

## 复习

- ① 固体表面的突出特点  
A 表面的不均匀性、不完整性  
B 表面剩余键力
- ② 表面结构=网格+基元
- ③ 二维结晶学: 5种二维布拉维点阵+10个二维点群 +3个晶格参数
- ④ 密勒指数: 成平行且等距的原子排,  $h, k$  互质, 表示晶列取向, 代表一组相互平行的晶列
- ⑤ 表面结构的表示方法
- ⑥ 典型的晶体表面结构: 低密勒指数、干净的表面

## 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)

4

### 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。

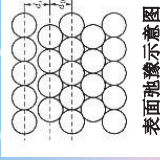
超晶格 superlattice (超点阵; 超结构 (superstructure) ; 耦合的多量子阱 ; 固溶体发生有序化转变后, 不同种原子在晶格中呈有序排列的晶体结构)

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膜堆垛而成的, 叫做组分超晶格
2. 掺杂超晶格: 在同一种半导体中, 用交替地改变掺杂类型的方法做成的新型人造周期性半导体结构材料
3. 掺杂超晶格: 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, 掺杂超晶格中没有像组分超晶格那样明显的异质界面
4. 应变超晶格

7

## 2.3 固体表面重排机理



表面弛豫示意图

### 2.3.1. 表面弛豫作用:

表面结构的重排可以是表面原子在垂直表面的方向以周期性的方式移动而形成的。

当某一表面形成时, 为了降低体系的能量, 表面原子移到一个新的稳定平衡位置, 而改变了最顶层与第二层的间距, 形成折皱的周期起伏的表面, 这种移动称为弛豫作用。

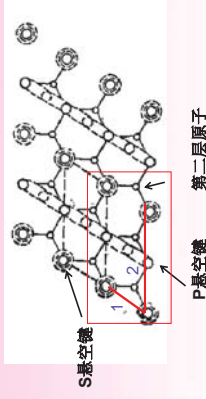
2

## 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

5

## 2.3 固体表面重排机理

### 1、量子阱

量子阱是指由2种不同的半导体材料相间排列形成的、具有明显量子限制效应的电子或空穴的势阱。量子阱的最基本特征是, 由于量子阱宽度(只有当阱宽尺度足够小时才能形成量子阱)的限制, 导致载流子波函数在一维方向上的局域化。

### 2、多量子阱

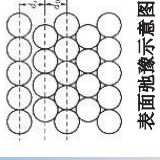
在由2种不同半导体材料薄层交替生长形成的多层结构中, 如果势垒层足够厚, 以致相邻势阱之间载流子波函数之间耦合很小, 则多层结构将形成许多分离的量子阱, 称为多量子阱。

### 3、超晶格(耦合的多量子阱)

如果势垒层很薄, 相邻阱之间的耦合很强, 原来在各量子阱中分立的能级将扩展成能带(微带), 能带的宽度和位置与势阱的深度、宽度及势垒的厚度有关, 这样的多层结构称为超晶格。具有超晶格特点的结构, 有时称为耦合的多量子阱。

8

## 2.3 固体表面重排机理



表面弛豫示意图

### 2.3.1. 表面弛豫作用:

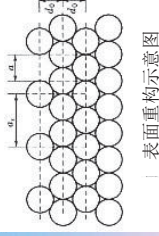
移动后表面不仅改变了层间距, 键角也发生了变化, 但表面原子的最近邻数目和转动对称性未变。

最外表面的移动距离可以为体相的百分之几到十几, 并随着向体相内部深度的增加, 层与层之间很快变成正常的层间距。通常观察到的大多是收缩层间距, 但是膨胀也是可能的。

- ① 弛豫作用会涉及表层及表层向下好几层。
- ② 某些体心立方金属的表面, 其移动可能会自表面向内部收缩和膨胀交替地改变, 如Al的(110)面收缩4%~5%, 而(111)面膨胀约。
- ③ 离子晶体中还往往出现正、负离子弛豫不一致的现象NaCl LIF

3

## 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, 即两维晶胞的基矢按整数倍扩大。

6

## 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s、p电子数目	结构	例子
<1.5	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, 可用未键合的价电子也可以比体相多或少, 所以在平面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邻原子的数目。

9

## 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**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)

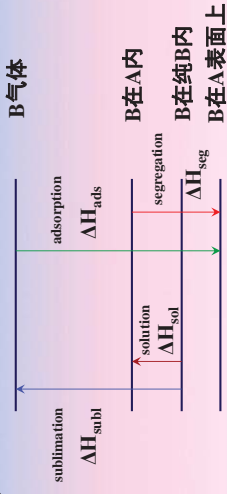
fcc Pt(100)面为面心四方结构。

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。**

### 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 $\Delta H_{sol}$ 。当 $\Delta H_{ads} > \Delta H_{subl}$ 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。

(2) 具有理想溶液行为的二组分体系, 较少组分2的偏析

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

$\Delta H_{seg} < 0$ ,  $\Delta H_{seg}$ 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 $\gamma_1, \gamma_2$ 是1和2纯物质的表面张力。两组分在表面的量之比

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

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

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

## 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。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的(0001)具有六重转动对称性, 其表面结构与体相相同为(1×1), 在真空加热到1200℃, 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**氧气中**加热到1100℃, 又回到(1×1)结构。如果有**铝**在上面**沉积**并加热到800度, 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组成发生了变化。

## 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 即奇界面、邻界面和非奇界面。**奇界面是表面能较低的晶面**, 邻界面是取向在奇界面邻近的晶面, 非奇界面是除奇界面与邻界面的其他取向的晶面。

一般来说, 奇界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界面所构成**。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内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。若邻界面由几何平面变为台阶面, 由两组或两组以上的奇界面构成, 则表面层中晶体结构的畸变消失, 从而可使表面能降低。

**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能是下降的**, 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, 如果不是奇界面而是邻位面, 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排

## 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。**

## 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

目前所知的吸附表面结构的数据都是(1×1)、(2×2)、C(2×2)、(2×1)、√3×√3)-30°等等, 几乎没有有大单胞。

当吸附分子的大小比底物表面中最大行间距还大时, 也形成尽可能最小的单胞。

有表面层中因**转动受到空间阻碍**, 使得要**保持紧密堆积**则有**有序排列**就很困难时, 被吸附层宁**可无序紧密排列而不是形成具有大单胞的有序表面结构。**

当然, 不排除个别情况有大单胞存在的可能。

### (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。

## 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 <sup>-1</sup> )	近似反应热 (40~400 kJ·mol <sup>-1</sup> )
吸附力	范德华力	化学键力
吸附层	单分子层或多分子层	强仅单分子层
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	<b>基本同吸附质分子结构</b>	<b>形成新的化合物</b>

## 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，吸附原子或分子所形成的表面结构，其转动对称性和底物晶面的转动对称性相同。

目前多数研究所用的底物晶面有三种转动对称性，即六重、四重和二重转动对称性，

- 六重： $fcc(111)$ 、 $bcc(111)$ 、金刚石(111)、六方(0001)；
- 四重： $fcc(100)$ 、 $bcc(100)$ ；
- 二重： $fcc(110)$ 、 $bcc(100)$ 、 $bcc(211)$

## 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。

## 2.4 气体化学吸附及表面结构

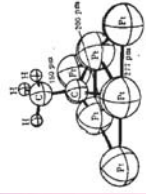
### 2.4.3. 化学吸附气体的表面结构

(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)-(2x2)-乙炔。

乙烯在Pt(111)面顶上形成了一个基团，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**。



25

25

## 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(2x2)、(√3x√3)-30、(1x1)等表面结构。

如O<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>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(2x2)和C(2x2)。

如O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>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(nxm)，其中n≠m。

如O<sub>2</sub>在Pt(110)、Ni(110)、W(211)上的吸附表面结构分别为(1x2)-O、(2x1)-O和(3x1)-O以及(2x1)、(4x3)、(1x2)等

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

根据化学吸附层与底物相互作用的性质，气体化学吸附可分为以下5种类型：

- (1) 顶层化学吸附（二维排列），
- (2) 共吸附表面结构，如果只有二者之一，则不能形成。
- (3) 重组的表面结构，
- (4) 无定型的表面结构
- (5) 三维结构

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

(1) 顶层化学吸附

如CO在Ni(100)晶面上形成一个C

(2x2)表面结构，

CO分子是用碳的一端和一个镍原子

与键连，Ni-C键长为181pm，

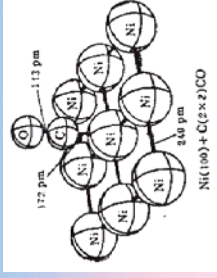
CO键长为113pm，CO垂直于Ni

(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，也就是说**键合不一定均垂直平面**。



26

26

## 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。

大量实验结构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。

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

(1) 顶层化学吸附（二维非列）

在顶层化学吸附，吸附在顶层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。

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

(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，此作用使它们成为一个混合结构，二种分子都参与表面单胞。

这种共吸附结构最经常出现是**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强得多，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。

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

#### (2) 共吸附表面结构

钨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  $(4 \times 1) - (CO + N_2)$

CO和 $O_2$ 在W (110) 面形成  $(11 \times 5) - (CO + O_2)$

CO和 $O_2$ 在W (211) 面上形成  $(1 \times 1) - (CO + O_2)$  和  $(1 \times 2) - (CO + O_2)$ 。

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

#### (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单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上密度。

31

31

## 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  $\rightarrow$   $\rightarrow$  无序

当对化学吸附在铝上规则氩层加热时，氩从铝表面向体相扩散，这时表面恢复吸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，而表面仍保留为干净铝的结构。

一旦铝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。

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

#### (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 (2x2) 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。

因为右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空隙位置，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。

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

#### (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(2x1) 和 (3x1) 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，因此它们好像是溶解到金属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。

32

32

## 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  $\rightarrow$   $\rightarrow$  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 (9x5) -CO、C (1x1) -CO、C (2x2) -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。

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

#### (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。

30

30

## 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H<sub>2</sub>等在有些金属表面上吸附

O<sub>2</sub>氧在铝表面上的吸附，

CO在钼(100)面上的吸附

H<sub>2</sub>在铁在(100)面上的吸附等等

无序

33

33

## 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**。

36

36

## 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, 只是表面结构变为另一有序结构。

最后, 表面出现了一个表面有**W<sub>2</sub>C沉积**的形成的**三维结构**。

37

37

## 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。

40

40

## 2.4 气体化学吸附及表面结构

上述这些事实表明, **吸附作用可以使表面和被吸附物发生重排和再定位, 相互作用的影响不仅仅局限于成键的部位**。

要了解某一吸附物和固体表面之间的相互作用(键合), 就必须掌握被吸附原子和吸附质原子彼此相对位置的**信息**。

这些信息可以通过价键理论中的价键类型以及与价键相关的表面态能级变化来获取。

理论: 价键理论、分子轨道理论、晶体场理论、前线轨道理论、

算法: 密度泛函 从头算法

43

43

## 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

从大量的实验所观察到的表面现象来看, 当外来原子或分子化学吸附时, 很普遍的现象就是**表面原子由晶格表面位置位移**, 并且在表面键形成时发生电荷密度的重新分布。

纯净底物表面当有气体吸附时后, 对底物表面结构将产生不同程度和不同类型的**影响**。

38

38

## 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, 而且使最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。

41

41

## 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。

39

39

## 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, 因为吸附时仍为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。

42

42