2×2)	LDA ^[2]	+2.7	-0.4	0.075	—	1.14
	GGA ^[2]	+3.2	-0.9	0.071	—	0.74
	本工作	+4.0	-1.0	0.071	5.15	0.56

注: $h_{\text{Ag-O}}$ 为吸附氧原子和第一层 Ag(100)面的距离, E_{ads} 为氧原子吸附能.

3.3. Ag(100) ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-2O 表面的原子结构和电子态

($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-2O 吸附 Ag(100)面的原子结构示意图如图 1. 结构模型还是和上面进行的计算一样.表 3 中给出了其原子和电子结构第一性原理研究的结果,并与其他计算、实验的结果进行了比较.由于($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-2O 吸附 Ag(100)结构下,会产生和 Cu(100)表面吸附^[3]相似的缺列再构模式(表面银原子会每隔两列就会产生一列的缺失),这种特殊的几何特性导致了银原子层不同位置的原子相对于氧原子具有不同的对称情况,它们的垂直和水平位置都产生了一定的起伏,因此 Ag-O 之间的距离有所差异.可以看到,最表层和次表层原子的垂直位置产生了分离,而氧和最表层银原子在水平方向上也出现了一定的平移,本文的计算结果和其他理论计算的数据都显示了这一点.关于($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-2O 吸附 Ag(100)面的实验研究,目前所做的工作比较

少,尚处于初步阶段. Rocca 等人^[20]做了一个此表面的 LEED 实验,得到的结果如表 3,可以看到,实验值和理论计算之间存在着一定的差异,我们认为,这可能是由于 LEED 计算本身的设置和实验条件所造成的,更加具体可靠的结果还需要通过进一步有效的实验来测定.原子弛豫 $\Delta d_{12}/d_0$ 为 +7.7% 和 c(2×2)结构相比要明显变大,而吸附能相比 c(2×2)结构则由 0.56 eV/atom 增大至 0.99 eV/atom,这也说明了($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°吸附结构更加稳定.本文还计算得到了表面能 σ 为 5.9 eV/nm²,也与其他数据相符合.

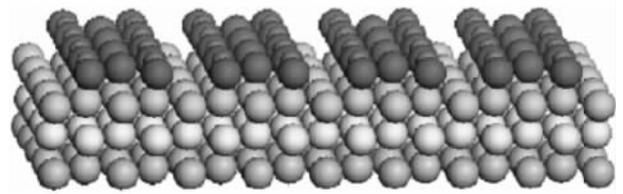


图 1 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-2O 吸附 Ag(100)面的原子结构示意图

表 3 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-2O 吸附 Ag(100)表面的吸附能、表面能及原子结构弛豫特性的比较

	LDA ^[2]	GGA ^[2]	GGA ^[13]	Exp. ^[20]	本工作	Cu(100) ^[3]
$E_{\text{ads}}/\text{eV/atom}$	1.26	0.90	0.94	—	0.99	—
$\sigma/\text{eV/nm}^2$	6.8	4.2	5.4	—	5.9	—
h_1/nm	0.030	0.025	—	-0.030	0.010	-0.019
h_2/nm	0.014	0.014	—	-0.015	0.014	0.010
h_3/nm	0.208	0.217	—	—	0.212	0.183
$d_{\text{Ag-O}}/\text{nm}$	0.204	0.206	0.209	—	0.210	—
$\Delta_{\text{lat}}\text{O}/\text{nm}$	0.004	0.003	—	0.036	0.002	0.004
$\Delta_{\text{lat}}\text{Ag}/\text{nm}$	0.022	0.022	—	0.006	0.023	0.024
($\Delta d_{12}/d_0$)/%	+5.0	+6.3	+8.4	—	+7.7	—
($\Delta d_{23}/d_0$)/%	-0.6	-1.4	-1.2	—	+1.5	—

注: h_1, h_2, h_3 和 $d_{\text{O-Ag}}$ 等的意义见图 2.

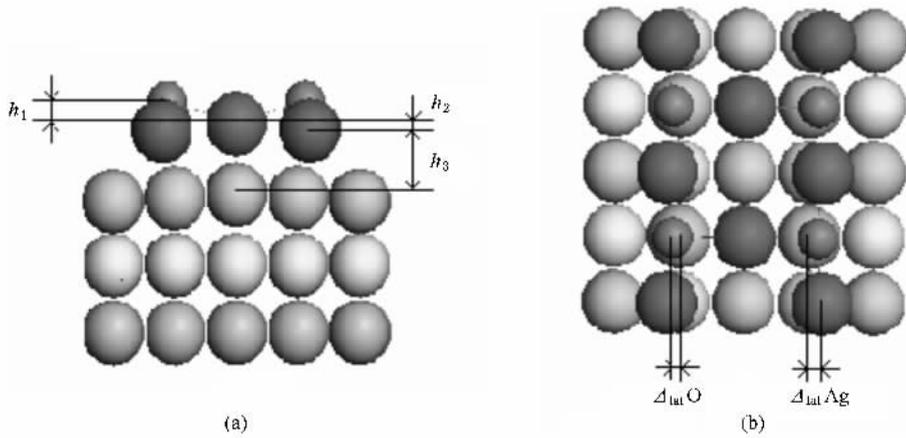


图 2 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-2\text{O}$ 吸附 $\text{Ag}(100)$ 表面结构 (a)侧视图 (b)顶视图

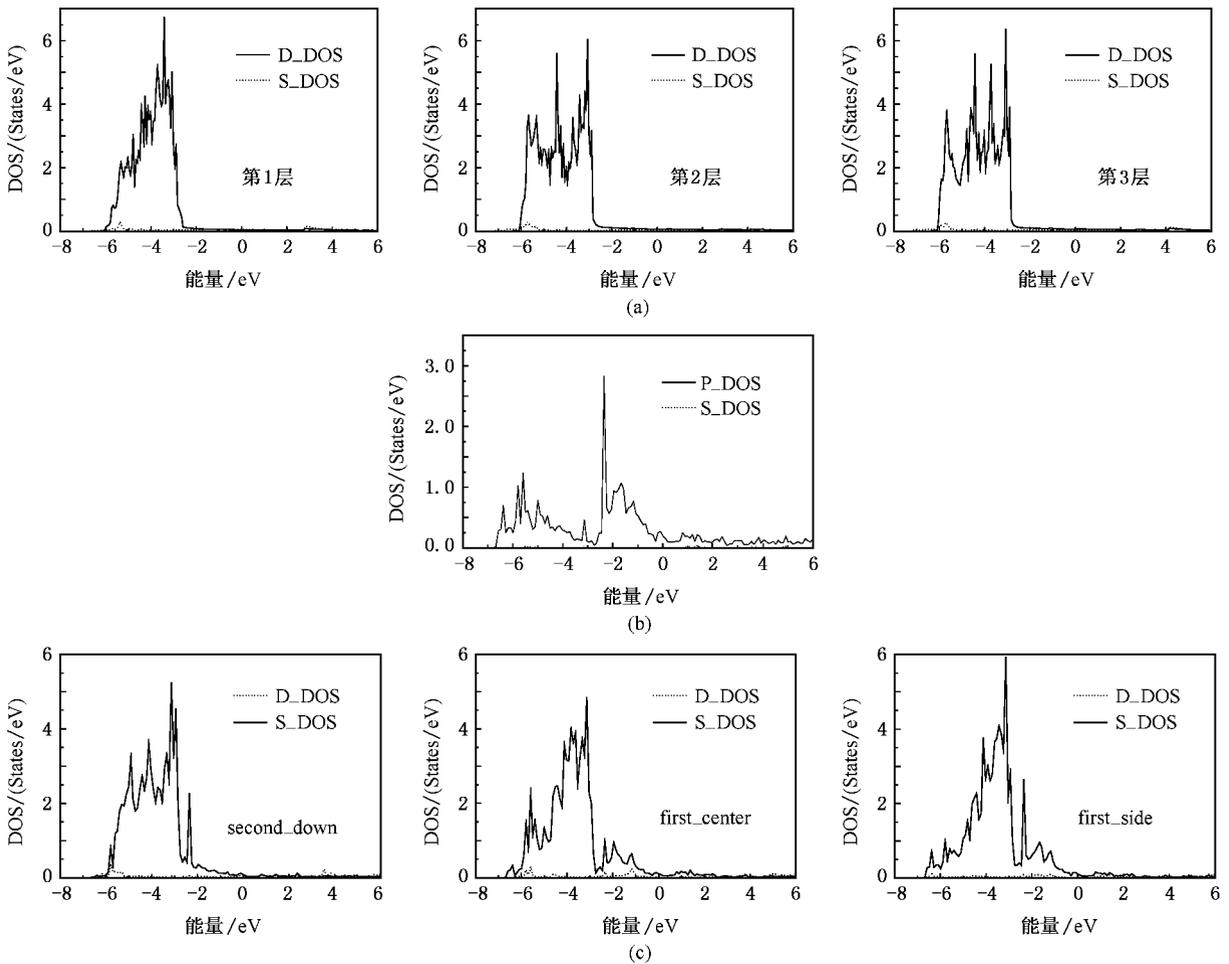
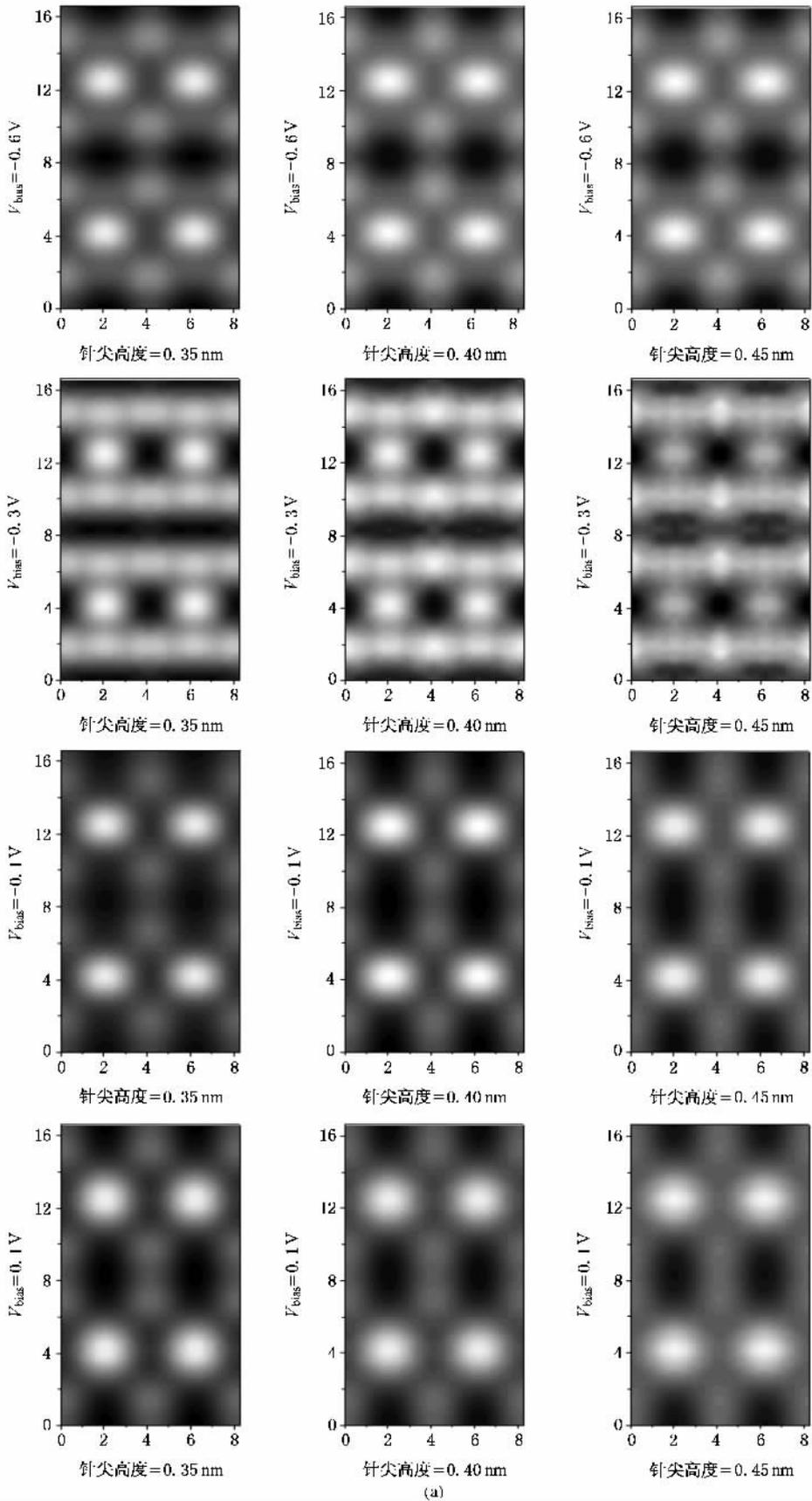


图 3 清洁 $\text{Ag}(100)$ 和 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-2\text{O}$ 吸附 $\text{Ag}(100)$ 表面的电子态密度 (DOS) (能量 Energy 的参考点是费米能级) (a) 清洁 $\text{Ag}(100)$ 表面三层原子的局域电子态密度 (First Layer 为第一层, Second Layer 为第二层, Third Layer 为第三层) (b) $\text{Ag}(100)(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-2\text{O}$ 中表面被吸附的氧原子局域电子态密度 (c) $\text{Ag}(100)(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-2\text{O}$ 中衬底银原子局域电子态密度 (其中 Second-down 表示第二层位于氧原子下方的银原子, First-Center 是位于第一 $\text{Ag}(100)$ 层中两个氧原子间的银原子, First-Side 是第一层胞边缘的银原子)



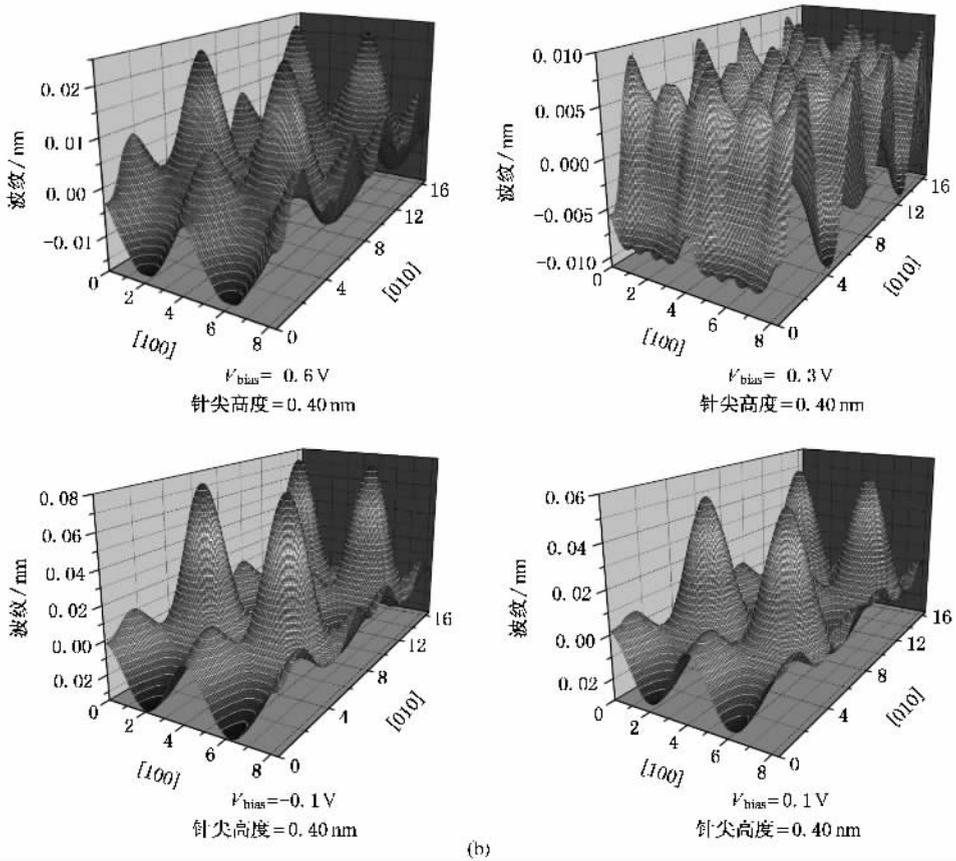


图4 ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ -2O 吸附 $\text{Ag}(100)$ 表面的 STM 模拟图像(长度单位为 nm, 能量 Energy 的参考点是费米能级)(a) STM 形貌图;(b) 0.40 nm 针尖高度几种偏压下的线扫描(V_{bias} 为样品上的偏压, Tip height 为针尖高度, Corrugation 为 STM 在扫描时的针尖起伏)

图 3 给出了平衡结构下氧原子和银原子层的局域电子态密度(LDOS). 其中图 3(a) 给出的是清洁的 $\text{Ag}(100)$ 第一、二、三层的 LDOS, 可以看到 $\text{Ag}(100)$ 面中占主导地位的是 4d 态, 由于表面作用, 表层和里层的电子态密度都有所变化. 图 3(b) 表示了表面吸附的氧原子的电子态密度, 主要为 2p 的态密度, 可以看到, 表层氧原子也具有一定的金属性, 通过和衬底原子的杂化作用形成了具有二维特性的氧的能带. 图 3(c) 是表层和次表层与吸附氧原子最近邻的三个银原子的电子态密度, 这里在费米能级以下约 2.4eV 处出现了尖锐的态密度峰, 对比图 3(b), 发现氧原子在这个位置也有尖锐的态密度峰, 而清洁的银在此处则是没有的, 这说明了这个表面局域是 Ag-O 杂化的结果. 可以认为, 在 $\text{Ag}(100)$ 表面($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ -2O 吸附的结构下, 吸附氧原子和衬底银原子层之间的结合主要来源于表层银原子的 4d 态和吸附氧原子的 2p 态的相互作用.

3.4. ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^\circ$ -2O 吸附 $\text{Ag}(100)$ 表面的 STM 模拟图像

STM 图像计算的一般理论由 Tersoff 和 Hamann^[21] 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, 有关细节可以参阅文献[22]. 本文在此只给出简要的论述. 在给定样品上加偏压时, STM 测量的基本物理量是隧道电流 I , 它是 $x = (x, y)$ 和 z 的函数, 即

$$I = \mathcal{K}(x, z). \quad (2)$$

如果 z 垂直于近乎理想的固体表面, 隧道电流可以分解为一个常数项(即与 x 无关)和一个小的可变量之和, 后者表示了表面的特征或者起伏,

$$\mathcal{K}(x, z) = I_0(z) + \Delta \mathcal{K}(x, z), \quad (3)$$

其中 I_0 和 ΔI 满足条件

$$|\Delta \mathcal{K}(x, z)| \ll |I_0(z)|. \quad (4)$$

根据这些关系, 我们可以导出恒流条件下的形貌像,

或者等价地 STM 的针尖起伏由下面的公式决定^[22] :

$$\Delta z(x) = - \frac{\Delta I(x)}{\left(\frac{dI_0(z)}{dz} \right)}. \quad (5)$$

利用上面的公式,我们计算了 Cu(100)(2×2)N 表面的 STM 的线扫描的形貌图,得出了和实验结果非常一致的起伏高度^[23].

利用上面描述的方法,我们计算了在不同的偏压 V 下,针尖相对于表面吸附 O 原子不同高度时的 STM 图像,主要结果在图 4 中给出.所有的偏压以样品上所加偏压为准,这样负偏压测量到的是样品的电子占据态的性质.相应的,样品正偏压表示电子从针尖流向衬底,此时探测到的是样品中未占据的空态性质.图中黑白对比表示态密度的相对大小,白色表示态密度比较高,黑色反之.通过计算偏压 V 为 -0.6 V , -0.3 V , -0.1 V 和 $+0.1\text{ V}$, 针尖高度分别为 0.35 , 0.40 , 0.45 nm 时的 STM 图像,可以很清楚的看到 Ag(100)面上的原子结构,在偏压 $V = -0.3\text{ V}$ 时,出现了与其他条件下不同的 STM 图像,这可能是由于表面态的影响,在这个能量区域态密度相互叠加杂化而造成的.这个结果为实验工作者的 STM 扫描实验提供了一定的理论支持.

4. 结 论

本文用密度泛函理论和第一性原理总能计算研

究了 Ag(100)表面 $p(1 \times 1)$, $c(2 \times 2)$ 和 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 覆盖度下氧原子吸附问题,得到了表面结构、弛豫特性、吸附能量以及表面功函数等一系列结果,具体罗列如下:

1. 在 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附 Ag(100) 表面的情况下,每格两列就会缺失一列的银原子,即产生缺列型再构,这导致了 Ag 原子层间的垂直距离的差异和水平位置的偏移.计算得到的结构弛豫比 Ag(100) $c(2 \times 2)$ O 明显增大,比较两者的吸附能,可以发现 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 的吸附结构更加稳定.我们还得到了表面能 σ 为 5.9 eV/nm^2 , 与其他理论研究和实验结果符合.进一步的态密度计算表明:在 Ag(100)表面上的 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附结构下,吸附氧原子和衬底银原子层之间的结合主要来源于表层银原子的 4d 态和吸附氧原子的 2p 态的相互作用.

2. 本文最后分别在不同偏压和针尖高度下,计算得到了 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -2O 吸附 Ag(100) 表面时的 STM 模拟图像,可以发现在缺列再构模型下,表面上被吸附的氧原子在 STM 扫描下表现为透明的,这些结果为实验工作者在实验室中获得清晰的 STM 图像提供了丰富的信息和理论依据.

- [1] Streitwieser A, Heathcock C H, Kosower E M 1992 *Introduction to Organic Chemistry*, 4th ed. (New York: MacMillan Publishing Company)
- [2] Cipriani G, Loffreda D, Corso A D, Gironcoli S, Baroni S 2002 *Surf. Sci.* **501** 182
- [3] Cai J Q, Tao X M, Chen W B, Zhao X X, Tan M Q 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 5350 [in Chinese] 蔡建秋、陶向明、陈文斌、赵新新、谭明秋 2005 物理学报 **54** 5350]
- [4] Kresse G, Furthemüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
Kresse G, Furthemüller J 1996 *Phys. Rev. B* **55** 11169
- [5] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [6] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [7] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [8] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [9] Payne M C, Teter M O, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [10] Hellwege K H, Hellwege A M (edited) *Landolt-Bornstein, New Series, Vol. III/6, Structure Data of Elements and Intermetallic Phases* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1971)
- [11] Methfessel M, Paxton A T 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3616
- [12] Erschbaumer H, Freeman A J, Fu C L, Podloucky R 1991 *Surf. Sci.* **243** 317
- [13] Gajdos M, Eichler A, Hafner J 2003 *Surf. Sci.* **532** 272
- [14] Wang Y, Jia L L, Wang W N, Fan K N 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 3662
- [15] Li H, Quinn J, Li Y S, Tian D, Jona F, Marcus P M 1991 *Phys. Rev. B* **43** 7305
- [16] Michaelson H B, 1993 In: Lide, D, R. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th ed., CRC Press, Boca Raton, FL 12-105
- [17] Tyson W R, Miller W A 1972 *Surf. Sci.* **62** 267
- [18] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244

- [19] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Singh D J , Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [20] Rocca M , Savio L , Vattuone L , Burghaus U , Palomba V , Novelli N , Mongeot F B , Valbusa U , Gunnella R , Comelli G , Baraldi A , Lizzit S , Paolucci G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 213
- [21] Tersoff J , Hamann D R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998
- Tersoff J , Hamann D R 1983 *Phys. Rev. B* **31** 805
- [22] Chen C J 1993 *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford : Oxford University Press)
- [23] Tao X M , Tan M Q , Zhao X X , Chen W B , Chen X , Shang X F 2006 *Surf. Sci.* **600** 3419

A density-functional theory study on the chemisorption and STM images of Ag(100)/O surface^{*}

Chen Wen-Bin Tao Xiang-Ming Chen Xin Tan Ming-Qiu[†]

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

(Received 1 April 2007 ; revised manuscript received 8 May 2007)

Abstract

In this article we have investigated the influence of oxygen adsorption on the surface geometry and electronic properties of Ag(100) surface by using the density-functional theory calculations. The total energy calculations based on projector-augmented wave (PAW) method have been performed to describe the adsorption geometry at several coverages of oxygen adsorption including $\sqrt{1 \times 1}$, $\sqrt{2 \times 2}$, and $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$, and a series of main physical properties at these coverages on Ag(100) surface such as the surface relaxation, adsorption energy, work function and so on. The results presented in this work show that for an Ag(100) $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -2O geometry, the most stable atomic structure is a type of missing-row reconstruction. Eventually, this structural change causes various displacements of surface atoms which have been calculated in this work. The calculations on the local density of states reveal that in the Ag(100) $(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ -2O geometry the cohesive effect between the adsorbed oxygen atoms and the substrate Ag layer is essentially due to the sufficient Ag4d-O2p orbital hybridization. Finally we have simulated the STM images for several bias-voltages and tip heights, providing experiments with abundant data and theoretical support.

Keywords : Ag(100)/O surface, missing-row reconstruction, STM image

PACC : 7300, 6820

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

[†] Correspondence author. E-mail : mqtan@zju.edu.cn