

知识主要内容:

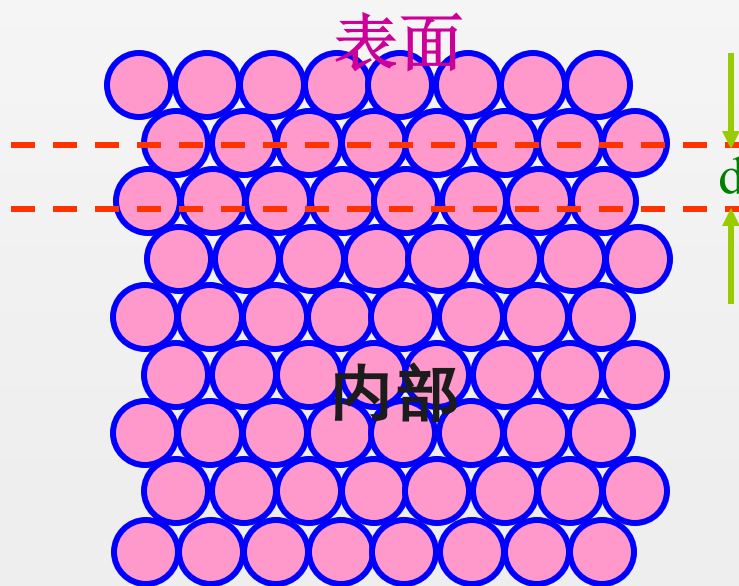
- 一、材料表面与界面的结构
- 二、材料表面振动
- 三、材料表面电子态 (**金属、半导体**)
- 四、材料表面吸附
- 五、薄膜与非晶的表面与界面特性
- 六、外来粒子与表面的相互作用
- 七、材料表面与界面的分析方法

第一部分 材料表面与界面的结构

1.1 固体的表面

一、理想表面

理论上结构完整的二维点阵平面。



理想表面示意图

理论前提:

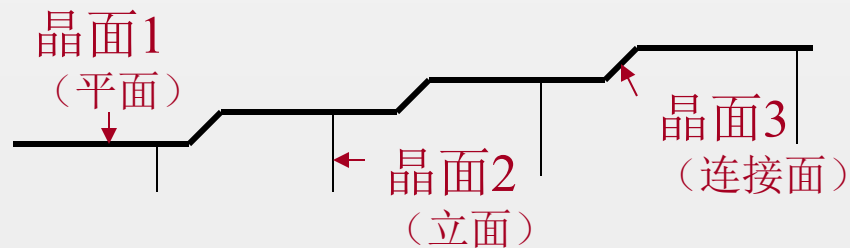
- 1、不考虑晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响；
- 2、不考虑表面原子的热运动、热扩散、热缺陷等；
- 3、不考虑外界对表面的物理-化学作用等；
- 4、认为体内原子的位置与结构是无限周期性的，则表面原子的位置与结构是半无限的，与体内完全一样。

二、清洁表面 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。

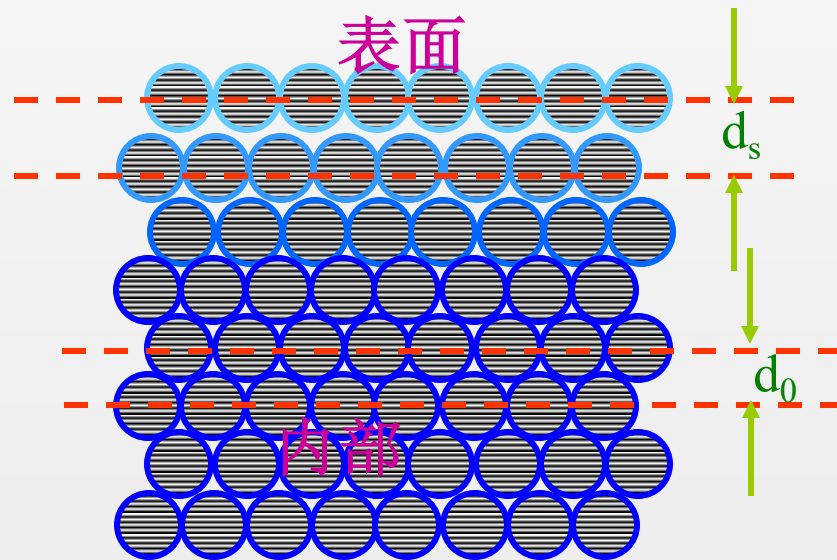
(表面的化学组成与体内相同，但结构可以不同于体内)

清洁表面可分为三种： 台阶表面、弛豫表面、重构表面

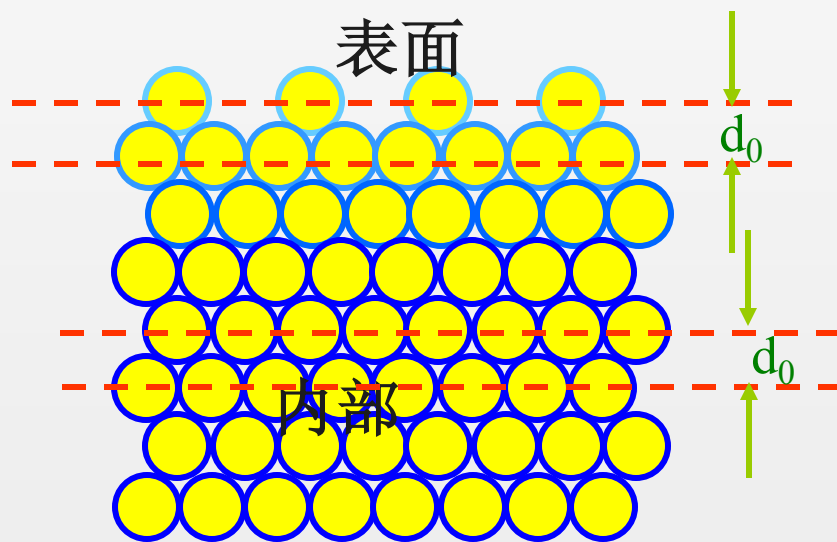
1、台阶表面 --- 表面不是平面，由规则或不规则台阶组成。



2、弛豫表面 ---指表面层之间以及表面和体内原子层之间的垂直间距 d_s 和体内原子层间距 d_0 相比有所膨胀和压缩的现象。可能涉及几个原子层。



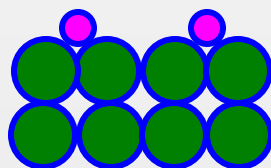
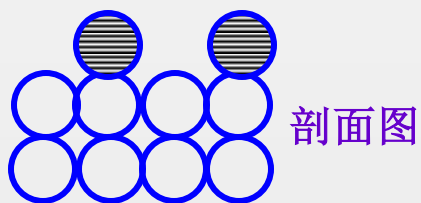
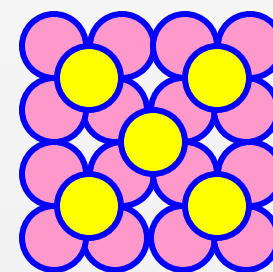
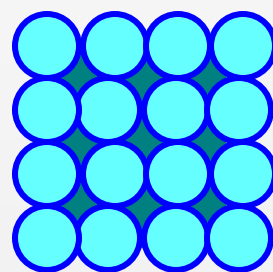
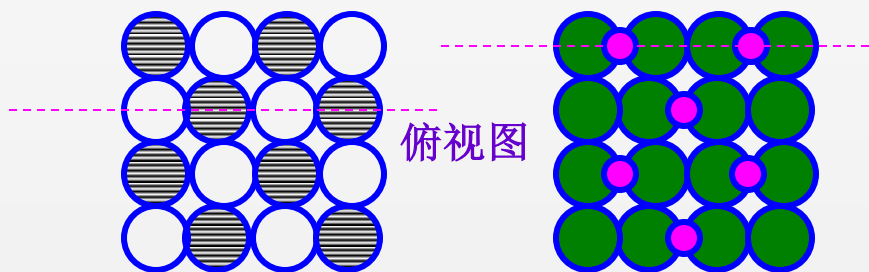
3、**重构表面** --- 指表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内，但在垂直方向上的层间间距 d_0 与体内相同。



三、吸附表面

在清洁表面上有来自体内扩散到表面的杂质和来自表面周围空间吸附在表面上的质点所构成的表面。

吸附表面可分为四种吸附位置：顶吸附、桥吸附、填充吸附、中心吸附



顶吸附

桥吸附

四、表面自由能

在建立新表面时，邻近原子将丢失，键被切断，因此，必须对系统做功；

同样，在一定温度和压力下，并保持平衡条件，若增加表面能，系统也必须做功。

对所有单组分的系统，表面总的自由能改变为：

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA$$

G---表面自由能；

S---熵；

T---温度

V---体积；

p---压力；

γ ---表面张力；

A---表面积

五、表面偏析

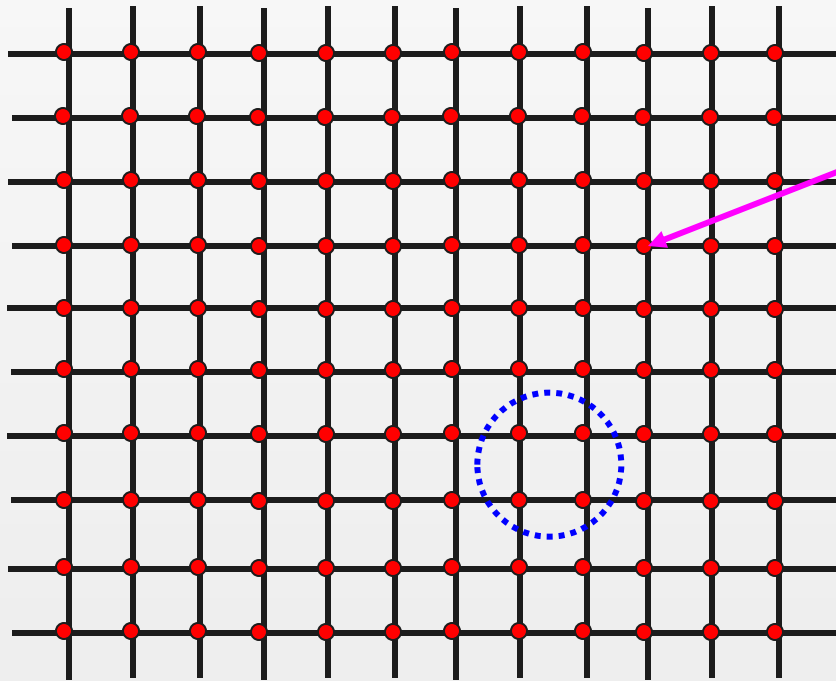
杂质由体内偏析到表面，使多组分材料体系的表面组成与体内不同。

将偏析与表面张力联系起来：

- (1) 若 $\gamma_2 < \gamma_1$ ，表面张力较小的组分将在表面上偏析(富集)；
- (2) 若 $\gamma_2 = \gamma_1$ ，不存在表面偏析。

1.2 表面二维结构

平面 → 二维 → 格点阵列



二维格子示意图

格点

格点可以是一个原子（即 Bravais[布喇菲]格子）；
格点也可以是原子团；

二维格子中任意格点的位矢：

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b}$$

\vec{a} 、 \vec{b} 为二维格子的基矢。
也是原胞的两条边。

二维格子的数目是有限的，实际上只有5种Bravais格子，即斜形、方形、六角形、矩形以及中心矩形，其基矢如下：

名称	格子符号	基矢关系	晶系
斜形	P	$a \neq b, \beta \neq 90^\circ$ ，任意	斜形
方形	P	$a = b, \beta = 90^\circ$	正方
六角形	P	$a = b, \beta = 120^\circ$	六角
矩形	P	$a \neq b, \beta = 90^\circ$	矩形
中心矩形	C	$a \neq b, \beta = 90^\circ$	矩形

二维Miller指数

Miller指数标记二维晶格中平行晶列的各种取向。如 (hk)

注意与晶面指数的区别。？

1.3 常见的表面结构

目前已确定有100多种表面结构。以下主要介绍金属表面结构、半导体表面结构、氧化物表面结构以及薄膜表面结构。

一、金属表面结构

清洁的金属表面，低能电子衍射（LEED）研究表明具有如下特点：

- 1、其Miller指数面的表面单胞多为 (1×1) 结构；
- 2、表面单胞与体内单胞在表面的投影相等；
- 3、表面键长与体内键长相近；

- 4、垂直于表面的最上层与第二层的**间距**接近于体内的值，**变动小于5%**。一些（较少）非紧密堆积的晶面，约有**5% - 15%**的缩短；
- 5、**非紧密堆积的原子**比紧密堆积的原子更**趋向于松弛**；
- 6、有些晶面上**吸附原子后**，表面和体内的**键长差别减小**甚至消失（可能是表面断裂的键由于吸附杂质原子而获得恢复）。

二、半导体表面结构

清洁的半导体表面，具有如下特点：

- 1、表面普遍发生**重构现象**；
- 2、半导体表面结构具有各自稳定性的温度范围，温度太高或太低，表面会从一种结构转变为另一种结构；

实例1：Si (111) 面附近劈裂面在不同温度下实时转变状态的STM图像；

实例2：GaAs在 (100)、(111)、 $\overline{(111)}$ **极性表面**有大量重构发生，在 (110) **非极性表面**未发现重构现象。

三、氧化物表面结构

对于氧化物表面，一般都出现**重构现象**，主要原因是非化学计量的诱导和氧化态变化造成的。

实例：氧化态 TiO_2 ，表面吸氧或脱氧，变成 Ti_2O_3 、 TiO 等

四、薄膜表面结构

对于薄膜表面，交换着原子、离子、电子、光子以及其它粒子，并决定薄膜一系列的光学、电学、磁学、力学、生物学等性质。对于薄膜表面结构，受到如下因素的影响：

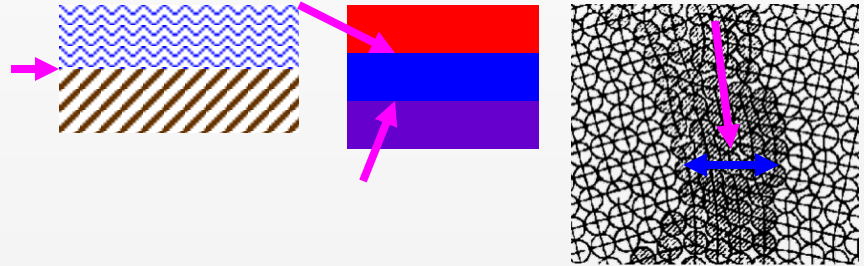
- 1、薄膜制备过程中的各种条件；
- 2、基底材料种类与晶面；
- 3、薄膜与基底之间的界面。

所以，薄膜表面结构非常复杂。

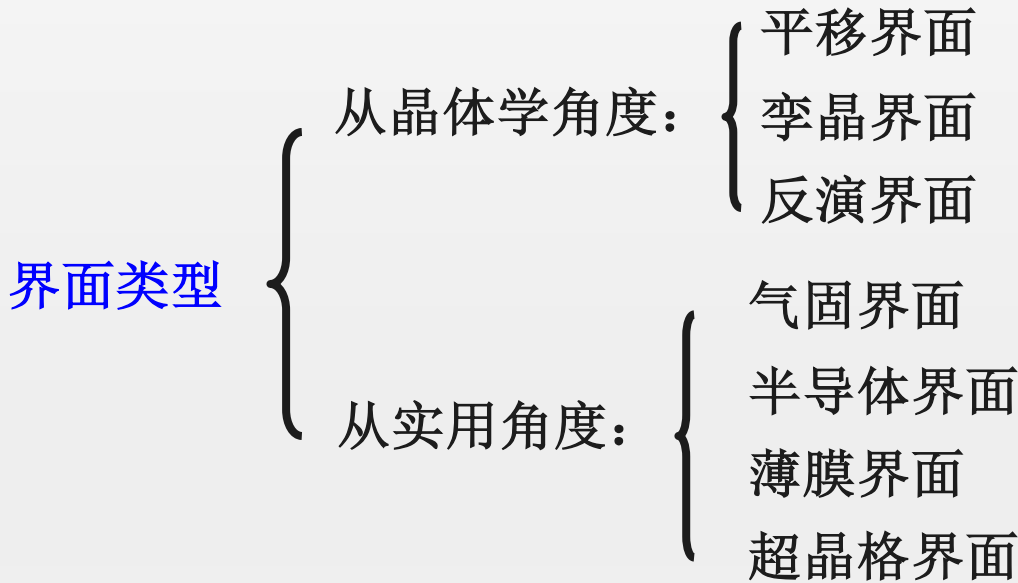
实例：从金属薄膜的电子衍射花样（薄膜厚度不同可以有弥散环、择优取向清锐环以及无择优取向清锐环等）、STM图像或AFM图像等可说明。

1.4 固体的界面

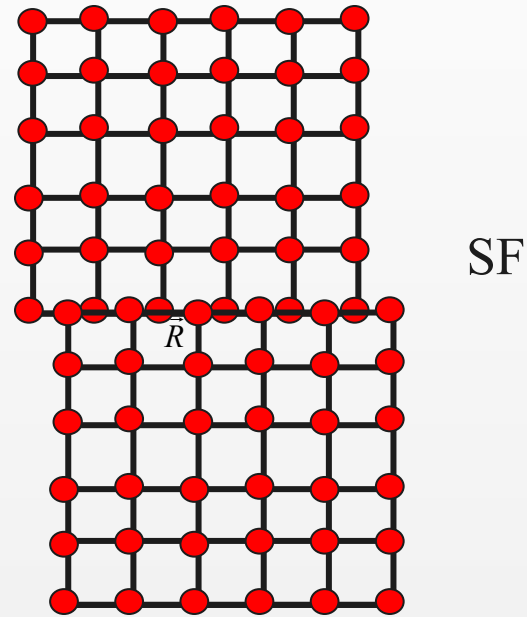
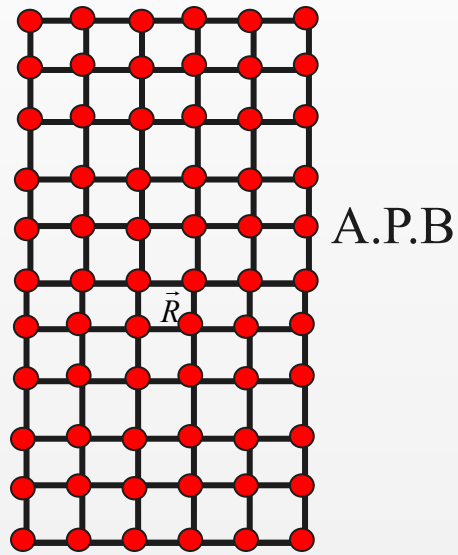
界面：两相之间的接触面。如相界面、内界面、晶界等。



一、界面类型



1、平移界面

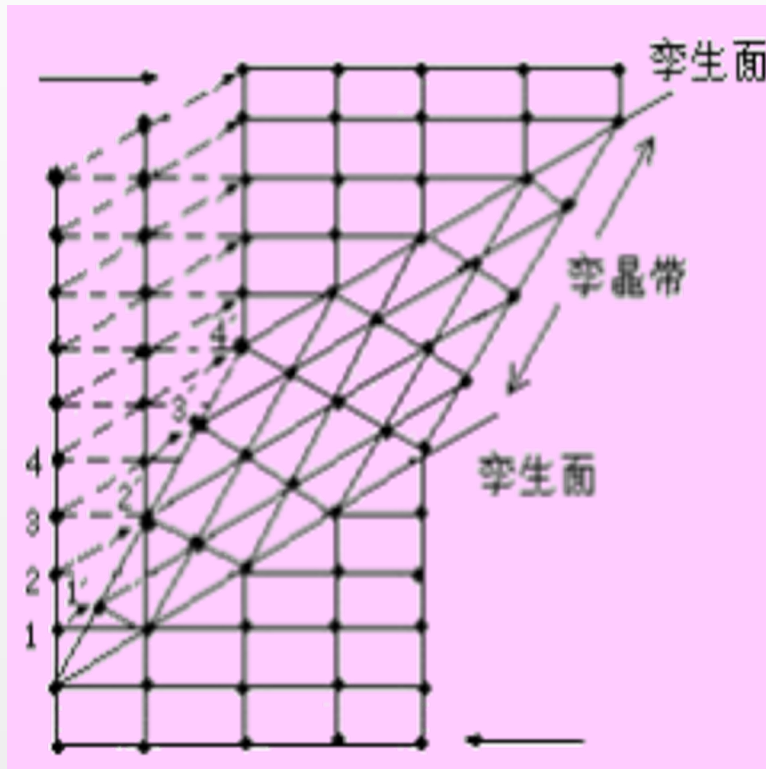


在结构相同的晶体中，一部分相对于另一部分平滑移动一个位移矢量 \vec{R} 。其间的界面称为平移界面。

A.P.B --- \vec{R} 等于点阵矢量，称反相界面；

SF --- \vec{R} 不等于点阵矢量，称层错。

2、孪晶界面

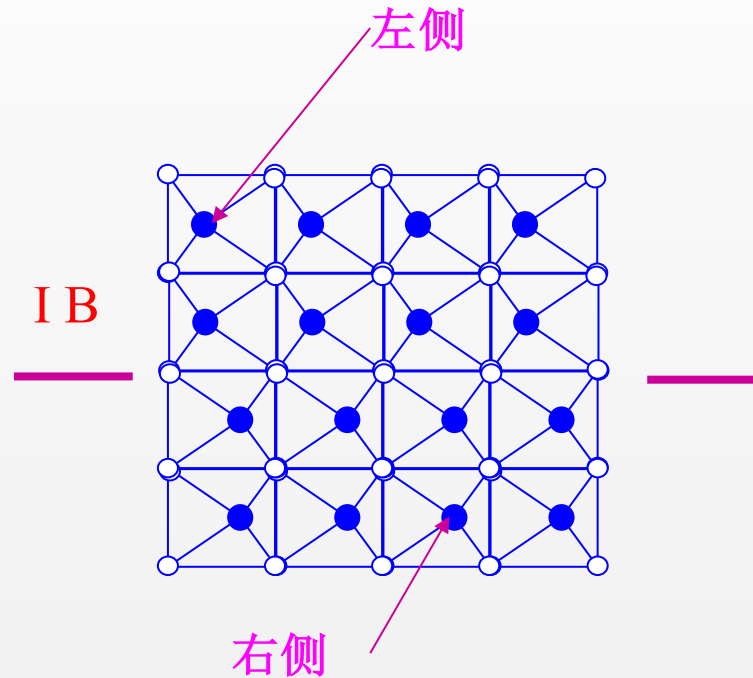


孪晶界面又称取向界面。

3、混合界面

孪晶界面与平移界面混合后的界面。

4、反演界面



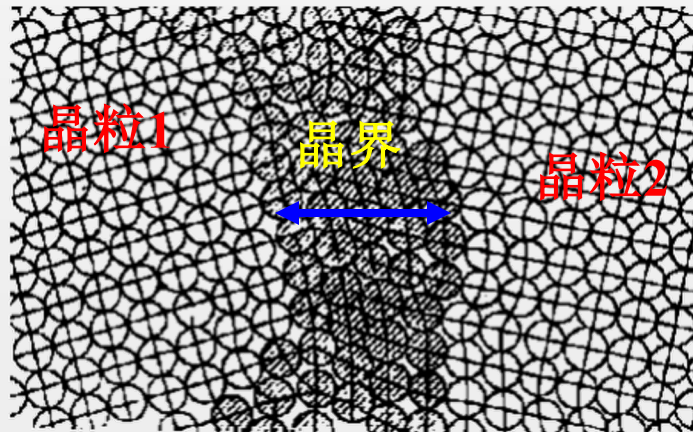
当晶体结构由中心对称向非中心对称转变时，由反演操作联系起来的两个畴之间形成反演界面**IB**。

反演界面两侧点阵相同，但通过一个反演中心联系着。

二、界面的微观结构

指晶粒间界的结构，是在晶体结晶过程中形成的，存在于多晶材料中。晶界区的晶粒表面原子，由于受到相邻晶粒势场的作用，这些原子将在晶界区重新排列并达到平衡状态。

据晶界结构相邻晶粒取向差别角度的大小，可分为小角晶界和大角晶界。



晶界原子排列示意图

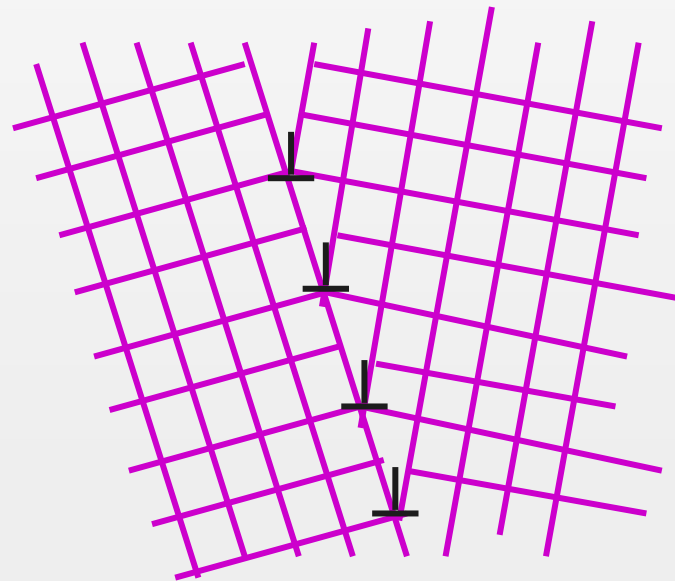
1、晶界原子排列的理论模型

自学

2、小角晶界

两个相邻晶粒取向差别角度 θ 在 $0-10^\circ$ 之间。

θ 较小的小角晶界可用位错排列来说明。如下图。



P54 图

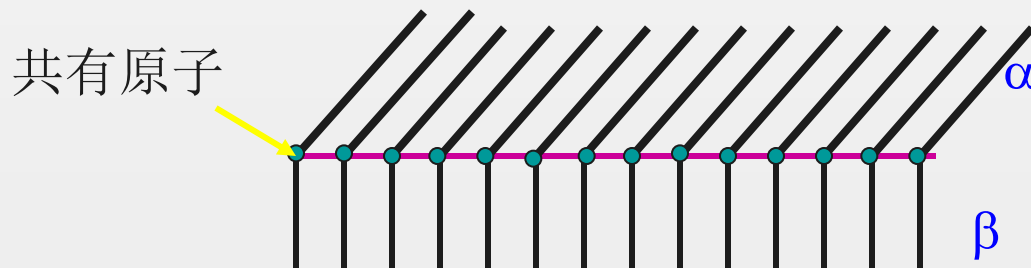
小角倾转晶界示意图

3、大角晶界

当两个相邻晶粒取向差别角度 θ 超过 15° 时为大角倾斜晶界，此时晶界内位错密集，当 θ 超过 35° 时，位错覆盖整个界面。

4、共格晶界

界面两边相邻晶粒的原子成一一对应的相互匹配关系。界面上的原子为相邻两个晶体所共有。



相邻晶粒的面间距差不多时，可完全共格；面间距相差较大时，出现部分共格。

5、晶界能与晶界电势

晶界能：晶界处的界面能。

小角度范围 ($\theta < 15^\circ$) 时： $E = E_z/D$ 或 E_l/D ， E_z 为晶界处单位长度刃型位错应变能， E_l 为晶界处单位长度螺型位错应变能。 D 为小角度刃型位错的间距。

大角度范围时：复杂，待进一步解释。

晶界电势：

是杂质在晶界上偏析的重要因素，晶界势垒是许多功能材料特性的成因。

6、晶界偏析

造成偏析的因素之一是晶界电势，同时，由于杂质原子与基体质点尺寸失配而引起的应变能也影响杂质原子偏析。

选择适当的退火温度，可以控制杂质原子在晶界上的分布。

三、半导体界面结构

半导体界面在微电子技术中起重要作用。严重影响器件的可靠性。

实例：Ag-Si（111）界面、Si-SiO₂界面、Al-GsAs界面等。

自学

四、超晶格界面结构

在制膜过程中，如果逐层沉积不同结构或成分的材料，控制膜厚，形成厚度方向的周期性结构，就会得到超晶格薄膜。

在分子束外延或金属有机物化学沉积中，通过计算机严格控制，使每层的厚度控制在10-100Å范围，交替沉积，构成多层结构，从而获得超晶格薄膜。

其基本要求：界面锐度、垂直于层面方向的结构共格长度和横向晶化程度。

实例：a-Si: H/a-C: H超晶格界面、InAs_xP_{1-x}/InP超晶格界面、Ag/Cu薄膜的超晶格界面等。

自学

五、薄膜界面结构

薄膜界面结构非常繁杂，因为：

- ◆ 薄膜本身的结构和成分多种多样，如单晶、多晶、非晶、无定形、合金等；
- ◆ 薄膜常含有不同程度的杂质和缺陷；
- ◆ 各种结构和成分的基底；
- ◆ 等等。

1、薄膜界面的类型

- ◆ 从纯基底到纯薄膜材料之间的不连续过渡区；如Si/TiN薄膜
- ◆ 在化合物与纯元素材料或化合物之间存在一种或几种化合物组成的不连续过渡区；如Si/TiN/TiO₂薄膜
- ◆ 存在一个连续过渡区，固溶体或合金成分可以连续的从纯A材料变化到纯B材料；
- ◆ 界面区由不同结构和不同成分的材料所填充，形成混合情况。

第二部分 材料表面振动

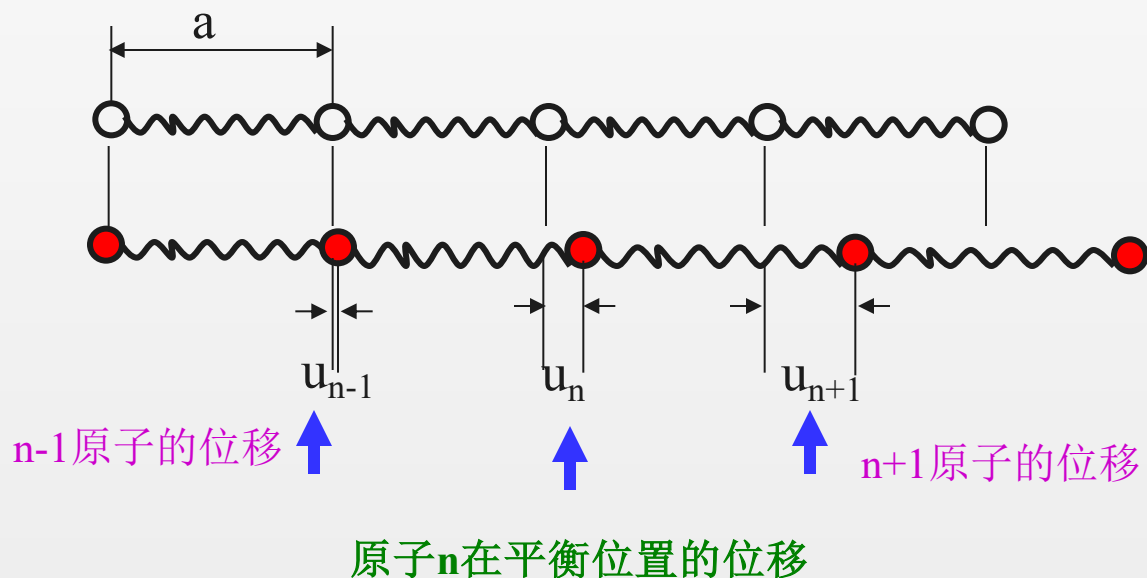
在晶体表面周期性受到破坏时，将类似于晶格的缺陷，可能存在局域于表面的振动模，即表面振动，并将形成表面波。

表面振动的振幅常比体内更大。

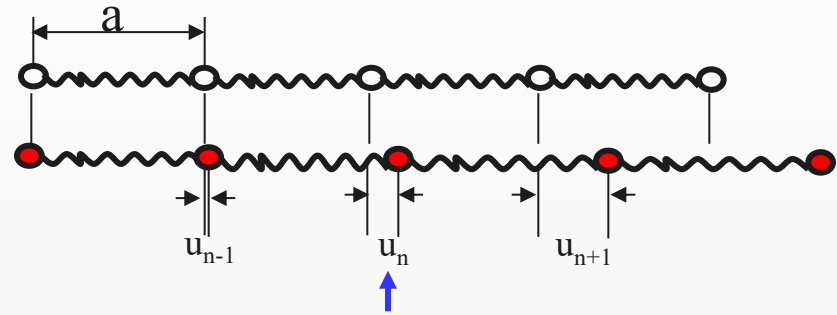
可参《固体物理导论》教材

2.1 连续介质的表面波

一、一维单原子链



一维单原子线性链示意图（弹簧连接）



第n个原子的牛顿运动方程为：

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \eta [(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})]$$

原子n在平衡位置的位移

式中，M为原子质量，η为耦合常数，u_x为位移。

利用对称性原理，第n个原子的位移u_n的解为：

$$u_n = \xi \exp[i(qna - \omega t)]$$

ξ为原子振幅。

二、一维双原子链

第n个原子的牛顿运动方程为

(有M质量原子和M'质量原子)：

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = \eta [u'_n - u'_{n-1} - 2u_n]$$

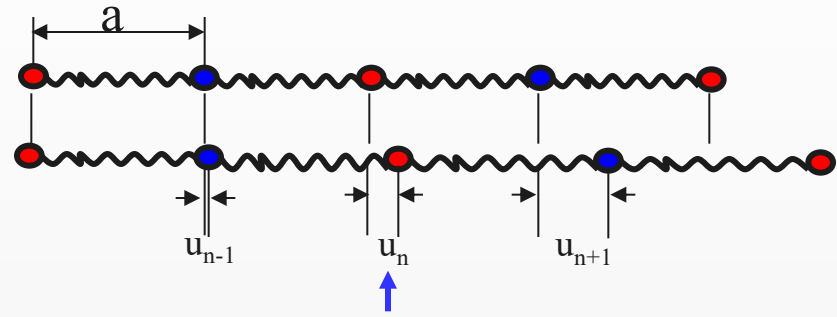
$$M' \frac{\partial^2 u'_n}{\partial t^2} = \eta [u_{n+1} - u_n - 2u'_n]$$

利用对称性原理，第n个原子的位移 u_n 和 u'_n 的解为：

$$u_n = \xi \exp[i(2qna - \omega t)]$$

$$u'_n = \xi \exp[i[(2n - 1)qa - \omega t]]$$

ξ 为原子振幅。



原子n在平衡位置的位移

三、表面晶格振动与力常数

晶体中第 σ 个面的运动方程为：

$$M \frac{d^2 u_{\sigma}}{dt^2} = - \sum_p C_{\sigma.p} (u_{\sigma} - u_p)$$

M 为原子质量， u_{σ} 为第 σ 个面的位移， $C_{\sigma.p}$ 为第 σ 个面和第 p 个面的面间力常数。

利用上述运动方程，借助二维平移对称性，可获得面间力常数 $C_{\sigma.p}$ 的解析式。

了解

2.2 晶体的表面振动

各向同性晶体与各向异性晶体

2.3 吸附表面的振动

2.4 声子表面波

2.5 界面电磁声子

2.6 表面声子的电子能谱测量

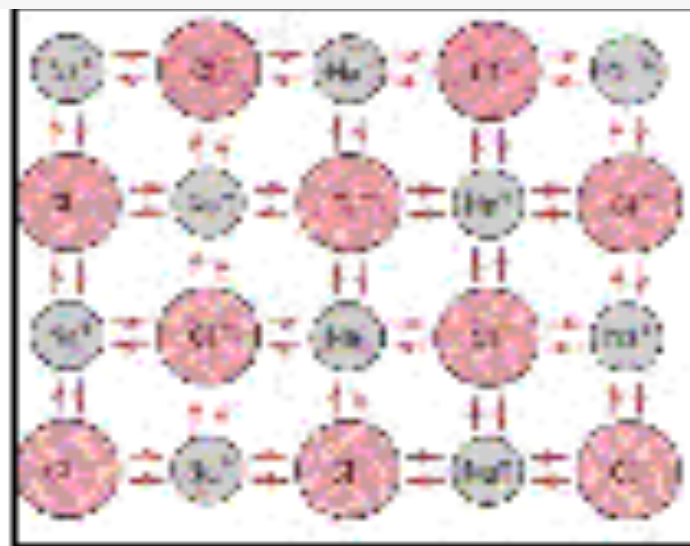
自学
(了解)

第三部分 金属表面的电子态

胶体(Jellium)模型:

简单金属的价电子被共有化成电子气，与离子实的相互作用很小，因此，把价电子看成是在均匀连续分布的正背景电荷中运动，即所谓的胶体模型。

亚原子结构



电子在原子
中运动的特
征

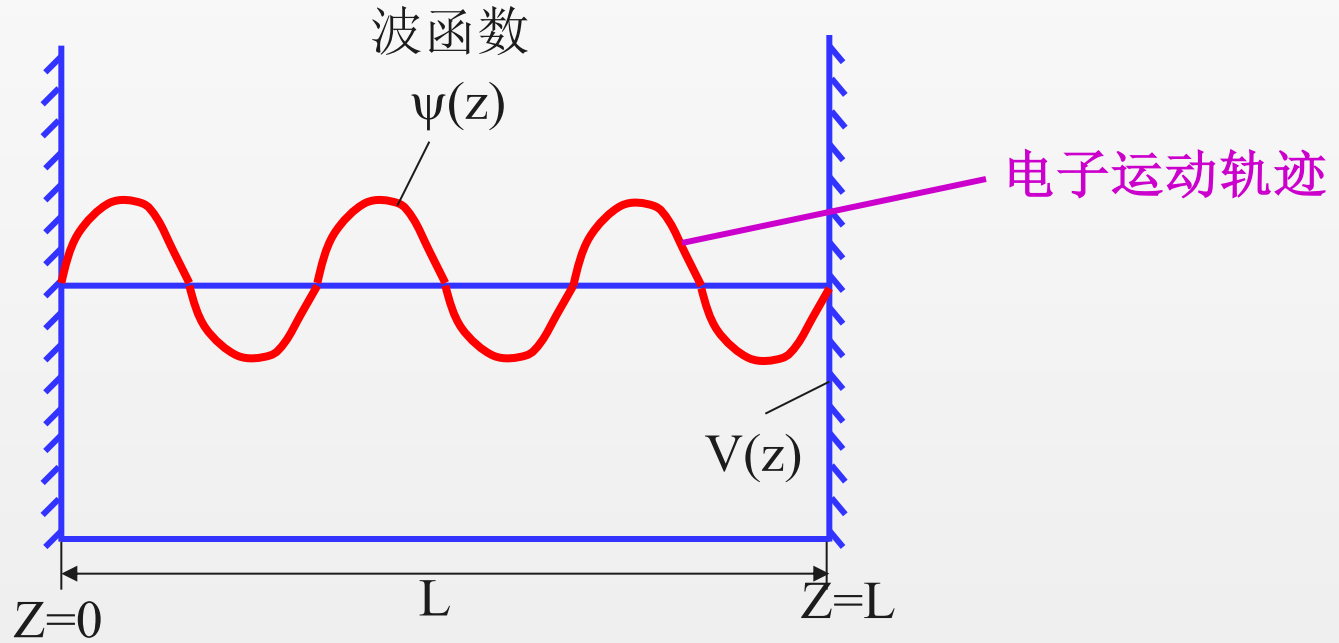
3.1 局域能态密度及积分态密度

由于金属的价电子处于连续分布的正电荷背景中（胶体模型），平均势场为零，但要逸出表面必须克服相当高的势垒——**表面势垒**。

一、一维双端无限势垒模型

由于**表面势垒**，**体内电子态的分布**在表面将发生变化。该变化可从**体内波函数**在表面区域的变化来分析。

1、波函数与能量本征值



一维无限势垒模型

电子在 $Z=0$ --- L 范围内且两端具有无限高势垒中运动，其归一化波函数为：

$$\psi_n(z) \square \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} z\right) \square \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(qz) \quad (1)$$

上式中， n 是量子化的，为大于0的正整数； $q=n\pi/L$ ，是波的相关参数，与本征值相关。

其本征能量为：

$$E_n \square \frac{1}{2} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \square \frac{1}{2} q^2 \quad (2)$$

而实际上，金属体内的电子是处于无界面与缺陷的均匀系统中，它满足周期性边界条件，设电子处在 $Z=0\text{---}L'$ 范围内，则 $\psi(z) = \psi(z + L')$ ，其归一化波函数为：

$$\psi_n(z) = \frac{1}{\sqrt{L'}} \exp(i \frac{2n\pi}{L'} z) \quad (3)$$

上式中 n 是量子化的，可取0及正负整数。

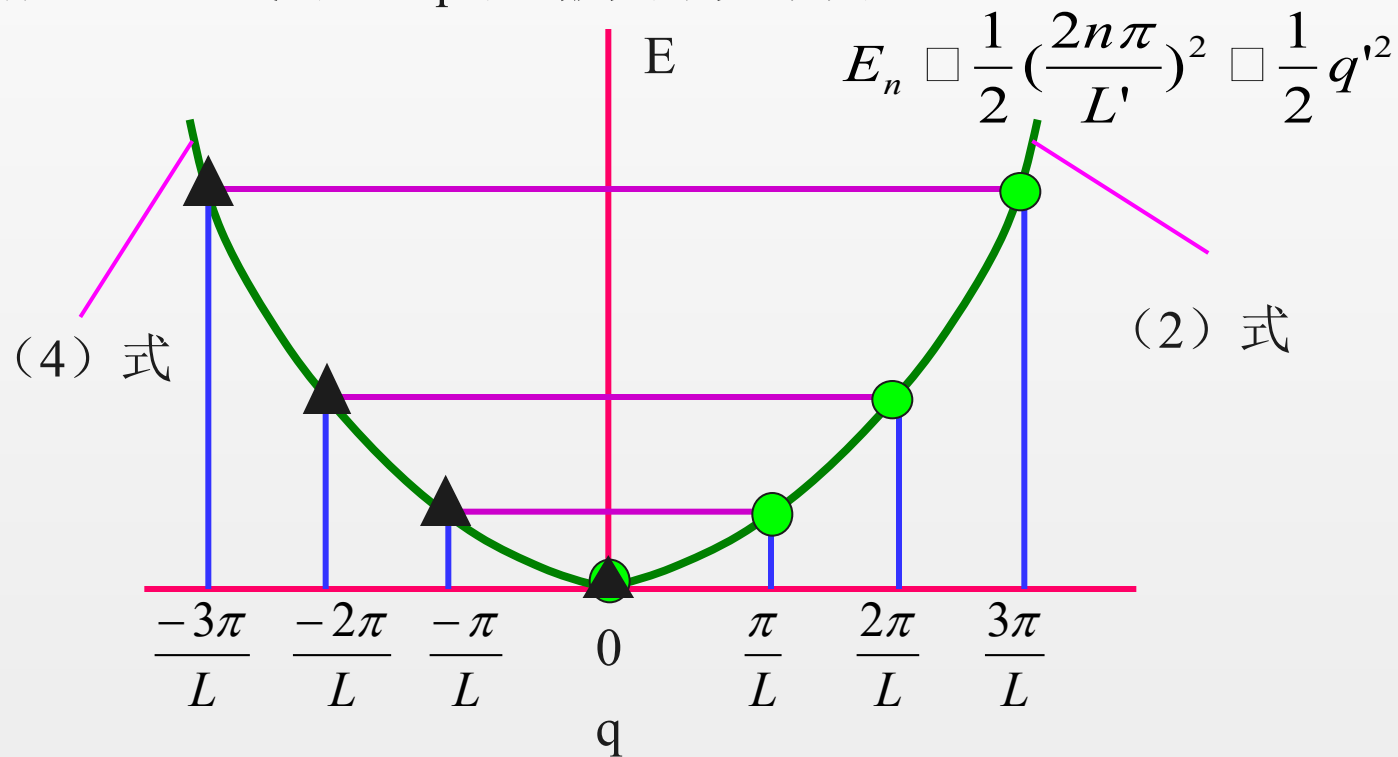
其本征能量为：

$$E_n = \frac{1}{2} \left(\frac{2n\pi}{L'} \right)^2 = \frac{1}{2} q'^2 \quad (\text{令 } q' = n\pi/L') \quad (4)$$

如果 $L'=2L$ ，则（2）式与（4）式在形式上完全一样，只是后者的 n 可取0及正负整数。

2、能态密度

前述 (4) 式的 $E \sim q$ 的色散关系如下图:



表面系统 ● 及均匀系统 ▲ 的允许本征值

由上图可见，L越大，相邻q值的间隔（ $q=n\pi/L$ ）越小。当L很大（即 $L \rightarrow \infty$ ）时能级分布近似连续的能带（▲与●分布很密集，近似连续）。

体内能态密度 $N^{2L}(E)$ 与金属表面系统中能态密度 $N_t^\infty(E)$ 的关系为：

$$N_t^\infty(E) \square \frac{1}{2} [N^{2L}(E) - \delta(E)] \quad (5)$$

式中 $\delta(E)$ 为由于势垒的表面效应引起的能态密度的变化量。

体能态密度： $N^{2L}(E) \square \frac{2L}{\pi} \frac{dq}{dE} \quad (6)$

金属表面系统中能态密度： $N_t^\infty(E) \square \frac{L}{\pi} \cdot \frac{dq}{dE} - \frac{1}{2} \delta(E) \quad (7)$

3、局域态密度

上述中，金属表面系统中能态密度为 $N_t^\infty(E) \square \frac{L}{\pi} \cdot \frac{dq}{dE} - \frac{1}{2} \delta(E)$ 。

为了建立一个与上式能态密度相联系，描述能态密度在空间分布的参量，引进局域态密度，定义为：

$$N(E, \vec{r}) \square \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta(E - E_i) \quad (8)$$

式中 $\psi_i(\vec{r})$ 为本征能量 E_i 所对应的本征态波函数。用能量 E 表示的波函数为：

$$\psi_E(z) \square \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\sqrt{2E}z) \quad (9)$$

对于一维情况，上述（8）可写为：

$$N(E, z) \square N_t^\infty(E) |\psi_E(z)|^2 \quad (10)$$

将（7）式和（9）式代入（10）式中，可得：

$$N(E, z) \square \frac{1}{\pi} \frac{dq}{dE} \left[1 - \cos(2\sqrt{2Ez}) \right] \quad (11)$$

上式中：第一项为与z无关的体态密度；

第二项为与z有关的表面效应。

4、电子电荷密度

描述电子电荷在空间的分布。

金属电子气遵守费米---狄拉克分布，则电荷密度可表示为：

$$n(z) \square 2 \int_0^{E_F} N(E, z) dE \quad (12)$$

将（11）式代入（12）式，可得：

$$n(z) \square \frac{2q_F}{\pi} \left[1 - \frac{\sin(2q_F z)}{2q_F z} \right] \quad (13)$$

式中 q_F 为相应的费米能级 E_F 的 q 值，即： $E_F \square \frac{1}{2} q_F^2$

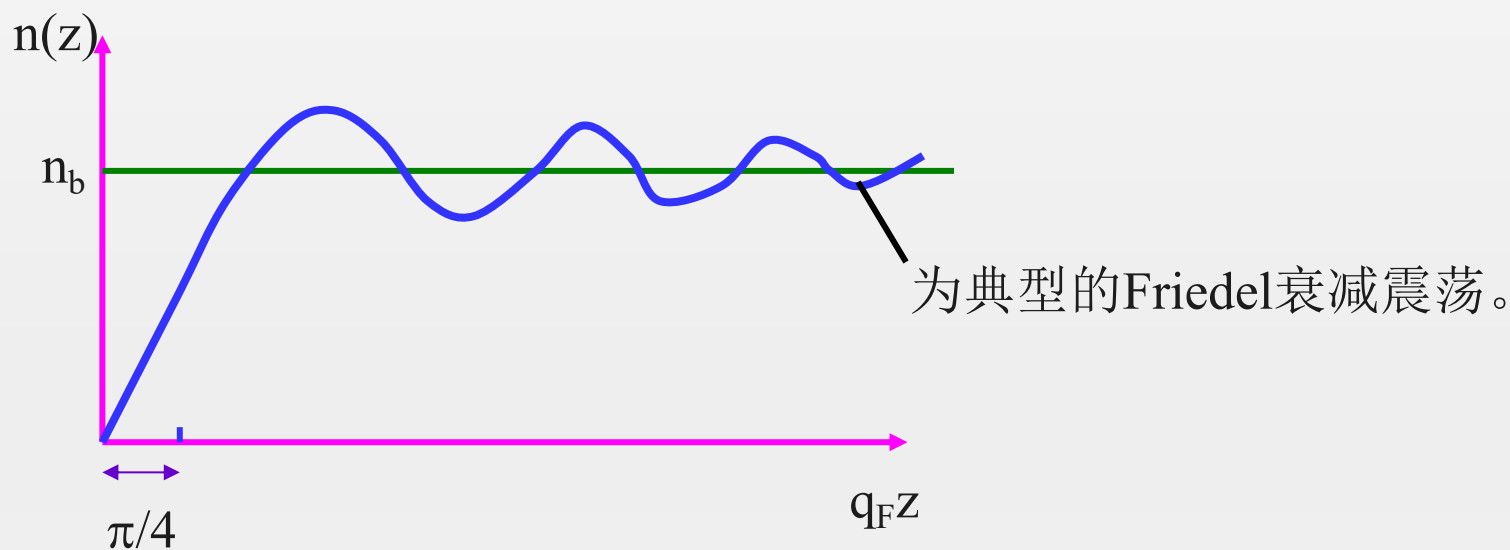
$$n(z) \approx \frac{2q_F}{\pi} \left[1 - \frac{\sin(2q_F z)}{2q_F z} \right]$$

设 n_b 为体电荷密度， $n_s(z)$ 为局域表面电荷密度，则有 $n_b = 2q_F/\pi$ ，

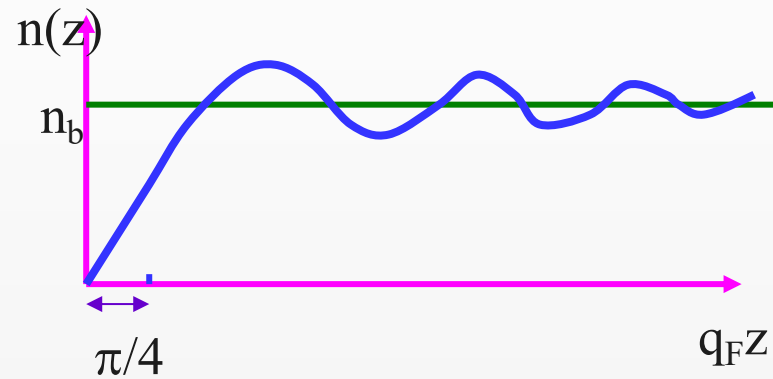
且 $n_s \approx n_b \frac{-\sin(2q_F z)}{2q_F z}$ ，代入 (13) 式有：

$$n(z) \approx n_b \left[1 - \frac{\sin(2q_F z)}{2q_F z} \right] \quad (14)$$

$n(z) \sim q_F z$ 关系曲线为：



一维无限势垒 ($z=0$) 附近的电子密度分布



当 $z \rightarrow 0$ 时， $n(z) \rightarrow 0$ ，即在表面薄膜区域 $[z = \pi/(4q_F z)]$ 少了一些电子电荷，**电子电荷减少是表面效应所致**，其总量为：

$$\int_0^{\infty} n_s(z) dz \square -\frac{1}{2} \quad (15)$$

即在表面势垒一端减少了1/2个电子电荷。

$$N(E, z) \propto \frac{1}{\pi} \frac{dq}{dE} [1 - \cos(2\sqrt{2Ez})]$$

5、积分态密度

描述一定区域中态密度的能量分布。定义为：

$$N_d(E) \propto \int_0^d N(E, z) dz \quad (16)$$

将 (11) 式 $N(E, z) \propto \frac{1}{\pi} \frac{dq}{dE} [1 - \cos(2\sqrt{2Ez})]$ 代入可得：

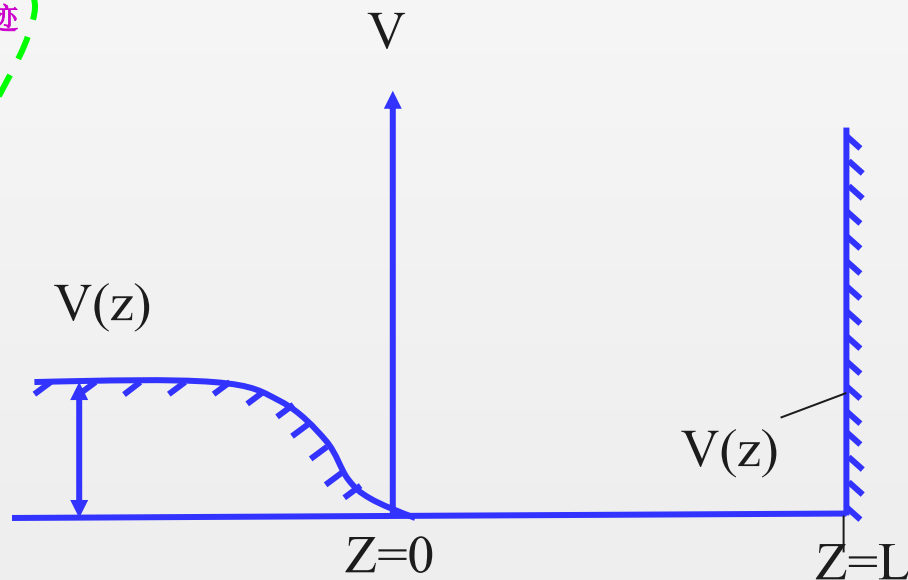
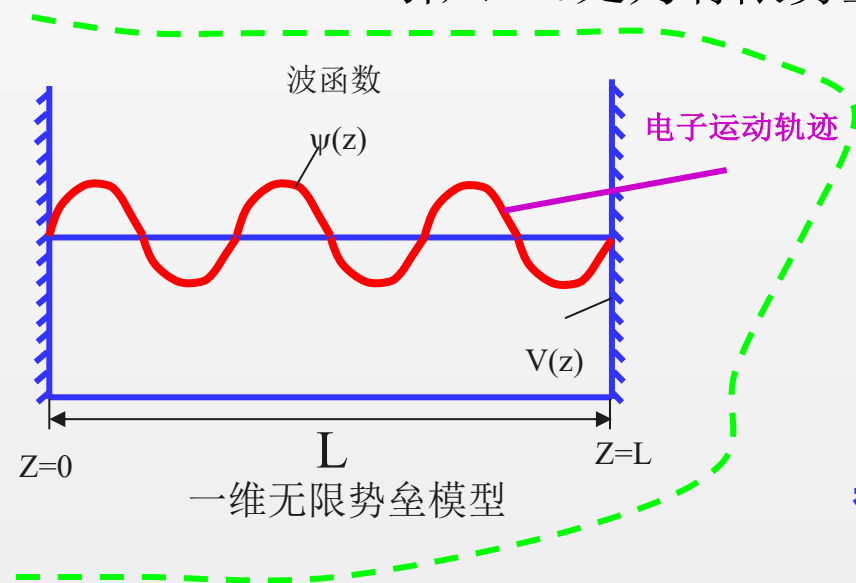
$$N_d(E) \propto \frac{d}{\pi\sqrt{2E}} \left[1 - \frac{\sin(2d\sqrt{2E})}{2d\sqrt{2E}} \right] \quad (17)$$

上式中：第一项为体内态密度，表示0→d范围内能量为E的所有局域态密度总和；

第二项与表面效应有关。

二、一维单端有限势垒模型

引入 $z=0$ 处为有限势垒， $z=L$ 处为无限势垒。



单端光滑势垒模型

1、波函数与能量本征值

对于半无限大有限势垒模型，新的波函数要满足薛定谔方程。

可参《固体物理导论》教材

自学

2、能态密度、电荷密度及积分密度

自学

三、三维双端无限势垒模型

四、三维单端有限势垒模型

五、表面能的单电子近似



自学
(了解)

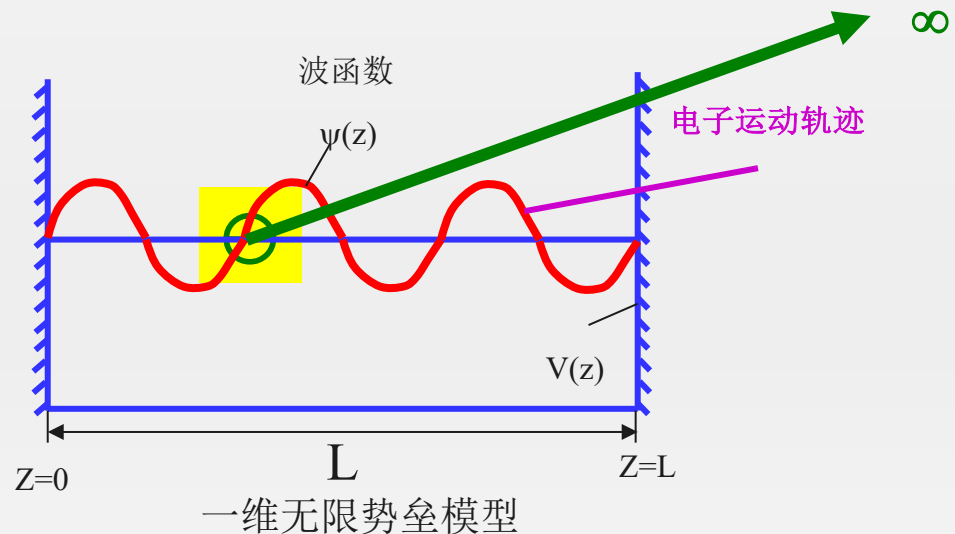
3.2 表面电子态、功函数与表面能

一、密度泛函理论

了解

二、功函数

定义：从金属内部费米能级处移走一个电子至无穷远处静止时所需的能量。



金属处在 $z>0$ 处,则功函数为:

$$\Phi_l = -E_J(N) + E_J(N-1) + \Phi_e(-\infty)$$

式中: $E_J(N)$ ---N个电子系统在胶体中的基态能量;

$E_J(N-1)$ ---在同一胶体中(N-1)个电子系统的能量;

$\Phi_e(-\infty)$ ---电子处在 $(-\infty)$ 处的静电能。

三个参数的表达式的求法: 了解

三、表面能

定义：在电子数保持不变的情况下，建立一个表面所需要的能量。

其表达式求法：金属表面系统的总能量减去体内的能量。

表面能包括两部分：静电表面能+（动能、交换能及相关能）