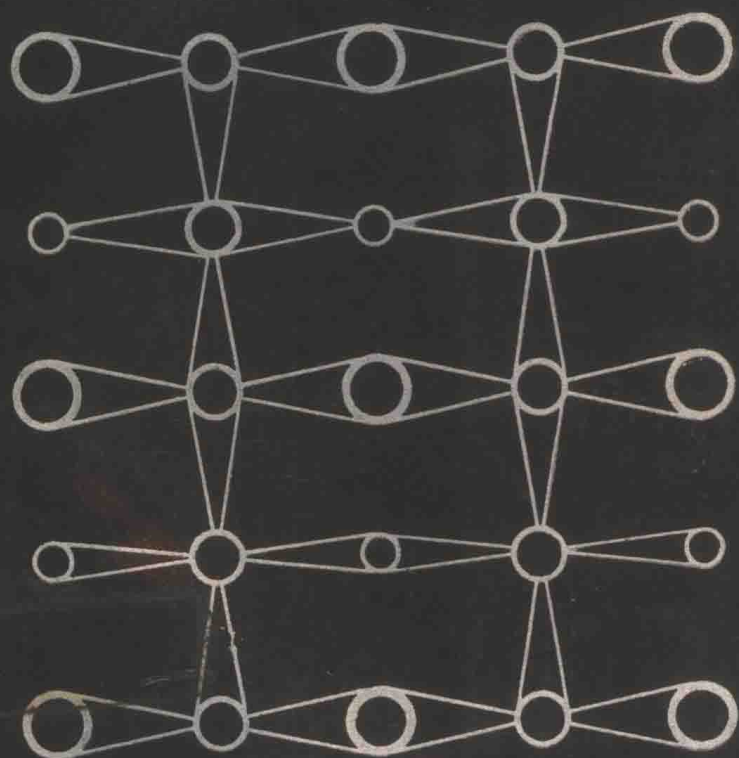


BIADMIAN WU

表面物理



熊欣 宋常立 仲玉林 编著

辽宁科学技术出版社

表面物理

熊欣 宋常立 仲玉林 编著

辽宁科学技术出版社

1985年·沈阳

表 面 物 理

Biaomian Wuli

熊 欣 宋常立 仲玉林 编著

辽宁科学技术出版社出版 (沈阳市南京街6段1里2号)

辽宁省新华书店发行 沈阳新华印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: $24 \frac{1}{2}$ 字数: 545,000

1985年6月第1版

1985年6月第1次印刷

责任编辑: 王静一 周广东 插图: 任寄梅

封面设计: 勤 学

李宝成

印数: 1—2,000

统一书号: 15288·117

定价: 6.90元

绪 论

表面科学是近十几年来才形成的一门新兴的综合性基础科学。它既是当前材料科学和凝聚态物理学的前沿，也是晶体学、金属学及冶金学、电化学、电子技术、半导体技术、低温技术、催化技术、石油化工技术、原子能技术及空间技术等许多部门共同关注的一个跨学科研究领域。目前，它已发展成为有机联系着的三大分支：表面物理学、表面化学和表面分析技术。

表面科学的研究对象极为广泛，它包括各种固体（单晶、多晶及非晶体）材料的表面、表面吸附和分凝层、各种界面（固/固、气/固及液/固）、固态微粒及超微粒（尺寸 < 100 埃的原子集团或分子集团）、各种薄膜（如磁性薄膜、超导薄膜、半导体异质结）等。通常所说的表面区指从固体到真空的过渡区，或称真空/固体界面。从电子论角度看，表面区不仅包括固体表面的最外几层原子面，而且应计入表面附近的真空区。如果存在表面吸附层，还应计入这部分空间体积。一般来讲，表面区域大致包括以表面原子终结平面为基准，分别向体内和真空方向分别延伸10—15埃的范围。因材料不同所需研究的表面范围有所差异。如金属表面通常只涉及最外几层原子面，而对半导体，需研究的表面层范围往往扩展到数百至数千原子层厚度（详见第四章）。由于晶体表面原子与体内原子所处环境及原子—原子、原子—电子、电子—电子相互作用性

质不同，而使晶体表面的化学组分、原子排列方式、运动状态及相互作用规律，与晶体内部有明显区别。仿照热力学方法，把晶体内有规则排列的区域称为体内相，称晶体界面附近的过渡区为表面相。虽然表面相体积只占晶体总体积的极少部分，但因晶体与其它物质的相互作用及晶体的许多性质均需通过晶体表面反映出来，所以表面对固体的物理和化学性质的影响占有特殊重要的地位。

表面科学的产生与发展，是近年来各种技术科学迅速发展的必然结果。在这些技术领域里，已经和正在遇到大量与材料表面状态密切相关的课题。诸如晶体学的成核生长与外延，金属学中的摩擦、润滑、腐蚀、分凝、回火脆变与断裂，电子器件的表面钝化、化学及化工中的多相催化及电极表面反应，合金材料及半导体材料的表面吸附、分凝和扩散，以及各种表面的热辐射、光吸收和光反射、热电子发射和光电子发射、表面电导（如 MOS 反型层中的各种量子效应对载流子输运过程的作用）和表面磁性等许多急待研究的表面现象。因此，系统地研究各类表面（及界面）的微观结构、机械性质、物理和化学性质、以及表面与外界系统（如电子、原子、分子、离子、光子及其它表面）间相互作用规律，掌握微观结构（表面及体内）与宏观性质的联系，以便不断开发和利用新型材料，是表面科学的基本任务。

为了揭示表面现象的微观实质，研究与表面（及界面）有关的各种动力学过程，必须首先搞清楚表面静态微观结构。这包括对参与化学平衡的表面原子的几何排列方式（或称表面原子结构）及元素组分分布的测定与分析，还包括计算和测定表面区电子的量子化状态（表面态）分布规律，以及表面电子集体行为的描述。对于后一课题，还必然涉及表面势、表面电荷

密度、表面电子能带、表面空间电荷区及表面偶极层，以及功函数和表面能等描写表面电子行为的基本属性，在表面电子论中形象地概括为“表面电子结构”。

表面原子结构和表面电子结构是“表面分析”的基本目的，也是表面物理的两个最基本的研究课题。而这两者又是彼此依赖，难以截然分开的。广义地讲，表面原子结构和表面电子结构不仅指表面的静态特征，而且应赋以动态内容。如表面原子的热振动及声子态，表面扩散、表面缺陷、表面相平衡态均属前一范畴，统称表面原子状态。再如表面吸附及表面间相互作用，既与表面原子的状态及运动规律有关，又与表面电子的状态及运动规律有关。总之，表面物理是利用近代物理方法，系统地研究固体表面(及界面)微观结构、表面原子和电子运动状态及相互作用规律的基础学科。它在表面科学中起主导作用。

追溯表面物理的历史，对表面的正式研究，最早实施于金属表面。例如，现代电子技术的第一个里程碑，是真空电子管的发明，而这一发明本身凝结着本世纪卅年代以前，对金属表面热电子发射、金属表面吸附研究的重大成果。对半导体表面的研究也有近四十年历史。例如，现代电子技术的第二次飞跃，是以锗三极管(1948)的诞生为标志，而晶体管的出现，正是建立在对半导体表面及金属/半导体界面进行了大量实验和理论研究的基础上。同样，以大规模集成电路为代表的现代电子技术的第三次突破，是对金属和半导体表面及薄膜的深入研究与硅平面技术、集成技术及其它技术学科密切配合的结果。

事实上，对表面的理论研究工作，在本世纪三十年代初就已开始。例如，早在1932年和1939年就已提出了两种表面态——塔姆(Tamm)态和肖克莱(Shockely)态的概念。在以后的二十多年中，提出了若干表面态的量子力学方法，如准自

由电子 (NFE) 近似、晶体轨道 (CO) 法、晶体势 (CP) 和原子轨道线性组合 (LCAO) 法和赝势法, 对简单金属及半导体表面电子结构进行了大量详细的计算。但仅限于理想表面电子态的研究, 并由于实验条件的限制, 无法将理论计算结果与实际情况比较鉴别。再如, 表面相热力学的研究也开始得很早, 在1877年吉布斯(Gibbs) 就已注意到表面相的研究, 并由他提出了确定表面相热力学参数的方法, 而且这种方法现在仍然有效。又如, 在研究晶体生长微观机制时, 必须建立描述表面原子排列和运动的物理模型。早在1927年和1928年就分别由斯特朗斯基 (Stranski) 和柯希尔 (Kossel) 设想了 NaCl 晶体表面的 TLK (坪台一边壁一拐结) 模型。近年来由低能电子衍射 (LEED) 实验多次证明, 该模型符合结晶表面实际情况, 因而已被表面理论和晶体生长理论所公认。把固体表面视为一种不同于体内相的连续弹性介质, 来研究表面原子振动状态的工作, 是由瑞利 (Rayleigh, 1885年) 开始的。但真正用实验方法测定表面原子振动的振幅, 却是近十年来使用低能电子衍射法的成果。总之, 在六十年代以前, 由于表面问题的复杂性和实验水平的限制, 而影响了表面物理研究的发展。

近年来, 表面物理之所以进展迅速, 其原因有三个: 一是现代技术科学的迫切需求; 二是固体物理学的发展和成熟, 为深入研究表面性质, 作了必要的理论准备; 三是现代科学技术的迅速发展为表面物理的实验研究提供了强有力的测量手段, 有可能精确地直接获取各种表面信息, 有条件从原子、分子水平去认识表面现象。

由于电测技术、超高真空技术及与之相关的表面(及薄膜) 制备技术的迅速进展, 各种能谱仪、质谱仪、衍射仪和显微技术不断出现并日臻完善, 为表面研究提供了良好的实验条件。

从1959年首次正式用 LEED仪测定Ge和Si (111) - 2×1 再构表面获得成功起,已对各类表面的原子结构进行了系统测量,证明许多晶体自由表面相是再构的,并有部分表面原子位置发生纵向弛豫或畸变。这不仅说明表面具有强裂的扰动,而且可以预料实际清洁表面电子态与理想表面态存在差异。从而要求建立更切实际的表面态理论模型和计算方法,以概括表面再构、表面弛豫效应,并进而研究表面动力学过程与表面电子态的联系,如表面二维电子气输运,多体振荡模式,表面与声子、光子、磁振子及激子相互作用。还要求直接获得表面态空间分布及表面能带结构的精确信息,而X光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、能量损失谱(ELS)及离子中和谱(INS)等方法能够满足这一要求。这样,理论和实验研究密切配合,使表面态研究进入一个新阶段。如利用自洽势法、紧束缚近似法和线性组合 muffin-tin 轨道法等多种方法,详细地计算了各种清洁表面(胶体、简单金属、半导体、离子晶体、过渡金属等)和某些化学吸附表面的电子结构。有的工作已计入了表面再构和表面弛豫效应,有些结果(如简单金属功函数和表面能、Si(111)表面态分布)与用现代物理方法得到的实验结果比较接近。又针对化学吸附问题提出了轨道态密度(DOS)概念,并积极开展了金属原子团的电子结构和过渡金属表面磁性的计算。

目前,尽管进行了大量有关表面的理论和实验研究工作,并取得了相当的进展,且有的成果已得到应用。但总的说来,对表面的研究状况仍远落后于体内研究的状况,还有大量问题有待解决。例如,研究对象基本限于简单成分的结晶材料表面,对复杂成分的晶体表面的研究刚开始不久,而对非晶态表面的研究还是空白。又如,在实验研究方面,目前主要限于一

般条件下表面性质的测量，而对在极低温、超高压、甚强场等特殊条件下表面性质的研究工作甚少。再如，在理论分析方面，如何在表面电子结构研究中概括表面再构效应，建立更成熟的物理模型以描述表面上物质输运和电子迁移，表面扩散的各向异性，表面扩散与表面势的关系，表面扩散与催化的关系，表面光效应、表面与声子、激子、其他表面相互作用等动力学过程，这些问题尚未根本解决。在表面热力学理论研究中只是在定性方面取得了初步成果，而在定量方面还未取得令人满意的结果。在理论上曾预料，有的电子通过表面态输运，但尚未得到实验的确认。

目前，国内外的科技工作者，正在广泛深入地开展表面科学各领域的研究，许多问题正在逐步得到解决。同时，新的课题也不断出现。例如，目前对Ⅲ-V族化合物半导体 GaAs 和 InP 清洁表面的结构，以及当金属覆盖其表面上时费米能级的位置，均已得出明确结论。这对以上两种化合物半导体的进一步应用，提供了可靠的依据，从而为新的电子器件的研制开辟了新途径。同时，对于人们熟悉的 Si(111) 表面再构现象又发生了一些新的情况，需要进一步认真研究。

随着现代科学技术的发展，新的有效测量方法和理论计算方法会不断出现，理论和实验研究的密切配合，将使人们对表面的认识继续扩展和深化，上述问题必定能得到解决。表面物理也将对其他学科产生更大的影响。

编 者 的 话

表面物理是一门新兴的边缘学科。近二十年来尤为活跃。它既是材料科学、凝聚态物理学的前沿，也是晶体学、分析化学、电化学、金属及冶金学、电子技术、半导体技术、低温技术、石油化工技术、催化技术、原子能技术乃至空间技术等部门共同关注的跨学科研究领域。

本书共分四篇十一章，通过固体表面原子状态、表面电子状态、表面物理专题和表面分析等的论述，给读者提供有关表面物理理论研究和实验研究的基本知识，以及了解当前表面物理研究动态。

本书主要读者对象是上述各学科的大学生、研究生，也可供科技工作者、高校教师参考。

本书在编写过程中，得到了复旦大学近代物理研究所陆栋副教授的热忱帮助，他仔细地审阅了全部原稿，并且提出了许多宝贵的意见。本书在编写过程中，还得到东北工学院杨德新教授、辽宁大学冷冰副教授、北京工业大学亢宝位副教授、王以铭副教授的关心支持。在此对以上各位致以衷心感谢。

因编者学术水平有限，只不过是表面科学浩瀚大海中的初学游泳者，所能奉献给读者的不多。虽经多次修改，也难免有错误和不当之处，谨请读者指正。

编 者

1984年2月

第二篇 固体表面电子状态..... 225

第四章 理想简单金属表面电子论..... 228

§4—1 金属体内电子状态
——准自由无相互作用电子气模型 229

§4—2 表面局域态密度和积分态密度
——一维双端无限势垒模型 239

§4—3 波函数相移和电中性条件 249

§4—4 金属表面电子状态
——准自由无相互作用电子气模型..... 258

§4—5 胶体模型的表面电子状态、功函数和表面能...269

§4—6 F.T.D.G近似方法.....282

§4—7 分立点阵模型与结晶取向效应.....293

第五章 理想半导体表面态和界面态302

§5—1 表面态起源及研究概况.....303

§5—2 理想完整晶体中的电子状态.....306

§5—3 晶体内实数 k 能带和表面区复数 k 能带.....321

§5—4 窄禁带半导体表面态的形成(NFE模型)324

§5—5 窄禁带半导体表面区连续谱态密度.....334

§5—6 表面态密度与表面势的自洽及电中性原理.....348

§5—7 计算理想半导体表面能带结构的一般匹配
原则.....353

§5—8 紧束缚模型的晶体体内态和表面态.....363

§5—9 一维共价键模型.....371

§5—10 典型半导体理想表面态能带的近似计算
结果377

§5—11 悬挂键表面态及麦德隆势法382

§5—12	金属/半导体界面态密度	389
§5—13	界面偶极矩势和势垒高度	396
第六章 清洁固体表面及化学吸附表面电子结构		403
§6—1	表面势、表面电荷密度与表面态能带的自洽计算	404
§6—2	表面区的连续谱电子态和局域表面态	415
§6—3	清洁理想金属表面电子结构	424
§6—4	清洁半导体表面电子结构	436
§6—5	化学吸附表面电子结构	448
§6—6	固体表面能	458
§6—7	表面元激发模与表面等离子体	463
§6—8	过渡金属表面磁性	467
第七章 表面的电子输运		476
§7—1	体内的电子输运	476
§7—2	表面电子输运类型	483
§7—3	表面态中的电子输运	484
§7—4	在空间电荷层中载流子的分布	489
§7—5	在空间电荷层中的电子输运	510
第三篇 表面物理专题		526
第八章 表面缺陷与表面扩散		527
§8—1	结晶表面缺陷模型和表面缺陷能	529
§8—2	表面扩散系数的统计热力学理论	535
§8—3	表面扩散系数与可测量参数之间的关系	540
§8—4	表面扩散实验方法	551
§8—5	单元系(金属)表面的自扩散和异质扩散	553
§8—6	多元系晶体表面扩散和多孔衬底上吸附分	

子的扩散	566
§8—7 存在问题和研究动向	571
第九章 表面吸附和分凝理论	575
§9—1 吸附和分凝	575
§9—2 物理吸附和化学吸附	578
§9—3 吸附和分凝的理论	589
§9—4 有关实验	624
第四篇 表面分析	636
第十章 表面分析概论	637
§10—1 表面信息和表面探针	637
§10—2 入射电子与物质相互作用信息	639
§10—3 入射离子和光子与固体表面相互作用 信息	646
§10—4 直接获得表面信息的现代物理方法	652
第十一章 表面原子结构、化学组分及电子能态测量 方法	664
§11—1 电子衍射法及其应用	664
§11—2 清洁表面和有序化学吸附层原子结构部 分测量结果	674
§11—3 俄歇电子谱及其应用	685
§11—4 光电子能谱及其应用	705
§11—5 其他能谱技术	726
§11—6 半导体表面态分布模型	740
§11—7 间接测量半导体表面态分布方法	747
附录 I 常用的物理参数	759
附录 II 主要参数符号	760

第一篇 固体表面原子状态

表面物理的基本课题是研究固体材料表面的微观结构、表面中原子（包括分子或离子）、电子的运动及它们相互作用规律。本篇讨论清洁完整表面的原子排列、运动状态。第一章论述静态表面原子状态。在假定表面上的原子是静止不动的近似下，考察表面相中原子排列的规律以及它们与体内原子周期性之间的关系。第二章将深入一步讨论表面原子在其平衡位置附近运动的规律，表面原子振动状态。在第三章中将讨论表面中的一些原子在热动能的作用下，离开它们自己的平衡位置的运动规律，动态表面原子状态或表面统计热力学的问题。至于表面中电子的运动状态和电子与原子间的相互作用规律，在表面上的吸附、分凝与杂质和缺陷在表面上扩散和运动的规律，获取表面原子结构和化学组分信息的方法，将分别在后三篇中讨论。

第一章 静态表面原子状态

固体表面是由分子和原子（或离子）有规则排列而成的。这种特性只存在于大量粒子组成的集体中。一方面由于热运动等原因，使分子有各自乱飞，形成气体或液体的趋向；另一方面，由于分子间的吸引又使分子能聚在一起。当热运动的力被分子、原子间的吸引力克服时，这种聚合有可能造成从总体上来看是规则排列的结晶体。虽然表面结晶与晶体内部的结晶有明显的不同，但是表面原子也和体内原子、分子一样，也是在其平衡位置附近作热振动的，甚至有些原子可离开其平衡位置，跃迁到别的平衡位置上去。因此，认为表面原子是静止地处在有规则排列的平衡位置的所谓静态表面原子状态，实际上只是真实的表面原子状态的一个近似的描述，而且这种近似的程度，只有在极低的温度下才有相当的精度。但是讨论这种初步的近似，对初步了解表面原子的运动特征是有好处的。

近百年来，利用X-射线分析等方法，系统地测定了各种块体材料，特别是结晶的块体材料的结构，使人们对块体材料内部原子位置的精确知识不断地扩展和深化。对材料体内的微观性质认识的逐步提高，大大地促进了固体物理和化学学科的飞速发展，为材料科学的形成，奠定了坚实的基础。

与上述情况相反，在十多年前，人们对各种材料表面中或接近于表面的原子的位置的精确知识，不说是处在想当然的阶段，也应当说是处在启蒙阶段。然而没有表面原子排列的精确

知识，就无从准确地预言表面的各种物理的和化学的性质，也就不能掌握表面中发生的物理和化学变化的规律。事实表明，由于对表面基本性质缺乏正确的理解，往往影响解决固体物理学和化学中的问题，从而限制了对半导体表面器件，催化理论等与表面现象有关的学科的发展。因此搞清表面原子结构，是打开表面物理和表面化学之门的钥匙，也是高速发展表面材料、表面器件的基础。对大多数人来说，最感兴趣的是固体表面，即固体材料和真空之间的界面。固体可分为原子排列是有序的结晶体和原子排列是无序的非结晶体两大类。这里讨论的表面只是结晶体的表面，也就是具有三维结构的大块晶体和真空之间的过渡区。这种表面包括所有不具备结晶块体内部三维周期性的原子层。当然晶体以及它的表面也可以是由分子或离子组成的，但为了简练，以后都用“原子”这个词来代表。而且在结晶学中，通常都用结点或格点来代表组成结晶的基本结构单元——单个的分子、离子、原子或它们的集团。我们在讨论表面相内原子的排列时，也使用这个术语。这样表面中原子排列状况，也可以说成是表面的点阵结构或表面结构。

目前测定表面结构的基本方法是利用晶体内部点阵结构的知识，提出某种表面结构的第一步模型，把这种模型的有关数据，代到描述某种能获得表面信息的实验方程中，作适当的简化后，求出方程的近似解，再把这些解与实验结果进行比较，又根据这个比较的差异，对第一步模型的某些参数作适当的调整，提出第二步模型，把用上述过程得到的解和实验比较再提出第三步模型，经多次往复，直到近似解能尽可能完满地说明实验为止。因此这种测定表面结构的“自洽方法”，不仅要求测定者要有比较丰富的实验技能，而且应能进行繁重的自洽计算。因此在本书中，把表面点阵结构的内容分为陈述表面点阵

结构和测定点阵结构两部分。本章着重陈述表面原子排列方式和规律，而有关表面点阵的测定方法放到第四篇中讨论。

对于平坦表面来说，只在平行晶体界面的原子层中表面点阵才是有序的（即在平行表平面的各层中的原子是按一定周期性排列的）。讨论这种周期性结构的内容称为二维结晶学。第一节就讨论二维结晶学。第二、三节讨论表面中各原子层的周期性的变化。第四节讨论表面原子排列在垂直表面的方向上的变化，即纵向弛豫。最后两节讨论表面的再构和超点阵结构，以及吸附表面的原子排列问题。

§1—1 二维结晶学

平坦的固体表面层中的原子，在平行于表平面的平面中是有序的，即具有二维周期性的结构。这种结构，可用二维点阵来描述。点阵是面上结点或格点的无限阵列。任何一个结点或格点的周围环境，完全与另一个结点的周围环境一样。每一个结点都代表着以同样方式聚集在一起的作为有序排列基础的那些原子。有的结点，只包含一个球形对称的原子。例如，在金属镍晶体的表面中，每个镍原子就是一个结点。也有的结点却包含几个原子，甚至几十个原子，上百个原子。显然组分不同的原子集团，不是同一的结点，就是组分相同，但各组元间的位置或取向不同，也不能看作是同一的结点。所谓二维结晶学，就是研究结点能组成一些什么样的二维点阵，这些点阵有哪些对称性质。

§1—1—1 二维晶体结构的对称操作

二维晶体结构的对称性质，可以用三类对称性操作来说

• 4 •