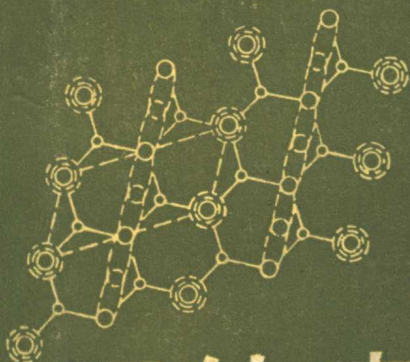
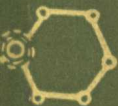
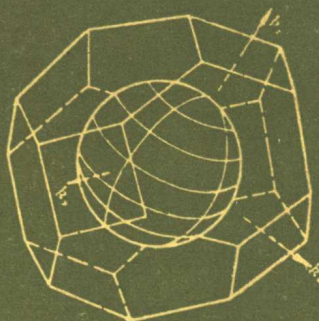




JDHXCS

近代化学丛书



# 固体表面化学

丁莹如 秦关林 编著

上海科学技术出版社

## 内 容 简 介

本书较为系统地介绍固体表面化学基本原理。全书共分六章，第一章为表面结构；第二章为表面热力学；第三章为表面动态学；第四章为表面电子状态和性质；第五章为外来物类与固体表面的相互作用。这五章从化学角度阐述表面的几个重要方面的特性。最后一章介绍获得表面有关数据的几种近代分析技术。

本书可供大专院校化学系有关专业的研究生和高年级学生参考，也可供相关学科方面的研究生和科技工作者参考。

近代化学丛书

固体表面化学

丁莹如 秦关林 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行

江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 8.5 字数 223,000

1988 年 3 月第 1 版 1988 年 3 月第 1 次印刷

印数: 1—3600

ISBN 7-5323-0187-7/O·9

定价: 3.65 元

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员 唐敖庆

副主任委员 卢嘉锡 蔡启瑞 徐光宪 黄耀曾

委 员 王葆仁 顾翼东 戴安邦 高怡生  
吴征铠 金松寿 高 鸿 高小霞  
刘铸晋 陈念贻

# 序

化学是自然科学的主要基础学科之一。因此，化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位，是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉，以及新的实验手段和计算机的广泛应用，大大推动了近代化学的发展，产生了许多分支学科和边缘学科，如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等，所以，化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平，需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作，并取得成果，必须具有渊博的知识，了解化学科学的发展现状和动态，善于吸取相邻学科的新成就，牢固地掌握近代化学的基础理论。因此，对青年化学工作者的造就和培养，就显得十分紧迫和重要。为此目的，我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求，组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论，是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际，在论述基础理论的同时，注重结合教学和科研工作，反映近代化学发展的最新成果，以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版。

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一。同时,还可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正。倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐敖庆

一九八二年十二月于长春

## 序 言

表面化学无论从基础理论或它的广泛技术应用来考虑,已作为一门独立的化学学科,被人们高度重视和探索研究.应用表面科学的某些领域如多相催化、胶体科学等的快速发展更加使得表面化学变为急需.随着表面探测、分析技术的开发应用,表面的许多重要的物理化学性质也以前所未有的速度被揭开.因此在教学和科研工作中都迫切希望掌握这方面的基础知识,同时推动表面化学科学的深入发展和开发应用.

本书列为近代化学丛书之一确实很有必要.鉴于胶体化学、催化作用也已分别列入丛书,为了避免重复,我们只着重讨论固体的表面化学.全书共分六章,前四章介绍干净表面和表面吸附层的结构、热力学、动态学和电学性质.第五章讨论固体表面与外来物类的相互作用及化学键合.最后一章分别介绍当前一些重要的表面分析技术.目的是希望通过本书为国内有关化学和相关学科方面的研究生和科技工作者提供一些关于表面化学必要的基础知识,为进一步开展工作和掌握不断发展的成就有所助益.

这本书是我们二人在近几年来为研究生开的固体表面化学和表面分析技术课程的基础上编写的,由于当前国内实验条件的限制,又限于我们的学识水平难免有不少不恰当、遗漏、缺点、甚而错误,我们诚恳希望读者给予批评指正以便改进.

丁莹如 秦关林

1986 7

# 目 录

第一章 表面结构 .....	1
§ 1.1 引言 .....	1
§ 1.2 低能电子衍射 .....	2
§ 1.3 二维结晶学 .....	7
§ 1.4 某些重要体系的表面结构 .....	24
§ 1.5 表面原子重排机理 .....	29
§ 1.6 化学吸附气体的表面结构 .....	34
第二章 表面热力学 .....	42
§ 2.1 表面热力学函数及其性质 .....	42
§ 2.2 晶体的平衡形状 .....	52
§ 2.3 固体的表面组成——偏析作用 .....	56
§ 2.4 固-气、固-液界面的一些热力学性质 .....	66
第三章 表面原子的动力学 .....	74
§ 3.1 晶体中原子的热振动 .....	74
§ 3.2 表面原子的热振动 .....	86
§ 3.3 表面扩散 .....	93
第四章 表面的电子结构 .....	109
§ 4.1 晶体中的电子状态 .....	109
§ 4.2 晶体的一些电学性质 .....	121
§ 4.3 表面态(表面能级) .....	128
§ 4.4 表面空间电荷效应 .....	131
§ 4.5 表面态化学 .....	143
第五章 外来物类与固体表面的相互作用 .....	148
§ 5.1 表面力 .....	148
§ 5.2 分子束散射实验 .....	154
§ 5.3 气体与固体表面的弱相互作用 .....	161
§ 5.4 气体原子与表面的强相互作用 .....	168
§ 5.5 被吸附物与固体表面的键合 .....	172

§ 5.6 表面化合物 .....	183
第六章 固体表面分析技术 .....	185
§ 6.1 概论 .....	185
§ 6.2 X 光光电子能谱 .....	190
§ 6.3 紫外光电子能谱 .....	214
§ 6.4 俄歇电子能谱 .....	227
§ 6.5 电子能量损失谱 .....	241
§ 6.6 二次离子质谱 .....	248
§ 6.7 离子散射谱 .....	259



# 第一章 表面结构<sup>[\*]</sup>

## § 1.1 引 言

要了解一个物质的微观性质，没有关于原子位置的详尽知识则是不可能的。事实上，本世纪对化学和固体物理进展上一个主要贡献就是系统地测定了晶体物质的结构。与此相比，关于靠近表面的原子排列的确切认识目前掌握得还尚少，因之我们对表面性质的了解就很贫乏。所以仔细研究和测定晶体物质表面原子的排列，即表面结构，便成为表面化学和表面物理非常重要的课题。随着近代谱学手段的日新月异，这方面研究正逐步扩展和深化。

所谓表面就是指晶体三维周期结构和真空之间的过渡区域，表面包括的所有原子层不具备体相的三维周期性。根据现有的资料，它清楚地表明肉眼上看到极为光滑和完整的表面，从亚微观的角度来看则是很不均匀的。今取一块硫化镉 CdS 单晶的一个面在显微镜下观察，放大倍数 200 倍就看到许多平行原子平面的平台地。这些平台为  $10^4 \sim 10^5$  pm 高的原子阶梯所分隔。这类平台实际是晶体内部线缺陷——螺型位错延伸至表面形成的。通常对金属和离子单晶表面来说位错的密度约为  $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ，大多数绝缘体和半导体则为  $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ 。已知表面原子浓度差不多是  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  数量级，因之在一低位错单晶面上，每一平台大约包含  $10^9$  原子。如果将放大倍数再加大，又会看到即使在每一块平台区域内仍是不平坦的。用扫描电镜在 10 万倍放大倍数下观察 Zn 晶体平面，就曾发现表面充满突起物，即被  $5 \times 10^3$  至  $10^4$  pm 高的阶梯所分开的平台的小堆。因此从亚微观的尺度来看，表面是凹

[\*] G. A. Somorjai, in "Principles of Surface Chemistry" Chapter 1. PRENTICE-HALL, INC England Cliffs, New Jersey.

凸不平的。表面上存在着几种不同配位数的位置，如平台、阶梯、折皱等位置，尽管如上所述表面不是平滑的，但借用场离子显微镜(FIM)和低能电子衍射(LEED)等手段(它们可以区分不同晶面中的单个原子)进行观察，得知从原子规模来讲在任何晶面上大多数原子是排列有序的，彼此有一定的原子间距，也就是说具备二维周期性。当然，不排除少数原子由于移动至表面成为吸附原子，在其原来平面位置上留有空穴，从而形成点缺陷。图 1-1 为不均匀表面的示意图。

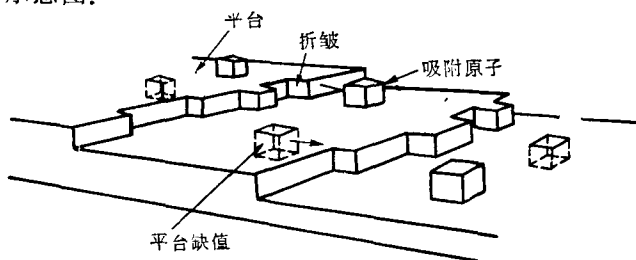


图 1-1

## § 1.2 低能电子衍射(LEED)<sup>[\*]</sup>

低能电子衍射(Low Energy Electron Diffraction)是研究晶体表面结构的一种重要手段。当低能( $10\sim 500\text{eV}$ )电子射向固体表面，如果表面层原子存在某种长短有序排列，则入射电子通过这种表面“原子光栅”时会发生衍射，在实验上可得到低能电子衍射斑点构成的图样。由于低能电子只能穿透几个原子层厚度( $5\times 10^2$ 至 $10\times 10^2\text{pm}$ )，所以LEED只给出表面层结构信息。从某种意义上，LEED类似于用于晶体体相结构研究的X光衍射，但由于所研究体系的复杂性以及一些理论和实验上的困难，LEED并没有后者那样完善。从LEED衍射图样可以得到表面上二维

[\*] R. A. Armstrong, in "Experimental Methods in Catalytic Research Vol 111" edited by R. B. Anderson and P. T. Dawson, p. 121. Academic Press 1976.

晶胞的大小和对称性，至于晶胞中的原子排列坐标则需要通过对 LEED 衍射斑点的强度进行分析计算后才能得到，目前 LEED 通常与俄歇电子能谱 AES、紫外光电子能谱 UPS、电子能量损失谱 EELS 等联合使用，从表面原子结构、电子结构和键合等各个侧面来阐明二维空间中所发生的物理及化学过程。

## 1. 基本原理

当低能(10~500 eV)电子射向单晶表面时，它们会被弹性散射(电子能量没有遭受损失)或非弹性散射(有能量损失)出来。通常被弹性散射出来的电子只占总散射电子的 1~5%，如图 1-2 所示。在 LEED 中是研究弹性散射电子在空间的分布，即衍射斑点图样。而 EELS 是研究非弹性散射电子的能量分布。

根据 de Broglie 关系式，电子束的波长  $\lambda$  为

$$\lambda = \frac{h}{P}$$

或

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{E}} \times 10^2 (\text{pm}) \quad (1-1)$$

其中  $P$  和  $E$  分别为电子动量和能量， $h$  为 Planck 常数。当电子束与晶体表面的垂直线

之间的极角为  $\alpha$ ，与晶体表面中某主轴之间的方位角为  $\phi$  的方向射向晶体表面，则入射电子被表面上的原子所弹性散射。由于入射电子的波长接近于表面二维晶格间距离，被弹性散射的波之间相互干扰而在某些方向上又相互叠加产生衍射线，见图 1-3。设入射的电子波矢量  $\vec{\omega}^0$  和衍射线  $\vec{\omega}'$  的方位角  $\phi$  均为 0，则发生衍射的条件为  $\vec{a} \cdot \vec{\omega} + \vec{a} \cdot \vec{D}$  必须等于波长  $\lambda$  的整倍数，即

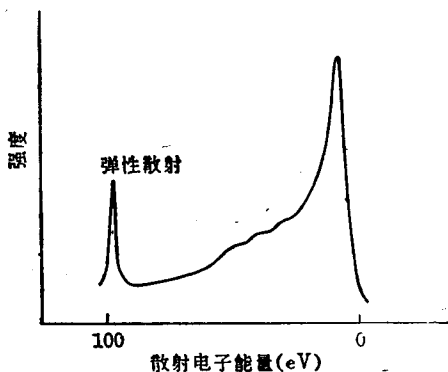


图 1-2 100 eV 电子束射在固体表面上所产生的散射电子能量分布示意图

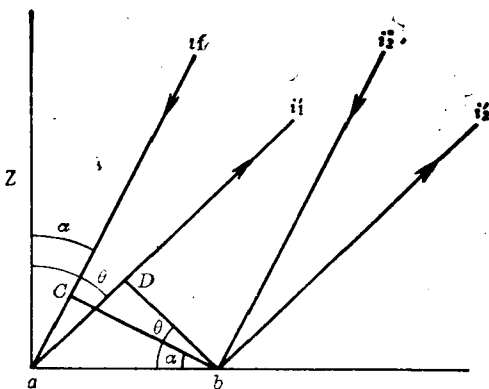


图 1-3 在晶体表面上入射电子波  $i^0$  被表面上  $a, b$  原子所衍射的情况。  $i^0$  与衍射线  $i^1$  的极角分别为  $\alpha, \theta$ , 方位角均为零

$$\begin{aligned} n\lambda &= \overline{aC} + \overline{aD} = (\overline{ab} \sin \alpha) + (\overline{ab} \sin \theta) \\ &= d(\sin \alpha + \sin \theta) \end{aligned} \quad (1-2)$$

上式中  $d = \overline{ab}$  为二维晶格参数。如果入射电子束垂直于晶体表面, 则  $\alpha = 0$ , 即  $n\lambda = d \sin \theta$ , 这类似于三维晶格的 Bragg 定律。在实验上通常都采用垂直入射  $\alpha = 0$  的条件, 借以简化对于实验结果的处理。

## 2. 仪器结构

图 1-4 给出一种 LEED 仪器的主要部份。在电子枪中金属或氧化物灯丝(阴极)经加热而发射电子, 发射出的电子受到一定的加速电压  $V$  的作用而射向阳极。一部份具有能量为  $V eV$  (通常为  $\sim 100 eV$ ) 的低能电子穿过阳极小孔, 并经聚焦后垂直射向单晶样品表面, 从样品表面背射出来的(弹性和非弹性)散射电子向荧光屏方向前进, 在栅极 2 上附加有负电压, 以阻止非弹性散射电子通过。在栅极 3 上加有 5 千伏正电压, 以加速通过栅极 2 后的弹性散射电子, 使其相当大的动能撞击荧光屏而发出亮光。在半球形荧光屏上的衍射斑点图样可以用肉眼观察或用照相等技术记录下来。如图 1-4 所示, LEED 实验需在超高真空条件下进行, 但

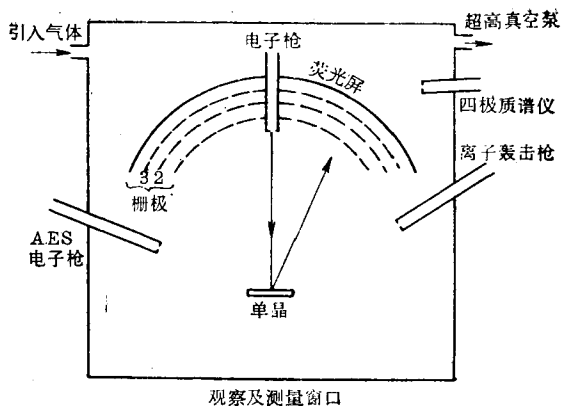


图 1-4 LEED 仪器示意图

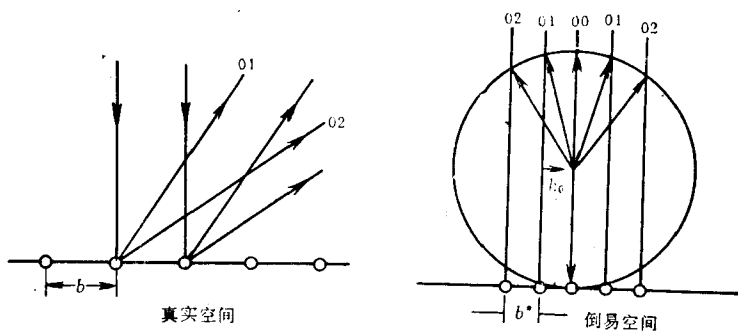
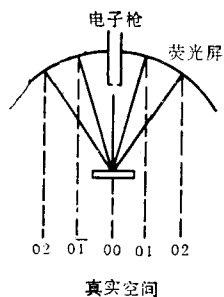


图 1-5 真实空间中的 LEED 与半径为电子波矢量  $|k_0|$  的 Ewald 球之间的对应关系

有气体入口,可以用来研究在单晶表面上的吸附物的排列情况等。在超高真空中通常还安装有用来溅射晶体表面的离子轰击枪,用来分析晶体表面组成的 AES 电子枪(在有些仪器中通过 LEED 的栅极可测得 AES),以及分析超高真空室中的残留气体组用的四极质谱仪。

在图 1-4 所示的实验中发生衍射的条件  $n\lambda = d \sin \theta$ , 也可以用二维晶格的倒易空间点阵中的 Ewald 球来描述(参看图 1-5)。Ewald 球的球心为入射电子波的波矢量  $\mathbf{k}_0$  的起点( $\mathbf{k}_0$  的末端在倒易点阵的原点),球的半径为  $\frac{2\pi}{\lambda} = |\mathbf{k}_0|$ 。Ewald 球与垂直于二维倒易点阵中某周期结点的一组线相交,自球心指向交点的方向就是衍射方向。

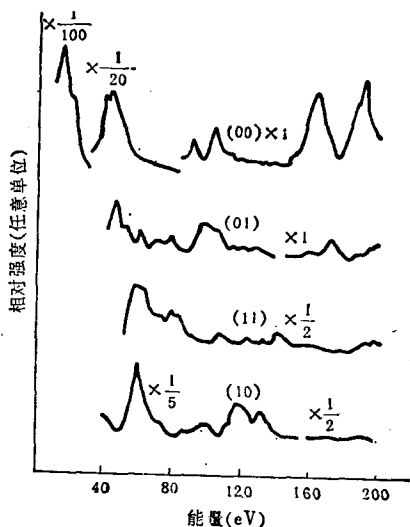


图 1-6 LEED 的  $I_{hk}-E$  曲线

Pt(111)面, 入射角  $\alpha=4^\circ$ , 方位角  $\phi=0$ ,  
温度  $T=300\text{K}$

在 LEED 实验中电子束的直径约为  $1\text{mm}$ , 电子束的相干宽度(Coherent Width)约为  $10^4\text{pm}$ 。如果在相干宽度或更大的微区范围内,表面上原子是有序排列的,则在荧光屏上可得到较鲜明的衍射斑点(即由许多亮点组成的图样)。如果表面上原子的有序排列较差,或有序排列区域小于相干宽度,则衍射斑点图样将会弥散模糊,甚至得不到衍射图。

在 LEED 中电子束能量是个很重要的参数,因为衍射斑点亮度(即衍射束强度)不仅与表面上原子排列坐标有关,而且与电子束能量  $E$  有关。给定衍射点  $hk$  的强度  $I_{hk}$  与  $E$  之间关系通常是很复杂的(见图 1-6),这是

由于在 LEED 中不仅存在二维晶格衍射, 还存在三维晶格衍射以及存在电子的多次散射的缘故。在 X 光衍射中, 由于 X 光的散射截面很小 ( $\sim 10^{-4} \text{ pm}^2$ ), X 光与原子发生多次散射的可能性极小, 而电子束与原子发生散射的散射截面为  $\approx 10^3 \text{ pm}^2$ , 所以已经受到散射的电子极易与原子发生多次散射(参看图 1-7), 由于这些复杂性, 对于 LEED 斑点的强度分析比对于 X 光衍射斑点的强度分析要困难得多。最近几年来发展出了一些

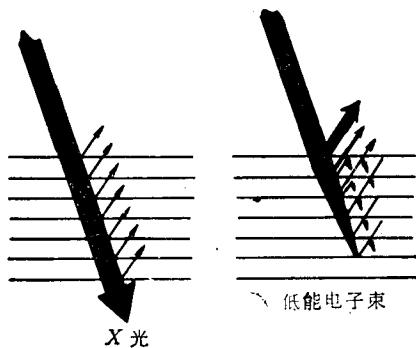


图 1-7 X 光的单次散射及电子束的多次散射示意图。X 光的穿透性很强, 而电子束只局限于表面几层

LEED 理论及衍射斑点强度的计算方法, 可以求出二维晶胞中原子的坐标和键长等。但是这些理论和计算方法都较复杂, 不拟在此赘述, 有兴趣者可参阅有关专著<sup>[\*]</sup>。

## § 1.3 二维结晶学

### 1. 平移和点对称性

任何一个具有二维周期性的结构可以用一个二维点阵(或网)加上结构基元来描述。点阵(或网)就是在一平面上点的无限排列, 围绕每一个点的环境和围绕每一其它点的环境是相同的。定义一个结构则是将每一个点阵点的位置与相等的原子集合(称之为结构基元)结合在一起而考虑的。简单结构, 例如单原子平面, 结构基元就只包含一个原子。而复杂的结构, 则结构基元是由许

[\*] M. A. Van Hove & S. Y. Tong, *Surface Crystallography by Low Energy Electron Diffraction, Theory, Computation and Structural Results*, Springer Verlag 1979.

多原子组成，在垂直表面的方向各组份的位置都可能有变化。二维晶体结构的对称性质可以用三种对称操作加以描述。所谓对称操作就是能使结构复原的动作。它们是平移、转动和反映。转动和反映称之为点操作，也就是在对称动作中至少有一点不动。平移则为空间操作，因为对称动作中每点都动。将横跨一个线的反映（被称之为滑移线）和平行此线平移重复距离的一半二者加起来的复合操作称之为滑移（Glide）。

(1) 平移群 在一个平面点阵中任取一点为  $O$ ，并取得与  $O$  最邻近的两点为  $A$  和  $B$ ，而  $O$ 、 $A$ 、 $B$  三点须不在同一直线上，向量  $\mathbf{a} = \overrightarrow{OA}$ ， $\mathbf{b} = \overrightarrow{OB}$ ，为该平面点阵的一套素向量。这套素向量所规定的一个平行四边形被称之为单胞。每个单胞包含一个结点。根据点阵的性质，按向量

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b}$$

进行平移就可从原点达到二维点阵的所有点。此处  $T$  为移动对称操作， $n_1$  和  $n_2$  是整数。如此进行的全部平移即为该平面点阵的平移群，平移群是点阵的数学表达式。明显地，它被用来定义结构的二维周期性。

(2) 点群 点群包含使一点不动而维持结构不变的所有对称操作（平移操作除外）。对于二维周期结构，点操作包括横跨一个线的反映和 5 个转动对称操作，转动角  $\alpha = 2\pi/n$ ，其中  $n=1, 2, 3, 4$  或  $6$ 。 $n=5$  是不存在的，因为不可能找到一个网是由五边形组成，同时它们之间又不留有空隙，将所允许的转动和反映结合在一起共得到 10 个不同的二维点群。它们分别表示为 1, 1m, 2, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm。数目字表示围绕一点的  $n$  重转动。第一个 m 表示垂直  $\alpha$  轴（它可以定义为沿着到最邻近原子之一的矢量）的一个镜线和所有其它按照对称性与之相关的镜线。点群符号中第二个 m 表示另外一些镜线，它们是一个偶数转动和第一镜线联合起来产生的。图 1-8 为点群的图示。图中的小黑点·给出相等点的位置。任何一个这样的点依据所考虑的特定点群的对称操作就可到达所有其它点。



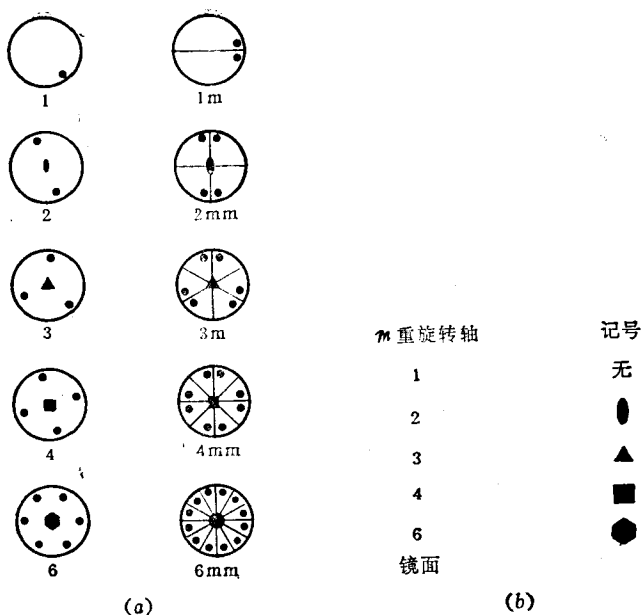


图 1-8 (a) 10 个二维晶体点群的图示 (b) 各对称操作的符号

(3) 二维布拉维点阵 大体上, 对于一个给定的点群, 只有一定的平移对称性与之相适应。现点群只有 10 个, 所以可能的、不相等的点阵数目不很多。可以证明二维只有 5 个不同的点阵, 称之为布拉维点阵, 参见表 1-1 和图 1-9。

表 1-1 5 个二维点阵

单胞形状	点阵符号	点阵	晶轴	点群
平行四边形 (长菱形)	$p$	非直角的	$a \neq b$ $\phi \neq 90^\circ$	2
长方形	$p$	矩形的	$a \neq b$ $\phi = 90^\circ$	2mm
	$c$	矩形的	$a \neq b$ $\phi = 90^\circ$	2mm
四方形	$p$	四方的	$a = b$ $\phi = 90^\circ$	4mm
60° 角菱形	$p$	六角	$a = b$ $\phi = 120^\circ$	6mm