

## **Модуль 2. Строение поверхности.**

Раздел 1. Кристаллическая структура поверхности.

Раздел 2. Электронная структура поверхности.

## Модуль 2. Раздел 1.

### Тема 1. Основные понятия кристаллографии

- **Решетка** – параллельное, подобное узлам сетки расположение точек, причем около любой точки прочие точки распределены совершенно одинаково.
- **Базис** - группы атомов, связанные с узлами решетки, причем все группы идентичны по составу, расположению и ориентации.
- **Элементарная ячейка = узел решетки + базис**
- **Кристаллическая структура = Решетка + Базис =**  
**=  $\Sigma$  элементарных ячеек.**
- **Идеальный кристалл** можно представлять себе как результат построения путем бесконечного числа повторений в пространстве **элементарной ячейки.**

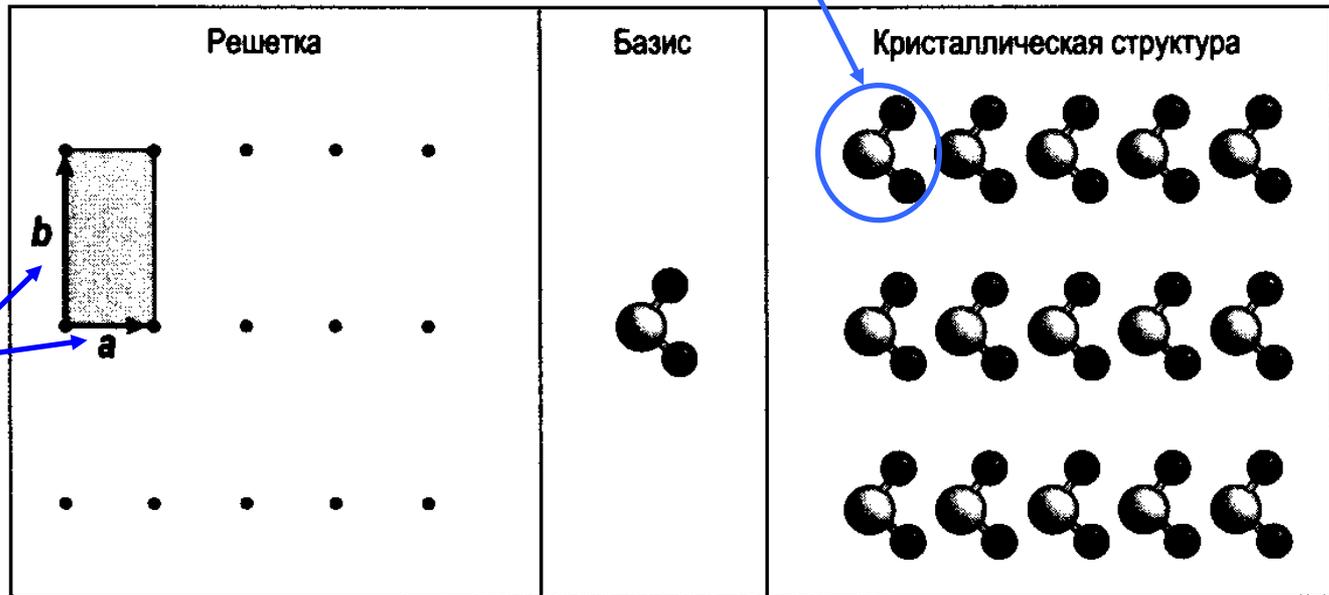
В силу **идеальности** и **симметрии кристалла** существуют такие три вектора **a**, **b** и **c**, называемых **векторами элементарных трансляций**, что при рассмотрении атомной решетки из произвольной точки **r** решетка имеет тот же вид, что и при рассмотрении из точки **r'**:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c},$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — целые числа (0, 1, 2, ...).

**Векторы элементарных** трансляций называют **основными**, если две любые точки **r** и **r'**, при наблюдении из которых атомное расположение имеет одинаковый вид, ясно что они всегда удовлетворяют соотношению при произвольном выборе чисел  $n_1, n_2, n_3$ .

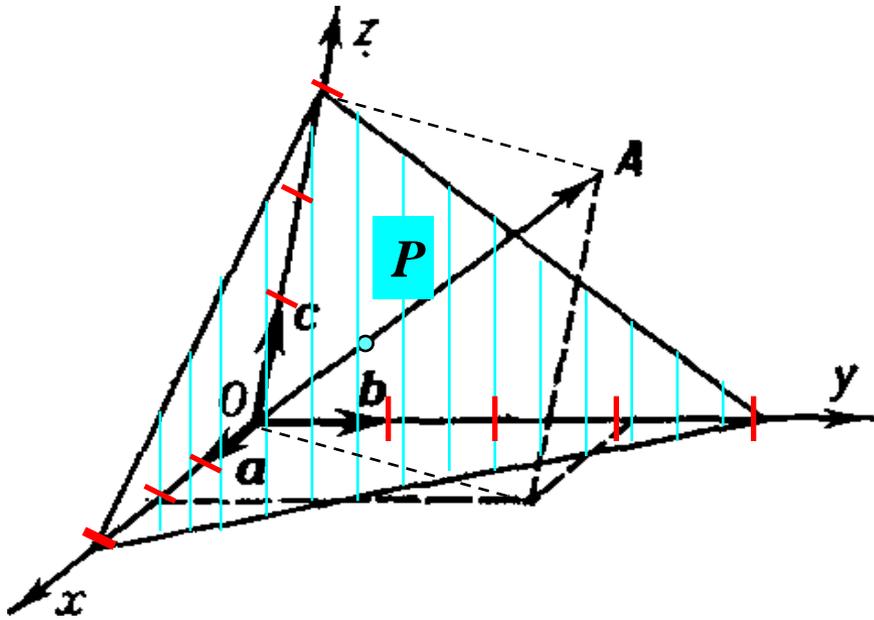
## Элементарная ячейка



Основные  
векторы  
трансляции

### Двумерный случай

- Основные векторы трансляции **a**, **b**, **c** выбирают в качестве **ортов системы координат**, связанной с **кристаллографическими осями**.
- **Кристаллографические индексы** – три целых числа, определяющих расположение в пространстве **граней и атомных плоскостей кристалла (индексы Миллера)**, а также **направлений в кристалле и направлений его рёбер (индексы Вейса)** относительно кристаллографических осей.



## К определению кристаллографических индексов

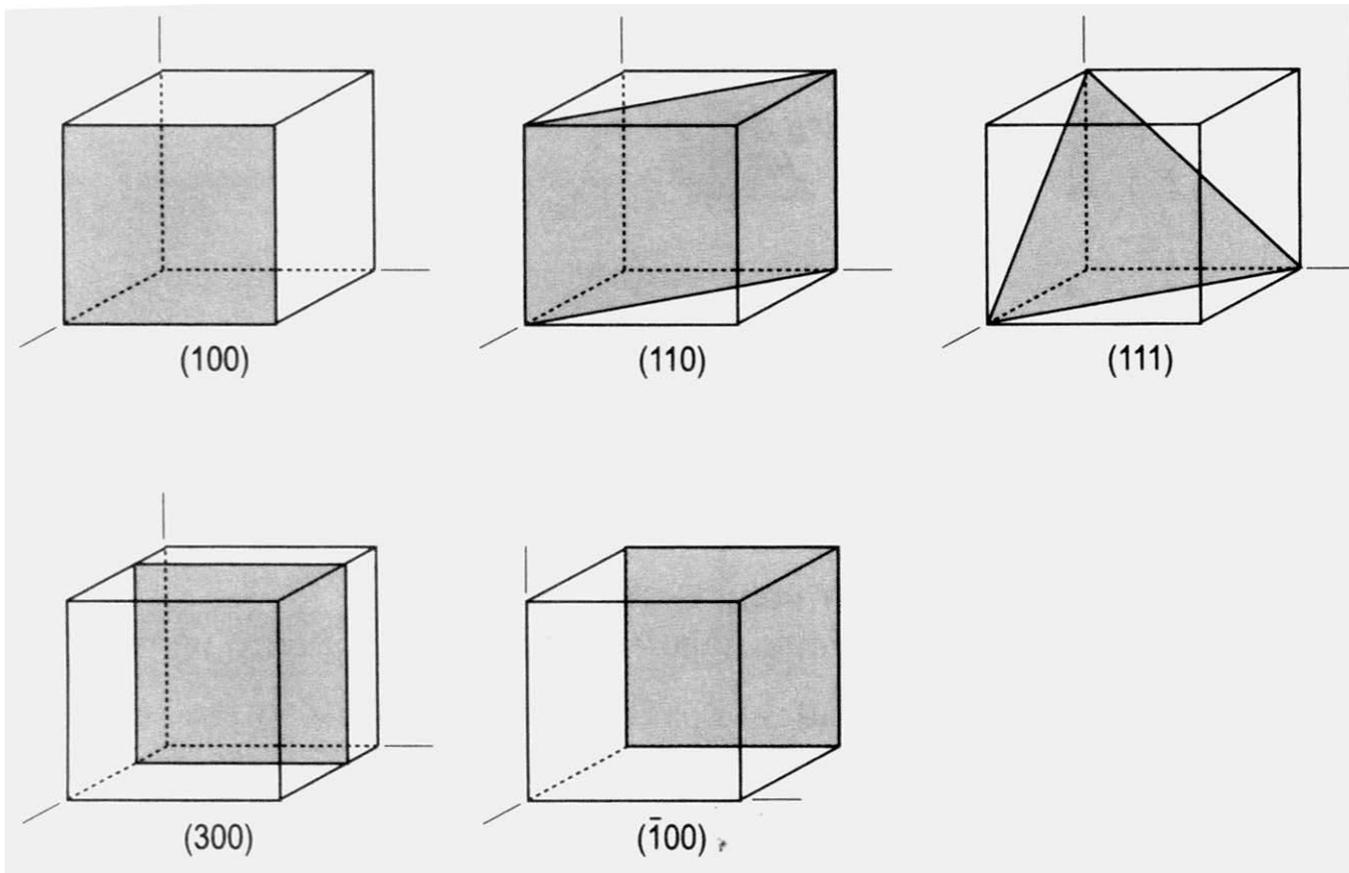
Прямая  $OA$  с индексами Вейса  $[2,3,3]$  и плоскость  $P$  с индексами Миллера  $(4,3,4)$ ;  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  кристаллографические оси;  $OA \perp P$ .

$$h:k:l = (1/3):(1/4):(1/3) = 4,3,4$$

- Прямая  $OA$  и параллельное ей ребро, определяемые **индексами Вейса**  $p_1, p_2, p_3$  (обозначаются  $[p_1, p_2, p_3]$  или  $[h, k, l]$ ), проходят из начала координат  $O$  в точку  $A$ , определяемую вектором  $p_1\mathbf{a} + p_2\mathbf{b} + p_3\mathbf{c}$ , где  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  – периоды решётки (орты).

- Плоскость  $P$ , отсекающая на осях отрезки  $p_1\mathbf{a}, p_2\mathbf{b}, p_3\mathbf{c}$ , имеет **индексы Миллера**  $h, k, l$ , определяемые отношением целых величин, обратных индексам  $p_1, p_2, p_3$ , т. е.

$h:k:l = (1/p_1):(1/p_2):(1/p_3)$ , которые обозначаются  $(h, k, l)$ . Равенство нулю одного или двух индексов Миллера означает, что плоскости параллельны одной из кристаллографических осей.



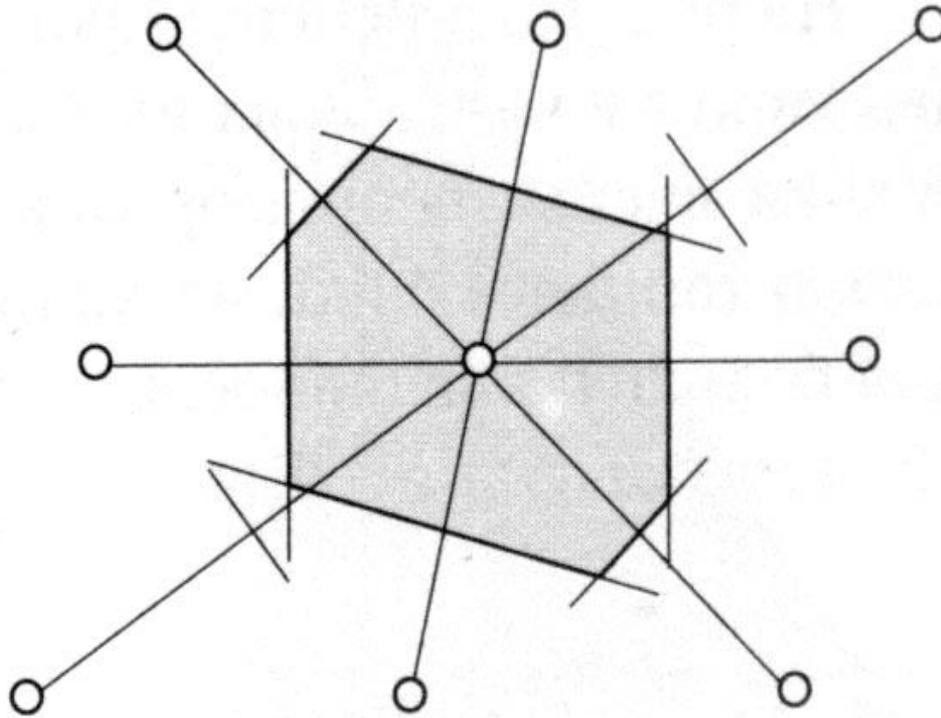
Индексы Миллера нескольких важных плоскостей кубического кристалла

## Двумерная кристаллическая структура (2D)

- Для поверхности свойства, определяемые симметрией кристалла, двумерные, так как поверхность периодична только в двух направлениях.
- Кристаллическая структура определяется аналогично 3D.
- Для описания решетки поверхности достаточно двух векторов трансляций:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b}$$

- Параллелограмм со сторонами  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  называют **элементарной ячейкой**.
- Элементарную ячейку, имеющую минимальную площадь, называют **примитивной ячейкой**.



Существует и другой тип примитивной ячейки. Это **ячейка Вигнера-Зейтца**, строится она следующим образом:

- соединить произвольную точку решетки прямыми линиями со всеми соседними точками;
- через середины этих линий провести перпендикулярные линии (в 3D случае провести плоскости);
- ограниченная таким образом ячейка минимальной площади (в 3D случае минимального объема) представляет собой примитивную ячейку Вигнера-Зейтца.

Все многообразие 2D-решеток описывается **пятью основными типами решеток, называемых решетками Браве** (в 3D случае существует 14 решеток Браве)

## 5 двумерных решеток Браве



- Косоугольная решетка:  $a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$ ,
- прямоугольная решетка:  $a \neq b, \gamma = 90^\circ$ ,
- прямоугольная центрированная решетка:  $a \neq b, \gamma = 90^\circ$ ,
- квадратная решетка:  $a = b, \gamma = 90^\circ$ ,
- гексагональная решетка:  $a = b, \gamma = 120^\circ$ .

## Обратная двумерная решетка

- Концепция обратной решетки играет ключевую роль для структурного анализа с помощью дифракционных методов.
- **Двумерная обратная решетка** определяется как набор точек, координаты которых даются векторами

$$G_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*$$

- где  $h, k$  - целые числа ( $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), а векторы примитивных трансляций  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$  связаны с векторами примитивных трансляций решетки в прямом (реальном) пространстве соотношениями:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{n}}{|\vec{a} \times \vec{b}|}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{n} \times \vec{a}}{|\vec{a} \times \vec{b}|}$$

- где  $\vec{n}$  - вектор единичной длины, перпендикулярный поверхности.

На основе соотношения можно легко выявить следующие свойства векторов  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ :

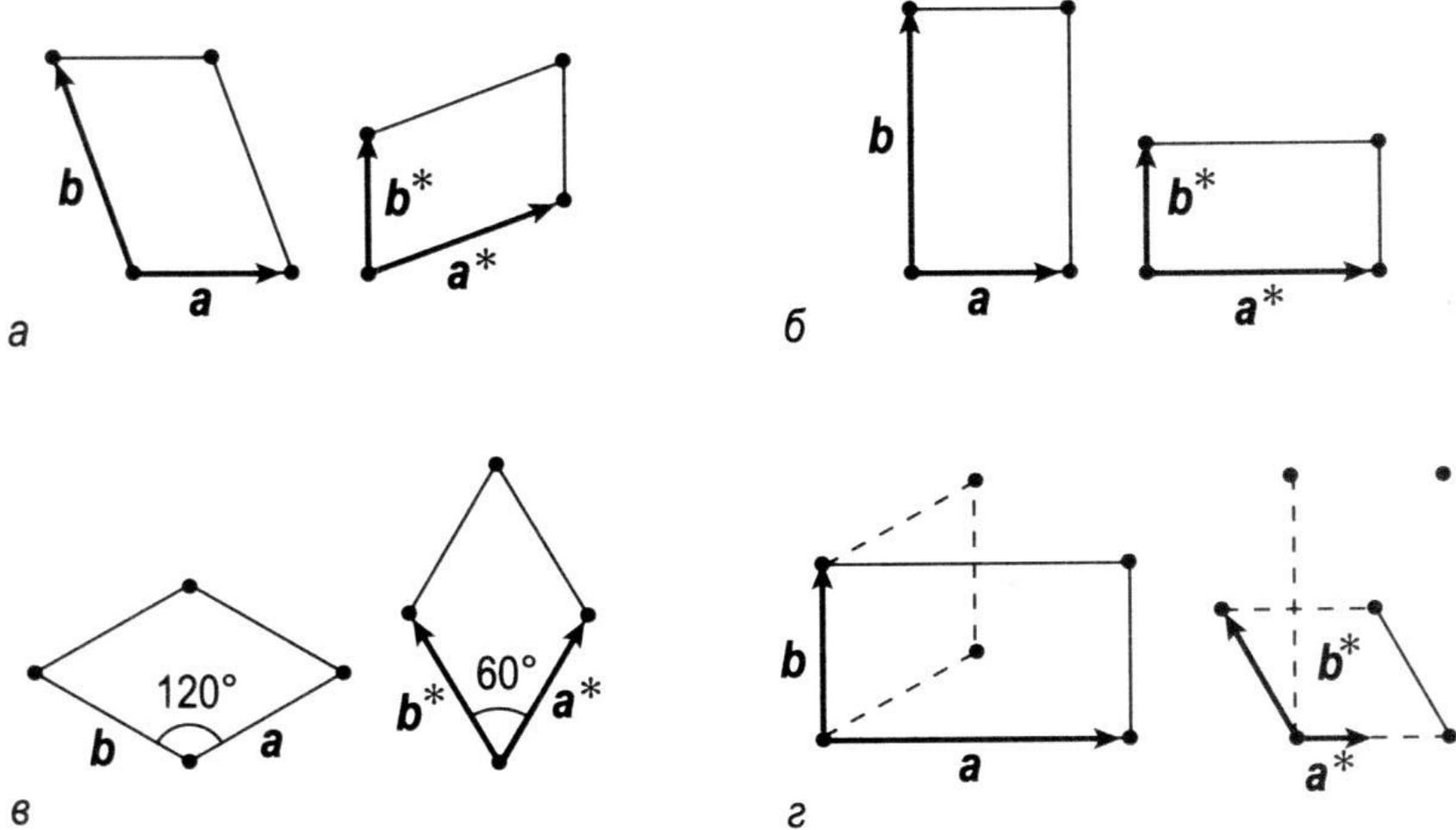
1) векторы  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  лежат в той же плоскости поверхности, что и векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  в реальном пространстве;

2) вектор  $\mathbf{a}^*$  перпендикулярен вектору  $\mathbf{b}$ ; вектор  $\mathbf{b}^*$  перпендикулярен вектору  $\mathbf{a}$ .

• длины векторов  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  равны

$$|\vec{a}^*| = \frac{2\pi}{|\vec{a}| \sin \angle(\vec{a}, \vec{b})}, \quad |\vec{b}^*| = \frac{2\pi}{|\vec{b}| \sin \angle(\vec{a}, \vec{b})}$$

• В прямом пространстве векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  имеют размерность длины (например, нм), а векторы обратной решетки  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  имеют размерность обратной длины (1/нм).



Векторы основных трансляций и элементарные ячейки двумерных решеток Браве в прямом пространстве и соответствующих им обратных решеток.

$a$  – косоугольная решетка;  $б$  – прямоугольная решетка (квадратная – частный случай прямоугольной);  $в$  – гексагональная;  $г$  – прямоугольная центрированная.

## Из рисунка видны две основные закономерности:

- Каждая пара, включающая в себя прямую и соответствующую ей обратную решетки, принадлежит к одному и тому же типу решеток Браве (то есть, если прямая решетка гексагональная, то и обратная для нее решетка тоже гексагональная; если прямая решетка прямоугольная центрированная, то и обратная решетка тоже прямоугольная центрированная и т. д.).
- Угол между векторами трансляции прямой и обратной решеток связаны соотношением  $\angle(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*) = 180^\circ - \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ . Таким образом, для прямоугольной и квадратной решеток этот угол один и тот же ( $90^\circ$ ). А в случае гексагональной решетки, если угол для решетки в прямом пространстве  $120^\circ$ , то для обратной решетки он будет  $60^\circ$  (и наоборот).

# Модуль 2.

## Раздел 1.

### Тема 2. Кристаллическая структура реальной поверхности

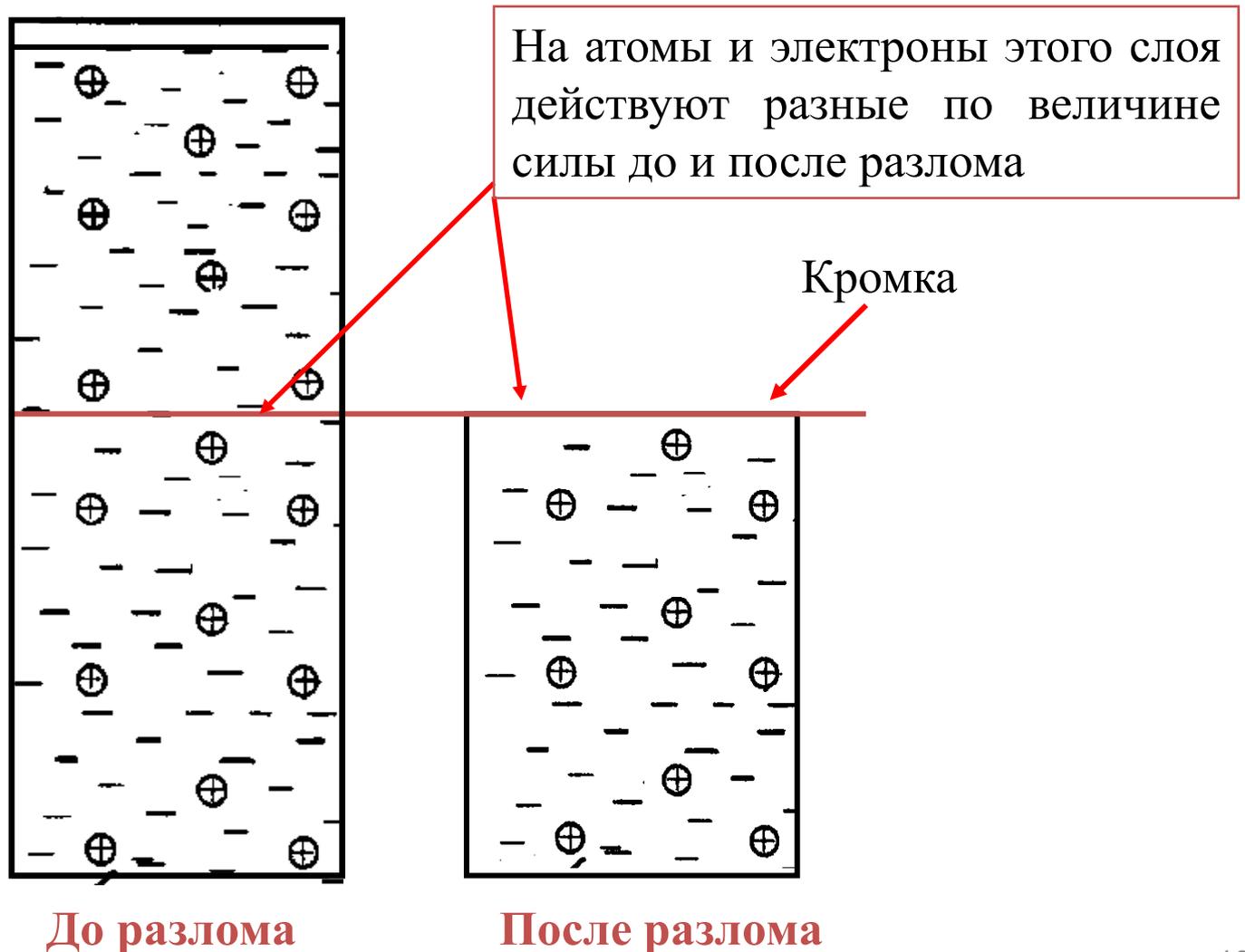
## Атомарно чистая поверхность

- Понятие **атомарно чистая поверхность** предполагает, что на ней не содержится примесей, не входящих в состав твердого тела, ограниченного данной поверхностью.
- Атомарно чистую поверхность можно получить **ТОЛЬКО В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ** (да и то не надолго).

### Способы получения атомарно чистой поверхности:

1. **Скол** (самый эффективный способ, но технически трудно реализуемый и трудоемкий).
2. **Нагрев** (простой, но во многих случаях самый неэффективный из существующих).
3. **Ионная бомбардировка** инертными газами (очень эффективный способ, но нарушает кристаллическую структуру приповерхностного слоя).
4. **Химическая обработка** – напуск в вакуумную камеру химически-активных газов. Применяется в дополнение к 2.

# Иллюстрация необходимости перестройки внешнего слоя после разлома кристалла

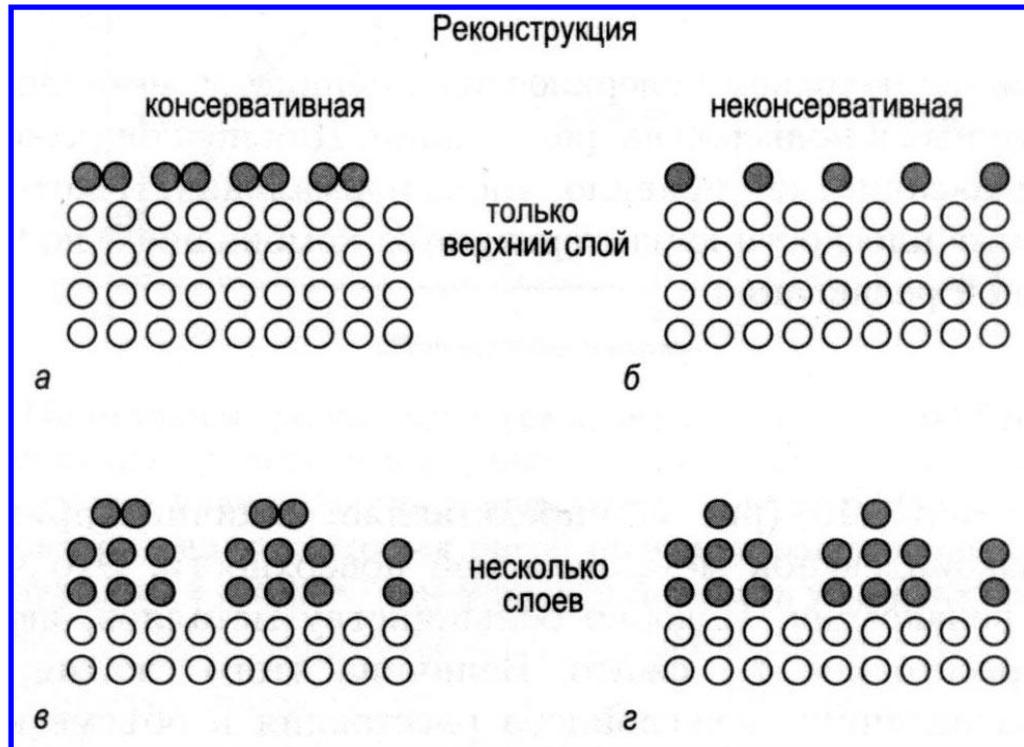


# Реальная кристаллическая структура поверхности

Структура поверхности большинства кристаллов (особенно это касается полупроводников) сильно модифицирована по отношению к структуре соответствующих атомных плоскостей в объеме кристалла.

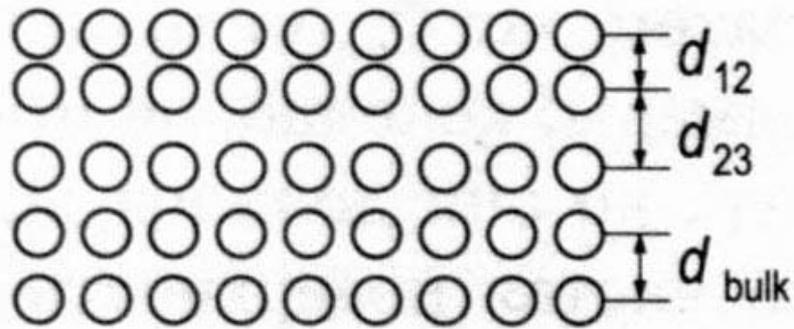
- Основные типы этих модификаций: **релаксация и реконструкция**.
- Представим, что бесконечный кристалл расколот вдоль определенной кристаллографической плоскости. Из-за того, что атомы с одной стороны отсутствуют, характер межатомных сил на поверхности должен измениться.

Оура К., Лифшиц В.Г.,  
Саранин А.А., Зотов А.В.,  
Катаяма М. Введение в  
физику поверхности.  
Москва: Наука, 2006, 490  
с.



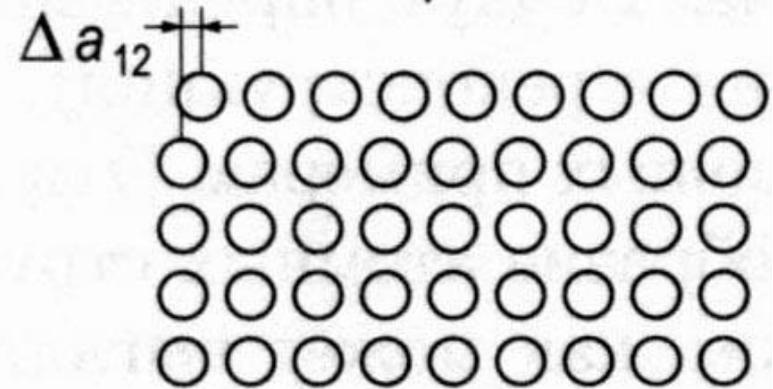
# Релаксация

нормальная



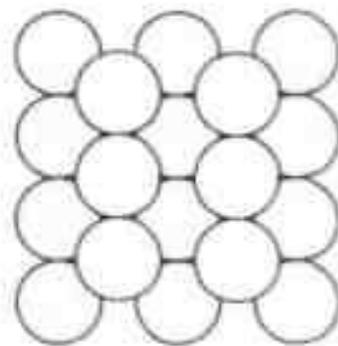
a

латеральная



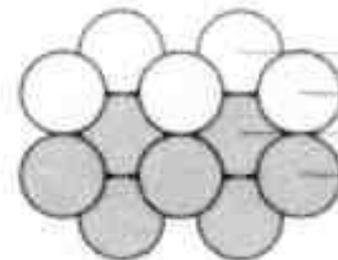
б

Релаксированная поверхность Al(110)



$[\bar{1}10]$

$[001]$



$$d_{12} = 1.304 \pm 0.012 \text{ \AA}$$

$$d_{23} = 1.499 \pm 0.015 \text{ \AA}$$

$$d_{34} = 1.404 \pm 0.017 \text{ \AA}$$

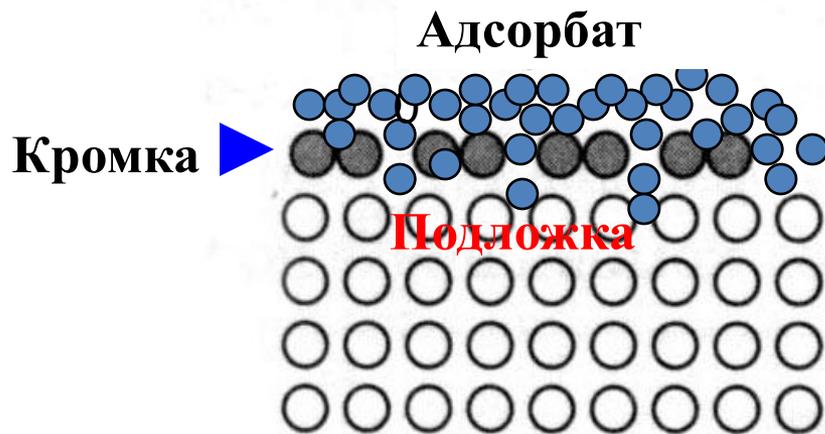
$$d_{\text{bulk}} = 1.427 \text{ \AA}$$

## Запись структуры поверхности

Область твердого тела вблизи поверхности называют **кромкой**.

Таким образом, «поверхность» представляется в виде **подложки** (трехмерно-периодическая структура объема) и **нескольких атомных слоев кромки**.

- Реальная поверхность **всегда содержит адсорбат**. Для описания слоев поверхности над кромкой используется понятие **структура адсорбата**, подразумевающее наличие локализованного избытка посторонних частиц, поступивших либо из внешней по отношению к твердому телу среды, либо из самого твердого тела в результате диффузии.



Для обозначения специфической структуры верхних атомных слоев используется также термин **суперструктура**.

Если поверхностные слои твердого тела представляют собой перестроенную кромку, либо адсорбат, либо и то и другое, то структура в таких слоях может быть неупорядоченной или упорядоченной, но во всех случаях когерентной с подложкой; либо упорядоченной, но некогерентной с подложкой в случае, когда адсорбат имеет свою структуру

Запись для описания суперструктуры связывает ее двумерную решетку с решеткой идеальной плоскости подложки. Обычно это делается с помощью одного из двух способов:

- 1) Матричная запись или Парка и Маддена (Park, Madden)**
- 2) Запись Вуда.**

## Матричная запись

заключается в определении матрицы, которая устанавливает связь между векторами примитивных трансляций поверхности  $\mathbf{a}'$ ,  $\mathbf{b}'$  и векторами примитивных трансляций идеальной плоскости подложки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ .

$$\mathbf{a}' = G_{11}\mathbf{a} + G_{12}\mathbf{b},$$

$$\mathbf{b}' = G_{21}\mathbf{a} + G_{22}\mathbf{b},$$

где  $G_{ij}$  – четыре коэффициента, образующих матрицу:

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}$$

Используя матрицу  $G$ , систему можно записать:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}' \\ \mathbf{b}' \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix}$$

- поскольку площадь элементарной ячейки подложки равна  $|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|$ , то детерминант ( $\det \mathbf{G}$ ) есть просто отношение площадей двух рассматриваемых ячеек, что дает удобную систему классификации типов поверхностных структур, состоящую в следующем:

а) если  $\det \mathbf{G}$  – целое число, и все матричные компоненты – целые числа: то две ячейки связаны однозначно, причем ячейка адсорбата имеет ту же трансляционную симметрию, что и вся поверхность;

б) если  $\det \mathbf{G}$  – рациональная дробь (или  $\det \mathbf{G}$  – целое число, а некоторые матричные элементы – рациональные дроби): то две ячейки связаны относительно.

в) если  $\det \mathbf{G}$  – иррациональное число: тогда две ячейки несоизмеримы, и истинная поверхностная ячейка не существует. Это означает, что подложка служит просто плоской поверхностью, на которой адсорбат или кромка могут образовывать свою собственную двумерную структуру.

# Запись Вуда

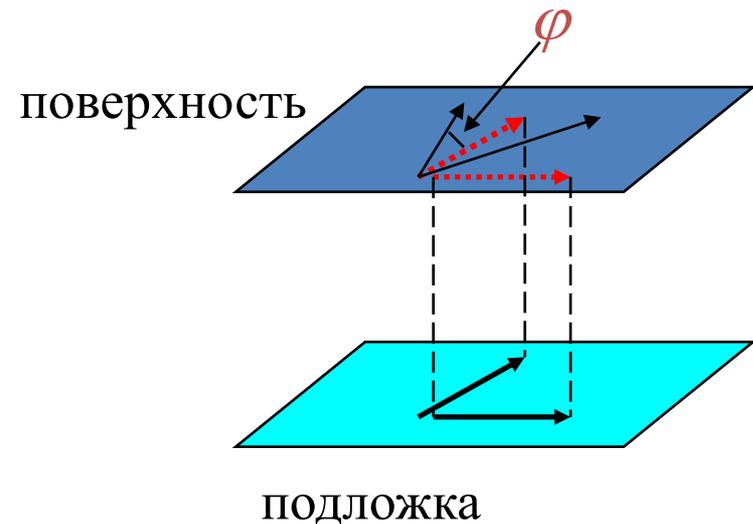
- Менее универсальная
- Указывает: 1) **соотношение длин векторов** примитивных трансляций суперструктуры и плоскости подложки и 2) **угол на который следует повернуть элементарную ячейку** поверхности, чтобы ее оси совместились с векторами примитивных трансляций подложки.

если адсорбат  $A$  на поверхности  $\{hkl\}$  материала  $X$  образует структуру с базисными векторами трансляции длиной  $|\mathbf{a}| = p|\mathbf{a}'|$  и  $|\mathbf{b}| = q|\mathbf{b}'|$  и углом поворота элементарной ячейки  $\varphi$ , данная структура обозначается как:

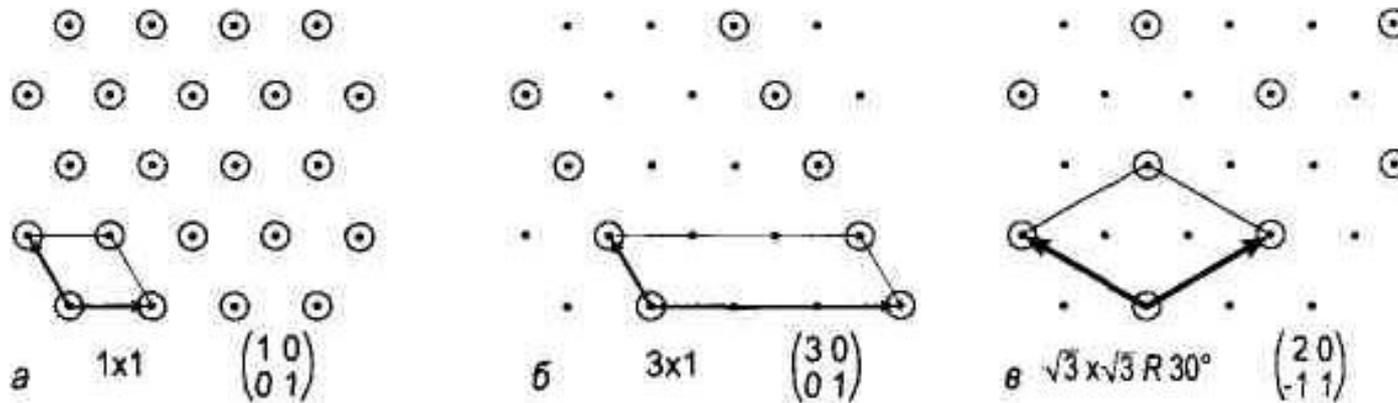
$X\{hkl\}p \times q - R \varphi - A$  или

$X\{hkl\}(p \times q)R \varphi - A.$

$A$  – хим. символ адсорбата.

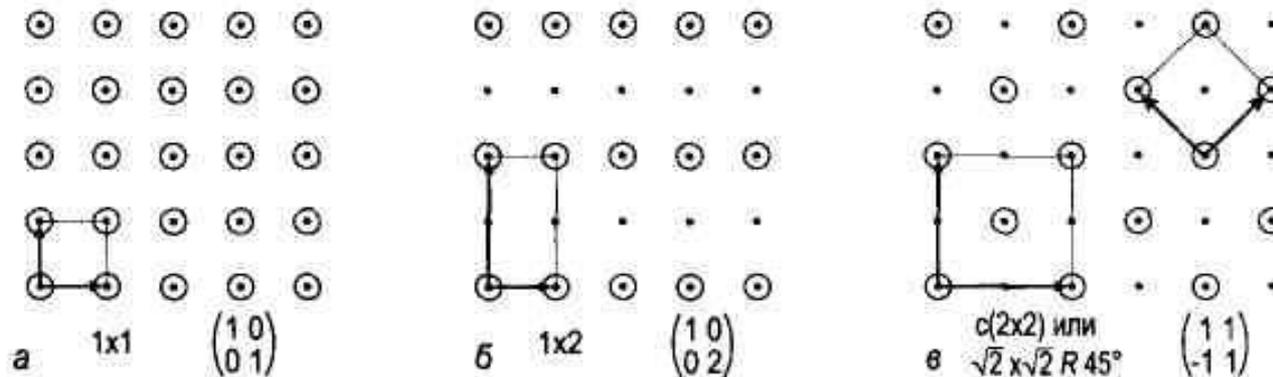


Эти обозначения можно использовать только тогда, когда углы поворота базисных векторов элементарных ячеек поверхности и подложки одинаковы (равны по величине). Следовательно, такие обозначения пригодны для систем, в которых ячейки поверхности и подложки имеют одну и ту же решетку Браве или в которых одна из решеток прямоугольная, а другая квадратная.



Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на гексагональной двумерной решетке: узлы двумерной решетки подложки показаны черными точками, узлы решетки суперструктуры - белыми кружками.

Суперрешетка  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R 30^\circ$ : векторы примитивных трансляций в  $\sqrt{3}$  раз длиннее векторов примитивных трансляций подложки, а угол поворота составляет  $30^\circ$ . В матричной записи эта суперрешетка описывается как  $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ .



## Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на квадратной двумерной решетке

- Когда элементарная ячейка суперструктуры имеет тот же размер и ту же ориентацию, что и элементарная ячейка подложки, то есть обе решетки совпадают то такая суперструктура описывается

$$1 \times 1 \text{ или } \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

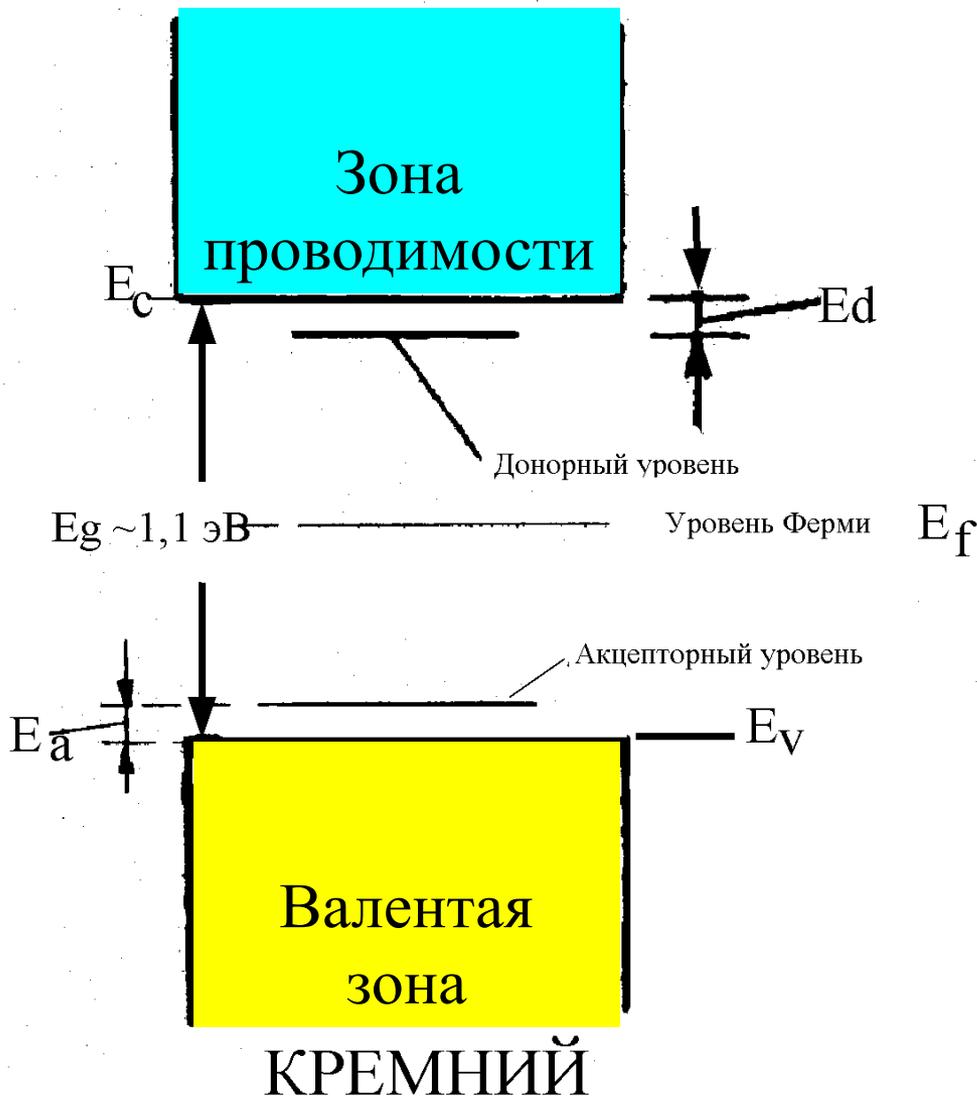
- Если элементарная ячейка суперструктуры в 3 раза длиннее ячейки подложки вдоль одной оси и имеет ту же длину вдоль другой оси, то запись для этой суперструктуры будет  $3 \times 1$  или  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
- Аналогичный случай представляет собой суперрешетка  $1 \times 2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$

## Модуль 2.

### Раздел 2. Электронная структура поверхности.

- Граница идеальной кристаллической решетки сама по себе служит источником особых состояний электрона, локализованных вблизи этой границы.
- Такие поверхностные состояния, называемые "таммовскими", отщепляются от разрешенной области спектра и располагаются внутри запрещенной зоны. По своей природе они во многом похожи на обычные связанные состояния, изучаемые в рамках зонной модели т.т.
- С возникновением понятия о поверхностных состояниях стало ясно, что поверхность кристалла играет роль самостоятельной его двумерной подсистемы, причем принадлежащие ей электроны также движутся в периодическом двумерном поле. То есть часть электронов связана с поверхностью твердого тела, перемещаясь только вдоль нее.
- Стало возможным говорить о таких смешанных структурах, как металл с диэлектрической поверхностью или, напротив, диэлектрик, на поверхности которого расположен двумерный металл.

Аналогично объемным примесным состояниям, поверхностные состояния можно рассматривать либо как «акцептороподобные», либо как «донороподобные».



### Характерные энергии:

$E_c$  – дно зоны проводимости  
 $\equiv$  потолок запрещенной зоны;

$E_g$  – ширина запрещенной зоны;

$E_v$  – потолок валентной зоны  
 $\equiv$  дно запрещенной зоны;

$E_f$  – энергия уровня Ферми;

$E_d$  – энергия донорного уровня;

$E_a$  – энергия акцепторного уровня;

- **Акцептороподобные поверхностные состояния** нейтральны, если они свободны, и отрицательно заряжены, если заполнены одним электроном.
- **Донороподобные поверхностные состояния** заряжены положительно, когда пусты, и нейтральны, когда они заняты одним электроном.
- **Акцептороподобные состояния** эквивалентны электронной ловушке (нейтральной в отсутствие электронов и заряженной отрицательно при наличии одного электрона).
- **Донороподобные состояния** эквивалентны дырочной ловушке (нейтральной, когда в ней нет дырки, и заряженной положительно, когда одна дырка захвачена).
- **Мелкие доноры лежат чуть ниже зоны проводимости, а мелкие акцепторы – чуть выше валентной зоны.**

- С собственными (чистая поверхность, без адсорбентов) поверхностными состояниями (и ловушками в объеме) дело обстоит наоборот: акцептороподобные (донороподобные) состояния обычно лежат ниже (выше) зоны проводимости (потолка валентной зоны). Из одного лишь этого факта можно заключить, **что поверхностные состояния не похожи на объемные мелкие доноры и акцепторы. Это справедливо только для собственных поверхностных состояний.**
- Высказанные утверждения изменятся, если присутствуют также **несобственные (поверхность с адсорбентами) поверхностные состояния. Некоторые из поверхностных состояний могут оказаться вне запрещенной зоны.**