

(上接第 353 页)

参 考 文 献

- [1] S. Sakata, *Prog. Theor. Phys.*, **16**(1956), 6.
[2] M. Gell-Mann, *Phys. Lett.*, **8**(1964), 214.
[3] 北京大学学报, **12-2**(1966), 103.
[4] 北京大学理论物理教研室基本粒子理论组, 高等学校自然科学学报(物理学版), **1-1**(1966), 57.
[5] N. P. Samios, M. Goldows, *Rev. Mod. Phys.*, **46**(1974), 49.
[6] F. Gunsey, L. A. Radicati, *Phys. Rev. Lett.*, **13**(1964), 173; B. Sakita, *Phys. Rev.*, **135B**(1964), 1756.
[7] J. Iizuka, *Prog. Theor. Phys.*, **35**(1966), 117, 309; N. P. Samios et al., *Rev. Mod. Phys.*, **46**(1974), 49; J. L. Rosner, *Phys. Reports*, **11**(1974), 189.
[8] R. P. Feynmann et al., *Phys. Rev.*, **D3**(1971), 2706; S. Ishida et al., *Prog. Theor. Phys.*, **50**(1973), 2000; **46**(1971), 1570; 1905; H. J. Lipkin, et al., *Phys. Rev.*, **143**(1966), 1269.
[9] 胡宁, 物理学报, **25**(1976), 494.
[10] Rujita et al., *Phys. Rev.*, **D3**(1972).
[11] R. G. Lipes, *Phys. Rev.*, **D5**(1972), 2849; K. Fujimula et al., *Prog. Theor. Phys.*, **43**(1970), 73; **44**(1970), 193; M. Blagojevic et al., *Prog. Theor. Phys.*, **51**(1974), 1152.
[12] 李炳安, 物理学报, **24**(1975), 124.
[13] 阮同泽, 李炳安, 物理学报, **26**(1977), 397.
[14] 朱重远, 物理学报, **24**(1975), 141.
[15] 胡宁, 高能物理与核物理, **2-5**(1978), 461.
[16] D. Gross, F. Wylzek, *Phys. Rev.*, **D8**(1973), 3477; H. Fritzsche et al., *Phys. Lett.*, **47B**(1973), 365.
[17] W. Greeberg, *Phys. Rev. Lett.*, **13**(1964), 598.
[18] O. W. Greeberg, et al., *Phys. Rev.*, **150**(1966), 1177; H. Shimodaira, *Phys. Rev.*, **D1**(1970), 2690; Y. Ohunki et al., *Prog. Theor. Phys.*, **50**(1973), 258.

知 识 和 进 展

固体表面态的一些实验研究

吴述尧 凌启芬 赵中仁

(中国科学院物理研究所)

固体表面的许多现象对我们是非常重要的,比如多相催化,金属腐蚀,许多固体电子器件和生物系统中的一些现象都与固体表面的电子特性有密切关系。表面电子特性包括静态特性和动态特性。前者指表面原子的化学成份、几何排列和最外层价电子的能级结构(表面态等物理性质);后者指在外来条件(如光子、电子、原子、分子等)影响下,表面物理性质的变化。当然,静态特性和动态特性总是没有明显的分界

线,这就给研究带来困难。但静态特性是表面固有的性质,相对来讲比较容易认识。许多近代的表面分析仪器都是基于静态特性制造的,又用它来观察动态特性。因此,只有深入地了解静态特性才能着手研究动态特性,以便解决实际问题的。

表面态(或表面能级)是固体的界面或自由表面上局域化的电子能态。表面原子的特殊结构决定了表面态的分布既不同于固体的能带,

也不同于原子的能级,而是介于二者之间。表面态是当前表面物理中较活跃的研究课题之一。

固体表面态的理论早在三十年代初就已提出。1947年 Barden 用表面态的假设成功地解决了当时在整流理论中遇到的困难之后,表面态的研究曾一度进入高潮。由于当时体内问题的解决更为迫切,随后又缓慢不前。直到六十年代末和七十年代初,随着表面物理研究、超高真空技术以及各种电子能谱仪的发展,为表面态的研究工作提供了良好条件。而体内问题的逐步解决,使表面的影响作为矛盾的主要方面突出出来。特别是在许多超高频器件中,氧化层与半导体之间、金属与半导体之间界面态的影响,成了阻碍器件进一步发展的关键。例如,在硅器件中,界面态就可能在硅禁带中造成俘获中心,影响双极晶体管的电流增益、噪音、漏电流。界面态作为散射中心,会降低 MOS 场效应器件的沟道迁移率、阈值电压和跨导。在新近发展的用分子束外延制备超晶格多层薄膜的过程中,控制和消除界面态的影响也已提到日程上来。总之,科研和生产的发展,推动表面态的研究进入了兴旺时期。

一、表面态研究的简述

1932年 Tamm^[1] 首先从理论上提出表面态的概念。他基于体内的 Kronig-Penny 模型,用一维原子链,把坐标原点选在原子上,以表面势做微扰,解薛定谔方程,如图 1(a)所示。在链的每一端得到一组表面态,分布在禁带中。这就是 Tamm 态。1939年,Shockley^[2] 也考虑了一维晶格,选用了更一般的晶体势能,把坐标原点选在两原子之间,如图 1(b)所示。得到的结论是表面态的存在与原子间距有关。如图 2所示,表面原子的间距小于某一定值时,才会出现表面态。这就是 Shockley 态。因为 Tamm 态涉及到晶格势场在表面处受到的微扰,所以适宜于描述杂质的影响;而 Shockley 态是针对原子键在原子中间的突然断裂,所以它更适宜于描述本

物理

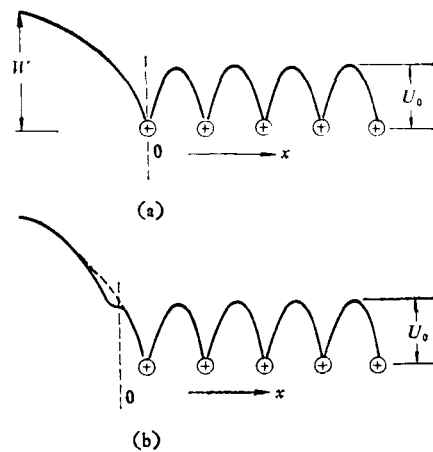


图1 Tamm 和 Shockley 的模型

(a) Tamm 的计算模型; (b) Shockley 的计算模型

征态。不过后来有人认为, Tamm 态和 Shockley 态属于同一概念,其差别仅仅是坐标原点引起的,如果把其中一个的坐标原点移动半个晶格,二者就等价了,统称悬键态。

表面态的起源及性质与表面原子的悬键、不完整性、超结构及表面台阶有密切关系。表面的离化效应强烈地影响着表面态的性质。已经有人研究了电负性对表面态性质的影响^[3]。表面态的密度与分布也与表面原子的弛豫过程有关。Eestman 等人对 GaAs (110) 面采用紧束缚近似,在表面原子弛豫 $\theta_r = 19^\circ$ (如图 3 所示, θ_r 为最近邻的 Ga 和 As 原子组成的畸变面与理想排列面的夹角) 时计算出 GaAs (110) 面的表面态分布。对于非弛豫表面,空态和部分占据的态位于带隙内;对于弛豫的表面,带隙内则不存在表面态^[4,5]。关于表面原子的弛豫过程对表面态影响的一些机理正在进行研究。

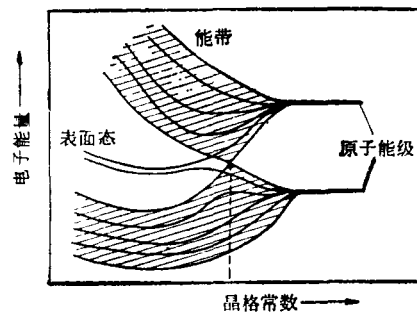
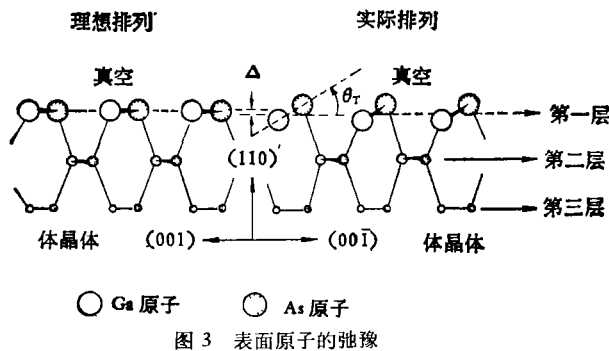


图2 Shockley 态



二、表面态的实验方法

表面态的实验研究方法主要有以下几个方面:

1. 电学测量

主要是表面场效应,简单原理如图 4 所示。通过表面电场改变表面势垒,同时测量引起的电导变化。这是早期研究表面态的主要方法。类似的还有表面电容的测量。

2. 表面态的跃迁

跃迁包括体跃迁和表面态之间的跃迁。通过测量特征激发能量确定表面态的分布。主要手段有光反射、光电导、椭圆仪^[6]。测量表面态跃迁最通用的方法是电子能量损失谱(ELS)。在电子能量损失谱中,入射电子能量一般在 100—300 eV 的量级,测量导带电子和价带电子之间的跃迁。特别当初态是相当严密的电子态(如 *d* 带电子)时,它能给出终态的精确信息,也即精确定出导带密度。这种跃迁同样用于价带或导带的表面态。同紫外光辐射相比,后者能给出价带态密度。低能电子能量损失谱对表面损失很灵敏,对于研究导带电子,它是紫外光辐射方法的一个必不可少的补充。

3. 表面态的直接观测

主要手段有场发射谱、离子中和谱(INS)、电子顺磁共振(EPR)和光电子谱(XPS 和 UPS)。得到的电子能量分布谱与表面态的分布

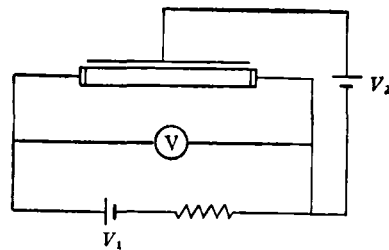


图 4 场效应测试原理图

有直接的对应关系。

近几年来,用光子^[7-12]、电子^[13-15]、离子^[16]激发电子的电子能谱技术很快发展成为探测表面、复合表面和有金属覆盖的表面的电子结构的探针。因为在 10—10³ eV 的范围内,热电子平均自由程通常在 3—30 Å 的范围(见图 5)。这恰好是表面灵敏的区域。

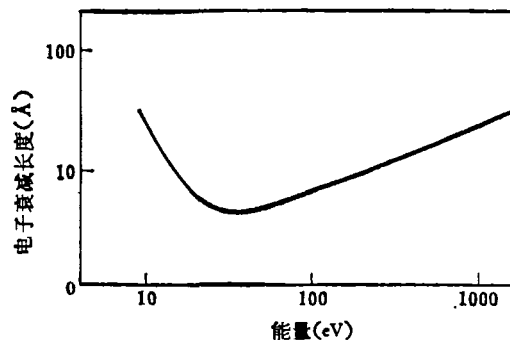


图 5 热电子的平均自由程

光发射测量有两种类型:

(1) 光电子的能量分布谱,用以探测填满的体能级和填满的表面态^[7,8,11];

(2) 光电子的产额谱,用以探测空的体能级和空的表面态。包括总产额谱,测量全部发射电子;部分产额谱^[8,9],测量相应于某些终态能量的电子。它相应于测量从内壳层能级到空表面态和导带的光学跃迁。用同步辐射源得到的部分产额谱可以获取金属覆盖的表面的 Schottky 势垒与表面态关系的新结果。

金属和高简并的半导体的导电电子浓度很高,并集中在表面上很窄的区域内。这些材料的表面反射系数高,光电子要经受电子-电子碰撞散射,大大降低了发射电子的平均自由程。

因此，用光电子谱仪可能导致一些不可靠的结果。场发射可以给出单个表面原子的图象，但场发射要求尖形样品，只有在强电场下才能实现电子隧道穿过表面。样品的高曲率和其附近的强电场很可能改变表面态的分布。用离子中和谱仪研究上述材料有独到之处。其简单原理(见图6)是：具有较高的离化能量(一般是惰性

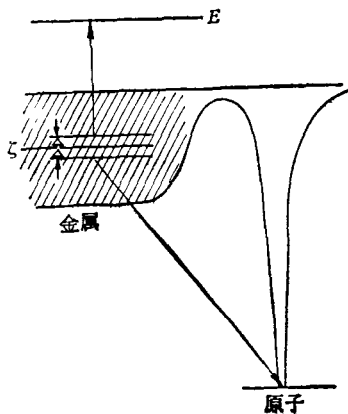


图6 离子中和过程的示意图

气体原子的基态离化能)的离子缓慢(几个eV的动能)入射到金属表面。表面满态的电子隧道进入(下行电子)离子,使之中和。下行电子释放的能量被另一个表面电子接受而激发(上行电子)到真空中。测量到的电子能量分布要经过过去卷积的数学处理,才能得到表面态的分布。图7(a)是用离子中和谱仪测出的清洁的Ni(100)面和有吸附的Ni(100)C(2×2)O的有序结构的能量分布,经过去卷积处理得到图7(b)的金属Ni表面态的分布。显然,有吸附

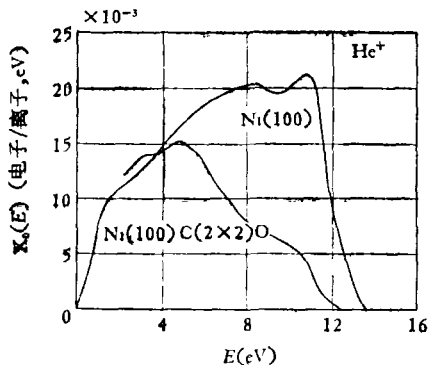


图7(a) Ni(100)和Ni(100)C(2×2)O面的离子中和谱

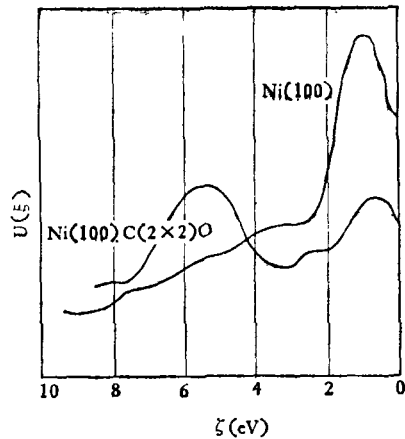


图7(b) 去卷积后Ni(100)和Ni(100)C(2×2)O面的表面态

时表面态发生了变化。

离子中和谱仪具有场发射的选择性(隧道过程),发射电子仅限于表面上一个单原子层的范围,特别适用于有吸附的金属表面态的观测。

三、表面态研究的一些结果

无论是从紫外光电子谱仪(UPS)获得的产额谱和能量分布谱,还是从能量损失谱获得的损失峰,一般讲都是体信息和表面信息的重叠,而表面信息是比较弱的。通常是利用表面态对吸附气体的敏感性质把表面态信息从体信息上分离出来。吸附气体可以使表面悬键饱和,本征表面态立刻发生变化,而吸附气体对体内的影响是缓慢的,也不明显,测量中可以忽略。用UPS测量表面态的典型程序如下:先测量清洁表面的光电子能量分布谱,然后,使样品暴露某种气体(或等一段时间,自然吸附),再测量吸附后的光电子能量分布谱,两谱线之差的相应部分就是本征表面态的光学密度。图8就是用这种方法得到的结果。

有些材料不能用吸附的方法把表面态分离出来,这时可以采用平均消去法。例如,分别用解理的Si(111)-2×1、退火的Si(111)-7×7和Si(100)-2×2测量能量分布谱。把三条谱

线平均, 假定体能带对分布谱的贡献与表面条件无关; 而表面态与表面条件是密切相关的, 平均使表面态部分相消。然后, 用各自的能量分布谱线减去平均谱线, 就得到相应表面的表面态分布。这样得到的结果与理论计算值一致。

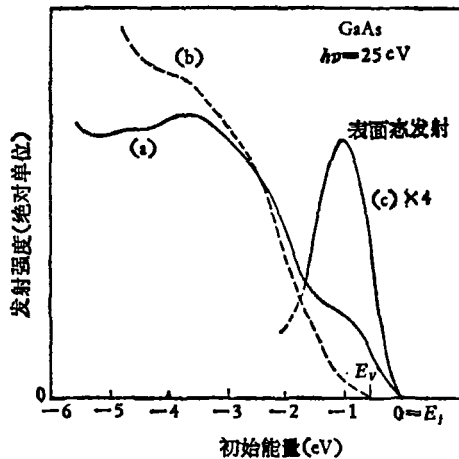


图8 GaAs 表面的 UPS 谱
(a) 清洁表面发射曲线 (b) 吸附之后发射曲线
(c) 二曲线之差

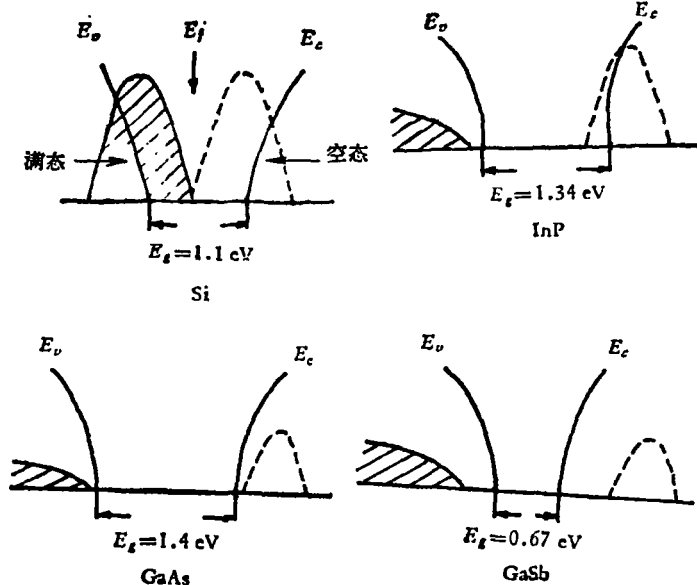


图9 几种材料的表面态

图 9^[17] 是几种材料的表面态分布情况。图中有阴影的部分代表满态, 虚线部分代表空态, E_g 是禁带宽度, E_f 是费米能级, E_v 是价带顶的能量, E_c 是导带底的能量。

四、用分子束外延研究表面态

实验上研究表面态, 除各种观测仪器外, 还必须提供并维持样品的清洁表面。实验证明, 在 10^{-9} — 10^{-10} 托的压力下, 能保持吸附物小于百分之几个单原子层。持续时间长, 吸附物累积增加。研究表面态要求 10^{-10} 托的超高真空环境。目前, 制备清洁表面的方法有以下几种:

1. 离子轰击

此法本身较简单, 易被采用, 但轰击往往造成表面凹凸不平, 甚至破坏表面原子序。轰击之后, 必须加适当温度退火, 恢复表面平整度。不同的材料的退火温度是不同的。

2. 解理

包括机械断裂和电子束解理, 可以得到理想的新鲜表面。但在超高真空中完成解理的动作是复杂的。此外, 解理的效果与晶体类型有关。例如 Ge, Si 只有(111)面效果好, GaAs 只有(110)面效果好。

3. 分子束外延

这是近几年发展起来的制备薄膜的新技术, 其特点是材料纯度高, 能精确地控制组分和厚度, 可以就地分析。从目前水平看, 精确地控制到一个单原子层是可靠的。用分子束外延技术研究表面态的主要优点是在维持超高真空的条件下, 使样品表面由一种状态变到另一种试验需要的状态。这对于观察表面态的变化是非常方便的。图 10 是一种研究表面态的分子束外延装置示意图^[18]。其中低能电子衍射做表面结构分析, 俄歇电子谱仪做组分鉴定, 低能电子枪与筒镜分析器组成低能电子能量损失谱仪用于测量损失峰, 分子束源用于制备表面, 并根据需要改变其状态。例如, 用这台设备研究 GaP

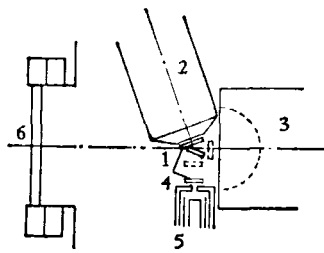


图 10 研究表面态的装置之一

1—样品；2—筒镜分析器；3—低能电子衍射；
4—快门；5—分子束源；6—观察窗

(III) 表面态的过程如下：(1) 制备富 P 的 GaP 表面，测量损失峰；(2) 维持真空加热样品 (P 挥发)，得到富 Ga 的 GaP 表面，测量损失峰；(3) 再恢复到富 P 的 GaP 表面，测量损失峰。其结果如图 11 所示。图中坐标原点选在 GaP 价带顶的能量。在富 P 的表面上出现 4.2 eV 的损失峰(从满态到导带极大值的跃迁)。当表面变到

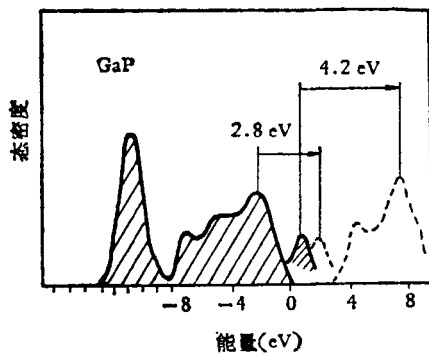


图 11 GaP 的表面态

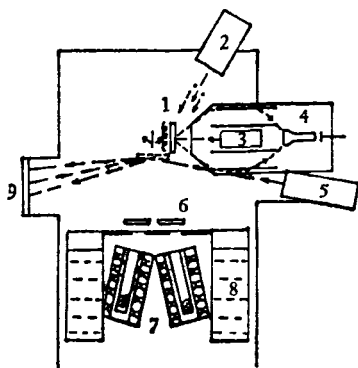


图 12 研究表面态的装置之二

1—衬底和加热；2—0.5—2KeV 离子枪；3—同轴电子枪；4—筒镜分析器；5—15—50 keV 电子枪；6—快门；7—分子束炉；8—液氮筒；
9—高能电子衍射荧屏

富 Ga 的状态时，4.2 eV 峰消失，出现 2.8 eV 的损失峰(从价带极值到空态的跃迁)。当表面恢复到富 P 的状态时，2.8 eV 的峰消失，又出现 4.2 eV 的峰。说明 GaP 表面态的极大值分布在禁带中，满态的存在与表面 P 原子有关，空态的存在与表面 Ga 原子有关。

图 12 是另一台研究表面态的分子束外延装置^[19]。它采用高能电子衍射做结构分析，其它分析类似前者。在这台设备上已经系统地研究了 GaAs 的 (100)、(110)、(111) 面的表面态分布，并画出了 GaAs 表面态的分布图。

五、表面态研究的新进展

1. 同步辐射源的使用

光电子谱仪包括 X 射线激发 (XPS) 和紫外光激发 (UPS)。发射原理如图 13 所示。显然，X 射线适宜激发内壳层电子，紫外光适宜激发价电子。用共振灯光源得到的紫外光是一些分立的值。例如：He (1) 21.2 eV, He (2) 40.8 eV, Ne (1) 16.8 eV, Ne (2) 26.9 eV 等。近来用同步辐射源得到了能量连续可变、单色性好的紫外光。特别是同步辐射源的线宽很窄，提高了谱线的分辨率。3—30 eV 连续可调的同步辐射源已广泛使用。有人还用了高达几百个 eV 的同步辐射源，把 UPS 和 XPS 结合起来，不仅研究价电子的状态，还用软 X 射线把 3d 壳层的电子激发到空态，研究空态的分布。并通过 3d 壳层

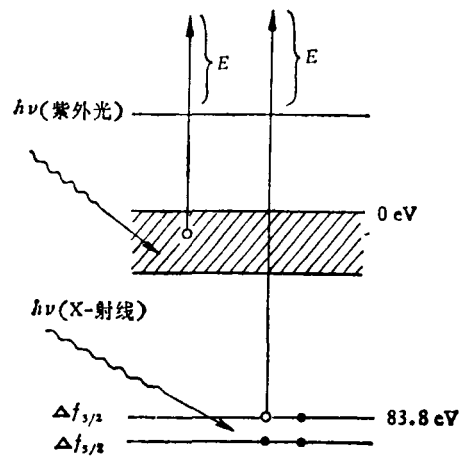


图 13 光电子发射示意图

的化学漂移研究吸附过程。

2. 角分辨技术

许多材料的满态重叠在价带内，常规的光电子谱仪很难区分这些简并的体能带和表面态。采用角分辨技术可以解决这个困难。从表面发射的电子中，平行于发射表面的动量守恒，从体内发射的电子由于经受碰撞，离开表面时平行于表面的动量不守恒。角分辨技术就是接受从某一固定方向上发射的电子，从而对它们进行能量分析。最近，用同步辐射源和角分辨光电子谱仪已经把重叠在价带中的能量为(-1eV)和(-7eV)的满态区分开来。用这种谱可能获得表面态带的色散关系 $E(k_x)$ ^[20]。

3. 联合装置

由于表面问题的复杂性，现在倾向于把多

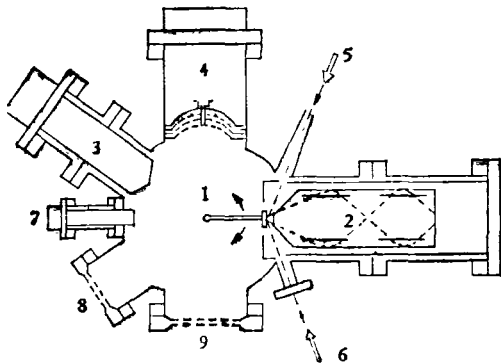


图 14 研究表面态的装置之三

1——样品架； 2——双通筒镜分析器； 3——俄歇谱仪； 4——低能电子衍射仪； 5——紫外光源； 6——掠射电子枪； 7——溅射离子枪； 8——辅助窗； 9——观察窗

种表面分析仪器组合在一个超高真空系统上，称为联合装置。在这种装置上，或者用一种仪器的部件完成多种功能，如上述的筒镜分析器，

它即可用作俄歇组分分析（取 $dN/dE-E$ 分布曲线），又可测量能量损失峰（取 d^2N/dE^2-E 分布曲线）；或者用不同手段测量同一物理量，通过比较取得可靠的结果。UPS 和 INS 已经做过这样的比较。又如，UPS 可以测量表面态的密度，ELS 可以测量表面态的分布，二者结合在同一个装置中就完善了表面态的静态特性。图 14 是一种研究表面态的联合装置的示意图^[21]。

参 考 文 献

- [1] I. Tamm, *Z. Phys.*, **76**(1932), 849; *Phys. Z. Sowjet*, **1**(1932), 733.
- [2] W. Shockley; *Phys. Rev.*, **56**(1939), 317.
- [3] R. S. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 899.
- [4] K. C. Pandey, J. L. Freeout, D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 904.
- [5] Eugene, J. Mele, J. D. Joannopoulos, *Surf. Sci.*, **66**(1977), 38.
- [6] Hans Lüth, *Appl. Phys.*, **8-1**(1975), 1.
- [7] D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 1378.
- [8] L. F. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 1381.
- [9] D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 1601.
- [10] D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **34**(1975), 1624.
- [11] J. E. Rowe, H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 421.
- [12] G. J. Lapeyre, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 117.
- [13] R. Ludeke, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 653.
- [14] J. E. Rowe, *Solid State Commun.*, **15**(1974), 1505.
- [15] J. E. Houston, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**(1972), 579.
- [16] H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 1580.
- [17] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. E. Gregory, T. Sukegawa, I. A. Babalola, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1976), 233.
- [18] K. Iacobi, *Surf. Sci.*, **51**(1975), 29.
- [19] R. Ludeke, A. Koma, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1976), 241.
- [20] J. A. Knapp, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1976), 757.
- [21] J. E. Rowe, H. Ibach, H. Froitzheim, *Surf. Sci.*, **48**(1975), 44.