

依赖能量的光电子衍射曲线 Fourier 变换分析方法的研究 (II)*

以 Ni(111) 为衬底的系统

冯克安 黄 绮

(中国科学院物理研究所)

唐景昌

(浙 江 大 学)

1985 年 5 月 23 日收到

提 要

本文研究了氧族元素 S 和 Se 在 Ni(111) 衬底上形成的 $P(2 \times 2)$ 和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 两种重构吸附系统依赖能量的光电子衍射曲线的直接 Fourier 变换分析方法。由对不同的原子吸附位和不同的电子波束的计算,分析了它们对 Fourier 峰位及相对应的层距修正值 Δ_n 的影响,并详细讨论了它们与表面原子间距之间的关系。

一、引 言

利用垂直光电子衍射谱 (NPD) 的 Fourier 变换峰位能够给出吸附层与衬底之间的垂直距离,这个关系式已经在文献 [1] 中给出。作为对于依赖能量的光电子衍射曲线的 Fourier 变换分析 (EDPDFT) 理论,我们在文献 [2] 中作了介绍,且应用于以 Ni(001) 为衬底的 S 和 Se 的 $P(2 \times 2)$ 和 $C(2 \times 2)$ 两种吸附结构上,求得各级 Fourier 峰位及与此相对应的层距修正值 Δ_n 。我们发现在一般情况下,Fourier 变换的峰位与层间垂直距离之间存在着差距(称“层距修正”),在能量范围达到 500eV 左右, $\Delta_{2,3}$ 值趋于稳定,且 Fourier 变换的第二峰位的“层距修正” Δ_2 不大于 0.05 Å,可用于对固体表面结构直接进行分析。本文中我们将这个方法应用于 S 和 Se 在 Ni(111) 衬底上形成的 $P(2 \times 2)$ 和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 两种吸附结构上,且考虑了一些不同的物理因素进行计算,使得我们对于用 EDPDFT 方法确定表面晶体结构得到一些更深入的认识。

选择在 Ni(111) 面上的吸附,是因为至今这个结构还没有完全清楚,且发表的实验数据还不够充分,有进一步研究的兴趣^[4]。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

我们知道,在进行 LEED 和 NPD 的动力学计算时,其计算中所取的电子束数要满足一定的能量和动量守恒条件^[3],在本文的讨论中,考虑了几种不同束数对计算结果的影响.当 S 或 Se 在 Ni(111) 表面形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 吸附结构时,存在着两种可能的中空位,即 atom below (叠位)和 vacancy below (开位),本文对这两种可能的吸附位做了 EDPDFT 计算,讨论了它们对于确定晶体表面结构所带来的影响.

从原理上说,EDPDFT 适用的基本前提是光电子在吸附层和衬层中的多次散射效应比单次散射弱得多,这就要求光电子的能量 E 足够高且能量范围足够大,从文献 [2] 可知, $100\text{eV} \leq E \leq 600\text{eV}$ 这个能量范围是适当的,此时光电子在同一原子层内的多次散射可以忽略,在不同原子层之间,只需考虑向前散射和单次背散射,这样光电子的散射相移 ϕ_n 和原子层之间的距离 $d_{\perp}$ 就密切相关,从而可以利用 EDPDFT 获得固体表面结构的信息.

本文详细研究了四个系统,它们是 $P(2 \times 2)\text{Se-Ni}(111)$, $P(2 \times 2)\text{S-Ni}(111)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Se-Ni}(111)$ 及 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{S-Ni}(111)$. 对于 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Se-Ni}(111)$,所用的电子波束的数目从 13 束改变到 37 束,且考虑了两种可能的中空吸附位.

二、计算结果

关于用 EDPDFT 方法时散射引起的相移 ϕ_n 和层距修正 $\Delta_n(\text{FT})$ 的关系,我们在文献 [2] 中已做了介绍,且得到一些结果.下面我们对不同的系统用这一方法做计算,验证是否可以得到同样的结果,且增加一些物理因素,分析对结果可能带来的新的影响.

1. $P(2 \times 2)\text{Se-Ni}(111)$

关于这个系统的 LEED 和 NPD 的实验工作,在文献 [4, 5] 中已做了描述,且对不同的吸附位做了 I - V 曲线的计算,由给出的最佳参数可知,Se 原子与衬底层之间的垂直距离大约为 $d_{\perp}^{\text{Se-Ni}} = 1.80 \text{ \AA}$, Se 原子是吸附在 Ni(111) 表面的两种中空位之一.

我们首先选择这个系统来验证在文献 [2] 中有关 EDPDFT 方法的结果的正确性,此系统是不同于文献 [2] 中已经讨论的几个系统,且有过实验和理论的分析.

光电子从 Se 原子的 3d 芯态发出,计算中用到的吸附层 Se 的表面势 V_0 等于衬底

表 1 系统 $P(2 \times 2)\text{Se-Ni}(111)$ 的 EDPDFT 结果

衬底层数	假定 Se 原子到衬底各层的距离 $d_{\perp}(\text{\AA})$	FT 变换峰值的位置 $d(\text{FT})(\text{\AA})$	层距修正值 $\Delta_n(\text{FT}) = d(\text{FT}) - d_{\perp}$
$n = 1$	1.628	1.989	0.361
$n = 2$	3.661	3.634	-0.027
$n = 1$	1.828	2.301	0.473
$n = 2$	3.861	3.862	0.001
$n = 1$	2.028	2.460	0.432
$n = 2$	4.061	4.020	-0.041

Ni(111) 晶体 Muffin-Tin 势常数 $V_{in} = 13.20\text{eV}$, 出射光电子的能量范围取 $100 - 600\text{eV}$. 我们假设 Se 原子到衬层的表面距离 $d_{\text{Se-Ni}}$ 取三个数值: $1.628; 1.828; 2.028$. 由 Ni 晶格常数 $a = 2.49 \text{ \AA}$ 容易求得衬底各层之间的垂直距离 $b = 2.033 \text{ \AA}$, $a + nb$ 就是 Se 原子到衬底各原子层之间的垂直距离. 表 1 给出与各个 $d_{\text{Se-Ni}}$ 所对应的 EDPD 调制函数 $\chi(E)$ 所完成的 FT 分析, 列出 FT 峰位和三层层距修正值 $\Delta_n(\text{FT})$.

表 1 的计算取电子波束的数目为 37, 衬底第二层有一个强散射中心与吸附的 Se 垂直相对, 即开位. 这个计算条件与文献[2]的情况相同.

2. $P(2 \times 2)\text{S-Ni}(111)$

这个系统和下一个系统的实验描述见文献[4, 6], 在光电子衍射测量时, S 的吸附是通过 H_2S 的分解来实现的. 2 的计算条件大都与 1 相同, 光电子由 S 的 $2p$ 芯态发出. 结果列于表 2. 1 和 2 两个系统的表面结构绘于图 1, 它们的差别只是吸附原子种类的不同, 衬底完全一样, 吸附原子的环境很相似. 由表 1 和表 2 也可以看出, 这两种系统的计算结果也很相似, 只是 S 原子的吸附位距衬底的距离比 Se 更近一些. 系统的平均层距修正为 $\bar{\Delta}_1 = 0.444 \text{ \AA}$, $\bar{\Delta}_2 = 0.0004 \text{ \AA}$, $\bar{\Delta}_3 = 0.365 \text{ \AA}$.

表 2 系统 $P(2 \times 2)\text{S-Ni}(111)$ 的 EDPDFT 结果

衬底层数	假定 S 原子到衬底各层的距离 $d_i(\text{ \AA})$	FT 变换峰值的位置 $d(\text{FT})(\text{ \AA})$	层距修正值 $\Delta_n(\text{FT}) = d(\text{FT}) - d_i$
$n = 1$	1.628	2.142	0.514
$n = 2$	3.661	3.729	0.068
$n = 1$	1.750	2.183	0.433
$n = 2$	3.783	3.782	-0.001
$n = 1$	2.028	2.407	0.379
$n = 2$	4.061	4.005	-0.056

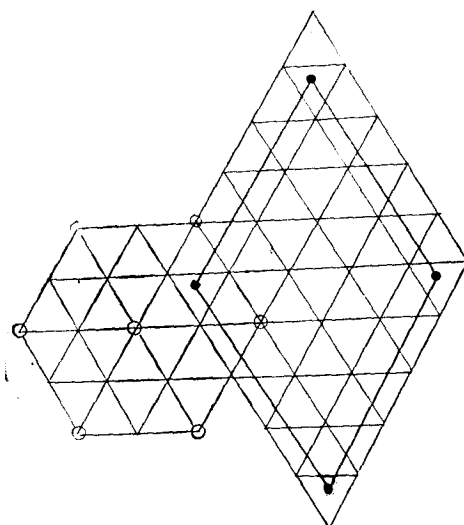


图 1 Ni(111) 面上的 $P(2 \times 2)$ 吸附层
● 代表吸附原子; ○ 为衬底层

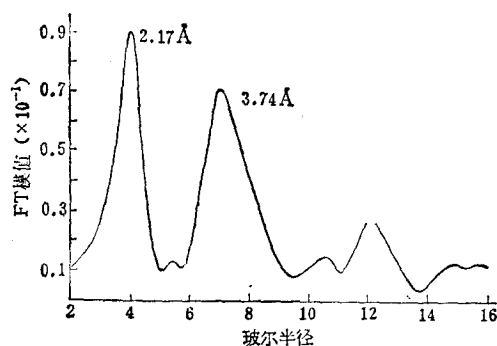


图 2 系统 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{S-Ni}(111)$ EDPD 曲线 FT 模值 能量范围 $(100 - 600\text{eV})$; $d_{\text{S-Ni}} = 1.76 \text{ \AA}$

3. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{S-Ni}(111)$

此系统的计算条件与 1 和 2 相一致,电子波束仍为 37, 并取叠位,我们取这系统做计算的原因类似于文献[2]中取 $P(2 \times 2)\text{S-Ni}(001)$ 和 $C(2 \times 2)\text{S-Ni}(001)$ 两个不同系统做计算的原因相一致,主要是用不同的吸附结构验证 EDPDFT 方法的普适性. 此系统的 Fourier 变换分析曲线列于图 2. 表 3 给出峰值位置和层距修正值.

表 3 系统 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{S-Ni}(111)$ 的 EDPDFT 的结果

衬底层数	假定 S 原子到衬底各层的距离 $d_{\perp}(\text{\AA})$	FT 变换的峰值位置 $d(\text{FT})(\text{\AA})$	层距修正值 $\Delta_n(\text{FT}) = d(\text{FT}) - d_{\perp}$
$n = 1$	1.55	1.96	0.41
$n = 2$	3.58	3.52	-0.06
$n = 1$	1.76	2.17	0.41
$n = 2$	3.78	3.74	-0.04
$n = 1$	1.97	2.44	0.47
$n = 2$	4.00	4.02	0.017

对于表 3 中三个不同的 $d_{\perp}$ 值, 可以求得对于不同层的层距修正平均值为 $\bar{\Delta}_1 = 0.430 \text{\AA}$, $\bar{\Delta}_2 = -0.028 \text{\AA}$, $\bar{\Delta}_3 = 0.331 \text{\AA}$, $\bar{\Delta}_2$ 明显小于 $\bar{\Delta}_1$ 的这个规律也适用于系统 1 和 2 的计算结果.

系统 2 与系统 1 相比较, 它们的吸附原子 S 是相同的, S 原子周围的情况相似, 最近邻都是三个 Ni 原子, 不同的是, $P(2 \times 2)$ 系统的吸附层的元胞面积是衬底的四倍, 而 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 系统的吸附层的元胞面积是衬底的三倍. 由于对吸附原子 S 来说, 周围的最近邻情况相似, 所以这两个系统的光电子衍射效应大致相似.

比较系统 1, 2, 3 的计算可知, 虽然它们的吸附原子可能不同, 即 S 或 Se, 它们的表面吸附层相对于衬底的结构不同, 但它们的计算相同之处在于: 都是用电子波束为 37, 吸附原子的吸附位都是在叠位的情况. 不论本文对 Ni(111) 已做的讨论或文献[2]的结论, EDPDFT 的计算都得到相同的规律: $\bar{\Delta}_2$ 之值小于 $\bar{\Delta}_1$.

4. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Se-Ni}(111)$

关于这个系统的 LEED 和 NPD 的实验已经做过, 但由于实验时选取单层覆盖度 $\theta = 0.5$, 所以 NPD 的 $I-V$ 曲线不明显, 至今难于断定 Se 原子的中空吸附位^[4,7].

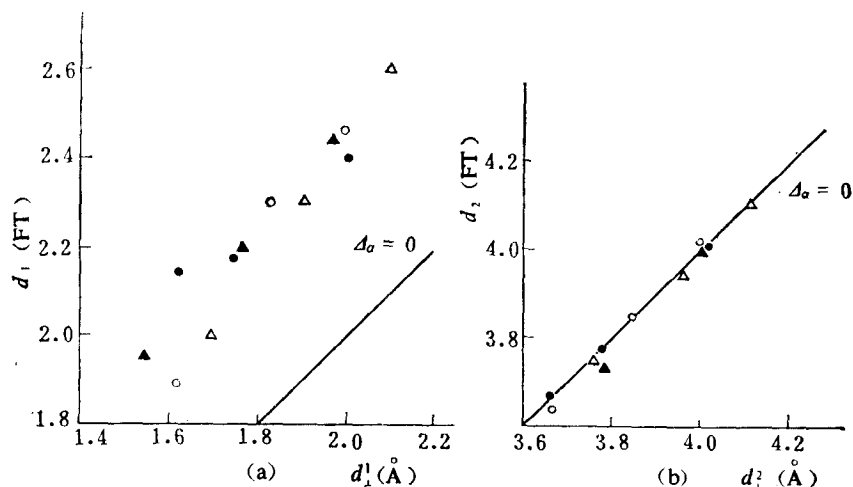
下面我们说明用本文的 EDPDFT 方法可以断定 $d_{\perp}$ 和吸附的位置. Se 原子有两种可能的吸附中空位(叠位和开位).

在本系统的计算中, 先采取同前面一样的计算条件, 计算结果列于表 4.

显然, 前面的讨论也适合于对表 4 列出的计算结果的分析, 由于表 1—4 的计算条件相同, 把同样的结果绘于图 3 中, 其中横坐标表示所假定的 $d_{\perp}$, 纵坐标是各级 FT 峰位的 $d(\text{FT})$, 我们看到, 这四个系统的 Δ_1 数据都分布在近似于平行 $\Delta_n = 0$ 的直线上, 见图 3(a), 而图 3(b) 表明它们的 Δ_2 都落在 $\Delta_n = 0$ 的直线上, 这些是符合文献[2]的计算结果的.

表 4 系统 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Se-Ni(111) 的 EDPDFT 的结果

衬底层数	假定 Se 原子到衬底各层的距离 $d_{\perp}(\text{\AA})$	FT 变换的峰的位置 $d(\text{FT})(\text{\AA})$	层距修正值 $\Delta_n(\text{FT}) = d(\text{FT}) - d_{\perp}$
$n = 1$	1.728	1.989	0.261
$n = 2$	3.761	3.751	-0.01
$n = 1$	1.928	2.291	0.363
$n = 2$	3.961	3.941	-0.02
$n = 1$	2.128	2.597	0.469
$n = 2$	4.161	4.105	-0.056

图 3 中空位为 atom below 的 Ni(111) 面上的吸附位的 EDPDFT 峰位与层距 $d_{\perp}^1$ 的关系 Δ 为 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Se-Ni(111); $\blacktriangle$ 为 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ S-Ni(111); $\circ$ 为 $P(2 \times 2)$ Se-Ni(111); $\bullet$ 为 $P(2 \times 2)$ S-Ni(111)

为了检验电子束数及吸附位对计算结果的影响,我们取束数为 13 和 21 两种情况(它们分别是倒空间的原点 $(0, 0)$ 到 $(1, 0)$ 和 $(1, -1)$ 的圆内所可能有的最大束数),且取中空位的两种情况,分别做计算并列于表 5。

由表 5 看到,当计算中所选用的电子束数过于少时, Fourier 变换中的单峰要裂开为双峰,而双峰中的第二峰更接近于原来(当电子波束足够多时)的峰位,随着电子束数的增加,第一峰减小合并到增长中的第二个峰中,见图 4。

表 5a 中空位为叠位 (AB) 的情况

衬底层数	假定 Se 原子到衬底各层的距离 $d_{\perp}(\text{\AA})$	束数为 13 的 $d(\text{FT})(\text{\AA})$	层距修正值 $\Delta_n = d(\text{FT}) - d_{\perp}$	束数为 21 的 $d(\text{FT})(\text{\AA})$	层距修正值 $\Delta_n = d(\text{FT}) - d_{\perp}$
$n = 1$	1.928	1.298	-0.63	1.271	-0.657
		2.435	0.507	2.329	0.401
$n = 2$	3.961	3.071	-0.891	3.070	-0.891
		3.757	-0.204	3.810	-0.151

表 5b 中空位为开位 (VB) 的情况

衬底层数	假定 Se 原子到衬底各层的距离 $d_{\perp}(\text{\AA})$	束数为 13 的 $d(\text{FT})(\text{\AA})$	层距修正值 $\Delta_n = d(\text{FT}) - d_{\perp}$	束数为 21 的 $d(\text{FT})(\text{\AA})$	层距修正值 $\Delta_n = d(\text{FT}) - d_{\perp}$
$n = 1$	1.928	1.192	-0.736	1.192	-0.736
		1.984	0.057	1.973	0.045
$n = 2$	3.961	3.176	-0.785	3.202	-0.759
		3.863	-0.098	3.885	-0.076

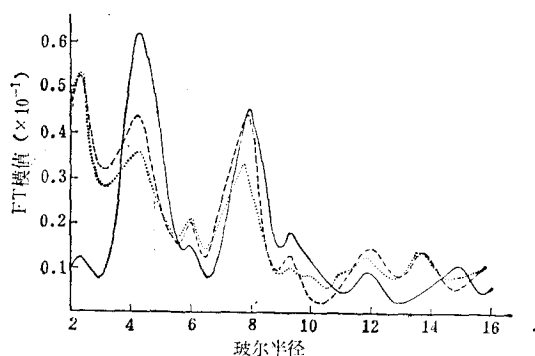


图 4 系统 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})_1 \text{Se-Ni}(111)$ EDPD 曲线 FT 模值
 能量范围为 100—600 eV; $d_{\perp}^{\text{Se-Ni}} = 1.928$; 实线为 37 束;
 虚线为 21 束; 点线为 13 束

因表 4 和表 5 (a) 的计算不同只在于电子束数的增加, 图 5 绘出了 Δ_1 和 Δ_2 随电子波束的变化, 我们看出: 随电子波束的增加, 层距修正 Δ_1 趋于零的可能性很小, 而 Δ_2 可以很快地减小, 这说明, 只要计算中选取的电子束数足够多 (而不是无穷多), 对于吸附位为叠位的情况, 可由 Fourier 变换的第二峰位对固体表面结构直接进行分析, 而第一峰值是不可能的。

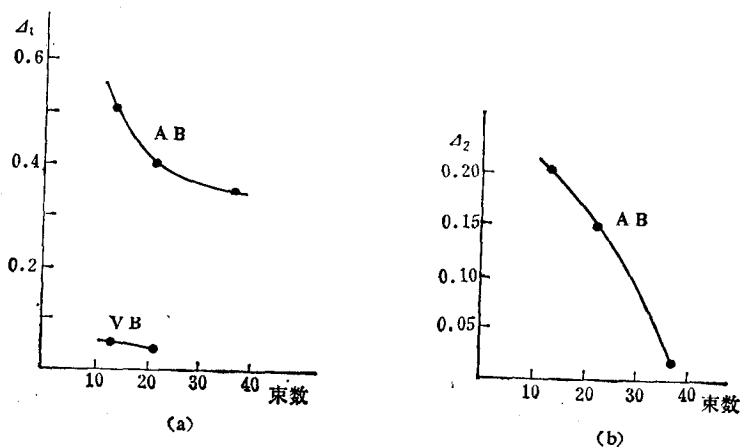


图 5 两种中空位: 叠位 (AB) 和开位 (VB) 的层距修正值与束数的关系
 (简记 AB 和 VB)

而由表 5(b) 的计算表明了一个与前面不同的性质, 即当电子束数足够多时, Fourier 变换的第一个峰位就可以直接确定吸附原子到衬底表层的距离, 这由图 5 中的 VB (开

位)曲线可以看得出来。为何两种不同的中空位计算的 Δ_1 相差如此之大呢? 我们认为从图象上(见图6)仍可以用“强散射中心”的假设^[2]定性地解释这种规律性: EDPDFT 适用的基本前提是光电子吸附层和衬底各原子层中的多次散射效应比单次散射弱得多, 如果吸附原子的强散射中心在吸附原子正下方的衬底第二层(叠位), 那末由此散射中心形成的背散射对第一层的电子散射会有较大的影响, 因此这时 $\Delta_1 \gg \Delta_2$, 而第二峰主要是衬底原子构成的强散射中心所做的贡献, 故 Δ_2 很小。而如果强散射中心在第二层(开位), 由此散射中心形成的背散射, 对表层的原子散射的影响就会弱得多。所以, 在开位的吸附位的情况下, 只要电子束数足够多, 由 Fourier 变换的第一峰位可以直接得出从吸附原子到衬底表层的距离。由计算也可以看到, 在相同的能量范围内, 中空吸附位为开位的情况下第三层的强散射中心的背散射对第二层的影响, 远小于中空吸附位为叠位的情况下第二层的强散射中心对第一层的影响。这也符合在一定的能量范围内, 随着表面层数的增加, NPD 的 $I-V$ 曲线必然很快地趋于稳定的结果。

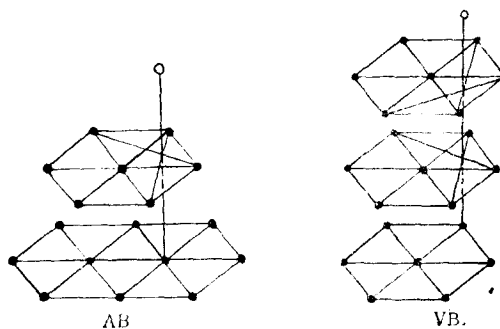


图6 两种中空位的强散射中心示意图

三、讨 论

在文献[2]中, 计算了 Se 和 S 在 Ni(001) 面上的 $C(2 \times 2)$ 和 $P(2 \times 2)$ 的吸附结构, 本文又计算了 Se 和 S 在 Ni(111) 面上的 $P(2 \times 2)$ 和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 的吸附结构。由这些计算可得到以下的定性规律:

1. 用 EDPDFT 方法确定吸附表面结构, 计算需要满足两个条件: 第一, 能量范围达到 500—600 eV 才有可能分辨吸附位, 当能量只在 150 eV 以下时, 有可能形成偶然重合^[4,8]; 第二, 选取的电子束数应足够多, 电子束数的多少可按 LEED 动力学理论关于利用动量和能量守恒条件选取, 但与结构的复杂程度也有关^[8]。当束数减少时, Fourier 变换的峰出现劈裂, 使计算不可能或不准确。

2. 由文献[2]和本文的计算可以看出, 影响确定吸附表面结构的主要因素是吸附原子相对于衬底原子的位置, 当这种相对位置一定时, 不论吸附原子的种类, 也不论吸附层元胞相对于衬底元胞的尺寸, 它们 NPD 的 $I-V$ 曲线 Fourier 变换峰的规律是一致的。

3. 对于吸附位属于中空位的叠位的情况, 可由第二 FT 峰分析吸附表面结构, 而对于吸附位属于中空位的开位情况, 可直接由第一 FT 峰确定吸附表面结构。当然这种计算要依赖于实验的初始 $d_{\perp}$ 的选取与 $d(\text{FT})$ 来自洽决定。这种既可决定吸附原子到衬底顶层的距离(误差小于 0.05 Å), 又可确定吸附原子的位置。

参 考 文 献

- [1] S. Y. Tong, J. C. Tang(唐景昌), *Phys. Rev.*, B25(1982), 6526.
- [2] 唐景昌、黄绮, 物理学报, 34(1985), 464.
- [3] J. B. Pendry. Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, London, (1974).
- [4] D. H. Rosenblatt *et al.*, *Phys. Rev.*, B26(1982), 1812.
- [5] D. H. Rosenblatt, Unpublished.
- [6] G. E. Becker, H. D. Hagstron, *Surf. Sci.*, 30 (1972), 505.
- [7] T. Capehart, T. N. Rhodin, *J. Vac. Sci. Tech.*, 16(1979), 594.
- [8] Tang Jing-Chang(唐景昌), Feng Ke-an (冯克安), Huang Yi(黄绮), to be published in *Chinese Phys. Lett.*

STUDIES OF FOURIER-TRANSFORM ANALYSIS METHOD FOR ENERGY-DEPENDENT PHOTOELECTRON DIFFRACTION (II)

THE SYSTEMS OF Se-Ni (111) AND S-Ni(111)

FENG KE-AN HUANG YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

TANG JING-CHANG

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

Direct Fourier-transform analysis method for energy-dependent photoelectron-diffraction curves of $P(2 \times 2)$ and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Se or S on Ni(111) system has been studied. From calculations for different adsorption sites and different beams, their influence on Fourier peak positions and related layer spacing modification values Δ_n has been analysed and their relation to atom spacing discussed in some detail.