

Cs/C(0001)-(2×2) 表面结构分析 低能电子衍射动力学计算*

胡 兹 蓊 李 嘉
(中国科学技术大学材料科学系)

伍 乃 娟
(中国科学院物理研究所)

1987 年 12 月 29 日收到

采用背散射微扰 (RSP)、重整化前向散射 (RFS) 等低能电子衍射 (LEED) 动力学计算方法, 计算了 Cs/C(0001)-2×2 表面的各种可能模型的 I-V 曲线. 将这些曲线与实验曲线拟合, 用可靠性因子在这一百多条 I-V 曲线中搜寻最佳结构. 结果排除了 Cs 原子插入石墨层中和吸附在碳原子顶位的可能. 该表面的最可能结构为 Cs 原子吸附在石墨面上芯位, Cs 原子层与 C 原子层的层间距为 2.80 Å, 衬底石墨的结构与其体结构相同.

一、引 言

化学吸附面的结构分析是了解化学吸附过程和机理的基础. LEED 是确定表面结构的最精确、最有效的手段. 从 LEED 实验得到的衍射花样和记录的 I-V 曲线, 通过动力学计算和分析, 可将表面每个原子的位置精确地定下来^[1].

石墨是典型的二维材料, 石墨表面的化学吸附, 石墨夹层化合物的结构分析^[2-7], 一直是人们关注的课题.

碱金属 Cs 在石墨(0001)面吸附时, 在不同吸附量、不同温度得到 6 个不同的结构相^[8]. 它们分别是无序相, $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -R19° 结构, 2×2* 非么度结构, 2×2 结构, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° 结构和非么度的六方密排结构. 其中 2×2 结构存在于覆盖度 $\theta = 0.12$ 附近(θ 定义为表面的 Cs 原子与每原子单层 C 的原子数比), 温度低于 130K. 在这个结构中, Cs 原子层以 6 次对称排列于表面, 两个 Cs 原子的间距为 4.92 Å. 但是 Cs 原子层是象碱金属 Li 那样吸附在石墨表面^[6], 还是象 K 那样插入到石墨层之间^[7]; 若吸附在石墨表面, 它是吸在顶位还是底位; Cs 原子层与石墨层的层间距是多少; 石墨衬底在吸附后是否发生变化; 要回答这些问题, 必须作动力学计算.

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、各种表面模型和计算方法

LEED 表面结构分析采用的是拟合法,即根据所分析表面的特点,先设计出一系列可能的表面模型,然后从理论上计算出各模型的 LEED 实验 I-V 曲线,将这些曲线与从实验中测得的 I-V 曲线拟合,从而确定出正确的表面模型和各结构参数。

根据石墨的结构特点和实验观察到的衍射花样,我们考虑有如下四大类表面结构(图 1): (a) Cs 原子以 2×2 格子吸附在石墨表面,石墨衬底不发生任何变化; (b) Cs 原子插入石墨第一、第二层之间,形成 2×2 结构的石墨夹层化合物; (c) Cs 原子既吸附于顶层,又夹入第一、二层石墨间; (d) Cs 原子吸附在顶层,石墨的第一、二层层间距发生了变化。每一结构又可分为 Cs 原子处于芯位和顶位两大分类,而每一分类中,各层原子的层间距又可有许许多种变化,所以总的表面模型将多达数百种。在如此多的表面模型中,有些结构的 I-V 曲线与实验曲线基本形状差异很大,能轻易排除。但最终结构的判断,必须依赖 R 因子——即可靠性因子的分析。

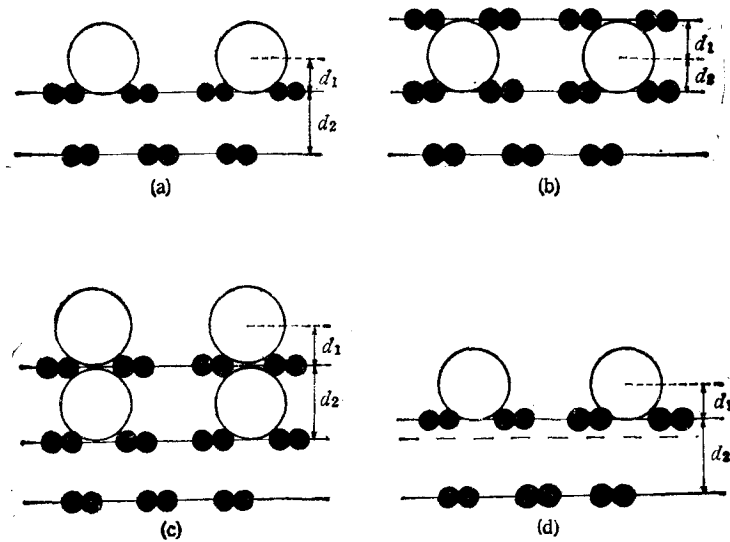


图 1 Cs/C(0001)-2×2 表面的四种主要结构模型(芯位)

R 因子的计算是将理论曲线与实验曲线进行比较,给出一个拟合好坏的定量标准。 R 因子越小,表明这两曲线拟合得越好。目前国际上有十余种不同定义的 R 因子。本文采用了其中五种的平均值,它们分别是 ROS , $R1$, $R2$, $RRZJ$, RPE 。这 R 平均值全面地考虑了两曲线的各峰值位置、曲线的积分、曲线上各点的一次微商和二次微商等因素,较全面地反映了两曲线的拟合好坏程度^[8]。计算中先将各衍射束的五种 R 因子分别求出,得其平均值,再将各衍射束的结果综合分析,求出最佳结构。

下面为叙述方便,我们称 Cs 吸附在表面芯位的结构为 OH 结构;吸附在表面顶位的结构为 OT 结构;插入石墨层内的结构为 I 型结构;既有夹入又有吸附的结构为 (O + I) 结构;吸附并伴有石墨层间距变化的结构为 (O + E) 结构。

本文在 I-V 曲线的理论计算中,采用全动力学方法,即不仅计算层间的多重散射,且计及层内多重散射。对一定能量的人射电子束,先计算其通过表面每层原子的散射矩阵,再将各层迭加起来,计算电子在各层间多次散射后的最终衍射强度。在计算层内多次散射时,将平面波用球面波展开,本计算中只考虑了 5 个分波,即 $l_{\max} = 4$ 。电子被原子的散射由分波相移决定。计算中 Cs 原子的相移 δ_c ,由 Jona 计算的 Muffin-tin 势得出¹⁾ C 原子的相移 δ_c 用 Kessmodel 的计算结果^[9]。由于石墨的(0001)面是蜂窝结构,是两个 hcp 格子合成的复式格子,电子在每个石墨单层中的多次散射采用了 van Hove 和 Tong 的背散射微扰法,即 RSP 近似法计算。电子在各层间的多次散射采用了重整化前向散射微扰法,即 RFS 法计算^[1]。计算中考虑到的衍射束数由入射电压和层间距决定,本计算中在高压端最多考虑 66 条衍射束。因为实验中电子是垂直射入表面,因而衍射花样有三度对称和镜面对称。计算中充分利用了表面的对称性来减小计算量。本文主要分析了 4 条 I-V 曲线,即(1,0),(0,1)两条整数级衍射束和(1/2,0)(0,1/2)两条分数级衍射束。由于表面的对称性,其它的一级衍射束都分别与它们相等。

三、计算结果

图 2 表示 Cs/C (0001) 表面的(1,0),(0,1),(1/2,0),(0,1/2) 衍射束在几种表面结构中的理论计算 I-V 曲线和实验曲线。a 为 I 型结构的 I-V 曲线; b 为(O+I)型结构的 I-V 曲线; c 为 OT 型结构的 I-V 曲线; d 为 OH 型结构的 I-V 曲线; e 为实验曲线。在计算有 Cs 原子插入石墨层的结构中,石墨夹层层间距在 5.78 Å 左右变化。但无论怎样调节层间距,无论表面上是否还吸附有 Cs 原子层,也无论 Cs 原子是处于顶位还是底位, I 型和(O+I)型结构的 I-V 曲线的基本形状无根本性改善,它们与实验曲线明显地不同,因而 Cs 原子插入石墨层间的模型首先被否定了。

其次,将 OT 结构取各种层间距 d 的理论计算 I-V 曲线与实验曲线拟合,当 $d_1 = 2.80 \text{ \AA}$ 时,其 R 因子最小, $R = 0.26$,但它大于 OH 结构的最佳 R 因子 $R = 0.23$ 。从图 2 中,也可看出,OT 结构的 I-V 曲线的许多主峰位置与实验曲线有较大差异,因而 OT 型结构被排除了。Cs 原子应吸附在石墨表面芯位。

最后为了确定 Cs 原子层与石墨层的层间距 d_1 及石墨表层与次层之间的层间距 d_2 ,我们同时调节 d_1 和 d_2 ,使 d_1 在 2.70 Å 到 3.00 Å 间变化, d_2 在 3.25 Å 到 3.65 Å 之间变化,每个结构相差 0.1 Å。将各个结构的 I-V 曲线与实验曲线拟合,求其 R 因子。然后用 d_1 作横坐标, d_2 作纵坐标,将 OH 结构各取 d_1, d_2 结构参数所得的 R 因子填在图 3 上,使用内插外延法,将相同 R 因子的点连起来,得出一系列等值线,从图 3 中可看出当 $d_1 = 2.80 \text{ \AA}$, $d_2 = 3.35 \text{ \AA}$ 时 R 因子达到极小(精度为 $\pm 0.05 \text{ \AA}$)。

综上所述,Cs/C (0001)-2×2 表面结构为 Cs 原子吸附于石墨表面芯位,Cs 原子层与石墨层的层间距为 $(2.80 \pm 0.05) \text{ \AA}$,石墨层的第一层间距由清洁石墨表面的 3.30 Å^[10],恢复到体结构的层间距 3.35 Å。

1) F. Jona, 私人通讯。

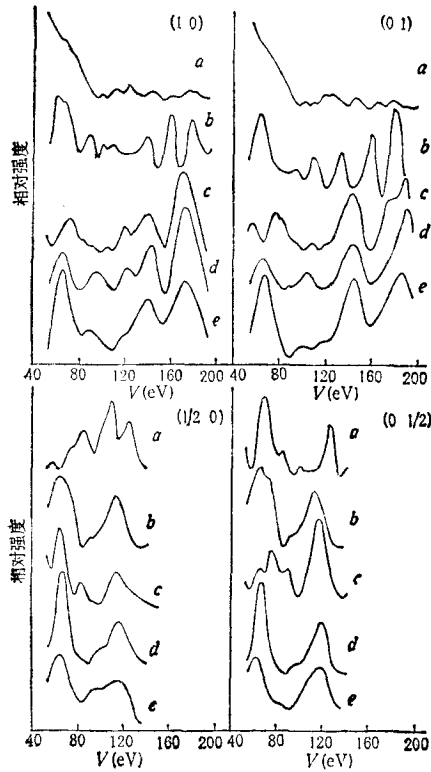


图2 a 为 I 型结构 $d_1 = d_2 = 2.89 \text{ \AA}$; b 为 (O+I) 结构 $d_1 = 2.80 \text{ \AA}$, $d_2 = 2.89 \text{ \AA}$; c 为 OT 结构 $d_1 = 2.80 \text{ \AA}$; d 为 OH 结构 $d_1 = 2.80 \text{ \AA}$; e 为实验曲线

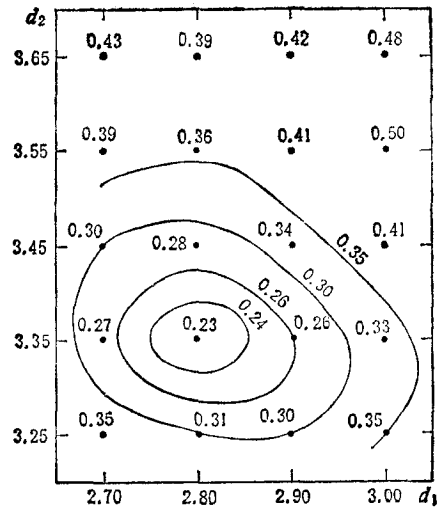


图3 OH 结构取各种 d_1, d_2 值时的 R 值及 R 的等值线图

四、讨 论

众所周知 Cs 原子是一个直径为 5.24 \AA 的大原子,我们在用分波法计算其对电子散射时,取 $l_{\max} = 4$,而忽略 $l \geq 5$ 的所有分波,这是否影响结果的正确性?为了检验结果的可靠性,我们对 OH 结构和 OT 结构在 $l_{\max} = 6$ 的条件下进行了计算,结果表明 I-V 曲线虽有微小变化,最佳结构的选择是相同的,从而肯定了本题的结论。而用 $l_{\max} = 4$ 比 $l_{\max} = 6$ 可节省一半以上的计算机时和计算机内存空间,使整个计算可在目前大多数计算机允许的条件下进行。

在石墨结构中,由于两个碳原子间的距离为 1.4 \AA ,电子在两碳原子间多次反射,收敛很慢。对这种结构采用背散射微扰近似法 (RSP 法),其结果能否保持足够的精度,这也是必须考虑的问题。笔者对 OH 结构分别采用 RSP 法和矩阵反演精确算法同时进行了计算,它们所得的 I-V 曲线无明显区别,将它们与实验曲线拟合,选出最佳结构也完全相同,R 因子的差别也在 0.01 以下,这表明 RSP 近似法是一个有效的近似法。

本文中大量计算工作是在中国科学院表面物理实验室的计算机上完成,谨致谢意。

- [1] M. A. van Hove and S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag, Heidelberg (1978).
[2] S. Sinha, *Ordering in Two Dimensions*, North-Holland, New York, (1980).
[3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. E. Fischer, and M. J. Moran, *Intercalated Graphite*, North-Holland, New York, (1983).
[4] G. S. Parry, *Materials Science and Engineering*, 31(1977), 99.
[5] Z. P. Hu, N. J. Wu and A. Ignatiev, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 7683.
[6] Z. P. Hu and A. Ignatiev, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4856.
[7] N. J. Wu and A. Ignatiev, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 7288.
[8] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C. M. Chen, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer-Verlag Heidelberg, (1986), p. 237.
[9] L. L. Kesmodel, K. C. Baetzeld and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **66**(1977), 299.
[10] N. J. Wu and A. Ignatiev, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 2983.

THE Cs/C(0001)-(2×2) SURFACE STRUCTURE ANALYSIS BY LEED DYNAMICAL CALCULATION

HU ZI-PU LI JIA

(*Department of Material Science, University of Science and Technology of China, Hefei*)

WU NAI-JIAN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The I - V curves of a series of possible models of Cs/C(0001)-(2×2) surface are calculated by dynamical LEED theory with RSP and RFS methods. The calculated curves are selected with experimental results and the best structure is chosen by R-factor calculation. The model of Cs intercalating graphite layers forming intercalate structure and the model of Cs atoms adsorbed on top position of graphite surface are ruled out by R-factor examination. The most probable structure is that Cs atoms adsorbed on hollow position of graphite layer with a interlayer distance of 2.80 Å between Cs layer and graphite, and substrate has the same structure as that of graphite bulk structure.

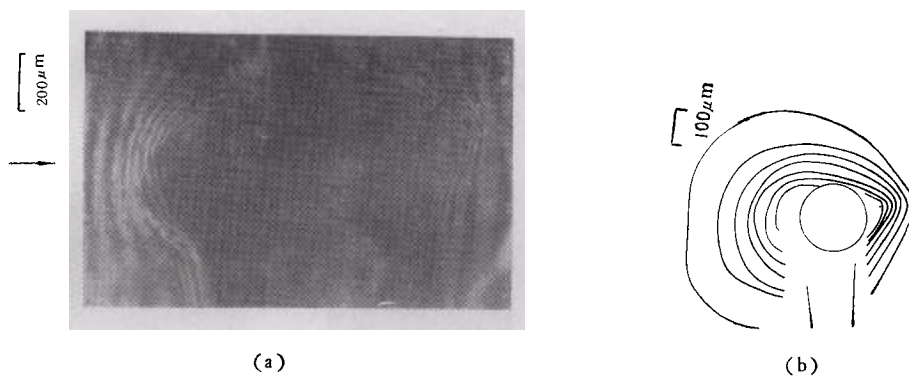


图 1

(a) 激光辐照 $\phi 190 \mu\text{m}$ 的 CD_2 球靶的干涉图, 光强为 $2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 延迟时间为 $\Delta t = 500 \text{ ps}$, 箭头所指为激光入射方向; (b) 扣除 (a) 中的背景干涉条纹后的等离子体条纹分布

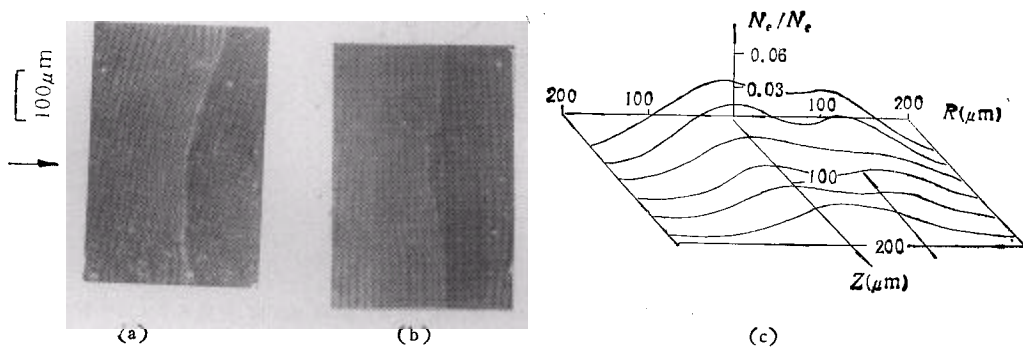


图 3

激光辐照平面镁(图 (a), 光强 $7.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 和金(图 (b), 光强 $4.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 时获得的干涉图, 延迟时间 $\Delta t = 320 \text{ ps}$, 金等离子体干涉图的内凹条纹表明密度分布有凹陷; (c) 为 (b) 经过 Abel 变换后的电子密度分布轮廓, † 字符号表明了数据误差范围, 箭头所指为激光入射方向

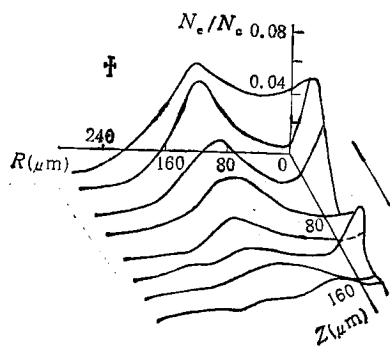
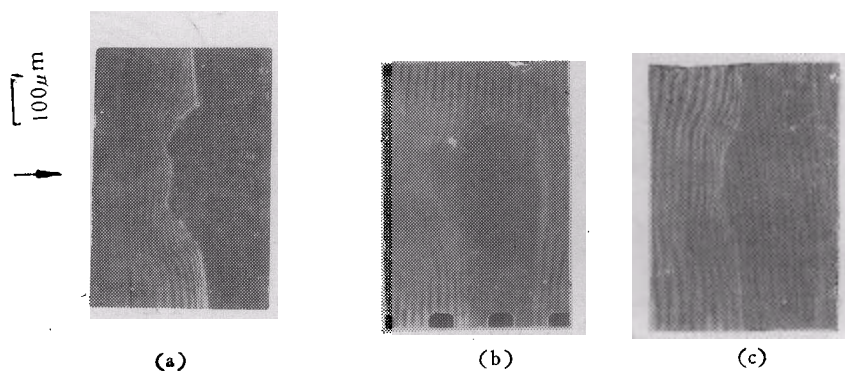


图 4

激光辐照柱状靶 ((a) $\phi 500 \mu\text{m}$ 钨, 光强 $4.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$; (b) $\phi 140 \mu\text{m}$ 铜, 光强 $6.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$; (c) $\phi 140 \mu\text{m}$ 光纤, 光强 $4.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) 时获得的干涉图, 延迟时间为 320 ps ; (d) 为 (c) 经数据变换后的密度分布轮廓, † 字符号表示了数据误差范围, 箭头所指为激光入射方向