

表面物理研究的进展

ADVANCES IN SURFACE PHYSICS RESEARCH

王鼎盛

表面物理作为一门分支学科,是在 60 年代之后蓬勃发展起来的。在日常生活和传统技术范围(如建筑或机床),表面通常只与艺术表现(美观与否)联系在一起,并不影响其基本功能。从这种意义上讲,表面并不显得十分紧要,也无须科学家去研究。然而,随着技术的发展,表面,甚至是薄到一两个原子层的表面层,在许多重要问题上都起着决定作用。这些问题中,目前研究得最多的有两类,一类涉及电子在表面上或穿过表面的运动性质,另一类涉及原子或分子在表面发生的分解、结合或化学反应。研究前者的一个重要目的是改进电子器件或光电器件的性能,例如用砷化镓(GaAs)光电发射材料,经过活化,用厚度为 1~2 个原子层的铯-氧(Cs-O)放到表面上,发射效率可提高数百倍。研究后者主要目的是根据需要,防止、加速或控制表面的腐蚀和催化过程。例如,用 N_2 和 H_2 合成制取 NH_3 的反应,在铁(Fe)作的催化剂上用不到一个原子层的钾(K)覆盖,可以大大提高反应的速度。相反,极微量的硫(S)在铁表面上,就可以使催化作用几乎消失。表面物理研究的对象是凝聚态物质(主要是固体)的表面。两种物质的界面,也是表面物理研究的对象。因为,从科学上看,它们的基本物理问题是十分相似的,都是沿一个方向破坏了固体的平移不变性,原子排列和相互作用发生了突变。表面也是一种特殊的界面,即物质与真空的界面。不过由于历史原因,表面问题研究得较早和较多,文献上大都沿用了表面物理这个名词,泛指关于表面和界面的物理研究。

表面物理是凝聚态物理在 40~50 年代取得了重

要进展的基础上发展起来的。由于平移不变性的破坏,表面问题比普通的固体更难于处理,需要新的理论概念。实验上,也由于通常只涉及几个甚至不到一个原子层,因而控制实验的条件(例如表面的清洁和完整性)和采集数据都更加困难。经过二三十年的大量研究,对于在实验室制备的比较完整的表面,从它的原子结构到电子状态,到原子振动(表面声子)和电子输运性质等,都有了相当的认识。对于表面上的动态过程,从扩散到化学反应,开始有较多研究。实际材料或器件涉及的表面往往不如实验室制备的表面那样近乎完整,包含了更多的缺陷和杂质,形态也更复杂。科学家们正在把二三十年来发展的种种实验分析技术和理论知识应用到这些更复杂,但也更实际和更有意义的对象上,并且也有迅速的进展。

由于表面的实验研究往往只涉及几个原子层,对实验条件的要求通常是相当苛刻的。例如,在 10^{-6} 托的真空下,研究铁的表面性质几乎是不可能的,因为只需要 1 秒钟左右,铁的表面就会被残余气体中的氧原子覆盖,并形成氧化层,从而改变了本来面貌。大部分研究都是在超高真空(10^{-9} ~ 10^{-10} 托)中,用很灵敏的分析仪器进行。例如用于表面成份分析的二次离子质谱仪(SIMS)可以探测表面上不到 1/1000 个单层的原子。在表面物理研究中,主要是以光、电子或离子束作为探针入射到表面上测量它们与表面作用后产生的光、电子或离子的空间分布和能量分布,或者测量在一定条件下(电场、加热等)发射出来的光、电子或离子,从而了解表面的结构和性质。研究表面物理的主要实验技术列

于表 1。这些实验技术的发展本身就是很重要的研究成果。它们作为研究工作的有力工具，不但用于表面物理研究，而且广泛用于其他科学（如化学、

生物）和技术（如冶金，空间材料、电子，化工等）研究中。

表 1 主要表面物理实验技术

入射束 次级束	光	电子	离子或原子	X
光	表面广延 X 射线吸收边精细结构(SEXAFS)	X 射线出线电子谱(SXAPS)		
电子	光电子谱(PES) 俄歇谱(AES)	低能、高能电子衍射(LEED, HEED) 能量损失谱(ELS) 俄歇谱(AES)	离子中和谱(INS)	场电子显微镜(FEM)
离子或原子		电子感生脱附谱(ESD)	二次离子质谱(SIMS) 卢瑟福背散射(RBS) 原子分子束散射(MBS)	场离子显微镜(FIM) 热脱附谱(TDS)

表面原子结构

想像把三维晶体，例如面心立方的铝（Al），从某个晶面切开，每个原子仍然留在原来的位置上，这样得到的是理想表面。不过，实际晶体表面，不管多么干净，多么完整，原子都不在这样的位置。最表层的原子，由于只从一侧受到来自次表层原子的吸引，它与次表层原子的距离会略为缩小，例如 Al (110) 面的表层与次表层之间的距离比晶体内的间距缩小了 9%。次表层以下，原子位置也略有变化，这些变化叫表面弛豫。此外，某些晶体表面，在一定条件（温度或吸附外来原子）下，原子排列的对称性也会改变，这叫表面重构。例如 Au (110) 面，有 2×1 重构，即表面的原子沿表面上有复杂移动，形成的元胞比理想表面在一个方向扩大了两倍。在半导体或共价性较强的化合物的表面上，重构现象更加显著。这是因为共价键方向性强，在表面上对称性破坏之后影响也更大。

确定表面原子结构最常用的方法是低能电子衍射（LEED）。因为 X 光穿透能力太强，X 光衍射得到的是晶体内部的原子结构。能量为 10~1 000 电子伏的电子，穿透的深度只有几埃到几十埃，适宜于研究表面结构。70 年代初就用低能电子衍射确定了上百种简单晶体表面和小分子吸附的有序相结构。

确定结构的最新发展是罗勒（Rohrer）和比利希（Billig）在 1982 年创造的扫描隧道显微镜（STM）方法。当一个很尖的金属探针与表面相距 1~2 埃时，它们之间会产生隧道电流。电流的大小

强烈地依赖于两者的距离。他们用精巧的办法，使探针在表面上移动，根据隧道电流的变化测量出表面上原子排列的情况，分辨本领可以达到 0.1 埃左右。这个成功的发现，被授予 1986 年诺贝尔物理学奖，现在已经在世界各地的实验室中广泛采用，与低能电子衍射相互补充，成为确定表面结构的有力工具。

最著名的例子是关于 Si (111) 7×7 结构的研究。1963 年就观察到清洁的 Si (111) 表面在温度高于 830℃ 时出现 7×7 再构，即元胞比理想表面扩大了 49 倍。加上次表层原子以及更深的几层原子位置也会随之变动，例如取 4 层原子，要确定位置的原子数多达 156 个，自由度多达 467 个。在 20 多年中，以低能电子衍射为主，加上高分辨电镜等各种实验和理论的分析，提出的结构模型数以百计，最活跃的时候，几乎每周发表一个新的模型，成为一个研究的热点。到 1985 年以后，各方面的研究结果趋于一致，较为普遍地接受了 Takayanagi 的模型。罗勒和比利希制造扫描隧道显微镜成功之后，直接观察了 Si (111) 表面的原子分布，得到的结果确证了经过 20 多年研究，从衍射数据得到的推论（图 1）。这可以看作是现代表面物理研究能力的一个标志。

即使一个干净的表面，在不同温度下，再构的情况也可能发生变化，即发生相变。例如 Si (111) 面，在 830℃ 以下是 1×1 结构，在 830℃ 以上是 7×7 结构。在有外来原子吸附时，外来原子可以形成不同于基底表面的有序结构，还可以影响和改变基底表面原有的再构形式。这些信息是了解表

面性质的基础。

对于无序的表面，传统的低能电子衍射技术无能为力。人们正在发展研究原子近邻结构的各种方法，如表面扩展 X 射线吸收精细结构 (SEXAFS)，弥散低能电子衍射 (diffuse CEED) 等。对于不十分完整的表面，例如带有台阶、缺陷

的表面，也开始有了一些分析方法，例如低能电子衍射点的强度的精细分布 (Spot-profile)，可以推测出表面台阶的高度分布和宽度分布。这就有助于把表面物理的研究对象从实验室中的完整表面拓展到实际表面。

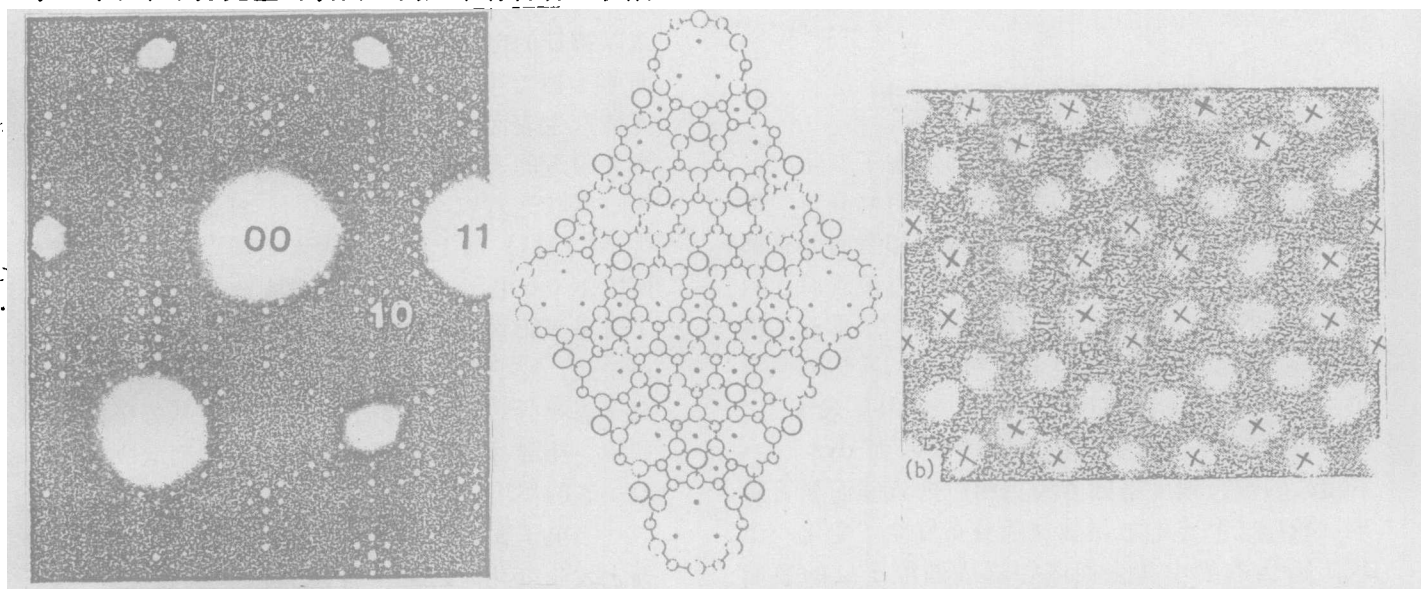


图1 Si(111)7×7表面电子衍射图 (左)，结构模型 (中) 和扫描隧道显微镜图 (右)。左图上 (00) 和 (10) 束斑中的七个衍射点表示了再构出现。中图表示一个元胞，四角是凹下的坑，每个元胞中有十二原子突出表面。右图中用叉标明围绕凹坑的突出原子，结构与中图的模型一致。

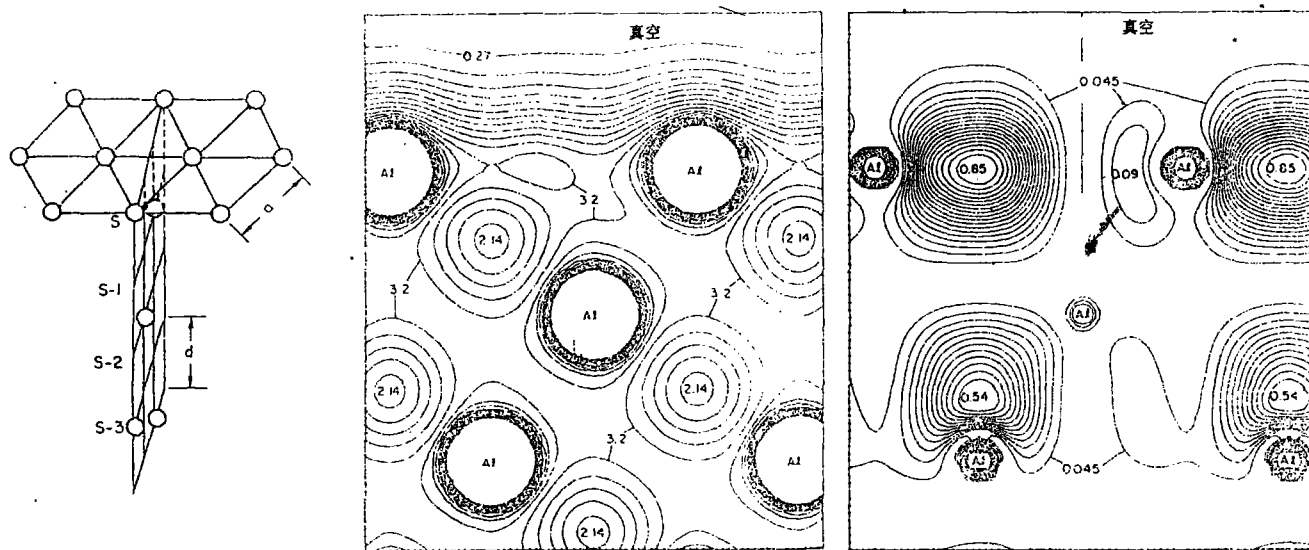


图2 Al(111)表面原子结构 (左图)，S表示表层原子，S-1表示次表层原子……。中图是垂直截面上的价电子总密度分布。右图是表面态 ($E = -0.6$ 电子伏) 电子分布。中图和右图均以电子等密度线表示。

对于合金或含杂质的物质表面，确定表面化学组成也是结构研究的重要内容。吉布斯早在建立热力学时就指出过，由于表面区域原子间的结合能变化和应力状态变化，合金表面的组份比例会不同于

体内的组份比例。这种现象叫表面分凝。对于合金，通常是升华热较小的元素在表面富集。对于微量杂质，为了减小应变能，通常是杂质在表面上富集。半导体的表面或界面上，会因为分凝导致掺杂

浓度的变化,从而改变电学性质。催化剂中,某些有害元素在体内的含量可能微不足道,因为分凝却会在表面富集到有害的程度。金属材料中有害元素可能在晶粒的界面上富集,从而导致强度的下降。表面物理发展了灵敏的表面成份分析方法(例如俄歇谱(AES)和二次离子质谱(SIMS)分析方法)。

表面的电子态与晶格振动

由于原子和电子在表面的分布发生了变化,电子在表面上受到的作用,或者说势的空间分布,也不同于晶体内部,因而电子态的能量和空间分布都会发生变化。例如,面心立方晶体的过渡族原子的d态,它的 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 与近邻的原子形成了很强的成键和反键态,而 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 与次近邻原子形成了较弱的成键和反键态。在(001)表面上, d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的键合情况基本不变,而 d_{yz} 、 d_{zx} 和 d_{z^2} 的键合强度会因为失去相应的近邻而显著减弱。价电子状态的波函数空间分布发生了变化,出现了波函数集中在表面或邻近表面原子层的表面层,向体内指数衰减到零的表面态。这些状态的能量落在晶体内部电子态能量分布的空隙范围,相应的波函数不可能存在于体内。原子内壳层的电子态(心电子态),由于周围电子分布的变化,或者由于与表面上吸附的外来原子成键造成的化学变化,能量也会移动,称为心电子能级移动或化学位移。这也是表面电子态研究的重要内容。

测量表面态的最有力的手段是50年代发展的高分辨光电子谱方法(PES),常用的是紫外光电子谱(UPS,光子能量通常为20~40电子伏)和X光电子谱(XPS,光子能量通常为100~1000电子伏)。由于这一方法的重要意义,它的发明者,瑞典物理学家西格班(K. Siegbahn)被授予1981年诺贝尔物理奖。该方法的原理是用能量为 $h\nu$ 的光照射到表面上,把表面的电子从能量 E 激发到能量 E_{out} ,即

$$E_{out} = E + h\nu$$

当 $E_{out} > 0$ (真空能级)时,这个电子可能发射到表面以外。测量发射出来的光电子的能量分布,就可以推断电子态相应于电子能量 E 的分布。 E_{out} 通常取几到几十电子伏范围,这样能量的电子的平均自由程只有几埃到几十埃,因此反映的完全是表面的而不是体内的电子态分布,如果能够测量特定方向发射的光电子的能量分布(即所谓角分辨光电子谱),知道了光电子的动量,就可以得出表面电子态

的能量与动量的关系。同步辐射提供了亮度高、单色性好、能量又连续可调的光源,用它作光电子谱是一项很重要的发展,现在能量分辨可以作到小于50毫电子伏,X射光能量可以在10~1000电子伏内连续变化。

研究表面电子态的主要意义有两方面。一方面是以特征电子态(主要是心电子态)作为认证表面原子种类和它所处化学状态的标志;另一方面是弄清产生表面电子态的规律,尤其是那些能量在费米面附近的表面电子态,以及它们的空间分布,因为这些状态对表面电子性质的影响最大。图2所示为Al(111)面上的一个表面电子态,能量在费米面以下0.6电子伏,电子分布在三度空位上。氧原子就是吸附在这个位置上,因为它与这个电子态作用最强,结合最紧密。金属与半导体接触时,表面电子态是导致费米面钉扎,决定肖脱基势垒的重要原因。半导体异质结界面的能带的排列取决于表面电子态的作用。

当电子在表面发生散射,或原子分子的结合在表面上发生变化时,都伴随着能量转移的过程,一个重要的渠道是通过与声子的能量交换。近10年来,对表面声子谱的实验和理论研究都有了重要的进展。用高分辨电子能量损失谱,可以测量表面声子分布,用第一性原理的计算,可以相当精确地得到表面声子谱。

表面性质

这个论题范围十分广泛,比较主要的有三个方面。

1.量子霍尔效应。1980年Klitzing发现,当电子被局限在半导体界面内(二维电子气)运动时,霍尔电阻与载流子浓度的关系不再是简单的直线,出现了一个个的平台,平台的电阻值与材料和外界条件(温度,磁场等)无关,即

$$S_{xy} = \frac{1}{i} \left(\frac{h}{e^2} \right) = \frac{1}{i} 25.1828 \text{ 千欧} \cdot \text{厘米}$$

这个现象的发现揭示了二维电子在磁场中运动的宏观量子现象,Klitzing因而被授予1985年诺贝尔物理奖。对平台阻值精确出现的解释导致了对局域态在导电过程中作用的认识。

2.金属-半导体界面肖脱基势垒高度(SBH)和半导体-半导体异质结界面能带排列是两个十分重要,但尚未彻底解决的问题。现在已基本弄清金属淀积形成的缺陷态和金属本身诱导的带隙态都可能是决定SBH的原因。异质结能带排列在理论上

有许多模型,其中简单的模型只需考虑原子之间的电离能差别,而复杂的模型需从第一原理出发,作精确的计算,才可以给出好的结果。不过,无论是理论计算,还是实验测量(不同方法的结果有差别),以及制备异质结时的工艺控制都还达不到器件要求的严格水平(优于 $0.1\sim 0.05$ 电子伏)。

3.表面原子作用势。这个问题涉及到表面扩散、原子、分子在表面的结合与解离等,是研究表面动力学过程的重要基础。例如,氢分子在铜和镍的表面上解离的激活能差别很大,前者在室温下不导致解离,后者可以在室温下导致解离。实验目前只能给出统计的结果(如解离能,脱附能等),还无法象用分子束反应研究分子间作用那样,给出势函数的空间分布,理论上,也只能给出半经验的描述,或者粗略地讨论一些因素的影响。

这三个方面是从基本的运动规律和相互作用势(电子或原子)看表面性质。更广泛的是从应用的角度去看,例如表面磁性的变化,表面或界面分凝(杂质富集)对力学性质的影响,用离子注入等手段改变表面成分导致各种性质改变(即所谓表面改性,如提高纤维的染色能力或增加钢和合金的耐磨性能),等等。这些都在不同程度上丰富了表面物理的内容,使表面物理与表面科学和应用表面科学的其他方面联系起来。

我国的表面物理研究

我国的表面物理研究从70年代初期开始,作了一些准备工作。70年代末期得到提倡,1977年物理学规划中被列为重要内容。1980~1985年期间,重点建设了两个实验室,即上海复旦大学的表面物理

实验室和北京中国科学院表面物理实验室(物理所和半导体所共管)。全国不少单位的许多中青年科学工作者,相继在国际交流中得到提高,已经是一支不小的力量。从1980年起,每两年举行一次全国表面物理会议,进行学术交流,汇报成绩。第一届(与半导体联合举行)和第二届(此后单独举行)主要还是学习掌握基本表面分析技术,后几届已开始出现一些优秀的、创造性的研究成果,在把表面物理的研究成果应用到科技和生产方面也作了许多工作。后两届(1986年在合肥,1988年在兰州)都有大约150余篇论文报告。

以同步辐射为光源的光电子能谱实验站,将继续在北京和合肥建成。这对提高我国表面物理的实验研究水平一定会有重要作用。

结 语

20年来,表面物理研究取得了重要的进展,发展了能有效地确定表面结构和研究表面电子态的实验和理论方法,对较简单的完整表面有了相当深入的了解,揭示了表面和界面上电子运动的一些特殊规律和重要性质。但是,对复杂的、非完整的,尤其是接近实际的表面,无论实验研究方法和理论认识都还有待发展。除了基态和平衡态的性质外,表面的散射和动力学性质则几乎是空白。后两方面的研究会大大加深对面物理过程的认识,同时也有助于表面物理能更广泛、更有力地发挥它的作用,促进科学和技术的发展。

本文作者王鼎盛(Wang Dingsheng)系中国科学院表面物理实验室研究员。

(上接第16页)

“社会实践”的桥梁。任何一项生物医学新技术出现之后,总有一部分人挺身而出,大胆试验,从中获得经验教训并对由技术引发的伦理问题进行检验。经过这种实践检验后,对有的伦理之争可能会逐渐取得一致看法,对有的伦理问题则可能会在更高层次和不同角度提出新的看法。

随着科学技术和社会的进步,人们对“人性”的理解会逐渐趋向多元性和包容性,现时的“非人性化”倾向随着时间的推移将变为“人性化”内容。同时,随着技术的发展,人类生命过程的人为干预和“非人性化”倾向将愈来愈增强,对此社会应有足够

的心理准备。伦理学工作者有必要引导人们以理性的态度去对待新出现的生命伦理学问题,就是要面对现实,实事求是,顺其自然。在新的生物医学技术应用与人们的观念发生矛盾时,既要尊重技术,又要尊重人,让时间和实践去化解矛盾;并不断求得技术的进步和人们观念上的更新,这就是生命伦理学发展的正确道路。

本文作者方福德(Fang Fude)系中国医学科学院基础医学研究所副研究员,中国医学科学院遗传委员会委员。