

固体的表面与界面

孙大明 席光康 编著

固体的表面
与界面
GUTU DE
BIAOMIAN
YU
JIEMIAN

安徽教育出版社

固体的 表面与界面

孙大明 席光康 编著

*GUTI DE BIAOMIAN
YU JIEMIAN*

安徽教育出版社

固体的表面与界面

孙大明 席光康 编著

安徽教育出版社出版发行

(合肥市跃进路1号)

新华书店经销

合肥杏花印刷厂排版印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 17.25 字数 460 000

1996年12月第1版 1996年12月第1次印刷

印数:1500

ISBN 7—5336—1745—2/G·2281

定价:19.50元

如发现印装质量问题影响阅读,请与承印厂联系调换

内 容 简 介

本书是研究固体表面与界面的专著。内容包括固体表面与界面的原子排列、电子结构、电磁声子、吸附与脱附、粒子与表面的相互作用,以及表面与界面的分析方法等。本书侧重反映我国学者和作者本人近年来的研究成果,突出分析了固体的界面现象,并对固体表面与界面的电子态、吸附脱附动力学进行了专题讨论,是一本可读性很强的书。

本书可供从事表面科学研究的科研人员阅读,也可作为大学本科生、研究生的教学参考书。

前 言

本书是研究固体表面与界面的专著.它涉及到固体表面与界面的原子排列、电子结构、电磁声子、吸附与脱附、粒子与表面的相互作用以及表面与界面的分析方法等.对金属和非金属的表面与界面,以及晶体和非晶体的表面与界面都进行了论述,是基础理论与高新技术结合得较好的一本专著.

表面科学是当今发展得较快的学科之一,对新材料的研究和发展有着举足轻重的影响.要想在一本书中概括表面与界面各个方面的成就是非常困难的,本书侧重于对我国学者和作者本人近年来在表面科学的某些方面的研究成果进行概括;同时也引用了国外一些学者的研究成果.

本书对于基础理论采用有简有繁的描述方式;对于一些最新的研究成果,则直接引用.对界面现象作了重点描写;对表面电子态和表面吸附进行了专题讨论.注重理论联系实际,基础理论与高新技术的结合.

本书共分八章.第一章,表面与界面结构;第二章,表面振动;第三章,金属表面的电子态;第四章,半导体表面电子态;第五章,表面吸附;第六章,薄膜与非晶的表面与界面特性;第七章,外来粒子与表面的相互作用;第八章,表面与界面分析方法简介.

中国科学院院士、北京大学博士生导师吴全德教授在百忙

中审阅了本书大部分章节,提出了很宝贵的意见和建议,并为本书作序,作者特在此表示感谢.

本书第一、二、五、八章由孙大明执笔(其中第八章的 § 8.8 分子束表面散射技术由席光康执笔);第三、四、六、七章由席光康执笔.全书由席光康通审.

由于作者水平有限,书中如有错误或不妥之处,敬请读者批评指正.

作者

1996年7月

序 言

电子能谱学、表面分析技术、表面科学,自本世纪 60 年代以来发展极其迅速.进入 80 年代以后,我国陆续出版了一些有关的翻译和编写的书籍,其中也有介绍国内科研成果的内容.国内有些大学已开设有关课程供本科生和研究生选修.我国不少著名大学和研究所都已购进昂贵的表面分析仪器,开展了这方面的研究工作.有些单位如中国科学院沈阳科学仪器厂已能设计生产分子束外延生长和表面分析组合仪器,并曾在莫斯科展出.但这些方面的进展与国外的发展和信息社会的要求仍有很大差距.最近人们常谈的话题是“信息高速公路”和“多媒体技术”等,都要求器件有更高的集成度,有更高的工作频率或运算速度.这样的器件单元必然要求更小、更薄.目前,“表面单原子操纵”和“表面上单电子信息贮存”等研究课题已经提上日程,并已取得进展.我国要跟上国际的发展,必须要培养一定数量的表面科学方面的研究人才.

1995 年暑假前,南开大学席光康教授来信请我给他们即将出版的“固体的表面与界面”专著写个序,我欣然同意.

席光康教授和安徽大学孙大明教授都曾为本科生和研究生开过“表面物理”的课程,并已超过 10 年,积累了许多教学和科研的资料.在此基础上,他们编写了这本专著.这本书与目前国内已出版的书有所不同,他们把一般书中详细介绍的表面与界

面分析方法压缩成一章,放在最后;而将表面与界面的结构、表面振动、表面电子态和表面吸附等作为重点,分章详细介绍;内容包括各种基本理论和国内外学者近年来的一些研究成果;其中吸附与脱附、分子束表面散射技术等章节写得颇具特色.我希望对信息材料与器件、表面物理和化学、表面分析技术有兴趣的本科生、研究生和科技人员能从本书中得到有益的启迪.

吴全德

1996年1月22日

于北京大学中关园

目 录

第一章 表面与界面结构

§ 1.1 固体的表面	1
1.1.1 理想表面	2
1.1.2 清洁表面	2
1.1.3 吸附表面	7
1.1.4 表面自由能	8
1.1.5 表面偏析	9
§ 1.2 表面的二维结构	11
1.2.1 二维结构的周期性与对称性	11
1.2.2 二维 Miller 指数和倒格子	13
§ 1.3 表面结构的命名法	23
1.3.1 Wood 命名法	23
1.3.2 2×2 矩阵命名法	24
§ 1.4 一些常见的表面结构	28
1.4.1 金属表面结构	28
1.4.2 半导体表面结构	32
1.4.3 氧化物表面结构	37
1.4.4 薄膜表面结构	40
§ 1.5 固体的界面	46
1.5.1 界面的类型	46
1.5.2 界面的微观结构	49
1.5.3 半导体界面结构	60
1.5.4 超晶格界面结构	66
1.5.5 薄膜界面结构	69
1.5.6 陶瓷晶界结构	76

第二章 表面振动

§ 2.1 连续介质的表面波	88
2.1.1 一维单原子链	89
2.1.2 一维双原子链	92
2.1.3 表面晶格振动与力常数	96
§ 2.2 各向同性晶体的表面振动	100
§ 2.3 各向异性晶体的表面振动	108
§ 2.4 半导体中耦合等离子激元—声子表面波	116
2.4.1 等离子激元—声子表面波的色散和衰减	116
2.4.2 磁场中的等离子激元—声子表面波的色散和衰减	123
§ 2.5 界面电磁声子	128
§ 2.6 吸附表面的振动	137
2.6.1 表面吸附原子的激励振动	137
2.6.2 吸附质点振动模的能量交换	141
2.6.3 Ni(100)表面上氧的C(2×2)覆盖层的表面声子	143
§ 2.7 表面声子的电子能谱测量	146
2.7.1 电子能量损耗谱的测量结果	146
2.7.2 飞行时间谱的测量结构	149

第三章 金属表面的电子态

§ 3.1 局域能态密度及积分态密度	155
3.1.1 一维双端无限势垒模型	156
3.1.2 一维单端有限势垒模型	162
3.1.3 三维双端无限势垒模型	165
3.1.4 三维单端有限势垒模型	166
3.1.5 表面能的单电子近似	168
§ 3.2 表面电子态、功函数与表面能	169
3.2.1 密度泛函理论	170
3.2.2 功函数	172
3.2.3 表面能	174
§ 3.3 几种近似方法	177

3.3.1	费米、托马斯、狄拉克、哥巴斯(F. T. D. G)近似法	178
3.3.2	动能函数的精确处理法	182
3.3.3	晶体点阵模型修正法	187
§ 3.4	表面势与功函数的计算	192
3.4.1	自洽势计算法	193
3.4.2	真实晶体表面的计算结果	196

第四章 半导体表面电子态

§ 4.1	半导体表面准自由电子(NFE)模型	203
4.1.1	窄禁带半导体表面态的形成	203
4.1.2	窄禁带半导体表面区连续态的畸变	209
4.1.3	典型半导体表面态能带的近似计算结果	218
§ 4.2	半导体表面紧束缚(TB)模型	220
4.2.1	一维共价键模型	221
4.2.2	半导体表面态的形成	222
4.2.3	半导体表面区连续态的畸变	224
4.2.4	典型半导体表面态能带的近似计算结果	226
§ 4.3	金属—半导体界面态	227
4.3.1	基本特征和参量	227
4.3.2	界面态密度	230
§ 4.4	半导体表面空间电荷层及电子输运	233
4.4.1	空间电荷层的性质	234
4.4.2	空间电荷层中的电子输运	243

第五章 表面吸附

§ 5.1	吸附过程	249
5.1.1	物理吸附	250
5.1.2	化学吸附	252
5.1.3	吸附热	254
5.1.4	吸附平衡式与吸附等温线	259
5.1.5	共吸附	267
§ 5.2	吸附—脱附动力学	273

5.2.1	吸附和脱附的速率	273
5.2.2	表面扩散动力学	279
5.2.3	吸附促进脱附	308
§ 5.3	气体脱附机理的经典物理解释	319
5.3.1	基本分程	319
5.3.2	解析解和数值解	322
§ 5.4	吸附—脱附的量子理论	327
5.4.1	Newns — Anderson 模型	327
5.4.2	吸附质点与固体表面的相互作用	332
5.4.3	脱附机理的量子力学描述	356

第六章 薄膜与非晶的表面与界面特性

§ 6.1	薄膜与基底的作用	352
§ 6.2	单晶薄膜	354
§ 6.3	多晶薄膜	357
6.3.1	多晶薄膜的晶粒间界	357
6.3.2	多晶薄膜中杂质扩散	360
6.3.3	晶粒间界的复合速率	364
6.3.4	晶界结构对薄膜特性的影响	366
§ 6.4	多层薄膜	371
6.4.1	插层化合物	371
6.4.2	超晶格多层膜	379
§ 6.5	非晶态	381
6.5.1	非晶态的结构	382
6.5.2	非晶的电子态	385
6.5.3	非晶的导电特性	387
6.5.4	非晶态与晶态的相互转换	390
6.5.5	非金属—金属薄膜的转变特性	397

第七章 外来粒子与表面的相互作用

§ 7.1	电子与表面的作用	409
7.1.1	电子散射	409

7.1.2	电子弹性散射	410
7.1.3	电子非弹性散射	413
7.1.4	次级电子发射	427
7.1.5	电子引发光子	429
7.1.6	电子诱导脱附	432
§ 7.2	离子与表面作用	435
7.2.1	基本过程	435
7.2.2	离子散射	437
7.2.3	离子溅射	440
7.2.4	次级离子发射	444
7.2.5	离子引发电子	448
§ 7.3	光子与表面作用	452
7.3.1	光电发射的基本原理	452
7.3.2	光电发射特性	453
7.3.3	光电发射理论	455
7.3.4	扩张 X 射线吸收精细结构	457
§ 7.4	中性分子(原子)与表面作用	461
7.4.1	相互作用势	461
7.4.2	气体吸附	462
7.4.3	表面散射(脱附)	463
§ 7.5	强电场与表面作用	468
7.5.1	场致电子发射	468
7.5.2	场致电离	472

第八章 表面物理实验方法简介

§ 8.1	引言	477
8.1.1	表面分析技术的基本要求	477
8.1.2	表面分析技术与真空度的关系	479
8.1.3	能量分析器	480
§ 8.2	光电子能谱	483
8.2.1	实验装置	483
8.2.2	XPS 的数据解释	486

8.2.3	UPS 的数据解释	487
8.2.4	XPS 和 UPS 的差异	488
8.2.5	同步辐射在 UPS 中的应用	489
8.2.6	角分辨光电子能谱	490
§ 8.3	俄歇电子能谱	491
8.3.1	实验装置	492
8.3.2	AES 的测量	494
8.3.3	俄歇深度剖面分析	498
8.3.4	AES 的化学位移	499
§ 8.4	低能电子衍射	500
8.4.1	实验装置	501
8.4.2	LEED 的各种方法	502
8.4.3	高分辨电子显微术	507
§ 8.5	电子能量损耗谱	510
8.5.1	实验装置	510
8.5.2	EELS 的测量	511
§ 8.6	扫描隧道显微镜	513
8.6.1	物理过程	513
8.6.2	实验装置	514
8.6.3	STM 的应用	516
§ 8.7	原子间力显微镜	517
8.7.1	基本原理	518
8.7.2	仪器结构与关键技术	519
8.7.3	AFM 的应用	521
§ 8.8	分子束表面散射技术	523
8.8.1	基本原理	523
8.8.2	实验装置	527
8.8.3	实验技术	531
8.8.4	应用举例	536

第一章

表面与界面结构

这个领域包括确定固体表面、界面和表面吸附的原子结构模型所需要的种种实验技术和理论知识。不详细地了解表面的原子、分子结构，就不可能了解表面现象上取得的重大进展。许多重要的技术领域，如数字电子学、光学通讯、光生伏打、光电化学系统以及工业催化等，其成功与否，将取决于人们对界面结构和界面化学的了解。

这个领域近 20 年来，特别是近 10 年来的发展，主要是由于低能电子衍射理论的发展，新型能谱仪特别是扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 的出现，以及大型计算机的应用。目前，确定表面和界面结构仍是表面科学的一项重大的课题。

我们参照晶体学的基础知识和新近发表的有关研究成果，对固体的表面和界面结构作一简要介绍。

§ 1.1 固体的表面

在以往的很长一段时间里，人们总是把固体的表面和体内看成是完全相同的，并且认为只要知道了固体的整体性质也就

知道了表面的性质.但是,许多实验事实都证明这种看法是错误的.因为固体表面的结构和性质在很多方面都与体内不同.例如,晶体内部的三维平移对称性在晶体表面消失了.所以,我们把固体表面称为晶体三维周期结构和真空之间的过渡区域.这种表面实际上是理想表面,此外还有清洁表面、吸附表面等.

1.1.1 理想表面

这是一种理论上的结构完整的二维点阵平面.它忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响,忽略了表面原子的热运动、热扩散和热缺陷,忽略了外界对表面的物理—化学作用等.这就是说,作为半无限的体内的原子的位置及其结构的周期性,与原来无限的晶体完全一样.图 1.1.1 是理想表面的示意图.

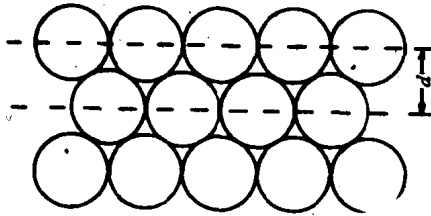


图 1.1.1 理想表面结构示意图

1.1.2 清洁表面

清洁表面是指不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理—化学效应的表面。也就是说，表面的化学组成与体内相同，但周期结构可以不同于体内。清洁表面又可分为台阶表面、弛豫表面、重构表面等。

1. 台阶表面

台阶表面不是一个平面，它是由有规则的或不规则的台阶的表面所组成，如图 1.1.2 所示。台阶的平面是一种晶面，

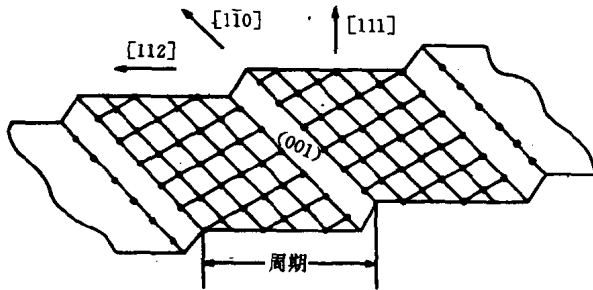


图 1.1.2 Pt(557)有序原子台阶表面示意图

台阶的立面是另一种晶面，二者之间由第三种晶体取向的原子所组成。实际的台阶表面相当复杂，在台阶表面台面最上层之间距离也能发生弛豫现象，可以膨胀或压缩，有时还是非均匀的。例如，图 1.1.3 所示的是台阶表面的各种不同的压缩情况。