

# 表面结构

Surface Structures

**Qing-Yu Zhang**

**State Key Laboratory for Materials Modification  
by Laser, Ion and Electron Beams**

# 表面结构 —— 引言

- ❖ 1877年吉布斯(J.W.Gibbs)首先提出“表面相”的概念,指出在气—固界面处存在一种二维的凝聚物质相,它的性质与固体体内有很大的差异。
- ❖ 由于固体只有通过其表面才能与周围的环境发生相互作用,这种表层的存在将对固体的物理化学特性有很大影响。
- ❖ 很多重要的应用课题,如金属的腐蚀与回火变脆、多相催化、材料的外延生长和表面电子器件等都和固体表面的状态有密切的关系。

# 表面结构 —— 引言

- ❖ 通常所说的表面是指大块晶体的三维周期结构与真空之间的过渡区，它包括所有不具有体内三维周期性的原子层，一般是一个到几个原子层，厚度约为0.5~2 nm；表面结构指的就是表面上这一层原子的排列。
- ❖ 了解晶体上原子的排列情况是表面物化性质的基础，因此表面结晶学成为表面物理中首先要讨论的问题。

# 表面结构

## ——表面结构分类

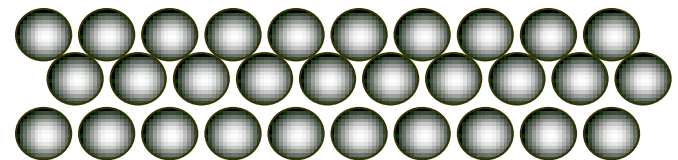
- ❖ 如果讨论的固体是没有杂质的单晶，则作为零级近似可将清洁表面想象成为一个“理想表面”，它是在无限晶体中插进一个平面后将其分成两部分形成的。
- ❖ 在这过程中除了对晶体附加了一组边界条件外没有其他任何变化。在半无限晶体内部，原子和电子的状态都和原来无限晶体中的情况一样。

# 表面结构

## ——表面结构分类

- ❖ 由于在垂直表面方向上三维平移对称性被破坏，电子波函数在表面附近将发生变化，结果造成电子电荷密度的**弛豫**。它在表面层中形成一个新的自洽势，其主要特征是出现一个新的表面偶电层。
- ❖ 金属的这个偶电层有助于形成表面势垒，从而阻止体内电子进入真空。
- ❖ 表面上的原子也有弛豫，它们偏离原来三维晶格时的平衡位置。

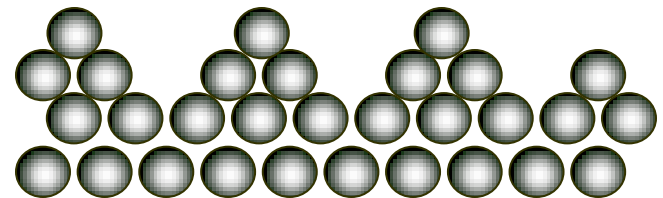
Surface Relaxation



# 表面结构 —— 表面结构分类

- ❖ 最简单的情况就是清洁金属表面顶层的原子向上或向下位移，导致**表面弛豫**。
- ❖ 对于许多共价半导体(如Ge, Si)和少数几种金属，情况更为复杂。由于表面上原子出现明显的弛豫，以致在平行表面的方向上的平移对称性与体内也有明显的不同，这种现象称为“**表面重构**”。

Surface Reconstruction



# 表面结构

## ——表面结构分类

- ❖ Au, Pt的清洁(001)面与体内就很不一样, 它们的顶层原子排列成密堆积的六角结构对称性;
- ❖ 而Ge, Si等共价半导体其(111)表面上的原子分布具有比体内大得多的周期。
- ❖ 真实晶体的清洁表面可以因垂直表面方向上的弛豫和平行表面方向上的重构等原因而形成另一种结晶相。

# 表面结构 —— 表面结构分类

- ❖ 表面物理中经常研究的主要不是清洁表面，而是与固体表面和外来原子或分子的相互作用有关的一类现象，例如化学吸附，外延生长，氧化和多相催化等。
- ❖ 外来的其他原子可以是气相的，也可以是固体内部**偏析**(又称分凝)出来的,它们在固体表面上可以形成各种表面结构：
  - 吸附一个单层的有序排列的原子；
  - 外延生长出多层的有序结构；
  - 吸附的原子与表面原子混合组成有序的表面合金或形成化合物。



# 表面结构 —— 表面结构分类

- ❖ 气体在固体表面的吸附可分为物理吸附和化学吸附两大类。
- ❖ 物理吸附是吸附时吸附原子与衬底表面间的相互作用主要是范德瓦尔斯力，吸附热的数量级约为1千卡/摩尔。
- ❖ 很多惰性气体在金属表面上的吸附(如Xe在Ir上，Ar, Xe, Kr, Nb上的吸附)都属于这一类。
- ❖ 这种吸附对温度很敏感，它们往往是在低温下在表面上形成的密堆积的单层有序结构。

# 表面结构 —— 表面结构分类

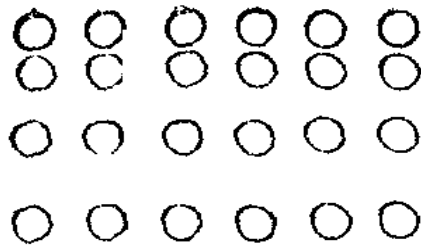
- ❖ **化学吸附**有更大的吸附热，吸附原子与衬底表面的原子间形成化学键，它们可以是离子、金属或共价键。
- ❖ 化学吸附的外来原子基本上可以有以下两种结构：
  - 吸附原子形成周期的粘附层迭在衬底顶部，形成“迭层”；
  - 吸附原子与衬底相互作用形成合金型的结构。
- ❖ 对于合金，表面若干层原子的二维周期性可能逐层改变，实际上存在一个组分与原排列随进入晶体的深度而改变的三维结构，因此比单一迭层的情况要复杂的多。

# 表面结构 —— 表面结构分类

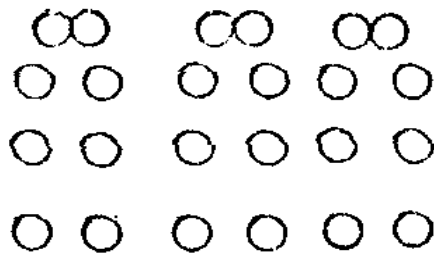
- ❖ 在切割晶体时如果偏离晶体解理面一个小角度，则在切得高密勒指数的表面上还可能出现有规则地分布着的台阶，形成所谓**台阶表面**。
- ❖ 这些台阶相当稳定，在一定条件下可以从实验上决定其宽度和高度。
- ❖ 人们发现对于Pt(111)面其催化活性与面上台阶有关，O, H等气体比较容易吸附在台阶上(而不是在平面上)。对于一定的反应来说台阶的宽度和催化活性间存在一定的关系。

# 表面结构

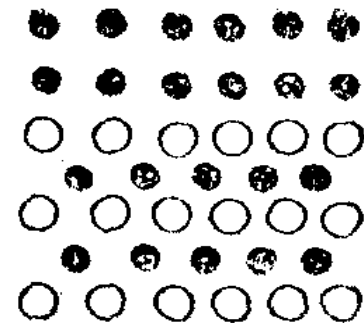
## 表面结构分类



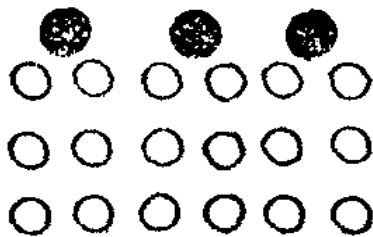
(a) 弛豫



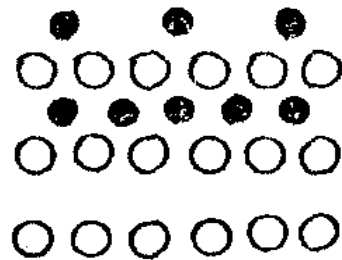
(b) 重构



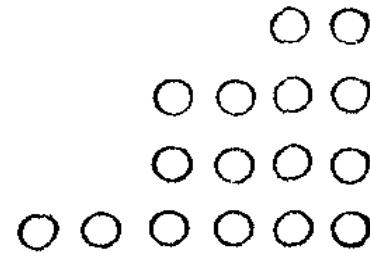
(c) 偏析



(d) 化学吸附



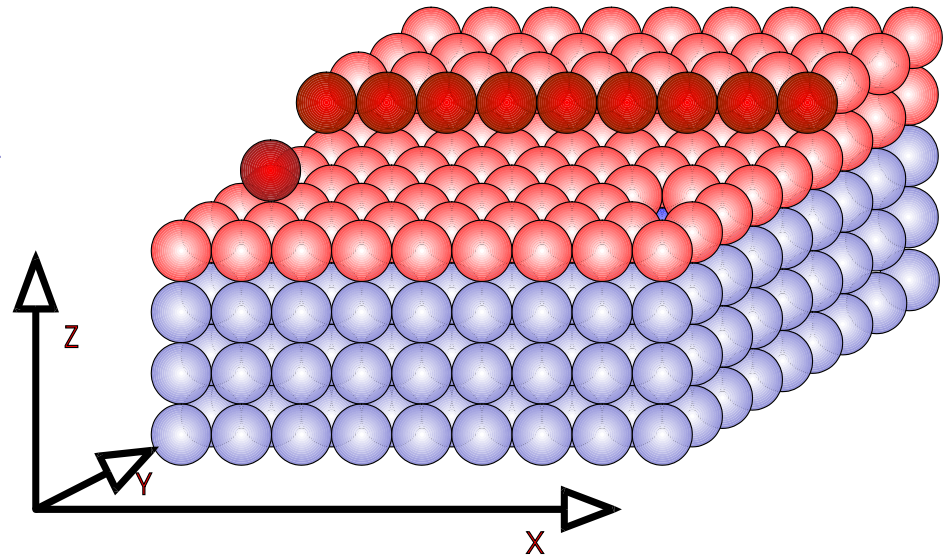
(e) 化合物



(f) 台阶

# 表面结构 —— 二维晶体学

❖ 表面结晶学所要研究的是表面层上二维周期结构的元网格(简称元格)分形状和大小,元格中原子的数目与排列,以及表面元网格与衬底晶格的相对取向。



# 表面结构 —— 二维晶体学

- ❖ 任何具有二维周期性的结构都可以用一个二维晶格或称为网格的点阵加上基元来描述。
- ❖ 这个网格是平面上的点子沿两个方向周期排列所形成的无限点阵，每个点子周围的情况(即原子的排列)都是相同的，这些点子就称为格点。
- ❖ 在每一格点附近相同的这种原子集合(或称原子集团)就称为基元，所以一个网格加上一个基元就唯一的确定了一个表面结构。
- ❖ 对于简单结构，基元可以由一个原子组成，此时网格点就代表原子；对于复杂的表面结构基元，可以由许多原子组成，而格点也代表这样一个原子集团的质心。

# 表面结构 —— 二维晶体学

- ❖ 二维晶体结构的对称性质可用三种对称操作来进行讨论，它们是**平移**、**旋转**与**反映**以及它们的复合操作——**滑移**。
- ❖ 二维晶格中的所有点都可由原点通过下列**平移**来达到

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$$

式中的 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 是二维网格的“元格”。

**在平移操作下，整个表面二维周期结构保持不变。所有的平移操作形成了表面结构的平移群。**

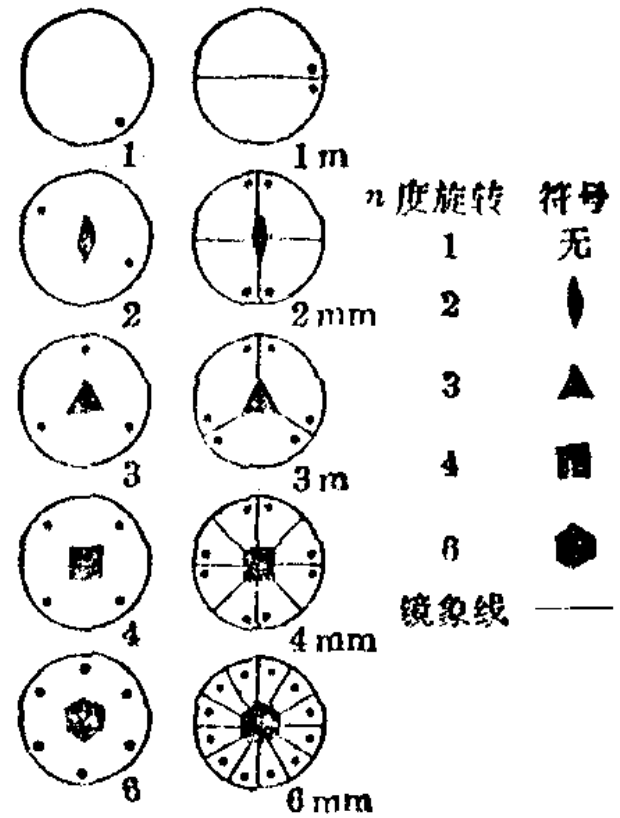
# 表面结构 —— 二维晶体学

- ❖ **旋转**：二维的完整对称性，只允许有限的几种旋转。旋转 $2\pi/2n$ 角度( $n = 1, 2, 3, 4, 6$ )。
- ❖ **镜面反映**。
- ❖ 将五个许可的旋转操作和镜象反映组合起来就得到**十个二维点群**：1, 2, 1m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm。
- ❖ 这里的数字1, 2, 3, 4, 6表示围绕点的旋转操作和第一组等价的镜象线结合起来而产生的其他镜象线。



# 表面结构 —— 二维晶体学

图中给出了各种点群的图形表示和各种对称操作的符号，图中的点子表示等价点的位置，任意一个这种点子都可由该图形所对应的点群中的对称操作变到另一个点子。

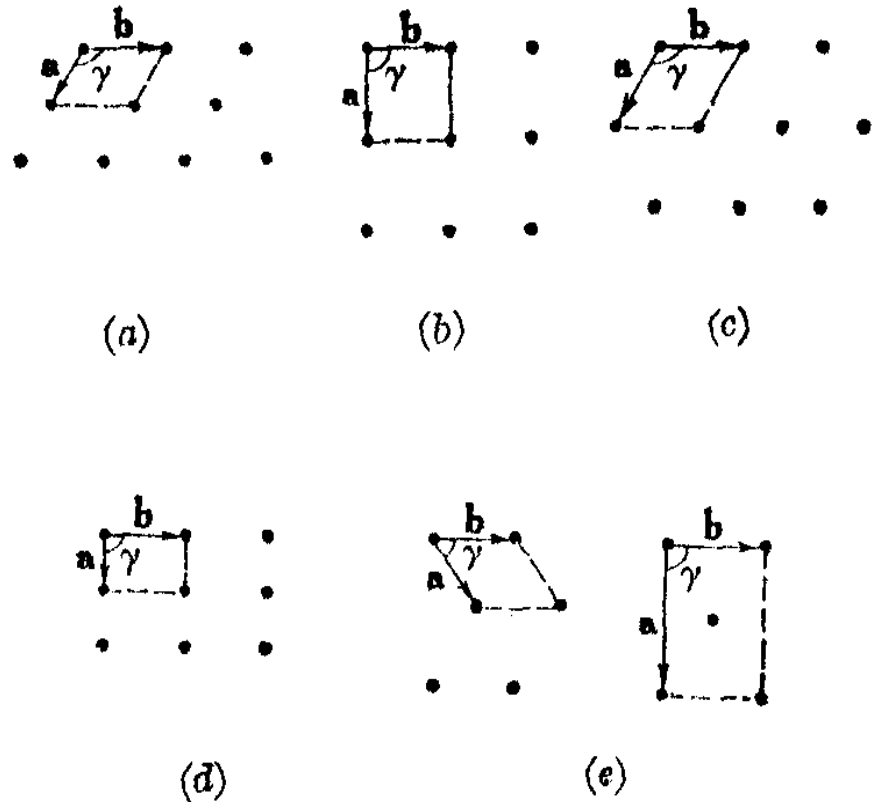


(a)

(b)

# 表面结构 —— 二维晶体学

由于二维周期结构只存在有限的点群(十个), 它们将限制可能出现的原始平移的种类。可以证明这种相互限制的结果, 使得只可能有**五种二维布喇菲网格**存在。



# 表面结构

## ——二维晶体学

### 五种二维格子

元格形状	晶格符号	轴和夹角	晶系名称
平行四边形 长方形 正方形 60°菱形	$P$ $P, C$ $P$	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b, \gamma = 90^\circ$ $a = b, \gamma = 90^\circ$ $a = b, \gamma = 120^\circ$	斜方 长方 正方 六角

# 表面结构 —— 二维晶体学

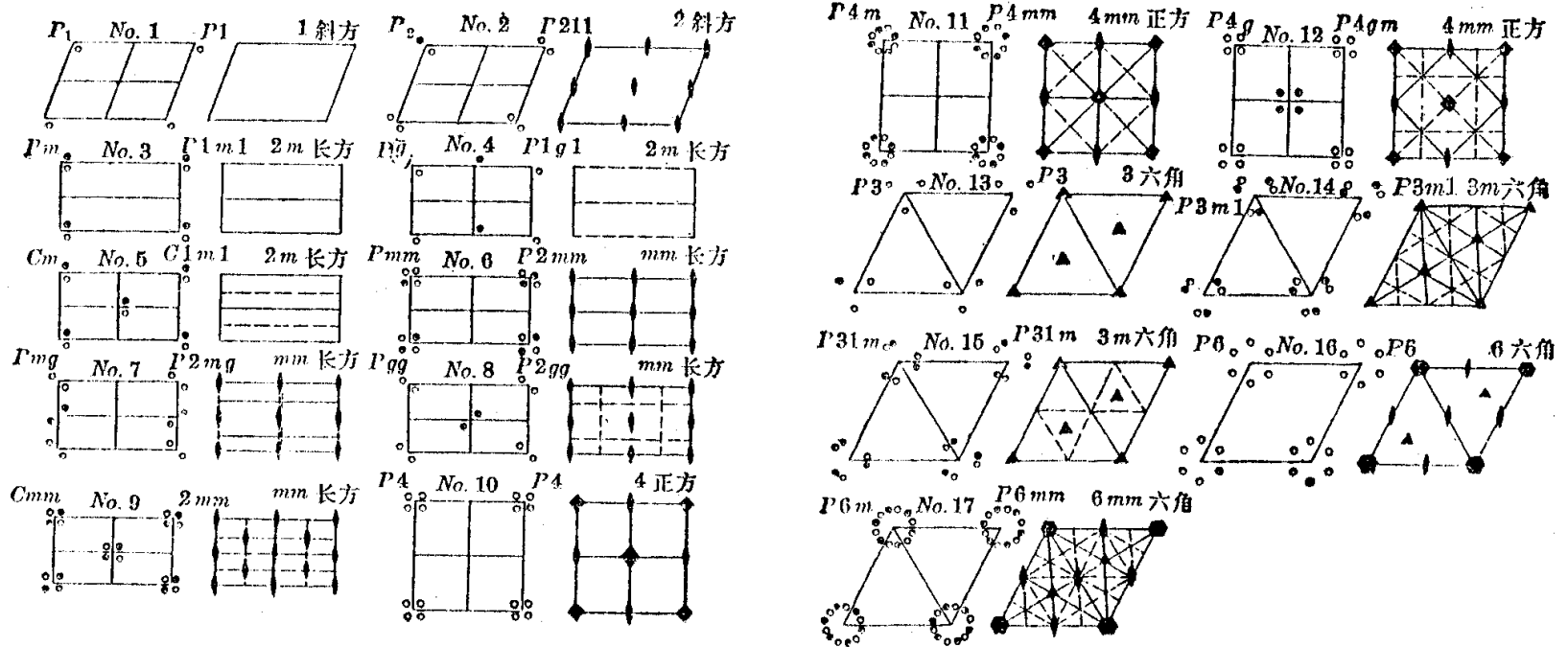
- ❖ 晶体表面总的对称性由布喇菲网格和结晶学点群结合起来描述。将点群操作应用于无限晶格，并考虑到可能的平移对称性就得到空间群。
- ❖ 十种结晶学点群和五种布喇菲网格以及滑移线对称操作(g)共有十七种可能的结合，即有**十七种不同的对称群**，称为二维空间群。
- 十三个是由点群与适当的布喇菲网格联合起来得到的；
- 四个空间群是包括了滑移对称后产生的。

# 表面结构 —— 二维晶体学

## 二维格子的点群与空间群

晶系	点群	空间群符号		空间群编号
		全名	简称	
斜方 <i>P</i>	1	<i>P1</i>	<i>P1</i>	1
	2	<i>P211</i>	<i>P2</i>	2
矩形 <i>P,C</i>	<i>m</i>	<i>P1m1</i>	<i>Pm</i>	3
		<i>P1g1</i>	<i>Pg</i>	4
		<i>C1m1</i>	<i>Cm</i>	5
正方 <i>P</i>	<i>2mm</i>	<i>P2mm</i>	<i>Pmm</i>	6
		<i>P2mg</i>	<i>Pmg</i>	7
		<i>P2gg</i>	<i>Pgg</i>	8
	4	<i>C2mm</i>	<i>Cmm</i>	9
		<i>P4</i>	<i>P4</i>	10
		<i>4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4m</i>
六角 <i>P</i>	3	<del><i>P3g1</i></del>	<del><i>P3g</i></del>	<del>12</del>
	3mm	<i>P3m1</i>	<i>P3m1</i>	14
		<i>P31m</i>	<i>P31m</i>	15
	6	<i>P6</i>	<i>P6</i>	16
	6mm	<i>P6mm</i>	<i>P6m</i>	17

# 表面结构 ———— 二维晶体学



17个二维空间群所含有的对称性的图形表示

# 表面结构 —— 二维晶体学

- ❖ **晶列**：与三维晶格一样，二维格子中排列在平行直线上的格点形成二维晶格中的平行晶列。
- ❖ 为了表示这些平行晶列的取向，可在平面上选取一坐标系，其坐标轴与基矢 $a_1$ ,  $a_2$ 平行。设晶列在 $a_1$ ,  $a_2$ 轴上交点的坐标为 $s_1a_1$ ,  $s_2a_2$ ,  $1/s_1:1/s_2=h_1:h_2$ 为一组互质的整数，晶列的方向就是由 $(h_1, h_2)$ 决定， $(h_1, h_2)$ 既是二维晶格的**晶列指数**。
- ❖ 一组 $(h_1, h_2)$ 表示的不只是一条晶列，而是一组相互平行的**晶列系**。同一晶列系中相邻晶列间的距离可由表示这一组晶列的指数求得。

# 表面结构 —— 二维晶体学

相邻晶列间的距离

斜方格子( $P$ )

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h_1^2}{a_1^2 \sin^2 \alpha} + \frac{h_2^2}{a_2^2 \sin^2 \alpha} - \frac{2h_1h_2 \cos \alpha}{a_1a_2 \sin^2 \alpha}$$

长方格子( $P, C$ )

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{h_2}{a_2}\right)^2$$



# 表面结构 —— 二维晶体学

正方格子( $P$ )

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h_1^2 + h_2^2}{a^2}$$

六角格子

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \times \left( \frac{h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2}{a^2} \right)$$

# 表面结构 —— 二维晶体学

- ❖ **二维倒格子**：和三维情况一样，为了讨论二维周期结构中波的运动，可以引进“倒格子”的概念。
- ❖ 二维倒格子的基矢 $\mathbf{b}_1$ 和 $\mathbf{b}_2$ 与二维布喇菲格子的基矢 $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ 间的关系为： $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ 。设 $\mathbf{a}_3$ 是垂直表面的单位矢量，则

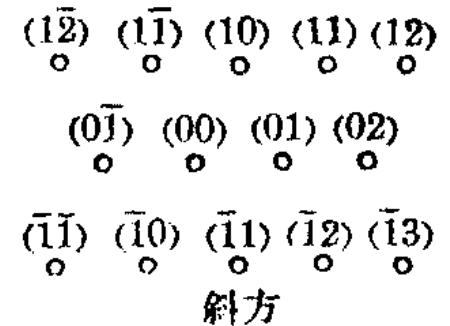
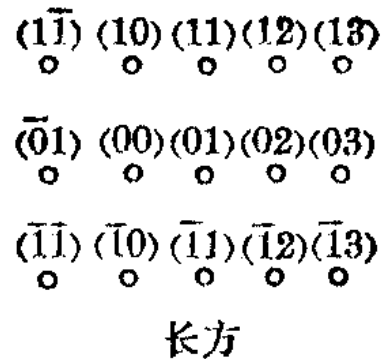
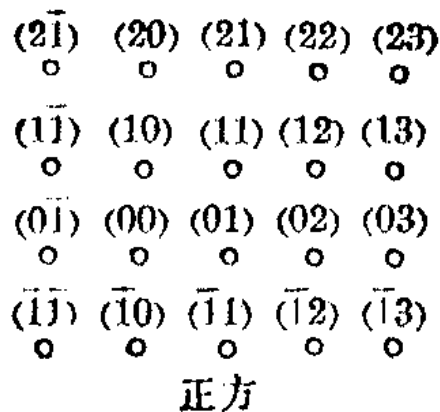
$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}$$

# 表面结构 —— 二维晶体学

- ❖ 与真实空间中的位移矢量一样，倒格子空间的平移对称性可由下式表示： $K_h = h_1 b_1 + h_2 b_2$
- ❖ 倒格子空间的所有格点都可以由原点通过平移得出。 $K_h$ 也表示倒格子空间的格矢，称为**倒格矢**。
- ❖  $K_h$ 的方向与晶列指数为 $(h_1, h_2)$ 的晶列垂直，长度等于晶列间距倒数的 $2\pi$ 倍。
- ❖ 由于一个表面晶列相当于与表面垂直的一个晶面，所以二维倒格矢 $K_h$ 包括了与表面垂直的一组晶面的面间距和法线方向两个信息。

# 表面结构 —— 二维晶体学

❖ 倒格子的概念是十分有用的，其中的各级衍射极大就是用相应的倒格点指数标记的。



部分二维正方网格的倒格子

# 表面结构 —— 表面结构符号

为了说明晶体表面的重构现象或吸附在表面上外来原子的结构，通常都是取与表面平行的衬底网格作为参考网格，将表面层的结构与衬底结构作比较来对表面网格进行定标。

设衬底网格的周期性由下式表示：

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$$

表面网格的周期性为

$$\mathbf{T}_s = n_1 \mathbf{a}_{s1} + n_2 \mathbf{a}_{s2}$$

# 表面结构 —— 表面结构符号

在最简单的情况下，可有

$$a_{s1} = p a_1, a_{s2} = q a_2 \quad (p, q \text{ 为整数})$$

即表面网格的基矢和衬底的基矢平行。在这种情况下，习惯上用下面的缩写符号表示：

$$R(hkl)p \times q - D$$

其中， $R$ 表示衬底材料的符号， $(hkl)$ 表示表面平面的密勒指数， $D$ 是覆盖层或淀积层物质的化学元素符号。

# 表面结构 —— 表面结构符号

在更一般的情况下，

$$\mathbf{a}_{s1} = p_1 \mathbf{a}_1 + q_1 \mathbf{a}_2, \quad \mathbf{a}_{s2} = p_2 \mathbf{a}_1 + q_2 \mathbf{a}_2$$

如果 $\mathbf{a}_{s1}$ ， $\mathbf{a}_{s2}$ 之间的夹角等于 $\mathbf{a}_1$ ， $\mathbf{a}_2$ 之间的夹角，则通常用

下列符号表示：

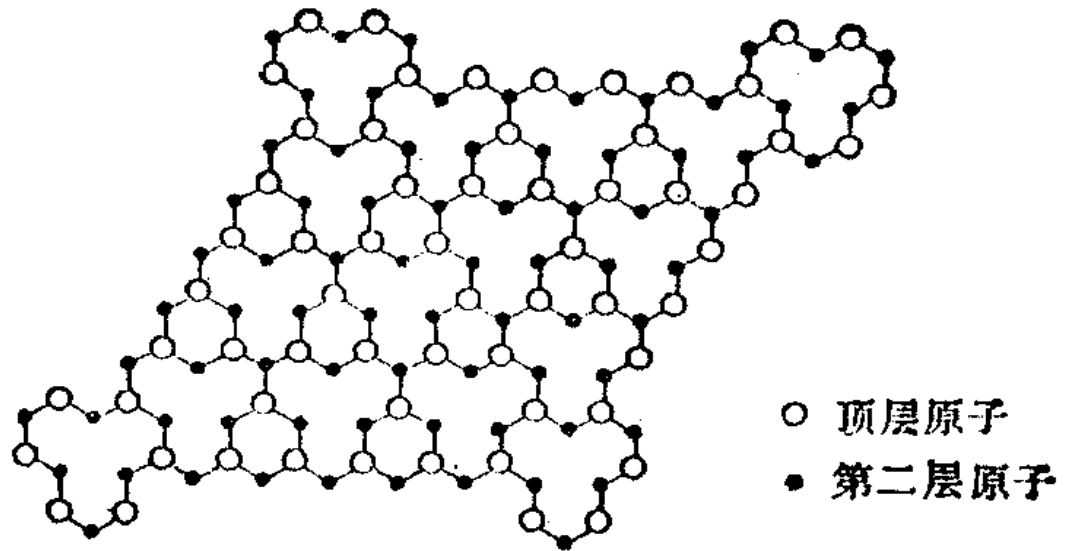
$$R(hkl) \frac{|\mathbf{a}_{s1}|}{|\mathbf{a}_1|} \times \frac{|\mathbf{a}_{s2}|}{|\mathbf{a}_2|} - \alpha - D$$

式中 $\alpha$ 是表面元格相对衬底元格所转过的角度。

# 表面结构

## 表面结构符号

表示硅(111)清洁表面有表面重构现象，表面网格的周期是Si(111)面上周期的七倍，两个网格间没有相对转动。

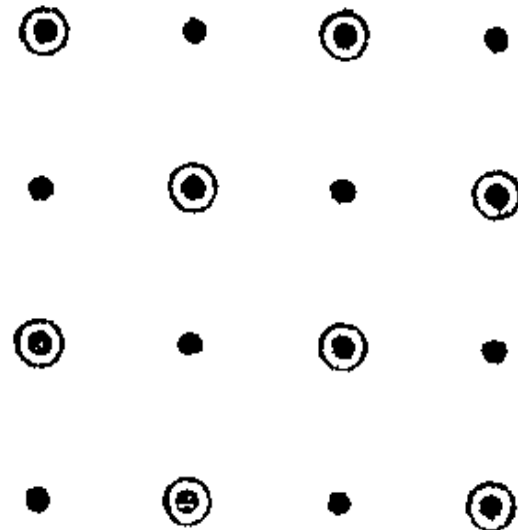


Si (111)7×7结构



# 表面结构 —— 表面结构符号

Ni(001)晶面上吸附了一层S后，S原子形成的正方网格。元格边长为衬底Ni(001)面上元格基矢的 $\sqrt{2}$ 倍，而且两个元格相对旋转了 $45^\circ$ 。这样的结构记为 **Ni(001) $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ - $45^\circ$ -S**。由于这种表面结构看上去具有“中心正方”网格的特征，所以文献上经常采用另一种符号 **C(2 $\times$ 2)**表示。



S吸附在Ni(001)上