

## 表面物理讲座第三讲 表面振动

陆 栋

(复旦大学现代物理研究所)

大家知道,晶体原子的振动形成格波,它对晶体的热学、电学和光学等方面性质有很大的影响。同样,在晶体表面的原子振动形成表面波。表面振动具有特殊的模式和性质,对表面物性有独特的影响。本文将介绍表面振动的一些基本知识。

### 一、连续介质的表面波<sup>[1-3]</sup>

把晶体看作是连续介质,这是最简单的模型。介质中原子振动形成在介质中传播的弹性波。每个许可的波矢  $\boldsymbol{q}$  有一个纵波和两个横波。1887年瑞利研究了有自由表面的各向同性的连续介质的表面波,以后人们就称之为瑞利表面波。设介质的密度为  $\rho$ , 占据  $x_3$  (即  $z$ )  $> 0$  的半空间。介质中  $(x_1$  即  $x, x_2$  即  $y, x_3)$  点的位移为  $(u_1, u_2, u_3)$ ,  $\sigma_{rs}$  是应力张量, 介质中位于  $(x_1, x_2, x_3)$  点的运动方程可写成

$$\rho \frac{\partial^2 u_r}{\partial t^2} = \sum_{s=1}^3 \frac{\partial \sigma_{rs}}{\partial x_s}, \quad r = 1, 2, 3 \quad (1)$$

在自由表面 ( $x_3 = 0$ ) 处, 没有应力,

$$\sigma_{r3} = 0, \quad r = 1, 2, 3. \quad (2)$$

解偏微分方程(1)满足条件(2), 得到新的一类振动形成的表面波, 即瑞利表面波。它的特点是在表面具有较大的振幅, 在垂直表面向体内的方向上振幅随距离指数衰减, 沿着表面传播的波。简单地说, 这是沿表面传播的迅衰波。

各向同性的连续介质的情形特别简单, 表面波的特性同传播方向无关。表面传播速度  $c_s$  比体内横向和纵向弹性波的速度  $c_t$  和  $c_l$  都小。沿  $x_1$  方向传播的表面纵波为

$$u_1 = [Ae^{-\alpha_1 x_3} - Be^{-\alpha_2 x_3}] e^{iq(x_1 - c_s t)} \quad (3a)$$

以及沿  $x_1$  方向传播的表面横波为

$$u_3 = K[Ae^{-\alpha_1 x_3} - B^{-1}e^{-\alpha_2 x_3}] e^{iq(x_1 - c_s t)}. \quad (3b)$$

纵波的位移沿传播方向, 代表沿此方向原子间距伸长、缩短的周期变化。横波的位移沿垂直表面的方向, 代表介质中切变的周期变化。式中  $q$  是波矢的数值,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  是衰减常数,  $K$ 、 $A$  和  $B$  是决定振幅的常数。图 1 示瑞利表面波的图象。在波谷处的粒子处于压缩状态, 在波峰处为伸长状态。波峰(或波谷)两侧的粒子有切变位移。依照衰减常数的性质, 瑞利表面波可分成三种:

(1) 两个衰减常数都是正的实数, 此时, 表面波中两个成分都是迅衰波, 这是平常瑞利波。

(2) 一个衰减常数是正的实数, 另一个是有正的实部的复数。表面波有一个成分是迅衰波, 另一个成分的振幅是向体内作阻尼振荡。这种表面波称为广义瑞利波。

(3) 一个衰减常数是正数, 另一个是纯虚数。这意味着表面波中有一个成分的振幅离表面向内并不衰减, 它可把能流引离表面。这种表面波称为膜表面波。

实际晶体并非是各向同性的弹性介质, 情况比较复杂, 但在一些晶面沿着特殊方向传播

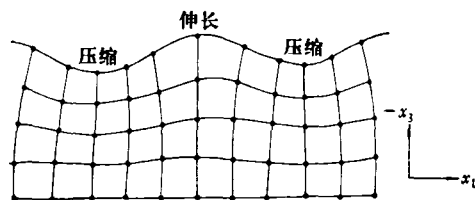


图 1 瑞利表面波示意图

的表面波,仍然能够分成上述几种表面波.例如,立方结构的 NaCl, KCl 和 PbS 晶体的 (001) 面沿 [100] 方向传播的表面波是平常瑞利波.但 Cu, Al, Ni, Fe, Ge, Si 等立方晶体 (001) 面沿 [100] 方向传播的表面波是广义瑞利波.而 Cu 的 (001) 面沿 [110] 方向传播的则是膺表面波.

至于压电晶体,其应力不但依赖于形变,也同压电电场密切相关.压电效应相当于使体内弹性常数变大,从而弹性波的速度也增大.在有表面时,产生一种新的表面横波,位移方向平行于表面.这种表面波称为布鲁斯坦-古里也夫(Bleustein-Gulyaev)波,其波速略小于经压电效应修正后的体内横波的波速.

在格波和表面波波长比晶格间距大得多的条件下,把晶体看成是连续介质是正确的,即连续介质模型只适用于长波的情况.一般情况必须采用晶格动力学描述.

## 二、晶格的表面振动模<sup>[1]</sup>

晶体实际上是由分立的原子或离子组成,原子或离子都在平衡位置附近作微振动.为了表述方便,我们仅考虑一维原子链振动模.先看一维无限单原子链情形,如图 2 所示,原子的

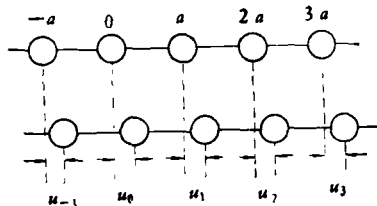


图 2 一维无限单原子

平衡位置  $x_n = na$ ,  $n$  是正负整数以及零.第  $n$  个原子的位移为  $u_n$ , 如果只考虑相邻原子的作用力,则它的运动方程为

$$M\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n), \quad (4)$$

式中  $\beta$  是耦合常数.原子位移可写成

$$u_n = U \exp[i(\varphi n - \omega t)], \quad (5)$$

这里  $U$  是振幅,  $\omega$  是振动模的频率,  $\varphi$  是无量纲的波数.将(5)式代入运动方程,得以下关系式:

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{M} \sin^2(\varphi/2). \quad (6)$$

$\varphi$  在  $-\pi$  到  $+\pi$  之间,故  $\omega^2$  是在 0 到  $4\beta/M$  的范围内.

对于半无限的原子链,可令原子的编号  $n = 1, 2, 3, \dots$ . 界端原子 ( $n = 1$ ) 同与它邻接的原子 ( $n = 2$ ) 之间的耦合常数为  $\beta'$ , 其他相邻原子间的耦合常数都是  $\beta$ . 这时,各原子的运动方程为

$$M\ddot{u}_1 = \beta'(u_2 - u_1); \quad (7a)$$

$$M\ddot{u}_2 = \beta(u_1 - u_2) + \beta'(u_1 - u_2); \quad (7b)$$

$$M\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n), \quad n \geq 3. \quad (7c)$$

设有以下形式的振动解:

$$u_1 = U \exp[i\omega t]; \quad (8a)$$

$$u_n = U \exp[-\alpha n + i\omega t], \quad n \geq 2. \quad (8b)$$

将(8b)式代入(7c)式,得

$$M\omega^2 = 2\beta(1 - \cosh \alpha). \quad (9)$$

把(8a)和(8b)式代入(7a)和(7b)式,再利用(9)式得

$$e^\alpha = \varepsilon - (\varepsilon^2 + \varepsilon)^{1/2}. \quad (10)$$

式中,  $\varepsilon = (\beta' - \beta)/\beta$ . 对于表面波,衰减常数  $\alpha$  的实部必须是正数.为此,由(10)式可求得  $\varepsilon$  必须大于  $1/3$ .  $\alpha$  可写成  $\alpha = \alpha_0 + i\pi$ , 其中  $\alpha_0$  是正数.于是表面波的频率  $\omega$  应满足关系式:

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M} (1 + \cosh \alpha_0). \quad (11)$$

它比体内振动模的最大频率  $\omega = \sqrt{4\beta/M}$  大. 必须注意,如果  $\beta' = \beta$ , 即  $\varepsilon = 0$ , 由(10)可知  $\alpha$  必是负无限大. 在这种情况下,半无限的原子链不存在表面模.

如果界端原子是质量为  $M'$  的吸附原子,则表面模的存在条件为

$$\beta'/\beta > 4(M'/M)/[2(M'/M) + 1]. \quad (12)$$

显然,在吸附原子质量  $M'$  比基体原子质量  $M$  小得多或  $\beta'$  比  $\beta$  大得多时容易满足这个条件,出现表面模.

其次,讨论双原子链的情形.设每个原胞有两个原子,其质量分别为  $m$  和  $M$ , 为了明确起见,令  $m < M$ . 用同样的方法处理无限的双原子链的振动模,可得到体内格波的振动频率

$\omega$  有二支频谱：声学支和光学支，如图 3 所示。一维的原子链只有纵向位移，为了看得明白，图中本来的纵向位移改画成横向位移。

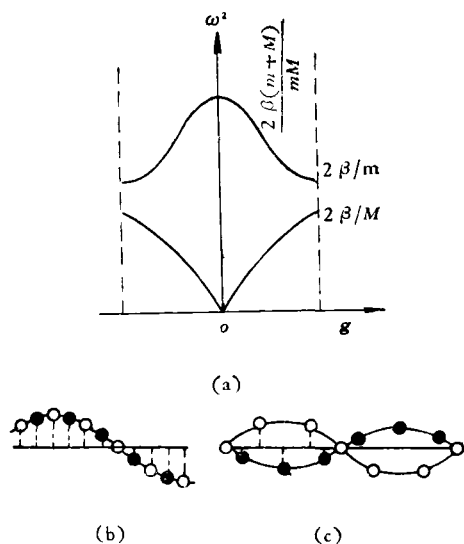


图 3 一维无限双原子链的晶格振动  
(a) 频谱；(b) 长声学波位移；(c) 长光学波位移

(1) 声学支的频率范围由下式决定：

$$0 \leq \omega^2 \leq 2\beta/M. \quad (13)$$

在长波情况下，声学支代表一个原胞内二个原子同向移动。

(2) 光学支的频率介于下列范围内：

$$2\beta/m \leq \omega^2 \leq 2\beta(m+M)/mM. \quad (14)$$

在长波条件下，光学支代表原胞内两个原子异向移动。

由此得知，在无限双原子链的振动模的频谱中有一个间隙，该原子链不可能有频率在此禁隙中的振动模。

如果是有限的双原子链，情况就不同了。当界面是质量小的原子时，存在一个频率为

$$\omega_s = [\beta(m+M)/mM]^{1/2} \quad (15)$$

的表面模。原子的振幅为

$$\left. \begin{aligned} U_{2i-1} &= U(-1)^{i-1}(m/M)^{i-1}; \\ U_{2i} &= U(-1)^i(m/M)^i, \end{aligned} \right\} i \geq 1. \quad (16a)$$

$$U_{2i} = U(-1)^i(m/M)^i, \quad (16b)$$

$\omega_s$  正落在无限双原子链频谱的禁隙之中。图 4(a) 示由 10 个原子组成的双原子链的表面振动模中原子的位移，同前面一样，本来是纵向的位移故意画成横向位移。图 4(b) 是这原子链

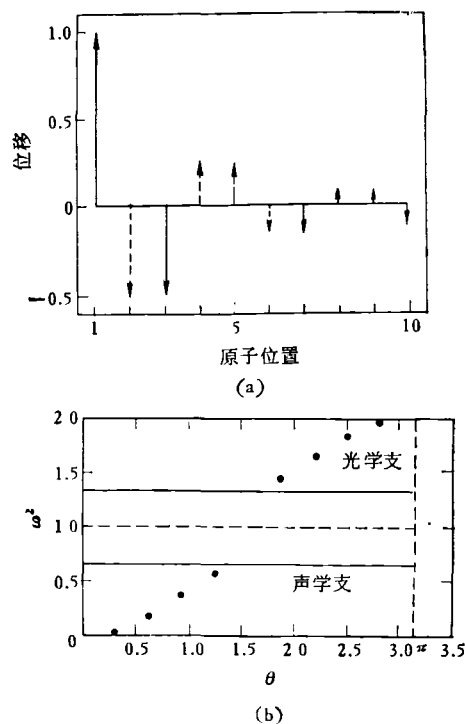


图 4

(b) 图中 ● 为类波振动模；-- 为表面模

的振动频率的平方（取  $\omega_s = 1$ ）随无量纲波数  $\theta$  的变化关系。

### 三、表面电磁耦合振荡<sup>[4]</sup>

所谓表面电磁耦合振荡，就是振幅定域在界面附近，沿界面传播，又同介质中离子极化耦合的电磁振荡。这种振荡的能量量子称为表面电磁声子 (Surface Polariton)，只存在于离子性晶体的表面。如果  $z = 0$  是界面，界面两侧是介电常数为  $\epsilon_a$  和  $\epsilon_b$  的介质 a 和 b。表面电磁振荡中的电场在  $z > 0$  的介质 a 中的值可写成

$$E_a(x, z) = \mathcal{E}_a e^{-\alpha_a z} \exp[i(k_{\parallel} x - \omega t)]; \quad (17a)$$

在  $z < 0$  的介质 b 中电场为

$$E_b(x, z) = \mathcal{E}_b e^{\alpha_b z} \exp[i(k_{\parallel} x - \omega t)]. \quad (17b)$$

只要振荡频率  $\omega$  不是离子晶体中光学支纵波频率  $\omega_{LO}$ ，在介质中电场的散度为零，即  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ ，则振荡的电场应满足电磁场方程式：

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - k_{\parallel}^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{a,b} \right] E_{a,b}(x, z) = 0. \quad (18)$$

将(17a)和(17b)式代入(18)式,获得衰减常数  $\alpha_a$  和  $\alpha_b$  满足以下的关系:

$$\alpha_a^2 = k_{||}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}; \quad (19a)$$

$$\alpha_b^2 = k_{||}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (19b)$$

在界面,电场的切向分量和电位移矢量的法向分量必须连续,由这二个条件求得

$$\alpha_a/\alpha_b = -\epsilon_a/\epsilon_b. \quad (20)$$

为了获得振幅迅衰的振荡,  $\alpha_a$  和  $\alpha_b$  都必须都是正数. 这意味着 a 和 b 两个介质的介电常数中必有一个是负数. 为了确定起见,选  $\epsilon_a(\omega) < 0$ ,  $\epsilon_b > 0$ . 从物理上说,  $\epsilon_a(\omega) < 0$  意味着电磁波在此介质 a 受到全反射,不进入到介质的深处. 这样,电磁振荡才能定域在界面附近. 而振荡的频率必须在介质 a 的全反射的频率区域内,即在介质 a 光学支横波频率  $\omega_{TO}$  到光学支纵波频率  $\omega_{LO}$  之间. 对于介质 b 来说,条件(19b)实际上就是要求

$$k_{||} > \omega \sqrt{\epsilon_b}/c.$$

这表明电磁耦合振荡的传播速度  $\omega/k_{||}$  必须小于该频率的光波在介质 b 中传播的速度  $c/\sqrt{\epsilon_b}$ . 因为在此条件下,在介质中电磁耦合振荡没有辐射,才会有稳定的振荡.

在以上讨论中,我们把电场  $\mathbf{E}$  限制在界面法线和波矢  $k_{||}$  所决定的平面内,这平面称为弧矢平面(Sagittal Plane). 可以证明不存在  $\mathbf{E}$  垂直弧矢平面的表面波动的解. 图5是表面电磁耦合振荡的图象. 这种振荡是同离子之间长程的库仑作用密切相关的,不同于前面讲的相邻原子间短程的弹性力的作用所产生的表面振动模.

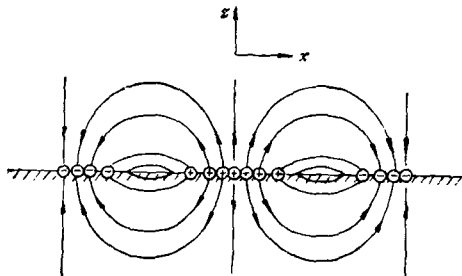


图5 表面电磁耦合振荡中瞬时的电荷、电场分布

利用(19)和(20)式,可得到表面电磁耦合振荡的色散关系:

$$c^2 k_{||}^2 / \omega^2 = \epsilon_a \epsilon_b / (\epsilon_a + \epsilon_b). \quad (21)$$

如果是真空/介质的界面,则选取  $\epsilon_a(\omega) = \epsilon(\omega)$ ,  $\epsilon_b = 1$ , 此介质的表面电磁耦合振荡的色散关系为

$$c^2 k_{||}^2 / \omega^2 = \epsilon(\omega) / [1 + \epsilon(\omega)]. \quad (22)$$

图6示GaP晶体的表面电磁声子的色散关系<sup>[5]</sup>,由图可知,理论同实验符合得很好.

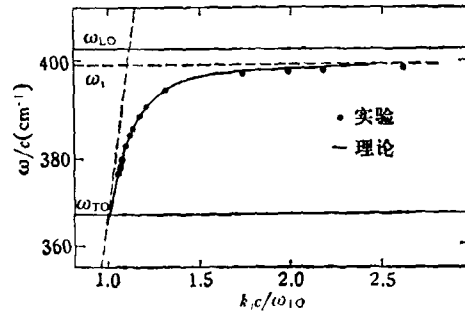


图6 GaP的表面耦合电磁振荡的色散关系<sup>[5]</sup>

#### 四、表面波发生器的原理

具有压电效应的半导体,可利用其载流子产生表面波. 我们知道,表面电子可看作有效质量为  $m^*$  的沿表面自由运动的粒子,其能量可写成

$$E = \hbar^2 k_{||}^2 / 2m^*,$$

或用频率

$$\omega = E/\hbar = \hbar k_{||}^2 / 2m^* \quad (23)$$

表示,其中  $k_{||}$  是电子沿表面运动的波矢数值. 而晶格表面波的主要特点之一是没有色散,它的频率-波矢关系为

$$\omega(q) = c_s q. \quad (24)$$

图7画出表面电子和表面声子的色散关系. 电子要产生表面声子,应满足能量守恒:

$$\omega_B - \omega_A = \omega(q)$$

和动量守恒:

$$k_B - k_A = -q.$$

式中 A、B 两点的波矢

$$k_{A,B} = [m^* c_s \pm (m^* c_s^2 + 2m^* c_s \hbar k_{||0})^{1/2}] / \hbar, \quad (25)$$

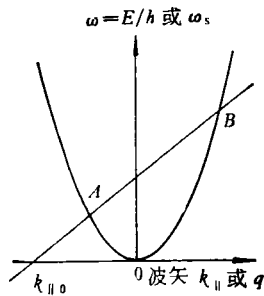


图7 沿表面运动的电子和表面声子的色散关系

这里  $-k_{||0}$  是  $AB$  线的截距。

为了得到表面声子数增多, 电子发射的表面声子数必须超过吸收的表面声子数。这要求处在能够发射表面声子的状态  $B$  的电子数超过可能吸收表面声子的状态  $A$  上的电子数。在没有电场的情形下, 电子的分布对  $k_{||} = 0$  点是对称的。当加了电场之后, 电子分布沿  $k_{||}$  轴移动, 如果分布的中心移到  $k_A$  和  $k_B$  之间的中点, 则在  $A$ 、 $B$  两个状态上电子有相等的占有几率, 净衰减等于零。此中点的波矢为

$$k_{||c} = m^*c_s/\hbar, \quad (26)$$

在此状态下电子的群速为

$$(d\omega/dk_{||})_c = \hbar k_{||c}/m^* = c_s. \quad (27)$$

当继续增加电场, 分布中心位移到  $k_{||c}$  之右, 此时在  $B$  态上有更多的电子, 获得净衰减为负, 即

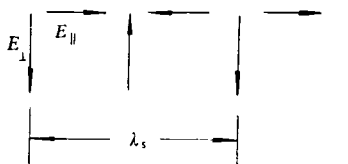
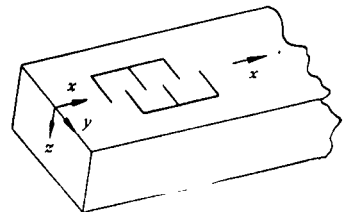


图8

(a) 压电晶体表面波发生器的电极; (b) 电场分布

达到表面声子数是净增加的结果。因此为了要获得表面波发生器, 必须造成这样的条件: 电子的平均漂移速度  $v$  要比表面波速度  $c_s$  大。

实用上, 采取压电晶体表面安排上叉指式金属条阵列, 如图 8(a) 所示<sup>[6]</sup>。在晶面上相隔半波长 ( $\lambda_s/2$ ) 蒸发一条金属电极, 交替地接上正、负电位。于是在表面产生周期性的电场[图 8(b)], 在这电场作用下电子获得漂移速度。当漂移速度  $v$  超过表面波速度  $c_s$  时, 就会发射瑞利表面波。利用这个原理制作的器件已用于飞机上探测目标的译码器。

## 五、表面声子检测<sup>[7]</sup>

许多材料的表面声子的能量约几十个 meV, 常用电子能量损失谱技术检测表面声子的能量。此方法是在很高的真空 ( $<10^{-6}$  Torr) 的条件下, 用高度单色的电子束(其能量在 5eV 至 100eV 范围)投射到样品表面, 测量从表面反射出来的电子能谱。入射电子的能量为  $E_p$ , 反射电子的能量为  $E_R$ , 损失能量  $E_L = E_p - E_R$ 。所损失的能量花费于激发固体体内和表面的各种跃迁, 包括产生表面声子。由于表面声子能量甚小, 检测器必须具有很高的分辨本领 (7—10 meV)。

如果样品的介电常数为

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega),$$

是一个复数。理论上可以求得在表面附近电子能量损失的几率为

$$W \propto \text{Im} \left[ \frac{1}{\hat{\epsilon}(\omega) + 1} \right]. \quad (28)$$

由于入射电子的能量较低, 它们只在表面层同离子晶体具有偶极电场的表面声子相互作用。当入射电子速度在平行于表面的分量等于表面声子的相速, 即  $v_{||} = \omega_s/q_{||}$  时, 出现共振散射, 反射电子损失一定的能量产生表面声子或者反射电子因消灭表面声子而提高了能量。1970年 Ibach 测量了 ZnO 的 (1100) 面对能量为 14eV 的入射电子的能量损失谱, 如图 9 所示。从图看到在衍射电子束的方向有一系列等间距的损失

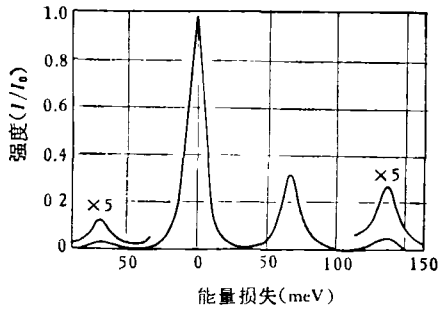


图9 14 eV 电子入射到 ZnO(1100) 表面在  
镜式反射方向的能量损失谱  
 $E_p = 14\text{eV}$

峰, 以及能量更小的增益峰。增益峰和第一个  
损失峰的大小之比随温度的变化关系为

$$I_{\text{增益}}/I_{\text{损失}} = \exp[-\hbar\omega_s/k_B T]$$

实验给出, 表面声子能量  $\hbar\omega_s = 68.8\text{ meV}$ 。

后来 Ibach 又观测了 Si(111) 面有类似的  
损失峰。硅是共价晶体, 其体内的光学支振动  
不产生极化电场, 因此硅不是光学活泼的材料。  
可是在表面附近, 原子排列的几何结构改变了,  
对称性降低了, 原子之间可能有电荷转移, 表面  
振动就有可能产生极化场。他用 7eV 的电子束  
照射刚解理的 Si(111) 面, 得到的能量损失谱  
如图 10 所示。该谱中在 56 meV 各有一个损失  
峰和增益峰。这表明刚解理的 Si(111) 面存在  
光学表面声子, 照实验的数据推算, 表面有效  
偶极子的电荷  $e^* = 0.35e$ 。我们知道刚解理的  
Si(111) 面是  $2 \times 1$  重构, 当它经退火转变为  
 $7 \times 7$  重构时, 在 56 meV 处的峰消失了。这告

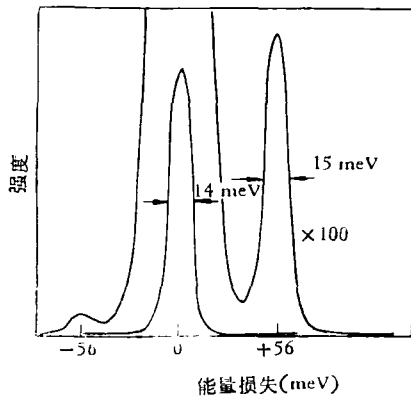


图 10 硅 (111) 解理面的能量损失谱  
 $E_p = 7\text{eV}; T = 250\text{K}$

诉我们, 形成表面振动的动力学有效电荷是表  
面稳定性的量度。据认为当表面有效电荷达到  
约  $0.5e$  时, 这样的表面就不稳定。

在 Si(111)  $2 \times 1$  重构面有氧吸附时, 如果  
氧的覆盖度  $\theta$  约为  $1/2$  原子层情况, 在 56 meV  
的峰消失, 出现 94 meV, 130 meV 的峰, 并在 175  
meV 处有一个肩状结构, 如图 11(a) 所示。根  
据这个谱图提供的数据, Ibach 提出图 11(b)  
中画出的吸附模型

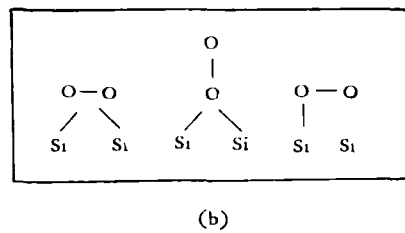
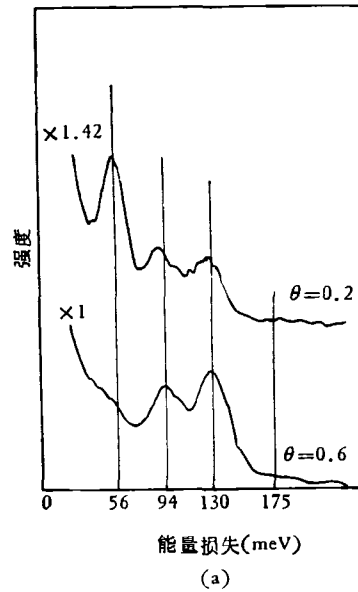


图 11

- (a) 在不同覆盖度  $\theta$  时 Si(111)  $2 \times 1$  表面的能量损失谱;  
(b) Si(111) 表面吸附氧的三种可能的模型

人们根据银表面吸附氧时振动能量的测量  
结果, 认为可能形成前兆态 (molecular precursor  
states)  $O_2^q$ , 其中  $q$  是分子前兆态的电荷, 图 12  
示 Ag 和 Pt 表面吸附氧的振动能同电荷  $q$  的关  
系<sup>[8]</sup>。这同反键的  $\pi^*$  轨道上的电子数有对应关  
系。

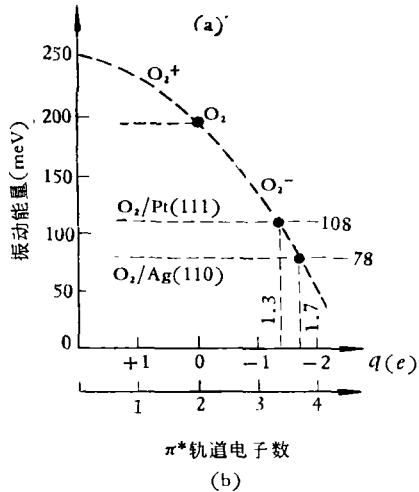
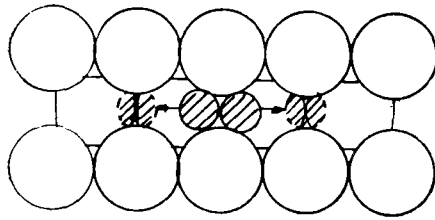


图 12

(a) Ag(110) 面上分子  $O_2$  吸附(影圈)模型, 显示约在  $-160^\circ C$  时形成分子前兆态;  
 (b) 分子  $O_2^+$  的振动能作为转移到反键轨道  $\pi^*$  电子数的函数

所以关于表面振动的实验研究对于研究表面的稳定性、表面重构和表面吸附原子的构型具有重要意义。还应当指出, 表面振动对研究全反射的机理、拉曼散射以及其他粒子束的非弹性散射都很有影响。

### 参 考 文 献

- [1] R. F. Wallis, *Lattice Dynamics of Crystal Surface*, (1973), Pergamon Press.
- [2] J. L. Bleustein, *Appl. Phys. Lett.*, **13**(1968), 412.
- [3] Yu. V. Gulyaev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis. V Red.*, **9**(1969), 63
- [4] D. L. Mills and E. Burstein, *Reports on Progress in Physics*, **37-7**(1974), 817.
- [5] N. Marchall and B. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 811
- [6] John de Klerk, *Phys. Today*, **25-11** (1972), 32.
- [7] H. Froitzheim *Electron Energy Loss Spectroscopy*, in *Electron Spectroscopy for Surface Analysis* (Edited by H. Ibach, 1977, Verlag Berlin).
- [8] R. F. Wallis, in *Proceedings of The Fourth International Conference on Solid Surface and The Third European Conference on Surface Science*, **II**(1980), 723.



(上接第 288 页)  
 光化学等课题。

弛豫过程的实验研究现在已达到相当高的水平。已对若干非常快速的传能过程, 如转动弛豫、 $H_2O$  的弛豫、 $CO_2$  的  $\nu_1$  与  $\nu_2$  振型间的 Fermi 共振传能等, 进行了测量; 同时激发和监视几个能级, 研究复杂的过程; 测量极低气压下的激光荧光来确定激发态分子的扩散系数; 确定弛豫机制等等。

研究弛豫过程的一个重要特点, 是将理论工作和实验研究紧密结合起来。用低至 100K 的弛豫实验数据来检验碰撞理论计算的结果。将精确的实验测量与严密的理论分析结合起

来, 才得以实现快速、复杂过程和弛豫机制的研究。

随着实验技术的发展, 随着碰撞理论的不完善, 随着以微观粒子碰撞作为物理机制的各种课题的深入研究, 对弛豫过程的研究有广阔的发展前景。它可能会继续预见一些新现象, 成为一个生长点。除了可以紧密联系许多有实用意义的课题外, 它还有理论价值: 检验和发展微观动力学模型和计算方法, 研究微观粒子的相互作用势等, 使我们对原子、分子的知识更加丰富; 从长远看, 它还可能对力学理论体系的微观化作出贡献。

(下转第 320 页)