

## 表面物理讲座第二讲 晶体表面的几何结构

沈毓沂

(天津师范学院物理系)

所谓表面是指整个晶体三维周期性结构和真空之间的过渡层,可以看作一种特殊的相——表面相。由于最小能量原理、表面原子相互作用以及表面原子与外来原子相互作用的结果,其原子排列和化学组分与体内不尽相同,发生如下一些现象:表面重构——表面原子排列情况和体内原子不同;表面弛豫——表面原子层间距偏离体内原子层间距,发生压缩或膨胀;台阶表面——表面不是真正平坦的,而如楼梯一般形成有规则无限的延伸;表面吸附——外来原子分子为表面俘获,覆盖于表面形成有规则的几何图形;表面合金——表面层以下几层内化学组分明显的与体内不同;表面分凝——体内杂质或多元系化合物的某一元素在表面富集等等,这些都已为实验所证明。

如果衬底点阵和表面平行的晶面上有下列平移群:

$$T = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}; \quad (1)$$

而对于表面点阵则有下列平移群:

$$T_s = n'\mathbf{a}_s + m'\mathbf{b}_s, \quad (2)$$

其中  $n, m$  和  $n', m'$  分别为整数,  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  和  $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$  分别为衬底点阵和表面点阵的基矢。取衬底点阵作为参考。在简单情况下  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  和  $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$  之间有下列关系:

$$\mathbf{a}_s = p\mathbf{a}, \quad \mathbf{b}_s = q\mathbf{b}, \quad (3)$$

此处  $p, q$  为正整数,此时表面点阵基矢平行于衬底点阵基矢,表面结构可以表示为

$$E\{hkl\} = (p \times q) - D, \quad (4)$$

其中  $E\{hkl\}$  为衬底材料的记号,  $\{hkl\}$  为衬底的晶面指数,  $D$  为吸附层的化学符号。在一般

情况下,则有下列关系:

$$\mathbf{a}_s = p_1\mathbf{a} + q_1\mathbf{b}, \quad \mathbf{b}_s = p_2\mathbf{a} + q_2\mathbf{b}. \quad (5)$$

如果  $\mathbf{a}_s$  与  $\mathbf{a}$  之间的夹角同  $\mathbf{b}_s$  与  $\mathbf{b}$  之间的夹角相等,则此时表面结构可以写成

$$E\{hkl\} = \frac{|\mathbf{a}_s|}{|\mathbf{a}|} \times \frac{|\mathbf{b}_s|}{|\mathbf{b}|} - \alpha - D, \quad (6)$$

其中  $\alpha$  为表面点阵基矢相对于衬底点阵基矢的旋转角。大多数实验数据属于上述情况,更为一般而难以用(6)描述的情况,可以采取  $2 \times 2$  矩阵来说明<sup>[1]</sup>。

应该注意,由于最小能量原理和表面原子的相互作用,晶体表面不是严格的二维结构或三维晶体的表面延伸,表面问题存在一定的“深度”是属于一个准三维问题,因此在应用二维结晶学知识处理问题时,必须考虑到它们的区别。

### 一、清洁表面和吸附表面

清洁的表面具有两个特点:表面总的杂质含量不超过  $10^{-3}$  原子单层和晶格排列完整有序。实际制备清洁表面的方法是多种多样的。在超高真空 ( $\sim 10^{-10}$  托) 条件下,将近似完美的晶体沿某一解理面劈开(必要时可在低温下进行,以增加脆性)或按需要沿任一晶面切开,然后进行一系列的化学清洗和超高真空下的热处理,还可以采用真空蒸发及分子束外延。通常如上得到的表面有时存在少量杂质,主要是碳、氧、硫、氮,同时有序程度可能也不高(一般表面杂质可由俄歇电子谱仪 AES 控制,对 AES 不灵敏的氢和氮可由电子能量损失谱仪 ELS 控制,

而有序程度则由低能电子衍射 LEED 控制)。此时应该考虑进行真空高温处理,使杂质沾污退吸,有控制地氧化(除碳和硫)或氢中还原(除氧);低能离子(氢、氦或氩)轰击——退火,使表面层剥离或使杂质飞离表面;还可用等离子体腐蚀。

吸附表面是指任何原子或分子被表面俘获,其含量大大超过  $10^{-3}$  原子单层,而在表面有规则地铺开。这种原子、分子可能来自外界,也可能由内部杂质在表面分凝引起。

不论清洁表面或者吸附表面均可形成相同或不同于晶体内部的有序结构。

关于清洁表面,经过多年研究,已经积累了不少可贵的资料,表 1 仅仅反映其中一部分。其中 bcc——体心立方, fcc——面心立方, hcp——六角密堆。除特别注明者,均见文献[1]。

从表 1 和有关文献可以发现存在以下几种情况:

(1) 不论水平方向或垂直方向,表面结构基本上与体内结构相同,可以看作体相晶胞的表面延伸,例如 Al{001} 等。

(2) 在水平方向上表面结构基本上与体内相同,但在垂直方向上表面原子层间距和体内的相比,有膨胀或压缩的弛豫现象,例如 Al

表 1 清洁表面结构

材 料	原子序数	体内结构	表 面	表 面	表 面
Al	13	fcc	{001}	{110} <sup>[2]</sup> 压缩 4%	{111} 膨胀 2.5%
Si	14	金刚石	{001} <sup>[3,4]</sup> (2×1), (2×2) (4×4), c(4×2)	{110} <sup>[5]</sup> (2×1), (5×1) (5×4), (7×1) (9×1)	{111} <sup>[6]</sup> (2×1), (1×1) (7×7)
Fe	26	bcc	{001} <sup>[7]</sup> 压缩 1.5%	{110}	{111}
Ni	28	fcc	{001} 膨胀 2.5%	{110} <sup>[2]</sup> 压缩 5%	{111} 压缩 1%
Zn	30	hcp	(0001) <sup>[8]</sup> 压缩 0—1%		
Ge <sup>[9,10]</sup>	32	金刚石	{001} (2×2), (4×2) (4×4)	{110} (2×1), c(8×10)	{111} (2×1), (2×8)
Mo	42	bcc	{001} <sup>[7]</sup> 压缩 11.5%		
Ag	47	fcc		{110} <sup>[2]</sup> 压缩 7%	
W	74	bcc	{001} <sup>[7]</sup> 压缩 6%		
Pt	78	fcc	{001} <sup>[2]</sup> (1×1), (5×1) (5×20)	{110}	{111} <sup>[10]</sup> 弛豫 1.3%
Au	79	fcc	{001} <sup>[11]</sup> (1×1), (5×20)		{111}
GaAs		闪锌矿	(100) <sup>[12]</sup> c(2×8), c(6×4) c(8×2), (4×1) (3×1), (6×1) c(4×4)	(110)	(111)Ga 面(2×2) <sup>[13]</sup> (111)As 面(2×2) <sup>[13]</sup> (3×3) <sup>[13]</sup>
LiF		NaCl	{001} 压缩		

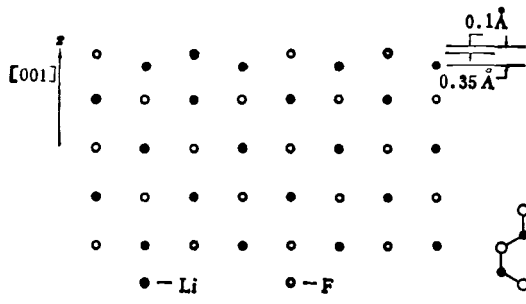


图1 LiF{001}表面压缩所引起的畸变

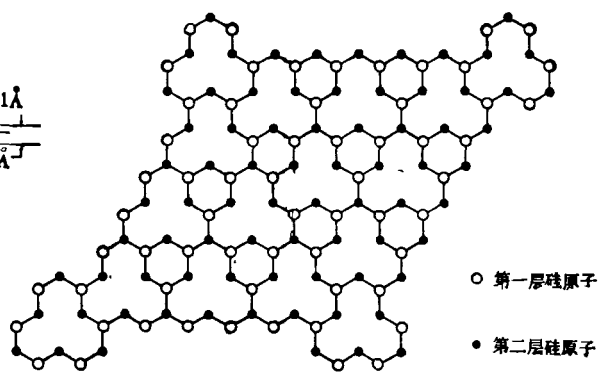


图2 退火Si{111}表面的(7x7)结构(空位模型)

表2 吸附表面结构

衬底	表面晶向	吸附物质	表面结构
Si(14)	{001}-(2x1) {111}	Cs	(2x1) <sup>[131]</sup>
		Ag	(3x1), ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-30° <sup>[141]</sup>
Ni(28)	{001}	O	c(2x2), (2x2), c(2x4) <sup>[151]</sup>
		S	c(2x2), (2x2), c(2x4) <sup>[151]</sup>
		Se	c(2x2), (2x2), c(2x4) <sup>[151]</sup>
		Te	c(2x2), (2x2), c(2x4) <sup>[151]</sup>
		C	c(2x2)
		K	c(2x2)
		Na	c(2x2)
		Cs	c(2x2)
		CO	c(2x2)
			{110}
S	c(2x2)		
CO	(2x1), c(2x2) <sup>[161]</sup> (4x1), c(2x1)		
	{111}	O	(2x2)
		S	(2x2)
		CO	( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-30°, c(4x2) ( $\sqrt{7}/2 \times \sqrt{7}/2$ )-19° <sup>[161]</sup>
Ge (32)	{110}	S	c(8x10) <sup>[17]</sup>
	{111}	S	(2x1) <sup>[17]</sup>
Pt (78)	{001}	O	( $2\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )-45° <sup>[17]</sup>
		CO	( $\sqrt{2} \times 3\sqrt{2}$ )-45°, c(4x2) c(2x2) <sup>[18]</sup>
	{111}	O	(2x2) <sup>[19]</sup> ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-30°, c(4x2) <sup>[10]</sup>
GaAs	(110)	Cs	c(4x4) <sup>[21]</sup>
	(111)	Cs	( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )-19° <sup>[21]</sup>
	(111)	Cs	(4x4), ( $\sqrt{21} \times \sqrt{21}$ ) (3x3), ( $4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3}$ ) <sup>[21]</sup>

{110} 压缩 4%, {111} 膨胀 2.5% 等。以上两种情况多半发生在金属材料中。

(3) 在水平方向上表面结构基本上与体内相同,但在垂直表面方向上,表面基团内两种原子的压缩并不一致,例如 LiF{001} 表面 Li 原子次层和 F 原子次层分别向体内压缩 0.35 Å 和 0.1 Å, 结果两种原子不再处于同一平面,而相距 0.25 Å, 此时原子层之间距离也和体内不同,如图 1 所示。同样情况可以发生在第二、三层,但随着离表面距离的增加,差值迅速消失,通常只考虑第一层效应。这类现象普遍存在于卤化碱和 MgO 这样的离子晶体中。

(4) 在水平方向上表面结构与体内基本上不同,表中列出的有 Si, Ge, GaAs, 近来发现在贵金属 Pt, Au 的{001} 表面也有此类现象。就总体而言, Si{111} 表面是理论和实验上研究最为充分的。众所周知,采取不同的制作方法可以获得不同的表面结构:(a) 在超高真空中解理可得亚稳 (2×1) 结构,(b) 加热温度超过 1000°C 然后迅速冷却可得亚稳“淬火 (1×1)”结构,(c) 采取不同的真空度和加热温度进行退火处理(真空度越高,退火温度越低)可以得到稳定 (7×7) 结构(图 2)。预先对晶体进行适当的热处理,然后在超高真空中解理也可获得 (7×7) 结构。

以上得到的清洁表面的几何模型,并不是最终的结果,实际情况相当复杂,因为有时 LEED 数据还不能将表面结构唯一地确定。仍以 Si{111}-(7×7) 为例,除了上述 J. J. Lander 和 J. Morrison 提出的空位模型(图 2)外, R. Seiwatz, W. A. Harrison, K. A. R. Mitchell 以及 J. D. Levine, P. Mark, S. M. Mcfarlane 都提出与 LEED 数据不相矛盾的各不相同的四种几何模型<sup>[6]</sup>。人们普遍认识到表面原子的几何排列和电子的微观运动密切相关,要将电子运动发出的任何信息都看作确定表面原子几何排列的依据,这方面工作才刚刚开始。

吸附表面的表面结构可以与衬底体内结构不同,一般说来它决定于衬底单晶的性质、晶面取向、被吸附物质的性质、加热过程、真空度高

低以及其它一些因素,例如被吸附物质的具体制备工艺等等。表 2 选列研究结果,其中  $c(m \times n)$  的  $c$  表示原胞中心存在吸附原子[见图 3(a), 3(c) 和图 4]。

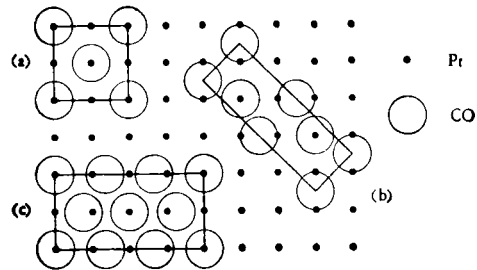


图 3 Pt{001}-(1×1) 表面的 CO 吸附结构  
(a)  $c(2 \times 2)$ ; (b)  $(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})-45^\circ$ ; (c)  $c(4 \times 2)$

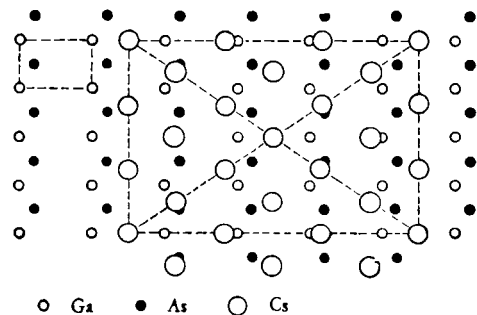


图 4 GaAs (110)- $c(4 \times 4)$ -Cs 结构

综观表 2 和有关文献有以下几点值得注意:

(1) 氧族元素在 Ni{001} 表面的吸附研究是相当有趣的,当  $\theta = \frac{1}{2}$  时 ( $\theta$ ——单原子层覆盖率,即吸附原子数和衬底原子数的比值)形成  $c(2 \times 2)$  结构;而当  $\theta = \frac{1}{4}$  时,形成  $(2 \times 2)$  或  $c(2 \times 4)$  结构。碱金属 K, Na, Cs 在 Ni{001} 表面一律形成  $c(2 \times 2)$  结构,表现出元素的周期性。而氧族元素 S, Se, Te 或卤族元素在 Ag{111} 表面的元素周期性不如上面那样明显。

(2) Ni 的不同晶面吸附同样的元素,可以形成不同的结构, Ni{001}, {110} 和 {111} 表面吸附氧分别形成  $c(2 \times 2)$ ,  $(2 \times 2)$ ,  $c(2 \times 4)$ ,  $(2 \times 1)$  和  $(2 \times 2)$ 。一般晶体都有这样的结果。

(3) 键长不变效应: 吸附过程中所形成的键长等于其它物体中相应的键长。例如硅表面

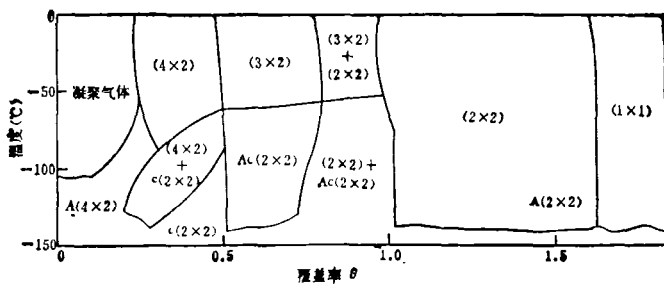


图5 Mo{001} 表面吸附氢所形成的二维相图

吸附氢所形成的 Si-H 键长等于  $\text{Si}_2\text{H}_6$  或  $\text{SiH}_4$  中 Si-H 的键长, Ni{001}-氧族元素的键长等于存在化合物中 Ni-氧族元素的键长。

(4) 等温  $\theta$ -L 曲线一般和 Langmuir 等温  $\theta$ -P 曲线非常相似 ( $L$  的单位是  $10^{-6}$  托·秒)。以 W{110} 表面 CO 吸附为例, 开始  $\theta$  与  $L$  成正比, 上升很快, 逐渐随  $L$  增加而饱和,  $\theta$  趋向平衡值。吸附结构按  $c(4 \times 1)$ ,  $(3 \times 1)$ ,  $(4 \times 1)$ ,  $(5 \times 1)$  顺序随  $\theta$  增加而变化。

(5) 在不同的  $\theta$ ,  $T$  条件下, 吸附表面对应不同的表面结构, 这样的图称为二维相图。图 5 说明 Mo{001} 表面吸附氢所形成的相图。每一小区用相应的符号表示有关结构, A 表示反相区。如果固定  $\theta = 0.45$ , 当  $T = -130^\circ\text{C}$ , 得到  $c(2 \times 2)$  结构; 当温度上升时有一半氢原子改变位置转为  $(4 \times 2)$  结构; 继续升温, 全部氢都变为  $(4 \times 2)$ 。其它情况下的二维相图近来也有不少报道 (例如 Si{111} 表面吸附 Au 所形成的相图)。

(6) 被吸附原子在衬底表面所处的位置有以下几种情况: (a) 顶吸附, 即被吸附原子位

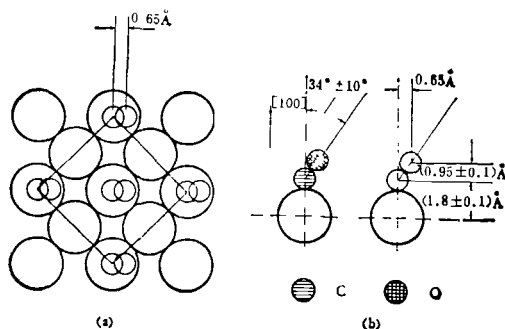


图6 Ni{001}- $c(2 \times 2)$ -CO 结构  
(a) 顶视图; (b) 剖视图

于衬底原子顶部; (b) 桥吸附, 即被吸附原子位于两个衬底原子之间; (c) 中心吸附, 即被吸附原子位于几个衬底原子的中心。如果是吸附分子, 则还有其它相对关系, 例如 CO 在 Ni{001} 表面的吸附, 形成 Ni{001}- $c(2 \times 2)$ -CO。CO 位于 Ni 原子的垂直上方, C 和 Ni 之间距离为  $1.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , C 和 O 距离的水平分量为  $0.95 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , 而 C 和 O 的连线与 Ni{001} 表面法线呈  $34^\circ \pm 10^\circ$  角, C-O 键长为  $1.11 \text{ \AA}$ , 相当于 CO 键长的公认值。同时应该注意 CO 吸附是由 C 接触 Ni, 而不是相反 (图 6)。

## 二、台阶表面结构

晶体表面不单在水平方向出现形形色色的二维结构, 在垂直方向产生各不相同的压缩和膨胀, 还能形成花式繁多的台阶结构。所谓台面-台阶-坎坷 (Terrace-Ledge-Kink, 简称 TLK) 结构模式, 已经在  $\text{UO}_2$ , Cu, Ge, Si, Au, As, Re, W, Pt, Pd, GaAs, ZnO 以及卤化碱晶体某些晶面上观察到。仅以 Pt 为例说明一下, 几种具有代表性的台阶表面结构如图 7 所示。

一般采用  $E(s)-[m(hkl) \times n(h'k'l')]$  符号表示台阶结构, E——化学元素, s——台阶结构,  $m(hkl)$ ——晶面方向为  $(hkl)$  的原子台面,  $n(h'k'l')$ ——晶面方向为  $(h'k'l')$  的台阶, 其高度为  $n$  个原子层。例如 Pt(s)- $[6(111) \times (100)]$  [图 7(b)] 表示 Pt 元素台阶表面, 原子台面方向为  $(111)$ , 有 6 个原子列宽, 台阶方向为  $(100)$ , 高度为一个原子层。从研究较为详细的 Pt 台阶表面得知, 单原子高度的台阶结构占大多数。台阶表面台面最上层之间距离也能发生弛豫现象, 可以膨胀或压缩 (图 8), 有时甚至是非均匀的, 情况相当复杂。

台阶表面吸附气体之后也可以形成各种二维周期性结构。K. Baron 等在 Pt(s) 的正庚烷、甲苯、乙烯及环己烷的吸附研究中已经证实此

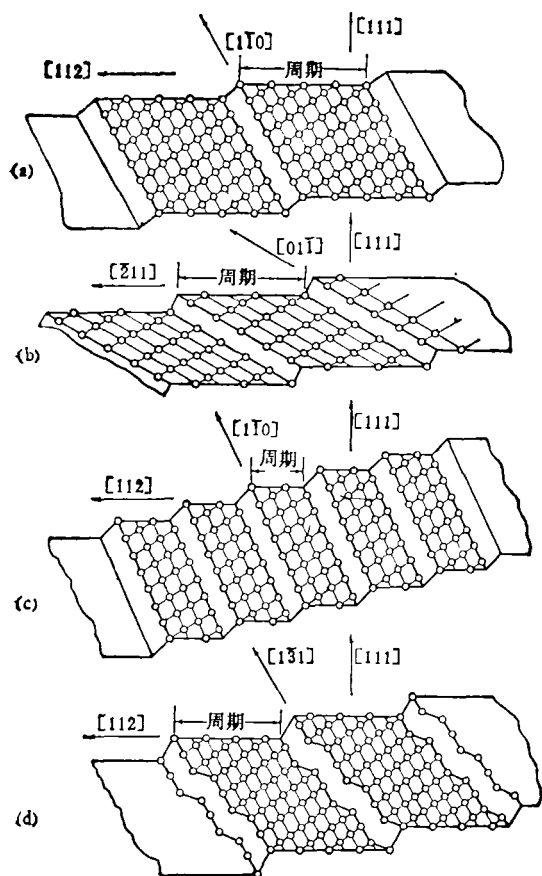


图7 Pt的几种台阶表面结构  
 (a) Pt(s)-[9(111)×(100)];  
 (b) Pt(s)-[6(111)×(100)];  
 (c) Pt(s)-[4(111)×(100)];  
 (d) Pt(s)-[7(111)×(310)]

点。J. L. Gland 也报道 Pt(s)-[12(111) × (111)] 吸附 NO 之后形成 (2×2) 结构。台阶表面的实际意义开始披露。G. A. Somorjai 研究 Pt 催化活性时指出, 台阶表面较之平坦表面更易于吸附 O, H, 同时发现 H<sub>2</sub> 和 D<sub>2</sub> 在平坦表面不相互反应, 而在台阶表面上可以生成 HD 分子, 正庚烷在 Pt 平坦表面不能芳构化为甲苯, 而需要在 Pt 台阶表面上才能环化, 最近又发现还必需有一层氧吸附层, 否则反应无法进行。

### 参 考 文 献

[1] J. A. Storz et al., In Surface Physics of Material (J. M. Blakely, ed.) Academic Press, (1975).

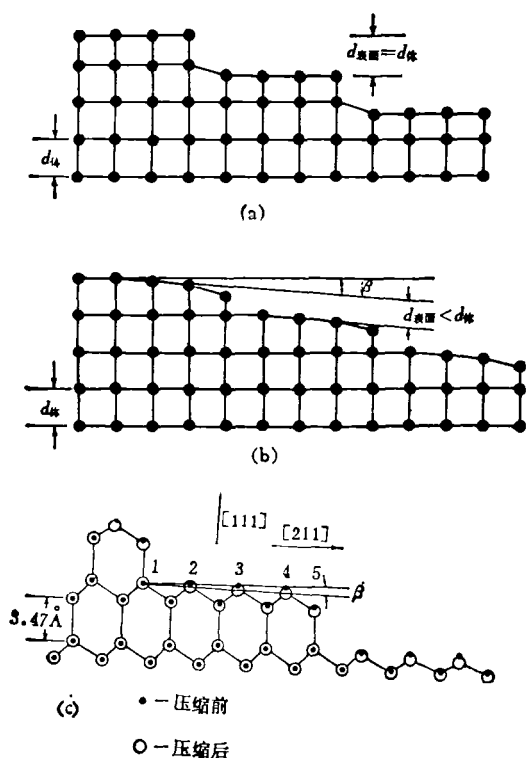


图8 台阶表面的各种不同压缩情况

(a) 均匀压缩; (b) 边界原子压缩;  
 (c) Ge(111) 表面模型

由计算可知各原子的垂直压缩是: 1—  
 0 Å; 2,3—0.22 Å; 4—0.46 Å; 5—  
 0.15 Å

[2] C. M. Chan et al., *Surf. Sci.*, **67** (1977), 1.  
 [3] D. Haneman, in Surface Physics of Phosphors and Semiconductors (C. G. Scott and C. E. Read, ed.) Academic Press, (1975)  
 [4] T. D. Popenkiek, *Surf. Sci.*, **75** (1978), 287.  
 [5] B. Z. Olshanetsky et al., *Surf. Sci.*, **67** (1977), 581. **64** (1977), 224.  
 [6] J. A. Appelbaum, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 1229.  
 [7] F. Jona, *Surf. Sci.*, **68** (1977) 204; *J. Phys. Chem* **11** (1978), 4271.  
 [8] W. N. Unertl, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1978), 263.  
 [9] H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **68** (1977), 356.  
 [10] J. A. Davies, *Surf. Sci.*, **78** (1978), 274.  
 [11] J. F. Wendelkel, et al., *Surf. Sci.*, **71** (1978), 78.  
 [12] F. Massies, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 1353.  
 [13] J. A. Appelbaum, *Surf. Sci.*, **70** (1978), 654.  
 [14] G. Lelay et al., *Surf. Sci.*, **72** (1978), 405.  
 [15] H. Foritzheim, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978), 485.  
 [16] B. E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, **72** (1978), 8.  
 [17] B. Lang et al., *Surf. Sci.*, **47** (1975), 89.

(下转第 165 页)