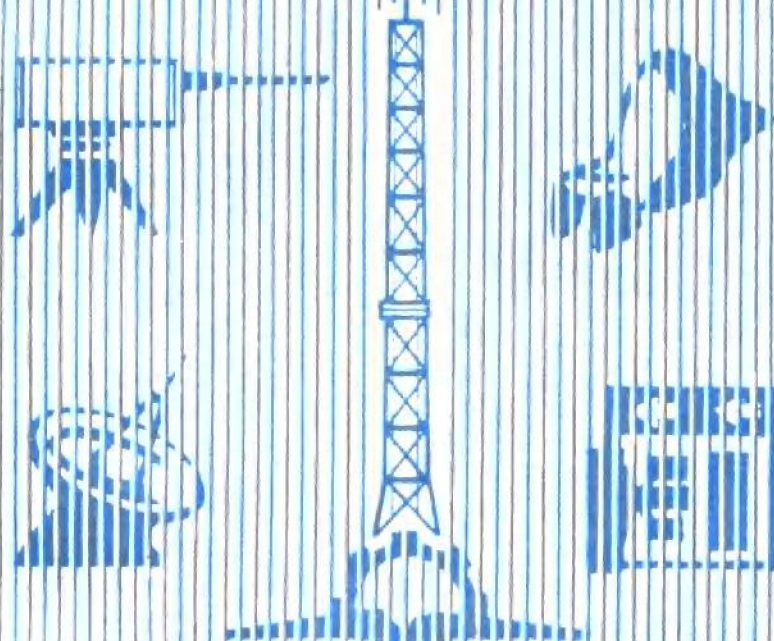


高等学校教材

表面与界面物理

朱履冰 主编

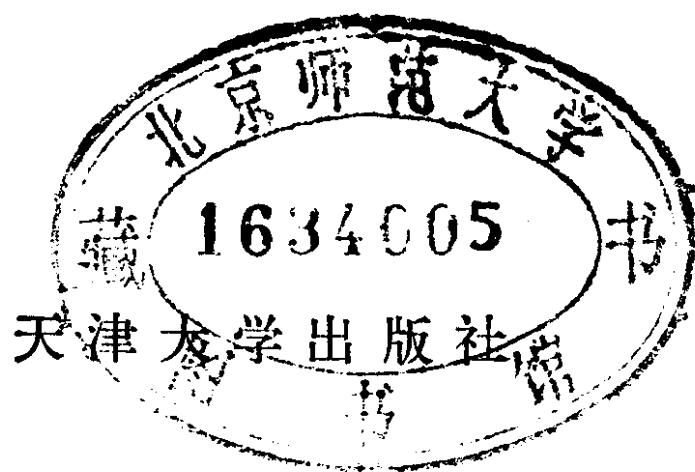


天津大学出版社

表面与界面物理

朱履冰 包兴 编著

341.16/24



内 容 简 介

表面科学是一门新兴的边缘科学，涉及内容广泛。本教材主要讨论固体材料的表面与界面物理性质。主要内容：一、表面分析；二、表面结晶学；三、表面动力学；四、表面热力学；五、表面电子学。书中对金属半导体及电子陶瓷材料的表面与界面特性作了较详尽的介绍。

本教材系工科院校“电子材料与元器件”专业的研究生及高年级本科生有关课程的教材或教学参考书，也可供半导体物理与器件、材料科学、电子陶瓷等有关专业的研究生、本科生以及教学、科技人员参考。

(津)新登字012号

表面与界面物理

朱履冰 包兴 编著

*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本：850×1168毫米1/32 印张：7⁵/₈；字数：197千字

1992年4月第一版 1992年4月第一次印刷

印数：1—4600

ISBN 7-5618-0300-1

TN·7

定价：2.60元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1985年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1986~1990年的“七五”（第三轮）教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的。广大编者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系按电子工业部工科电子类专业教材1986~1990年编审出版规划,由“电子材料与固体器件”教材编审委员会“电子材料与元器件”编审小组征稿,推荐出版。

本教材由天津大学朱履冰担任主编,包兴参加编写。西安电子科技大学徐毓龙担任主审。

本课程的参考学时数为70学时。由于表面科学属于边缘科学,涉及内容广泛,在章节安排上特别需要加强条理性与科学性。为此,本教材特将有关内容按照其相应学科类别进行讨论,以突出表面的物理特性,揭示其本质规律。主要内容:第一章表面分析,主要介绍有关表面分析的基本理论与基本技术;第二章表面结晶学,主要介绍表面原子的静态结构:以二维结晶学理论为基础,介绍理想表面结构;以表面原子弛豫效应为基础,介绍清洁表面再构模型;以表面吸附类型为基础介绍实际表面的吸附覆盖层结构。其中专门讨论了关于晶界的结构与吸附;第三章表面动力学,主要介绍表面原子的动态结构,以经典的动力学方法讨论表面振动与表面波、表面缺陷与表面扩散。其中专门讨论了晶界扩散;第四章表面热力学,主要介绍有关表面的热力学性质;第五章表面电子学,主要介绍表面电子的静态与动态结构以及吸附表面电子态等。各章内容主要以固体材料,尤其以晶体材料为主要研究对象。

本教材由朱履冰编写第二、三、四章及第五章部分内容,包兴编写第一章及第五章部分内容。卫常红协助主编作了很多工作。

本书承蒙天津大学物理系李金镔教授及林家逃教授审阅全稿,提出了许多宝贵意见,在此表示诚挚的感谢。在编写过程中参阅了

国内外有关专家论文、著作，在此一并致以由衷的谢意。

由于编者水平有限，书中难免存在一些缺点和错误，殷切希望各位专家和广大读者批评指正。

编者

1991年8月

目 录

绪论	(1)
第一章 表面分析	(3)
§ 1.1 表面分析特点	(3)
1.1—1 超高真空环境 (UHV)	(3)
1.1—2 清洁表面的制备	(4)
1.1—3 高分辨率的表面探针	(5)
§ 1.2 表面探针及其与表面的相互作用	(6)
1.2—1 表面探针与表面相互作用类型	(6)
1.2—2 电子探针与表面的相互作用	(7)
1.2—3 入射光子与表面的相互作用	(8)
1.2—4 入射离子与表面的相互作用	(9)
§ 1.3 表面成分分析技术	(10)
1.3—1 俄歇过程基本概念	(10)
1.3—2 俄歇电子能谱 (AEP)	(12)
1.3—3 俄歇电子谱仪	(13)
1.3—4 其他表面成分分析方法	(15)
§ 1.4 表面结构分析技术	(16)
1.4—1 低能电子衍射 (LEED)	(16)
1.4—2 反射型高能电子衍射 (RHEED)	(17)
1.4—3 其他表面结构分析方法	(18)
§ 1.5 表面电子态分析技术	(19)
1.5—1 光电子发射	(19)
1.5—2 光电子能谱、光电产额谱、角分辨谱	(20)
1.5—3 光电子谱仪	(21)

第二章 表面结晶学	(24)
§ 2.1 理想表面结构	(24)
2.1-1 二维结晶学基本概念	(25)
2.1-2 二维倒易点阵	(31)
§ 2.2 清洁表面结构	(37)
2.2-1 表面结构的表述方法	(39)
2.2-2 再构表面及其倒易点阵的矩阵元素	(42)
2.2-3 表面原子弛豫	(46)
2.2-4 表面再构模型	(50)
§ 2.3 实际表面结构	(56)
2.3-1 表面吸附类型	(57)
2.3-2 吸附复盖层	(58)
2.3-3 吸附表面层结构	(59)
2.3-4 半导体材料的表面吸附	(64)
§ 2.4 界面与晶粒间界	(66)
2.4-1 晶粒间界一般概念	(67)
2.4-2 晶界理论的早期发展	(68)
2.4-3 晶粒间界简单模型	(69)
2.4-4 电子陶瓷的晶粒间界	(75)
2.4-5 晶粒间界的吸附	(79)
第三章 表面动力学	(82)
§ 3.1 表面振动模	(82)
3.1-1 半无限原子链点阵振动	(83)
3.1-2 表面模存在条件	(89)
3.1-3 三维情况	(90)
§ 3.2 连续介质表面波	(92)
3.2-1 立方晶体的弹性振动	(92)
3.2-2 瑞利表面波	(97)
§ 3.3 表面缺陷	(101)
3.3-1 表面热缺陷	(101)

3.3—2	色心和极化子.....	(103)
3.3—3	表面缺陷的形成和迁移.....	(105)
3.3—4	表面点缺陷浓度.....	(110)
§ 3.4	表面扩散.....	(111)
3.4—1	表面扩散系数.....	(111)
3.4—2	晶界扩散.....	(115)
第四章	表面热力学	(124)
§ 4.1	表面张力与表面能.....	(124)
4.1—1	表面能与比表面积.....	(126)
4.1—2	表面能与表面温度.....	(128)
4.1—3	表面能与晶面取向.....	(130)
4.1—4	表面能与表面形状.....	(131)
4.1—5	表面能与表面曲率.....	(134)
4.1—6	表面能与表面状况.....	(136)
§ 4.2	表面润湿与铺展.....	(139)
4.2—1	接触角与表面张力.....	(140)
4.2—2	临界表面张力.....	(142)
4.2—3	粘附与铺展.....	(144)
4.2—4	吸附表面的润湿.....	(147)
4.2—5	粗糙表面的润湿.....	(148)
4.2—6	润湿的毛细效应.....	(149)
§ 4.3	表面吸附.....	(150)
4.3—1	物理吸附和化学吸附.....	(151)
4.3—2	吸附动力学理论.....	(156)
4.3—3	吸附的毛细凝结理论.....	(163)
4.3—4	吸附的热力学理论.....	(165)
§ 4.4	表面效应与新相形成.....	(167)
4.4—1	新相形成的驱动力.....	(168)
4.4—2	晶核的形成条件.....	(170)
4.4—3	成核速率.....	(173)
4.4—4	晶体生长速率.....	(175)

第五章 表面电子学	(179)
§ 5.1 简单金属表面的电子状态	(179)
5.1—1 一维双端无限势垒模型	(179)
5.1—2 电中性原理	(185)
5.1—3 表面能	(186)
§ 5.2 简单半导体表面态和界面态	(187)
5.2—1 一维有限突变势垒模型	(187)
5.2—2 无限势垒模型态密度	(193)
5.2—3 半导体—金属界面	(195)
§ 5.3 表面电导	(198)
5.3—1 表面电子输运基本方式	(199)
5.3—2 表面态电导	(200)
5.3—3 表面空间电荷层	(201)
5.3—4 表面量子化	(205)
5.3—5 表面空间电荷层载流子输运	(206)
§ 5.4 半导体陶瓷界面电子过程	(208)
5.4—1 晶粒间界的界面势垒模型	(208)
5.4—2 非线性ZnO压敏陶瓷	(210)
5.4—3 BaTiO ₃ 热敏陶瓷	(211)
5.4—4 气敏与湿敏陶瓷	(213)
§ 5.5 吸附表面态理论简介	(214)
5.5—1 离子吸附的表面态	(215)
5.5—2 半导体表面的吸附表面态	(219)
5.5—3 夫蓝克—康登效应	(221)
5.5—4 吸附表面态平衡占有率	(223)
5.5—5 吸附表面态能带的形成	(226)
参考书目	(229)

绪 论

表面物理是表面科学的一个重要分支。表面科学是一门新兴的边缘科学，涉及到许多相关学科，本世纪初才逐渐形成为具有相对独立性的学科。近几十年来，由于电子技术、金属冶金技术、石油化工技术、原子能技术、生物医学工程以及材料科学等的迅速发展，尤其是现代分析技术的突飞猛进，促进了关于表面的研究，使表面科学进入了一个兴旺时期。

我国的表面研究起步较晚。但是由于各种新材料、新工艺、新型功能电子器件的研制，所涉及到的很多有关固相反应、热处理、化学合成、多相催化、陶瓷半导化、电磁耦合振荡等效应，都与表面机制密切相关，使表面科学越来越引起人们广泛的兴趣，在硅、锗及其氧化物、Ⅲ~V族化合物半导体GaAs, InSb等材料的表面与界面原子、电子结构等研究方面，均已取得了不少成果。

表面科学从研究内容的相对侧重面来看，大致可以分为三个分支：表面分析技术、表面物理、表面化学与物理化学。当然三者是不可能截然分开的。正如著名的量子理论创始者普朗克在本世纪初所指出的：“科学本身是内在的整体，它被分解为一些单独的门类，不是取决于事物的本质，而是取决于人类认识能力的局限性。”表面科学就体现了这种“科学的内在整体性”，它所研究的每一个课题，都可以深入发展为一个可以被“分解”的相对独立的科学领域，而每一个课题之间都存在着相互依从，相互补充，相互促进的内在联系，融合在薄薄的“表面世界”里。因此就“表面物理”这一分支所包含的内容，已远远突破了狭义的“物理”框架，涉足于表面分析和表面化学的有关领域，并与之互相交叠。

表面物理的研究对象：主要指物质凝聚态的表面与界面，如凝

聚态在真空情况下的“自由表面”，在气相接触下的“吸附表面”以及凝聚态之间相互接触的固—固、液—液、固—液相界面等。固态物质，又包括非晶态表面与界面，晶态表面与界面等。本教材主要讨论固体电子材料的表面与界面，涉及到固态的自由表面，固—气界面，固—固界面等，并且以晶态物质的表面与界面为主要研究对象。

表面物理的研究内容，从理论体系来看，包括微观理论与宏观理论：一方面在原子、分子水平上运用经典理论和量子理论研究固体表面的组成，原子结构及输运现象、电子结构与运动及其对表面宏观性质的影响等；另一方面在宏观尺度上，从能量的角度研究一系列的表面现象，在实验的基础上建立相应的基本方程。

为了加强理论的系统性，本教材把所涉及到的表面研究课题按其相应的学科分类，力图突出物理的主要骨架，并尽可能合理地概括与其密切相关的学科内容。本书共分为表面分析技术、表面结晶学、表面动力学、表面热力学及表面电子学五部分。

近年来，由于各种功能器件的发展，促进了关于半导体陶瓷等各种功能材料表面与界面的研究；又由于各种新型复合材料的发展，对表面与界面的研究提出了新的课题。因此，关于各种材料表面与界面物理、化学性质的研究，已成为当前高技术尖端科学领域中的重要组成部分，是一个急待开发并正在开发的新方向，作为基础知识，本教材在基本理论基础之上，侧重于电子陶瓷材料的有关相界面及晶粒间界结构与性能方面的研究，以适应新兴的现代科学技术的发展。

表面科学是一门年青的学科，很多模型还需进一步验证，很多理论还待进一步完善。随着近代理论和现代技术的发展，表面科学将不断地深化和成熟、为人类做贡献。

第一章 表面分析

固体表面指固体最外面的几个原子层，一般只有 $5\sim 10(\text{\AA})$ 左右。

固体的性质取决于固体内部结构。对于晶体，由于其三维周期性点阵排列结构，具有三维周期性势场。而固体表面，由于在某一方向上结构的中断，造成了各种区别于体内的特殊性。对于晶体，这些特殊性基于周期性势场在某一方向的中断，因而表面的性质与固体内部完全不同。影响到许多实际问题都急需对表面理论进行深入研究，了解各种表面、界面的微观结构，物理化学性质以及与外界相互作用的规律。

为了揭示表面现象的微观实质和各种动力学过程，表面分析是必不可少的。表面的原子排列结构、表面的原子类型以及表面电子能态结构则是表面分析的基本方面。近年来，随着科学技术的飞速发展，尤其是电测量技术、真空技术的迅速发展以及计算机的广泛应用，使表面分析技术不仅有条件从原子、分子水平去认识表面现象，而且有条件把表面分析技术用于实际的产品，例如电子元器件的工艺评价，失效分析等。因此表面分析技术越来越引起人们的兴趣和关注。

§ 1.1 表面分析特点

表面分析对象是固体表面的几个原子层，其特点主要从以下三方面来讨论。

1.1-1 超高真空环境(UHV)

在表面分析中，要求真空达到的水平，必须使容器内残存的气体

分子极少，以致在测量的时间内，同固体表面碰撞的气体分子个数可忽略。根据气体分子运动论，当气压为 $P(\text{托})$ 温度为 $T(\text{K})$ 情况下，每秒钟同单位面积表面相碰撞的气体分子个数为 N

$$N = 289 \times 10^{22} P (MT)^{-\frac{1}{2}} (\text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}) \quad (1.1-1)$$

其中 M 是气体分子量。若在表面分析系统中采用油扩散泵抽空和采用橡胶圈密封，其真空度一般为 10^{-6} 托左右。在这样的真空水平中，以氮气气氛为例，在室温下，每秒大约有 3×10^{14} 个气体分子同1平方厘米的表面相碰撞，考虑固体表面一个单原子层上的原子数，每平方厘米大约有 10^{15} 个原子（原子间距以 0.3nm 计），如果和表面相碰撞的氮气分子全部被吸附于表面，则每隔3秒钟就将形成一个单原子层覆盖于表面之上。在远比3秒长的分析观测时间内，覆盖在表面上的气体分子层对于我们的分析是一个极大的干扰，甚至导致错误的结果。

目前所谓超高真空（UHV）都是在 10^{-9} （托）压强以下。若在室温，真空度为 10^{-10} （托）的系统中，每秒只有 3.8×10^{10} 个气体分子（仍以氮气为例）和一平方厘米表面相碰撞。在表面形成一个覆盖气体分子层则需要大约8小时的时间。在这个真空条件下气体分子的平均自由程大约是 50000km 。残存的环境气体分子对于表面分析干扰极小，可以忽略。

1.1-2 清洁表面的制备

为了除去表面的吸附和沾污对表面分析的影响，必须采用一些特殊的方法去清洁表面。目前一般采用以下几种方法。

1. 在获得超高真空的同时获得清洁的表面。例如在超高真空的环境下用简单的晶面劈开法即可得到清洁的云母、碱性岩盐（ NaCl 、 LiF 、 NaF 、 KCl ）的（100）表面。

2. 用简单的加热方法去除表面的沾污。例如氧、碳、硫等物质同表面形成化学吸附时，可采用加热法使表面的沾污物形成易挥发的氧化物、碳化物、硫化物，自动地跑到真空中或扩散到体内。

为了尽快地清除沾污，有时要把样品加热至接近熔点。例如从硅的(111)面去除氧或碳需加热到1370K的温度保持1-2分钟。

3. 在化学气氛中加热去除那些通过简单加热不能清除的化学吸附沾污。沾污物在化学气氛中形成可挥发的化合物，例如表面的氧化物可在氢气中加热。

4. 对于较顽固的沾污，可以利用惰性气体离子(如 Ar^+ 、 Ne^+)轰击表面而有效地清除污染。但此法有可能破坏表面上的原子正常排列。例如用200eV的 Ar^+ 轰击 $\text{NiO}(100)$ 表面，清除碳和硫沾污物时，会使 NiO 表面遭到破坏。这个缺陷可用退火使原子排列得以恢复。

5. 对于一些晶体，可以采用沿特定的晶面自然解理而得到清洁表面。这个方法不仅简单直接，还可保留原来晶体的固有性质。例如，氟化钙(111)晶面便可利用此法获得。又如在液氮温度下通过自然解理获得硅和铍的清洁表面。

6. 在适当的基片上通过真空蒸发法获得预想的单晶和多晶薄膜，做为研究对象的清洁表面。

1.1-3 高分辨率的表面探针

分析研究表面的各种性质，通常采用向固体表面引入微观粒子束(探针)的方法。这些微观粒子(光子、电子、离子等)和表面的分子、原子、电子、离子发生互作用之后，将从表面反射或散射出携带有表面信息的光子、电子、离子等。通过各种能谱仪、质谱仪、分光谱仪等检测手段对所携带的表面信息，如粒子的能量分布和产额等进行有效地分析，从而确定表面的化学组成、表面原子结构及表面电子组态。

用于表面分析的探针，应满足以下要求：

1. 与表面层物质有较强的相互作用。由于表面层极薄，如果表面探针与表面相互作用弱，就难以用较大的信噪比把表面的特有信息携带出来。

2. 探针基本不穿透表面。一旦探针粒子进入体内，必然把体内的信息同时引出。

3. 在探针未获得信息前不得破坏表面原子结构。

4. 灵敏度、分辨率高。一般分辨尺寸应小于或远小于原子间距。原子间距大约在 $1\sim 3\text{\AA}$ 左右，故采用微观粒子束，如电子、短波光光子、轻离子等做表面探针才能达到要求。

§ 1.2 表面探针及其与表面的互作用

如前所述，表面探针通常可以取离子、电子、光子及中性粒子。因此有必要研究这些粒子与表面所发生的互作用，以及从表面激发出的表面信息。

1.2-1 表面探针与表面互作用类型

几种主要的表面探针与表面互作用如图1.2-1所示。

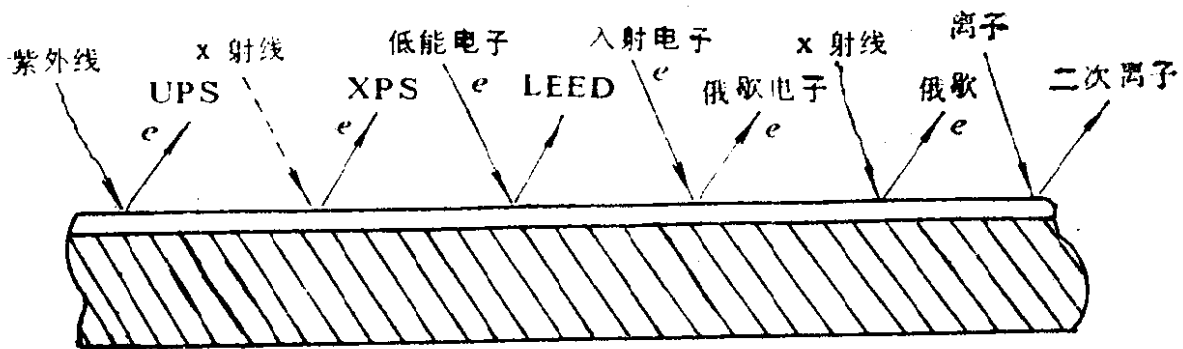


图 1.2-1 几种主要表面探针与表面的互作用

向表面引入光子束例如紫外光和X—射线，可激发光子散射，简称为UPS和XPS。向表面引入电子束可发生低能电子衍射简称LEED；俄歇电子散射简称AES。向表面引入离子束可发生二次溅射离子，简称SIMS。等等。

表1.2-1示出了采用不同的表面探针直接获得表面信息的现代物理方法的主要用途和特点。

表 1.2-1 几种表面分析方法的用途及特点

探针	表面分析方法名称	用途	备注
电 子	低能电子衍射LEED	表面及吸附层结构	入射能量 $E_0 \sim 10 \sim 500 \text{eV}$
	反射高能电子衍射RHEED	表面结构、纵向分析	$E_0 \sim 50 \sim 100 \text{keV}$
	俄歇电子谱AES	表面组分, 结合能	$E_0 \sim 2 \sim 5 \text{keV}$
光 子	紫外光电子谱UPS	电子束缚能气体吸附态	一般检测深度 $10 \sim 50 \text{\AA}$
	X射线光电子谱XPS	电子能态表面吸附	一般检测深度 $5 \sim 20 \text{\AA}$
离 子	二次离子质谱SZMS	表面元素分析	

1.2-2 电子探针与表面的相互作用

当具有一定能量的电子束入射到固体表面时, 入射电子和表面原子间发生库仑相互作用, 使电子发生散射。原子对电子的散射有弹性散射和非弹性散射二种。在弹性散射中, 电子只发生方向的改变而能量基本不变; 在非弹性散射中, 电子不仅运动方向发生变化, 而且能量也会不同程度地减小。电子能量的释放除了以热的形式出现之外, 还会引起X—射线辐射、二次电子发射、光辐射, 甚至会使表面的离子脱落。下面对几种主要的能量转移物理过程作简要介绍。

(一) 电子—原子核的弹性散射

这种电子—原子核的弹性散射可用经典的卢瑟福模型描述其过程。带有负电荷的电子和元素的原子核作用受到库仑场的散射。当入射电子能量为 E_0 , 入射电子与原子序数为 Z 的原子核的距离为 R_n 时, 其散射角为

$$\theta_n = Ze^2 / E_0 R_n \quad (1.2-1)$$

可见, 入射电子能量越高, 其散射角越小; 元素原子序数越大, 散射角越大。这种弹性散射过程是电子衍射的基础。