

漫谈表面物理学

王 迅

表面研究的重要性很早就为科学家所认识。在本世纪二十年代，美国物理学家吉布斯就提出了表面相的概念，并且奠定了表面热力学的基础。但从现代科学的意义上说的表面物理学则是从六十年代初才开始发展起来的。这是由于超高真空技术的实用化和各种电子能谱技术的发明，人们便能够从原子的线度上来研究表面的性质以及在其上面所发生的物理和化学过程，从而奠定了现代表面物理学的基础。

表面物理学是一门综合性的学科，它不仅是凝聚态物理中的一个前沿，而且对许多学科和重要技术都有很大的影响。我们可以用示意图 1 来表示以表面物理和表面化学为核心的表面科学同其他一些学科或研究领域的联系。从微电子学的发展来说，电子器件的微型化意味着器件中的有效原子以更高的比例处于表面或界面。而自然界中相当大一部分的现象和过程是通过环境与物质表面的相互作用进行的。例如腐蚀、催化、摩擦和腐蚀、润滑、粘附与粘等等。在自然界

表面物理学自六十年代末形成独立的学科以后，一直是物理学中被视为优先发展的领域之一。在发达

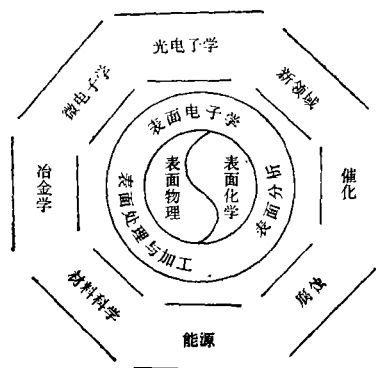


图 1

国家中，已经有了很多个表面研究中心，但新的表面研究实验室还在不断涌现。

lian 和 I. Rudnick 共同发现了一种所谓的非传播孤子，即在矩形槽中，非传播孤子在纵向(槽长方向)呈

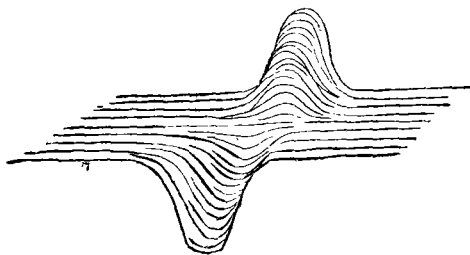


图 6

钟形并可静止不动而在横向作比较剧烈的简谐振荡。其波形如图 6 所示。他们还在环形槽中观察到了类似的孤波，并发现了一系列饶有兴趣的现象，如异相孤子互相排斥、同相孤子互相吸引并往返穿行等等。

我国著名声学家魏荣爵教授领导下的南京大学声学所对吴氏孤子进行了深入细致的研究工作。在国内外均有一定的影响。他们制作的一套实验录像片非常生动、直观地表现了孤立子产生、排斥、吸引、往返穿行的情况。

综上所述，我们对孤立子的概念已经有了如下的基本了解：(1) 孤子是某些非线性演化方程的特定的波动解。由于色散效应与非线性效应达到平衡，在传播过程中它的形状保持不变，其能量始终集中在狭小的空间范围而永不弥散，(2) 孤子在相互碰撞时保持稳定，与弹性粒子间的碰撞过程十分类似。不仅如此，深入的研究表明孤子还具有能量、动量、质量这些鲜明的粒子属性，而且它们在外力作用下的运动服从牛顿第二定律。因此我们说孤子具有波动和粒子的双重属性。这种奇妙的特性决不是偶然的，应该有其深刻的物理根源，应能反映出非线性过程中鲜为人知的物理本质。正是这一点吸引了广大的物理学家和数学家。孤子理论异军突起已成了应用数学一颗光彩夺目的明珠，孤子作为粒子或准粒子已广泛应用于物理学的各个领域，成功地解释了一系列过去所不能解释的物理现象，当然，它毕竟还是一门发展中的年青学科，现在还不够成熟与完善，许多方面(如高维孤子的数学理论、孤子的量子理论等等)还处于发展初期。许多问题有待人们去研究解决，其发展前途与应用前景是不可估量的。

一、表面物理学的研究内容

在诸如表面成分、表面原子结构、表面电子态、表

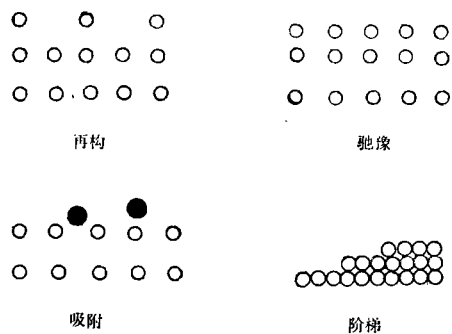


图 2

面振动和元激发、表面吸附和化学、表面扩散与迁移等性质中，最核心的问题是表面的原子结构与表面电子态。

表面原子结构是指原子在表面上的排列方式。由于表面的自由能总是正的，即一个固体或液体的总能量在存在表面的情况下将变大，因而从热力学角度就为表面所发生的许多过程或变化提供了驱动力。表面的原子排列情况也就发生了各种不同于体内的变化。最常见的有以下几种：

(1) 再构 在二维平面(表面)上原子排列的周期性与体内不同，原子可以出现在不是正常格点的位置上，或者在许多格点位置上的原子被移去。从而表面上的一个二维原胞的大小就不同于体内。如果表面原胞的两个基矢方向与体内基矢方向一致，而大小分别为体内基矢的 m 和 n 倍，则我们称这种表面原胞为 $(m \times n)$ 再构，如 (2×1) 、 (2×2) 、 (4×4) 再构等。但有时表面原胞的基矢相对于体内基矢方向转过一个角度，这时就要采用别的标记方法，如 $C(2 \times 2)$ 、 $C(2 \times 8)$ 、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 等。目前已经发现的表面再构有一百多种，而每一种再构可对应于许多种不同的原子排列方式，总的原子结构类型数目超过一千种。

(2) 弛豫 这是指表面层原子发生垂直于表面方向的移动，使得最表面一层原子与第二层原子的间距大于或小于体内原子层的正常间距。这种表面弛豫有时不单影响第一层原子，甚至可以延伸到表面以下 5 到 10 层。

(3) 表面吸附 外来原子附着在表面上形成有序的再构或者是无序层。吸附的原子或分子与衬底原子之间成键。根据键的强弱一般可分为化学吸附与物理吸附。吸附原子或分子一般均位于表面的最外层，但也有可能埋入到最表层以下去，这往往是形成表面化合物或合金的开始。

(4) 表面阶梯、扭折、小岛和小面等。

图 2 中示意地画出了这些表面结构的特征。

表面电子态的概念最早是三十年代由塔姆和肖克利所提出的，由于表面的存在而造成晶体周期性势场的中止会在禁带中引起分立的能级，即表面态能级。而从化学键的角度来看，表面原子朝外方向的键是不饱和的，是一种悬挂键，在其上的电子处于一种局域的状态，就是表面悬挂键。除此以外，局域于表面的电子态还可以有表面原子的背键态和二聚化键态等。

目前，已发展了许多种实验方法来探测表面态，其中最重要的是光电子谱和反光电子谱，前者用于探测占有的表面态，后者用于探测表面空态。

研究表面电子态要弄清楚的问题是：(1) 起源。即它与表面的哪种原子(元素)的哪些键相联系的？不同表面原子的再构会引起什么样不同的表面态？表面态是本征的(即清洁表面所固有的)还是由缺陷或外来原子所诱生的。(2) 属性。表面态的填充情况(满态还是空态)，它的能量位置以及色散关系(即其能量随表面态电子波矢 k 的变化关系)，表面态是金属性还是半导体性等。(3) 作用。表面态对半导体中费米能级所起的钉扎作用是影响金属-半导体接触的 Schottky 势垒高度的决定因素；半导体异质结界面的能带偏移、输运和复合等很多特性都与表面(或界面)电子态有关；而表面吸附与化学反应等都与表面电子态的变化相联系的。可以说，只有深入了解表面电子态的情况，才有可能从本质上来认识表面的许多物理性质以及在表面上发生的各种动力学过程。

二、近年来的进展与成就

到目前为止，确定表面原子结构的最主要方法是低能电子衍射，它给出了由表面再构而引起的衍射图样，从中可以推算出表面原子排列的周期性和对称性。但要确定表面原胞中各个原子的确切位置，单靠衍射图样是不够的，还必须测量衍射斑点的强度随电子束能量的变化，即低能电子衍射的强度谱，再结合选取一定原子排列模型后的动力学理论计算，由实验与计算的相符来确定正确的原子结构。迄今为止，人们所弄清楚的具体的表面原子结构中绝大部分都是靠这一种方法。目前，已主要用它来研究表面上大分子的吸附结构。

对于长程无序但短程有序的局域原子结构，用表面广延 X 射线吸收精细结构 (SEXAFS) 是一种较好的方法，它可以确定表面相邻原子间的键长、键角及配位数等，精度比较高。

近年来发展了一些新方法，在研究表面原子结构方面显示了强大的威力。它们是：

(1) 用同步辐射光源的掠射 X 线衍射。它有很小的透入深度，因而有很高的表面灵敏度，同时可以用简单的运动学理论来处理，避免了在低能电子衍射方法

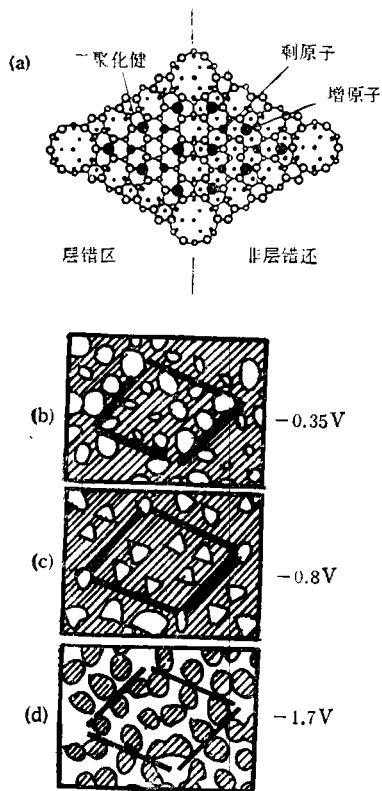


图 3

中很繁冗的计算。

(2) 超高真空扫描电子显微镜。它可以很直观地观察表面上原子的静态和动态情况。但设备比较复杂，既要求有很好的超高真空条件，又要求有分辨本领很高的扫描电镜，并不是许多实验室所能做到的。

(3) 扫描隧道显微镜 (STM)。它能够以极高的分辨率在实空间中直接观察表面的原子结构和相应的电子态。不像电子衍射和 X 射线衍射那样观察到的是倒空间中的排列。STM

在研究表面电子态方面也有一些独特的优点。因为隧道电流是发生在样品表面和靠近样品的金属针尖之间的，在不同的电压极性之下，电子可以从表面的占有态中隧穿到针尖的空态中去，也可以从针尖的占有态隧穿到样品表面的空态中去，因而它既可以探测满表面态，又可以探测空表面态。利用针尖的横向扫描，就可以描绘出表面上电子态的二维分布，并将它同 STM 所观察到的原子结构相联系起来，从而非常直接地确认出表面态局限在哪些原子位置上。

但是要研究表面态的色散关系则仍然要利用光电子谱和反光电子谱。由于同步辐射提供了能量可调范围很大的强光源，使得光电子谱成为研究表面电子态方面最有力的手段之一。进一步的发展是将光电子谱做成可以研究微区电子态分布的光电子谱显微镜。

在研究工作方面的进展可以举出 Si (111) 表面 (7×7) 的原子结构和电子态作为典型的例子。Si (111) 表面有一种最稳定的再构 (7×7)，它的原胞大小是没有再构时的 49 倍，用低能电子衍射强度谱处理这样一个复杂的大原胞结构是非常困难的，因而过去一直认为要弄清楚 Si(111) (7×7) 的原子结构将是

很遥远的事情。但是近年来依靠了多种表面分析技术的综合研究，不断对所提出的模型进行修改和补充，一种称为“配对-增原子-层错” (简称 DAS) 模型终于被人们所公认，它能够同所有实验观察到的事实相符。图三是这个模型的平面俯视图。一个平行四边形的 (7×7) 原胞被短的对角线分割成二个等边三角形区域，右边的三角形中原子按正常方式逐层堆积，左边三角形中原子堆积方式与正常情形不同，成为层错排列区域。平行四边形的四个角上缺少最上层原子而形成二个深的角空位。每个三角形区域中在铺满的表面层之上有 6 个外加原子，称为增原子，用大黑点表示，它们都与下面第一层中的三个原子成键，因而每个增原子有一根未饱和的悬挂键。在原来第一层原子中除了 18 个原子与增原子成键外，还剩下三个未成键的原子 (称为剩原子) 具有悬挂键。在三角形的边上，第二层原子偏离正常位置而两两配对，形成二聚化的原子对。

用 STM 的一种工作模式——电流成像隧道谱观察了 Si(111) (7×7) 表面电子态的分布。不同偏压下观察到几个像如图三中 (b) (c) (d) 所示，亮区为电流增大处。它们分别对应于费米能级以下 0.35 eV、0.8 eV 和 1.7 eV 处的满表面态，这些态在光电子谱中已得到确认。将这几个电流像同 DAS 模型相比较，可以知道 (b) 和 (d) 同增原子有关，它们分别对应于增原子的悬键态和背键态；(c) 同剩原子相对应，是剩原子的悬键态。改变偏压极性，还可以得到费米能级以上 0.5 eV 和 1.3 eV 处的两个空表面态，并辨识前者对应于增原子的悬挂键，而后者是同层错相联系的。

三、我国表面物理研究现状

最近十年，表面物理学在我国受到重视和发展，已建立两个表面物理的研究中心，即中国科学院表面物理国家重点实验室 (北京) 和复旦大学应用表面物理国家重点实验室 (上海)。两个实验室都配备几台功能比较齐全的大型电子能谱仪，实验装备已达到国外的中上水平。另外，作为表面物理研究所不可缺少的实验手段——同步辐射装置也将在我国开始投入运行。在北京正负电子对撞机 (BEPC) 和合肥同步辐射国家重点实验室 (HESYRL) 的光束线上都将建立光电子谱实验室，专供表面研究之用。中国科学院沈阳科学仪器厂多年来从事超高真空设备和电子能谱仪整机和部件的研制，为表面分析仪器的国产化打下一定的基础。国内自行研制成的表面分析仪器也有好几种。在大气中工作的扫描隧道显微镜已有好几个单位研制成功，并观察到了非常清晰的 DNA 双螺旋构造。进入超高真空的 STM 也正在建造中。