

2.3 固体表面重排机理

2.3.1. 表面弛豫作用:

原子处于各向异性的环境, **弛豫作用可以从体相内部空位形成时, 其旁边的原子行为近似的来理解**

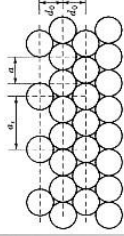
将一个体相原子从其内部平衡位置移至气相, 体相内该位置就变成一个空位, 这时空位周围的原子必将松弛, 即向空位作稍微的移动, 因为在空位位置上原来原子的排斥势能没有了。这样该空位形成自由能能部分地被周围的晶体弛豫(松弛)所补偿。

空位形成自由能小于将一固体原子无限分开所需的内聚能。弛豫作用可能从晶体内聚能和空位形成自由能之差加以估计。

(实际上也可以来理解表面重构)

1

2.3 固体表面重排机理



表面重构示意图

2.3.2. 表面重构:

在平行基底的表面上, 原子的平移对称性与体内显著不同, 原子位置在水平方向上作了较大幅度的调整, 这种表面结构的变化称为**重构**。

表面重构与表面悬挂键有关, 这种悬挂键是由**表面原子价键的不饱和**而产生的。当表面**吸附外来原子而使悬挂键饱和**时, **重构必然发生**。

重构通常表现为**表面超结构**的出现, 即二维晶胞的基矢取整数倍扩大。

4

2.3 固体表面重排机理

2.3.3. 表面相转变:

杂质或吸附物原子具有不同数目的未成对价电子, 因此**此表面有杂质或吸附物, 可以造成表面相转变或抑制转变**。(外-吸附, 内-偏析)

fcc Pt(100)面为面心四方结构。

以碳为杂质, 吸附在Pt(100)面上, 碳具有四个未成对*s*和*p*电子, 它将稳定Pt(100)面的(1×1)结构

以氧吸附在Pt(100)面上, 它将稳定(5×1)六角表面结构, 因为氧是电子接受者, 氧吸附将减少表面未成对的*s*和*p*电子数目, 因此表面结构从面心立方变成六角密堆积。

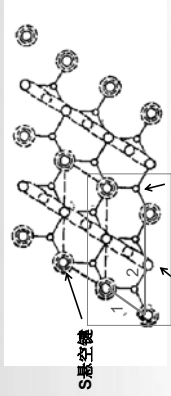
7

2.3 固体表面重排机理

2.3.1. 表面弛豫作用

Haneman提出的表面褶皱模型

硅(111)的表面, 超高真空中的新表面结构为硅(2×1)。



P悬空键 第二层原子

2

2.3 固体表面重排机理

表面**重构surface reconstruction**: 晶体洁净表面上原子形成与理想表面二维晶格不同的超晶格的结构重组现象。

超晶格superlattice (超点阵; 超结构(superstructure)); 耦合的多量子阱; 固溶体发生有序化转变后, 不同种原子在晶格中呈有秩序排列的晶体结构;

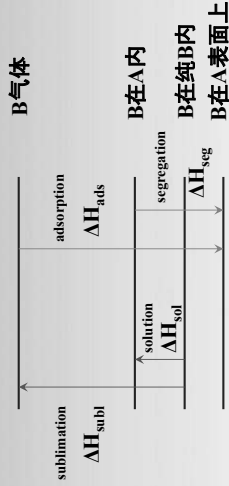
超晶格分类:

1. **组分超晶格**: 在超晶格结构中, 如果超晶格的重复单元是由不同半导体材料的薄层堆垛而成的 叫做组分超晶格。周期性的改变薄层的成分而形成的
2. **掺杂超晶格**: 在同一种半导体中, 用交替地或变掺杂类型的方法做成的新型人造周期性半导体结构的材料
3. **掺杂超晶格的优点**: 任何一种半导体材料只要很好控制掺杂类型都可以做成超晶格; 多层结构的完整性非常好, 由于掺杂量一般比较小, 杂质引起的晶格畸变也较小, 掺杂超晶格中更有像组分超晶格那样明显的异质界面
3. **多能超晶格** (一维二维和三维) 量子点或纳米线 光栅化学腐蚀
4. **应变超晶格** 依靠弹性形变补偿晶格常数之间的差别

5

偏析segregation -- 界面相转变

(1) 由于凝固、固态相变以及元素密度差异、晶体缺陷与完整晶体的能量差异等原因引起的在多组元合金中的成分不均匀现象。



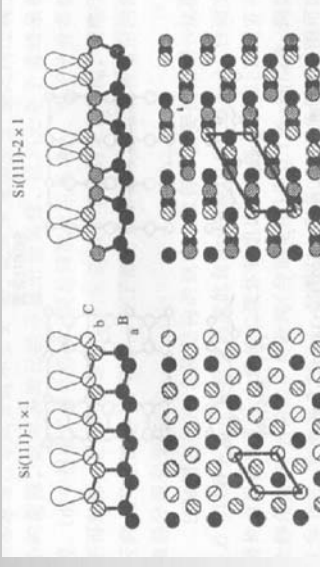
考虑一金属B以某浓度溶于金属A中, 溶解热为 ΔH_{sol}

当 $\Delta H_{ads} > \Delta H_{sub}$ 时, B在A表面上比B在A内, 从能量的角度更为稳定, 因而会发生B在表面上的偏析现象。

8

π 键链模型 π -bonded chain model (Pandy提出)

认为第二层原子和第三层原子的键一半断裂与第一层形成 π 键链



由于理论计算与实验结果有较好的符合度, 目前这一模型更为大家所接受。

2.3 固体表面重排机理

2.3.3. 表面相转变:

一个**固体的晶体结构究竟采取何种形式与未成对价电子数目有关**。主要与原子中**未成对的*s*和*p*价电子数目, 有时也与未成对的*d*电子**有关。

| 未成对 <i>s</i> 、 <i>p</i> 电子数目 | 结构 | 例子 |
|------------------------------|-----|--------------------------------|
| <4.5 | bcc | Na, W, Fe |
| 1.7-2.1 | cph | Zn, Os |
| 2.5-3 | fcc | Pt, Ag, Au, Ir, Ni, Co, Cu, Rh |
| 4 | 金刚石 | Ge, C |

重组的表面可以是由**表面相变**而造成的。

表面原子比体相有较少的邻原子, 电子密度分布与体相不同, 可用**来键合的价电子也可以比体相多或少**, 所以在平面上可以发生**结构的转换而体相不变**。

这种表面结构的重组不仅**改变了键角, 也改变了转动对称性和最近原子的数目**。

6

(2) 具有理想溶液行为的二组分体系, 较少组分2的偏析

$$\left(\frac{dx_2^b}{dx_2^l}\right)_{T_2} = \frac{S_2^b \cdot S_2^l}{RT} = -\frac{\Delta H_{seg}}{RT^2} \quad X_2^l = X_2^b \exp\left(-\frac{\Delta H_{seg}}{RT}\right)$$

$\Delta H_{seg} < 0, \Delta H_{seg}$ 绝对值越大, 表面偏析越显著。

该公式较定量地从能量上说明了偏析现象的本质

(3) 单分子层理想溶液 γ_1, γ_2 是1和2纯物质的表面张力。两组分在表面的量之比

$$\frac{x_2^l}{x_1^l} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp\left[\frac{(\gamma_1 - \gamma_2) a}{RT}\right]$$

$$\text{若, } \gamma_2 < \gamma_1 \quad \frac{x_2^l}{x_1^l} > \frac{x_2^b}{x_1^b}$$

即具有低表面能的组分将在表面偏析(富集), 表面能差值愈大, 偏析愈明显

9

(4)非理想两组分体系组分之间存在相互作用即A-B之间的结合能不能用A-A和B-B结合能的平均来表示。A与B之间有混合热。

混合热为正, A-A或B-B键比A-B键强, A-B组分之间有排斥。如Pb-In体系, Pb的表面张力较小, 在表面富集, 在这种情况下, 第二、三、四层也有Pb富集, 因为Pb-Pb作用比Pb-In更稳定, 因而在表面易产生Pb原子簇, 但富集随深度增加而降低。

混合热为负, A-B键比A-A或B-B键强, A-B组分之间有吸引。上述原子簇不易生成, 也就是说形成合金更有利。因此若某一组分富集在表面第一层, 则第二层因为要提供第一层的富集原子, 表面张力小的组分不仅不富集, 反而其含量低于体相。如Au-Ag。

10

2.3 固体表面重排机理

2.3.4. 表面邻位面台阶化

邻位面台阶化后,晶体的表面积虽有所增加,但总的来说其总表面积是下降的,因此,邻位面一般总是以台阶面的形式出现。邻位面台阶化也是固体表面发生重排的一个原因。

邻位面台阶化后,在平台与台阶相交的原子列,如果不是奇异面而是邻位面,那么这个原子列还可以台阶化,由原来的直线台阶变为折线台阶。

台阶的转折处称为扭结。

邻位面台阶化后,台面表层原子也可以发生表面弛豫或重构

13

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.2. 化学吸附气体的排列规则

(2) 转动对称性相同的规则

具有六重转动对称性的底物表面上,吸附物展现出(2×2)、(√3×√3)-30、(1×1)等表面结构。

如O₂、CO、C₂H₄、C₂H₆吸附在Pt(111)、Ni(111)、Re(0001)、Ti(0001)。

具有四重转动对称性的底物上经常观察到的表面结构为(2×2)和C(2×2)。

如O₂、N₂、H₂、CO、C₂H₂等在Pt(100)、Cu(100)、W(211)展现二重转动对称性的底物表面上,吸附物结构多为(n×m),其中n≠m。

如O₂在Pt(110)、Ni(110)、W(211)上的吸附表面结构分别为(1×2)-O、(2×1)-O和(3×1)-O以及(2×1)、(4×3)、(1×2)等

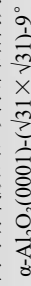
16

2.3 固体表面重排机理

2.3.4. 表面组成变化:

表面化学组成的改变可以造成表面的重组。

α-Al₂O₃的(0001)具有六重转动对称性,其表面结构与体相单胞相同为(1×1),在真空加热到1200°C,表面结构改变,同时有氧放出,其表面结构为



如果在压力大于0.01Pa的氢气中加热到1100°C,又回到(1×1)结构。如果有铝在上面沉积并加热到800°C,又回到(√31×√31)表面结构。

因此表面结构的改变,其直接原因中氧化铝表面的重组发生了变化。

11

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.1. 气体化学吸附引起的表面重排---固体表面重排中最重要因素中的一种

物理吸附与化学吸附的区别

| 比较项 | 物理吸附 | 化学吸附 |
|-------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 吸附热 | 近似液化热 (1~40 kJ·mol ⁻¹) | 近似反应热 (40~400 kJ·mol ⁻¹) |
| 吸附力 | 范德华力 弱 | 化学键力 强 |
| 吸附层 | 单分子层或多分子层 | 仅单分子层 |
| 吸附选择性 | 无 | 有 |
| 吸附速率 | 快 | 慢 |
| 吸附活化能 | 不需 | 需要、很高 |
| 吸附温度 | 低温 | 较高温 |
| 吸附层结构 | 基本同吸附质分子结构 | 形成新的化合物 |

14

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.2. 化学吸附气体的排列规则

(3) 单胞矢量类似的规则。

单层厚度的吸附原子或分子所形成的有序表面结构的单胞矢量和底物的单胞矢量密切相关。

大量实验结果表明化学吸附气体的表面结构不是底物单胞的某一整数倍就是针对底物单胞转过一个角度。

17

2.3 固体表面重排机理

2.3.4. 表面邻位面台阶化

晶体的晶面一般可分为三种类型,即奇异面、邻位面和非奇异面。奇异面是表面能较低的晶面,邻位面是取向在奇异面邻近的晶面,非奇异面是除奇异面与邻位面的其他取向的晶面。

一般来说,奇异面是低密勒指数晶面如(100)、(110)、(111)等。晶体的平衡形状主要由奇异面所构成。

若邻位面上的原子全部处于相应密勒指数的几何平面上,则在距表面一定深度范围的表面层内将使晶体结构产生较大畸变,从而使表面能增加。

若邻位面由几何平面变为台阶面,由两组或两组以上的奇异面构成,则表面层中晶体结构的畸变消失,从而可使表面能降低。

12

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.2. 化学吸附气体的排列规则

(1) 紧密堆积规则, 吸附原子或分子所倾向生成的表面结构,其特征乃是分子的大小、被吸附物彼此之间和被吸附物与底物之间相互作用所能允许的最小单胞,即吸附原子或分子更喜欢紧密排列。

15

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.2. 化学吸附气体的排列规则

(3) 单胞矢量类似的规则。

被吸附的分子底物表面上首先采以它所在表面的结构,即采取与表面底物相的周期性,随着吸附层的生长逐渐再采取纯凝聚固体的表面结构。

沉积在第一层(具有与底物类似的结构)顶上的凝聚物原子层应可以观察到逐渐的扭曲和错位,直到晶格大小等于大块凝聚物的结构。

即单层吸附的表面结构与底物表面结构相比,较之与被吸附物自身大块结晶的结构相比还有更大的类似性。

如C4到C8直链烷烃吸附在Ag(111)和Pt(111)上其吸附层的表面结构就与其它文献报导的体相晶体结构不同。

18

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(1) 顶层化学吸附 (二维排列)

在顶上化学吸附, 吸附在顶上意味着化学吸附的反应物或者他分解产物只停留在表面上, 不扩散到体相参加体相化学过程, 形成的结构是一个二维排列, 其中参加的原子或分子是那些被吸附的气体, 而不包括底物原子。

19

19

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(2) 共吸附表面结构

这是两个气体同时吸附时形成的表面结构。如果只有两者之一则不能形成, 这种表面结构的出现表明在吸附层内不相同分子之间有强相互作用, 此作用使它们成一个混合结构, 二种分子都参与表面单胞。

这种共吸附结构经常出现是两个被吸附的气体具有大致相等的吸附强度。假如某一气体比另一种吸附得多, 此强吸附的物类将代替和置换另一弱吸附在表面的物种, 共吸附结构则不能形成。

22

22

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(3) 重组的表面结构

氧在镍或其它一些金属上的化学吸附属于一种强的放热表面效应, 它可以将底物的原子由他们原来的平衡位置移出, 造成底物表面结构的重排(重组), 被重组的表面结构是由金属和化学吸附原子二者组成, 即由Ni和O共同形成周期排列。

25

25

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(1) 顶层化学吸附

乙烯在Pt(111)面上吸附, 化学吸附层的表面结构为Pt(111)-(2×2)-乙炔。

乙烯在Pt(111)面顶层形成了一个基团, 将一个氢原子转移至Pt(111)面, C-C键轴垂直表面, 键长为150pm, 几乎与碳碳单键的距离相等。

三个Pt-C键, 键长彼此相等, 为200±5pm, 该物类直接下面没有Pt原子在第二层, Pt-C的共价键的距离为220pm, 而现在为200pm, 表明被吸附分子和三个Pt表面原子有强相互作用, 此短的金属-碳键可能是碳烯键。

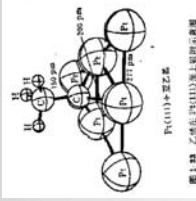


图 1-13 乙烯在 Pt(111) 面上吸附的模型

20

20

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(2) 共吸附表面结构

铑表面上吸附气体层的一个普遍性质就是混合表面结构。

例如

N_2 和CO在W(110)面上形成(4×1)-(CO+N₂)

CO和O₂在W(110)面形成(11×5)-(CO+O₂)

CO和O₂在W(211)面上形成(1×1)-(CO+O₂)和(1×2)-(CO+O₂)。

23

23

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(3) 重组的表面结构

表面重组可以看作是氧化反应或其它进行到体相的化学反应的前驱。

因为重组是当形成有序表面结构时置换和重排表面上的金属原子。这些结构在更高温度下比由吸附气体做成的二维表面结构稳定。

形成的表面结构类型依赖于底物的结构和吸附原子在表面的上密度。

26

26

2.4 气体化学吸附及表面结构

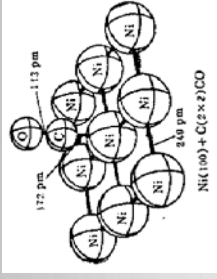
2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(1) 顶层化学吸附

如CO在Ni(100)晶面上形成一个C(2×2)表面结构,

CO分子是用碳的一端和一个镍原子与键联, Ni-C键长为181pm,

CO键长为113pm, CO垂直于Ni(100)表面



如吸附在W上的氧离子, 因温度和吸附量的变化, 可以占据W表面不同的位置。

吸附量少时, 氧离子占据W(100)表面原子之间的空隙位置。

吸附量多时, 氧离子只与一个W表面原子成键, 但是因预处理温度不同, 可以直接在W原子上形成一个角度, 也就是键角不一定均垂直平面。

21

21

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(2) 共吸附表面结构

S和Na共吸附在fcc Ni(100)面上各占表面层的一半时, 形成C(2×2)结构。S原子在四个Ni中心空位置上, 它不受加Na原子的影响。Na原子选择未占据的四个Ni中心空位置上。这样S周围有四个Na, Na周围有四个S, Na-S键长为276±1pm。

因为S的出现使Ni-Ni键长增加15pm。如将S和Na各减一半, 硫原子的位置仍是不受加Na原子的影响。Na原子也仍是占据未被硫原子占据的底物凹陷位置, 但是它所选择的位置是尽量与S原子紧密接触, 而不是与底物接触较紧的位置。

因此说明共吸附物类之间有相互吸引作用。

24

24

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(3) 重组的表面结构

氧在Ni(110)面上的化学吸附, 吸附最初阶段形成(2×1)和(3×1)表面结构

在真空中加热, 此表面结构消失, 同时发生了氧从表面向体相扩散。

如在高温下表面加氧, 则又重新形成这些表面结构, 因此它们好像是氧溶解到镍体相晶格中去的表面中间物, 经由氧表面结构, 氧的溶解将达到氧在金属晶体中的极限为止。

此后, 金属氧化物可以沉积出来做为金属表面上的第二相。

27

27

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(4) 无定型表面结构

当研究氧在金属表面上化学吸附时，有些金属表面上会形成不规则氧层。

如：

CO和H₂等在有些金属表面上吸附
O₂氧在铝表面上的吸附，
CO在钼（100）面上的吸附
H₂在镍在（100）面上的吸附等等

无序

28

28

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(5) 三维结构

有些气体在适当金属表面上化学吸附时，能够诱使表面发生放热化学反应，固体表面重组。

伴随重组，如果化学反应例如氧化反应可以扩展到固体体相，这种变化不再是二维的了，氧化的最后阶段，即当第二相开始沉积时，表面结构变成

或是金属氧化物晶体的表面结构

或是金属和氧化物混合的结构。

31

31

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(2) 本征的表面重组发生改变和破坏

纯净表面结构，表面有各种重组现象发生，

然而当有气体化学吸附后，此重组的表面可能被破坏，并倾向于恢复原来未重组的结构，而且表面只要有单层的百分之几被吸附物就够了。

实质上，吸附原子正好起到底物表面上部所缺少的那一半原子的作用。

34

34

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(4) 无定型表面结构

有序 → → → 无序

当对化学吸附在铝上规则氧层加热时，氧从铝表面向体相扩散，这时表面恢复氧前干净有序的金属态，

进一步高温加氧，氧在体相中的浓度不断增加，而表面仍停留在干净铝的结构。

一旦铝晶体内部分为氧所饱和，表面最终将丢失它的有序结构，变成无序的氧化物。此时热处理也不能把它移走。

29

29

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(5) 三维结构

甲烷在钨表面上吸附：

甲烷在钨表面分解吸附，表面上形成一层碳，同时发生了碳渗透作用，此碳继续向体相扩散。

在此过程中表面为有序的结构，表面单胞为体相单胞的某一整数倍，这就是说在碳扩散过程中，体心立方钨的结构仍保持，只是表面结构从某一有序结构变为另一有序结构。

最后，表面出现了一个表面有W₂C沉积的形成的三维结构。

32

32

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(2) 本征的表面重组发生改变和破坏

铱Ir（110）-（2×1）表面结构，当氧吸附四分之一单层就使Ir（110）面变回未重组的（1×1）表面结构，而且使顶层与第二层之间收缩的键长又恢复到未重组的纯净Ir（110）表面与第二层间距相同的数值。

Si（100）-（2×1）表面，当表面有高覆盖度氧存在时，重组的表面结构消失并恢复到体相的几何结构，明显的氧的吸附使原来表面配成键的Si-Si悬空键断裂代之以Si悬空键与氧成键。

在硅或锗共价半层体上的吸附作用可以消除干净表面的重组。Henzler指出氧在锗上吸附大约0.1单层，就足以使表面重组结构改变为与体相相同的（1×1）底物结构。

35

35

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(4) 无定型表面结构

无序 → → → 有序

有些情况下，将被吸附的无序层加热后会变成部分或全部有序。

室温下CO在W（110）面上的吸附，吸附层就是无序的，加热后会变成一系列有序结构，如C（9×5）-CO、C（1×1）-CO、C（2×2）-CO等。

这就表明有序结构的形成需要有一个扩散过程，加热促进扩散的发生，这也就是为什么吸附后应进行热处理。

30

30

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(1) Z轴伸缩改变

是许多表面在没有被吸附物时，原来垂直表面z方向第一、二层之间常有收缩现象，而吸附其它气体原子或离子后，可以使底物表面和二层之间的键长恢复为等于体相值或有时比体相值还大些，而且只要有单层一半的被吸附物就足以达到要求。

此点LEED和离子散射实验都曾证实。

Fe（100）-（1×1）-O和Ni（110）-C（2×2）-S、氧和硫的吸附都分别使吸附层下面的金属键长膨胀，而且超过Fe或Ni体相键长。

Ti（0001）-（1×1）-N表面前三层形成TiN化合物形式的结构，同时使原来收缩的最顶层Ti-Ti层空隙又有稍许膨胀。

33

33

2.4 气体化学吸附及表面结构

2.4.4. 吸附对纯净底物表面结构的影响

(3) 诱导表面重组及发生化学反应

氢在低覆盖时作为一个特例可以诱导表面重组。提高覆盖度后，氢的行为又和其它吸附物相同。

未重组的W（100），室温下氢化学吸附其上后就可以使它变化为C（2×2）重组结构，如无氢吸附必须冷却才能形成。

CO在W上吸附，它使表面从（1×1）变为C（2×2），表面发生了重组，但是此例在重组时并未发生化学反应，因为脱附时仍为CO。

氧在Ni上吸附，不仅表面原子移动造成表面重组，同时LEED证实表面显示出NiO图象，即吸附氧与表面镍发生了化学反应。

36

36