

表面物理和表面分析技术

讨论会资料

上 册

中国真空电子学会

北京电子学会

一九八二年九月

表面、界面和表面分析技术

§1 表面的特性-----	1~3
一 理想表面-----	1~5
二 结构不同于体内的表面——清洁表面-----	1~9
1 重构表面-----	1~9
2 弛豫表面-----	1~10
3 阶梯表面-----	1~11
三 成份不同于体内的表面-----	1~16
1 表面偏析-----	1~16
2 吸附表面-----	1~19
§2 界面的性质-----	1~23
一 界面问题-----	1~23
二 薄膜间的相互扩散-----	1~26
三 薄膜间的反应-----	1~28
§3 表面信息及表面分析技术-----	1~31
一 表面信息的获得-----	1~31
二 表面分析技术的分类-----	1~34
三 表面分析技术的组合应用-----	1~36
四 表面分析技术和超高真空-----	1~39

表面、界面和表面分析技术

表面，实际上是一个早为人们所注意到了的问题，因为任何有形的物质都有一个显眼的表面；而且许多化学作用和物理过程都首先要通过它，因此早在1874年布劳恩(Braun)就研究了金属导线和晶体间的界面。同一时期吉布斯(Gibbs)创造了表面热力学的基本理论，那时，100多年前已经知道了在平衡状态时，混合物的表面成份往往不同于体内成分，即所谓的偏析现象。在本世纪的廿十年代和叁十年代又掀起了用量子力学和能带结构论研究固体的表面和界面的热潮，首先是1932年塔姆(Tam)得出了克龙尼格—潘尼模型中的周期性矩形势阱在表面方向的中断就可以在禁带区内造成表面态能级。以后肖特基、肖克莱、巴丁等又相继研究了表面电子态和半导体界面的问题。但是现代的表面科学是从六十年代末、七十年代初开始的。在这短短的十多年中，已经发展研制了整个一个家族(三、四十种)的表面分析技术，表面科学所包括的学科也已从表面物理和表面化学发展到表面生物学，并已对不少重要的工业技术，特别是电子工业的发展作出了很大的贡献，并将继续产生深远的影响。

在这个时期中，表面科学得以迅速发展是有其客观原因的，首先六十年代初超高真空技术的成熟，给获得清洁表面创造了条件，而六十年代后期发展的低能电子衍射仪和俄歇电子能谱仪等表面分析的研制和发展，为表面科学的实验研究和工业应用奠定了基础，其次许多工业(电子工业、催化化学、冶金材料)发展的需要刺激了表面科学的发展，在电子工业范围内，特别是厚膜器件向薄膜器件的发展，大规模、超大规模集成电路发展的需要；最后几十年的努力对固体已比较了解，它

一方面已成为研究表面的基础，另一方面又刺激向未知的、复杂的表面，界面现象深入。

§1. 表面的特性

表面科学得到重视和发展是和表面的特性分不开的。过去，对于表面这个概念的理解是很不相同的，吉布斯的表面热力学中，把表面看作是一个无限薄的几何面，在吸附物理中，把表面看作是由吸附系统构成，而经典的电介化学中则把厚达1000 Å的表层均作为表面讨论。现在在表面物理中认为表面是指固体（或液体）边界上，由不同于固体内部性质的那些原子层所组成的一个相。

设想有一个无限大的、晶格结构完整的、理想的晶体，例如硅，在此晶体内的任意一个硅原子都被另外四个对称相处的最近邻原子所包围（以这四个原子为顶角构成一个正四面体，见图1），原子间是共价键结合，其键是由相邻的两个原子各自提供一个电子，而且是自旋方

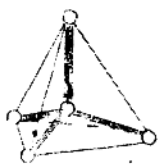


图1. 硅或金刚石原子间的共价键结构

同相反的两个电子配对而成。因此，晶体中的任一原子均处于对称、均调和稳定的状态。如果现在，在绝对真空条件下，沿某一晶面，例如Si(111)，把此晶体劈裂成二半，并把其中一半移去，

其结果是在剩下的半无限晶体上留下了一“边界”。在边界附近的一些原子层，由于失去了它在真空一侧的“近邻”，受到的作用力已不同于劈裂前或体内的了。为了达到新的平衡，使表面能趋向最小，这些边界附近的原子将稍为移动，重新排

列。这将造成一些原子层的周期结构的改变。此外，边界最上层的原子的电子将是不足的，朝向真空方向的价键中的另一个电子随另一半晶体移走而失去了。这种不饱和键称之为悬挂键。在沿 $Si(111)$ 晶面劈裂后的情况示于图2。在给其它晶面劈裂时一个原子也可能出现二个悬挂键（例如 $Si(100)$ 的理想表面）。由于这些表面价键的不完全而导致产生的电子能态称之为电子表面态，固体表面（或界面）的电子运动状态，称之为固体表面态或界面态，或表面电子能级。它较之正常的共价键中的能级要高些，因此位于价带最大值之上禁带隙中。由此可见，

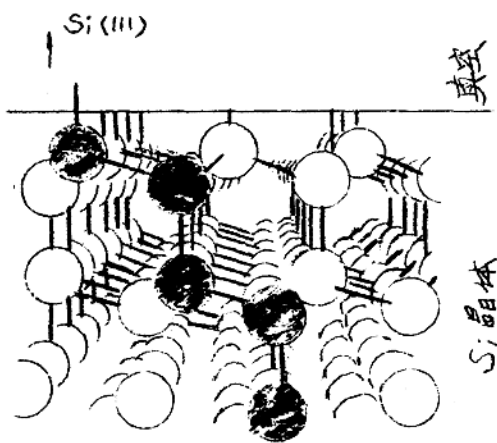


图2. $Si(110)$ 的原子结构，劈裂面为 (111) ，即表面垂直于该图

晶体“边界”的出现导致表层上原子的结构改变和原子的电子状态改变。

但是实际上，绝对真空是不现实的，而且应当考虑到不是单一物质构成的晶体。因此，晶体的边界上除了上述的原子结构和原子的电子状态的变化之外，还可能成份改变，以及因与吸附杂质原子之间相互作用而造成的变化。

所有这些与体内结构，成份和化学状态不同的相就称之为表面。

根据这个定义，物质（例如固体）表面不可能有一个统一的厚度，而且不可能有明确的表面—体内界线。从结构变化的

角度看，至今用低能电子衍射仪进行的近百种金属半导体介质单晶表面结构分析表明，排列周期的明显变化一般涉及到二—三个原子层，但表面造成的电子密度再分布的影响则有很大的差别。金属中存在自由电子，它的屏蔽作用很强，因此再分布的影响较浅，但在介质中则较深。在半导体中可影响到5—6原子层。所以现在表面科学认为表面的厚度一般为几埃到几十埃，相应为一到几个单元子层。

严格地说，物体的表面只存在于固体和真空之间，但是固相—固相、固相—液相，乃至固相—气相物质之间的接触面，即所谓界面，实际是二种物体表面之间的接触，可以从一种特殊的表面的角度来讨论它。从这个观点来看，表面是界面现象的最简单情况，是研究理解界面现象的基础。

一 理想表面

所谓理想表面是指那些原子的周期性结构仍保持和体内的相同，並沒有异质原子存在和干扰的表面，即相当于上述的理想晶体在绝对真空中劈裂后，並在其边界上原子不发生再排列的表面。在一定的条件下，这种表面是可能实验获得的，例如在 800°C 以上时可以获得稳定的 $\text{Si}(111)(1 \times 1)$ 表面，而表面的杂质可以用离子溅射清除。

在垂直于表面方向的原子周期性排列的中断就可以使固体的能带带隙中产生一组新的能带带隙即表面能级。这个结果早在1932年塔姆利田克龙尼格—潘宁的模型就已经粗略的得到了。

克龙尼格—潘宁模型：把晶格粒子的势场简化为矩形的，其中 $C = a + b$ ，它等于晶格常数。进一步假设电子的能量 E

小于势垒高度 V_0 一维 (这里是 x) 自由度的粒子的薛定谔方程的通用形式是:

$$\psi'' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x)] \psi = 0$$

因此在 $0 \leq x \leq a$ 的势阱区内 $V(x) = 0$

$$\psi'' + \alpha^2 \psi = 0$$

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$$

在 $a \leq x \leq c$ 的势垒区, $V(x) = V_0 = \text{const}$

$$\psi'' - \beta^2 \psi = 0$$

$$\beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (V_0 - E)$$

在表面的边界上, 即 $x < 0$ 时, 其势垒高度以固体的逸出功中代替, 这样在 $x \leq 0$ 的区域薛定谔方程为

$$\psi_s'' - \gamma^2 \psi_s = 0$$

$$\gamma^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\phi - E)$$

显然这个表面电子的波函数在真空方向必须是衰减的, 即 $x \rightarrow \infty$ 时 $\psi \rightarrow 0$, 其次在 $x = 0$ 处固体和真空一侧的波函数和它的导数应是连续的。分析满足这些条件的薛定谔方程解之后, 塔姆得出了二个重要的结论: (1) 在禁带区内产生一个表面能级 (只有在那里才能产生既满足 ψ_s 解又满足 ψ 解的交叉)。 (2) 表面能级的波函数因子 $e^{-\gamma x} e^{i\alpha x}$ 中的 $e^{-\gamma x}$, 根据边界条件 $x \rightarrow \infty$, $\psi \rightarrow 0$ 的要求, $\gamma > 0$ 。

因此表面能级的波函数，无论在 $x > 0$ ，还是 $x < 0$ 都为按指数方式衰减的快速衰减波。

1939年肖克莱等利用其它概念，例如表面的微扰等也得出了相似的结论，因此，这些能级又称为塔姆能级或肖克莱能级。

1974年Cohen等计算了Si(111)的表面态能级的位置，得到的曲线示于图3。(在计算时，考虑到更适合于真实的情况，把最外层表面原子认为稍有弛豫，弛豫约 $\sim 1/3 A$)。第六层已不受表面的影响，它类似于体内的情况，能带轴为0处是价带顶，0—5伏左右是类P轨道价电子，—5———8.5电子伏为S、P电子杂化带，更低的能级则为类s价电子。带隙约为1.5电子伏。但是随着向表面层的接近，带隙中出现了能级。

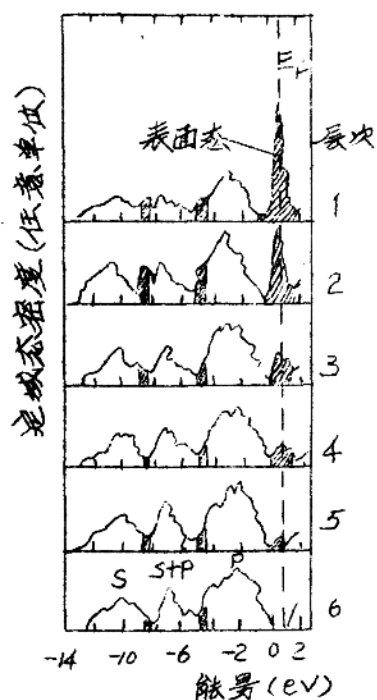


图3 与Si(111)表面相平行的原子层中的定域密度(LDOS)

假定这些表面态只存在于表面附近的带隙中，那么就可以把表面态的波函数从体内的波函数中独立出来，由此得到电荷密度分布示于图4。从图中可以看到：(1)电荷分布集中在最外层的原子附近；(2)电荷向真空方向延伸，也向体内延伸，但衰减很快。由于这些性质，表面态又称为悬挂键表面态。表面能级密度也与悬挂键相当，约 $10^{15}/\text{cm}^2$ 。

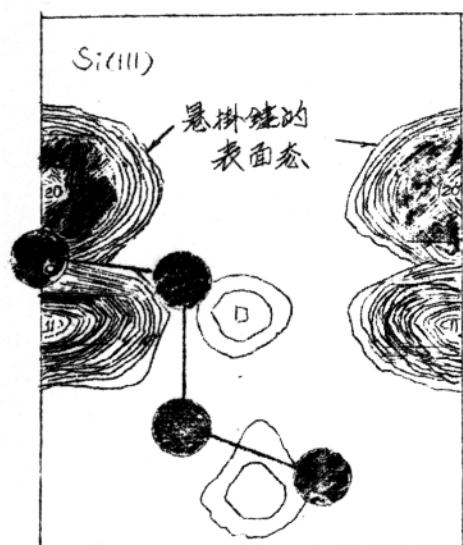


图4 悬挂键表面态的电荷密度等高线



图5 理想 $\text{Si}(111)$ 表面的价电子电荷分布。等高线所表示的电荷是在 (110) 面上的，此面与 (111) 垂直相交。圈为Si的原子核，粗线为价键方向。等高线已用体内硅元胞中的电子数身归一化。

但是表面态的权重比起体内能态（尽管它同表面是衰减的），还是比较小的。因此，在总的价电子电荷分布中，表面态电荷还是不显著的。 $\text{Si}(111)$ 表面的总的价电子电荷分布示于图5—共取了四层半原子，图上可看到价电子再分布的结果，把断裂了的价键似乎又“缝合”了起来。

价电子的再分佈使得表面比较“平坦”了，请注意在分佈间存在有一定的通道，它们可能成为异质原子渗入晶体的途径。悬挂键上集中了大部分价电子的电荷，因此悬挂键对固体表面的化学性质是有影响的，例如氧就很容易和Si的悬挂键相结合，从而使Si氧化。悬挂键越多，则氧化速度越快，这就解释了Si(111)，(110) (100)的氧化速度递减的原因，因为Si(111)~ $11.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Si(110)~ $9.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、Si(100)~ $6.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。

理想表面，实际上还是很难获得的，但利用它作理论探讨则是理解表面的基础。

二. 清洁表面

上面已经提到，表层原子由于受到的作用力不平衡，它将重新排列，形成不同于体内的周期对称的结构，这种只有原子的排列变化，而没有造成和体内组分不同的成份变化的表面称之为原子清洁的表面。它的基本形式有三种：

1. 重构表面

所谓重构系指在水平方向上的周期性不同于体内的，但垂直方向的层间间距 d_0 是相同的那种表面晶格结构。图6示出了六角密堆积晶体的重构表面示意图。假设其表面只包括一个单原子层。此层中表征原子排列的元格基矢 a_s 、 b_s 中，其中至少有一个已不同于体内的元格基矢 a_b 和 b_b ，图中假设了 $a_s > a_b$ 。同一种材料不同的晶面以及相同晶面经不同加热处理后（包括处理时的外界条件）可能呈现不同的重构结构。例如硅就可能有二种重构表面 (2×1) 和 (7×7) 即Si(111)劈裂后的表面原子的 a 向间距相应地扩大了2倍 (2×1) ，它是亚稳态

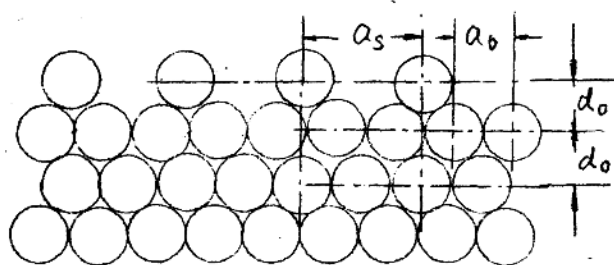


图6 六角密堆积晶体的重构表面

的，或在 $370^{\circ} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 中加热后， $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 基矢都比体内的扩大了 7 倍 (7×7)。结构的改变对表面的电子状态将产生影响。

同样以 $\text{Si}(111)$ 为例，在理想表面时，所有的表面原子是等价的，它们的悬挂键在“隙”中形成了一个表面态“能带”，其中一半被电子所占有，而另一半是空的，它相似于金属能带结构，因此其表面是金属性的。但是在 (2×1) 的重构表面时，有一部分表面原子将向外（真空方向）稍有膨胀，另一部分向体内移动了一些，结果前一部分原子的悬挂键表面态将被电子占满，而后一部分原子的表面态是空的，这相当于图 3 中表面态的峰分裂为二，它们间出现“隙”。这相似于半导体的能带结构，因此 (2×1) 表面就成为半导体性质的了。

2. 弛豫表面

弛豫系指表面原子层之间以及表面或体内原子层之间的垂直间距和体内原子层间 d_0 相比有所伸长或压缩的现象。它可能涉及几个原子层，可以想像，每一层间的相对膨胀或压缩可能是不同的，而且离“体内”越远，变化越显著。对于多元素组成的合金，在同一层上几种元素的膨胀或压缩情况也可能是

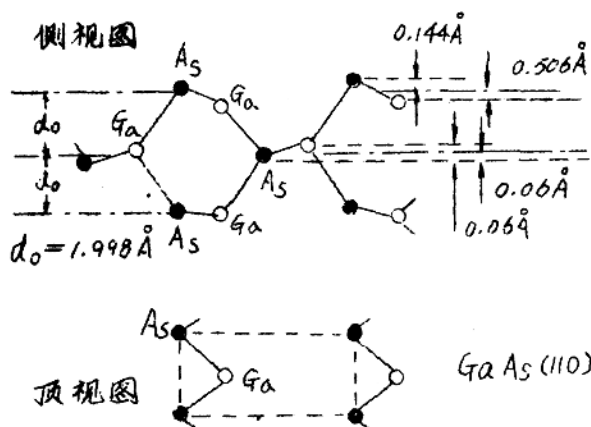


图7 GaAs的弛豫表面

不同的，甚至相反——典型的例子是GaAs（示于图7），它的表面弛豫也将影响表面的电子构造。在理想表面时（即不发生弛豫时），因As和Ga的悬挂键而产生的表面能级应在带隙中，弛豫的结果使表面态移动，其势可高达1电子伏左右（隙也为1电子伏宽级），因此其结果是表面As引起的占有态表面能级和表面Ga引起的空态表面能级分别移出了带隙。其中空态能级进入导带，而处于导带底附近。目前广泛认可的GaAs表面的示意图示于图8，它说明了这个情况。

3. 阶梯表面

阶梯表面不是由一个平面，而是由有规则的或不规则的阶梯状的表面所组成。如图9所示，阶梯的平面是一种晶面，而阶立面是另一种晶面，而二者之间由第三种晶体取向的面子所构成。图9示出的是比较简单的规则的阶梯表面，实际上阶梯

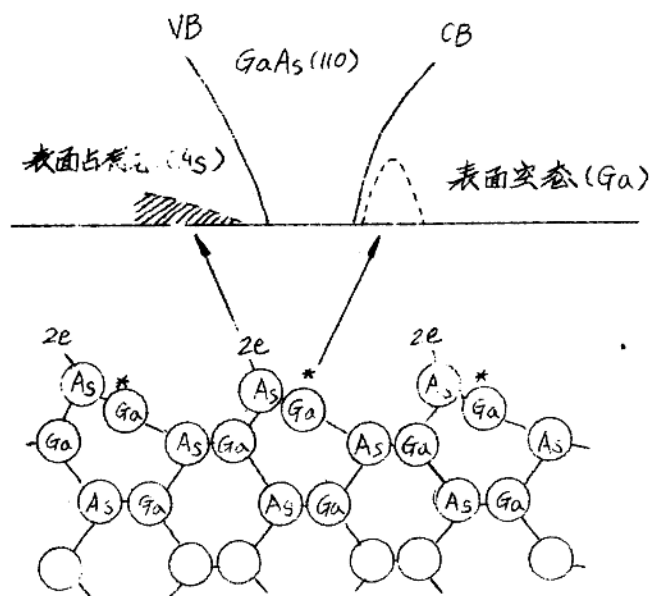


图8. GaAs(110) 表面的原子重新排列
和电子态的再分布

表面的形式是多种多样的。此外还可能存在所谓弯折角，规则和不规则的台阶表面，以及台阶表面发生的弛豫和重构等复合型的表面。

台阶表面对材料性质的影响。首先表现在对它的电子逸出功的影响。逸出功和材料表层中的价电子密度分布有关（表层的偶极子层和电子电荷的分布有关）。因此理论计算，以及一些实验证明原子间距比较小的金属晶面（即密堆积晶面）逸出功较大，而排列较疏的晶面相应的逸出功也较低。有些金属的晶面不同造成的逸出功差可达20%，例如密排的W(110)面，它的逸出功为5.2eV，而稀疏的W(111)面的逸出功只有

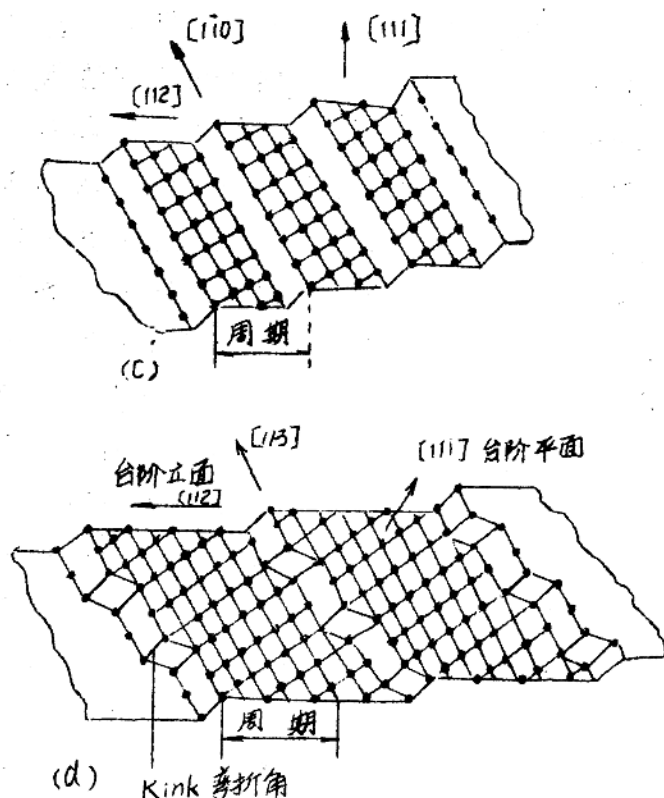


图9 铂金的阶梯表面

上图为 $Pt(111) - [4(111) \times (100)]$

下图为 $Pt(111) - [7(111) \times (310)]$

4.4 eV。因此阶梯表面的逸出功将和同一材料的平整表面的不同。例如P-型GaAs阶梯表面的逸出功比平整的GaAs的逸出功低，而n-型的一则较高。造成这种差别的原因之一是由于阶梯造成的表面态，导致能带弯曲。

除了逸出功变化所证明了电子电荷分布改变之外, 阶梯表面还将电子表面态的能量分布产生影响。在重构和弛豫表面中已经谈到表面态的能量分布和表面原子层的几何结构关系极大。阶梯结构可以改变定域态密度, 甚至造成新的、附加的表面态。例如用 UPS 研究了 $\text{Si}(111)$ 表面, (UPS 给出的是固体电子占有态密度的分布) 发现, 除了因悬挂键产生的表面态之外, 又出现了因阶梯而产生的新的表面态, 它比前一表面态高 0.4 eV 。理论计算也得出了相似的结论, 用自洽势场法计算的结果表明, $\text{Si}(111)$ 阶梯诱导的附加的表面态比费米能级低 0.4 eV , 认为它是具有二个悬挂键的阶梯原子造成的。只有一个悬挂键的阶梯原子造成的表面态和 (111) 台阶平面的悬挂键表面态几乎相似, 而且只有部份占有。

已经发现阶梯表面在工业技术中也有影响, 例如阶梯表面对沉积和蒸发有很大影响, 台阶往往可以成为化学气相沉积时的成核中心, 以这些有规则的成核中心为基础可以逐层的外延生长, 从而容易得到较为完美的晶体, 台阶表面有利于一些化合物的吸附, 又可促进另一些化合物的分解, 因此在催化反应中, 发现阶梯表面的一些部位是催化活性的中心, 阶梯表面还对复盖物, 沉积物的表面扩散产生影响, 例如,

$\text{W}(S)-[12(110) \times (1\bar{1}0)]$ 上的圆形 Pd 沉积物在 755°C 中加热 50 分钟后, Pd 扩散成椭圆形, 其长轴方向和台阶的取向平行, 它比较短轴大 4—8 倍。

最后可以用一个容易感知的例子形象的说明表面结构的改变对物质性质的影响。大家知道, 碳元素有二种晶体结构, 形成不同的物质——金刚石和石墨。金刚石的结构和 Si 非常相似: 每个碳原子周围均有四个碳原子, 以共价键的形式形成正

四面形结构。碳原子之间的键长为 $1.42\text{\AA}$ 。而石墨，则是层形结构，在一个平面内，每个碳原子和三个碳原子结合，也是共价键，键长 $1.42\text{\AA}$ ，价电子也象金刚石中的一样是 SP^2 杂化轨道的形式结合，但是在层之间，碳原子的键合是靠未杂化的P电子之间的重叠形成的 π 键，键长为 $3.35\text{\AA}$ ，这种价键结合比较弱，电子在层间能比较自由的运动。因此，虽然同是碳，金刚石成为硬度最大的材料，是绝缘体。而石墨则因层间能键移动而成为良好的润滑剂和导体。金刚石透明而闪亮，石墨则是黑色不透明的。但是在正常温度和压力下，金刚石是亚稳态的。石墨和金刚石的能势差别示于图10(a)。图中 E_a 是激活能，在正常条件下，金刚石的能势较高，因此只要有“刺激”金刚石使之达到 E_a 的高度，金刚石就转变为石墨。因此，在一般条件下，只能损坏金刚石，而无法使石墨变成金刚石。但是在高温高压的情况下，则石墨成为亚稳态的了（图10(b)）。因此，把石墨和镍、钴等催化剂金属放在五千个大气压以上的超高压下，并加热到一千九百度时石墨转化成金刚石，这是体内的情况。在碳晶体表面上，情况和体内的不同（图10(c)）。最明显的一个特点是由于表面原子的一个或两个价键的断裂使得激活能 E_a 降低，因此，金刚石的表面更容易转化成石墨。一旦表面上出现石墨就很难清除，离子溅射的方法不行，清除一层又使底下一层转变为石墨，而且，结果是形成的石墨多于清除掉的。另一个常用的方法是在氧气氛中加热，而此法清除石墨的能力很低，但事实上古老的手饰加工工业中采用的用金刚砂抛光的办法是可以得到漂亮的金刚石表面的，研究的结果发现，金刚砂抛光所用的液体橄榄油中含有大量的弱键合氢，因此，实际上在研磨过程中新出现的悬挂键——化学活性中心很快的和氢相结合，使得表面能降低，它防止了进一步的向石墨转化。

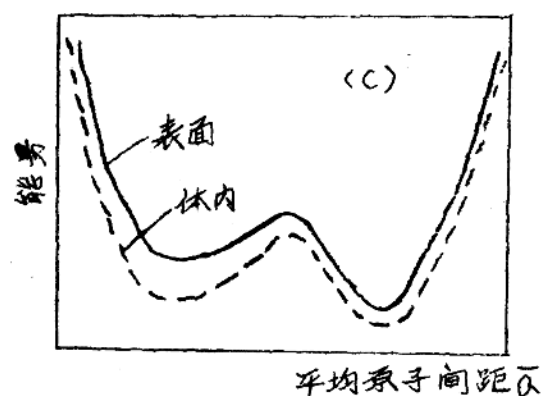
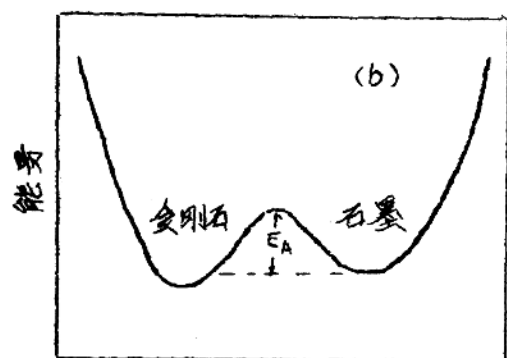
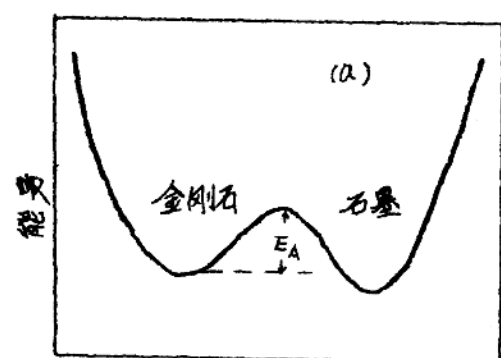


图10. 石墨与金刚石的能差

金刚石的例子是比较典型的，但是实际的表面上程度不同的存在类似问题。

三、成份不同 於体内的表面

1. 表面偏析

在二种以上元素组成的固体（包括固体中的杂质）时，其表面的元素成分或化学计量比和体内的往往不同，其中一种或几种多于正常体内的平均值。这种现象称之为表面偏析，或表面富集。它的成因和合金体内通常出现的所谓晶内偏析，区域偏析和比重偏析不同。合金体内的这些偏析都和从液态开始冷却到合金固体的速度有关。例如冷却速度太快或不均匀，以致原子的