

# 表面熔化\*

王凤平<sup>1)</sup> 李晨曦 陆坤权

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

**摘要** 对近年来人们十分关注的表面熔化问题,从理论和实验上进行了综述性讨论.综述了一些金属晶体、冰及石墨吸附 Ar 膜表面熔化的特征及其热力学理论解释.评述了半导体 Ge(111)表面熔化的独特性质.

**关键词** 表面熔化,结构相变,类液层

## SURFACE MELTING

Wang Fengping Li Chenxi Lu Kunquan

(Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The theory and experiments on surface melting of solids which has attracted considerable interest are reviewed. The characteristics of surface melting of some typical metals, ice and Ar film adsorbed on graphite are discussed. The specific behavior of surface melting of Ge(111) is also described.

**Key words** surface melting, structural phase transition, quasi - liquid layer

## 1 引言

结晶和熔化是自然界中极其普遍的物理现象,早已为人们所熟知.当晶体温度达到熔点( $T_m$ )时,便开始熔化,发生有序到无序的结构相变.其相反的过程即为结晶.液体常常可以保持到低于熔点仍不结晶,即为过冷液体.然而,一般观测不到晶体超过熔点不发生熔化,即过热晶体不存在.为什么晶体不会过热是长期以来人们感兴趣的问题.这必然涉及到熔化机制和熔化如何开始.关于熔化机制,已进行了很多研究工作,但很难获得满意的严格理论模型.早在1910年,Lindemann提出的判据仍是比较普遍接受的观点.Lindemann判据认为,晶体中原子热振动振幅均方值达到原子间距的10%时则发生熔化.然而,近年来关于晶体表面熔化问题的研究却取得了重要进展.表面熔化(surface

melting)定义为:在接近 $T_m$ 时,晶体表面发生的连续、可逆的有序-无序转变.表面熔化意味着原子实际上已移出点阵位置,使表面区域形成一层类液层(quasi - liquid layer).类液层的结构、动力学和输运性质介于固体和纯液体之间.正是晶体某些表面在熔点温度之下就开始了表面熔化,为解释晶体熔化不需要过热的原因提供了依据.

## 2 表面熔化的实验研究

在本世纪初,人们就开始了表面熔化的实验研究.然而,由于实验技术落后,所用的大部分仪器灵敏度都比较低,探测不到微观的熔化

\* 国家攀登计划资助项目

1998 - 09 - 14 收到初稿,1998 - 10 - 28 修回

1) 北京科技大学应用物理系教师,中国科学院物理研究所博士后

厚度,尤其是不能完全消除表面杂质的污染,因此对表面熔化的研究一直没有实质性进展.直到1985年才首次在原子尺度清洁的Pb(110)表面直接观测到了表面熔化现象<sup>[1]</sup>.所用的实验手段是质子的卢瑟福背散射(RBS)并结合双对准技术.这一结果引起了人们的很大兴趣.许多人先后对晶体的某些晶面用多种实验手段对表面熔化作了研究,如吸附在石墨单晶上的Ar膜、六角晶体冰的棱柱面、面心立方金属(如Cu,Al,Au,Ag等)开放的(110)、(112)和(113)等晶面以及半导体Ge的(111)晶面等都观察到了表面熔化现象.

### 2.1 面心立方金属的表面熔化

早在1976年,人们就在超高真空条件下观察到了球状单晶铜的表面熔化<sup>[2]</sup>,并且发现液体层厚度随温度的增加而逐渐增加.后来的研究进一步证实了这一结论.

研究发现,表面熔化不仅与晶体结构有关,而且与晶面取向密切相关.图1所示为面心立方晶体几个低指数晶面的理想表面原子位置,按原子排列方式的不同分为封闭晶面和开放晶

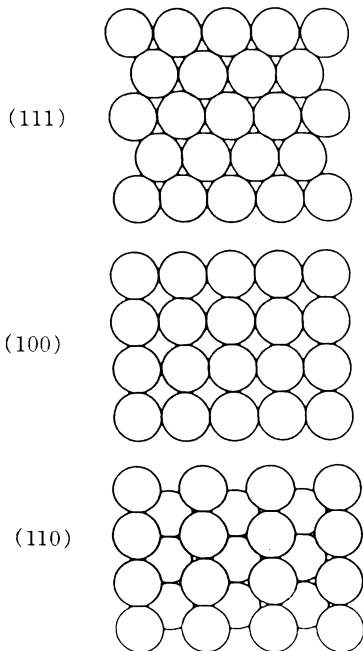


图1 面心立方晶体几个低指数晶面的理想表面原子位置

面.研究表明,面心立方金属的封闭(111)晶面以及取向接近它的晶面直到熔点保持有序状态,而其开放(110)晶面以及取向接近它的晶面则具有明显的表面熔化.

图2所示为Pb(110)和(111)晶面的质子背散射谱<sup>[3]</sup>,Pb晶体熔点为600.70K.显然超过约580K,(110)晶面散射谱峰面积随温度升高而显著增加,而(111)晶面则基本保持不变,说明(110)晶面发生了明显的表面熔化,而(111)晶面则没有发生.Pb(110)表面的RBS研究结果表明<sup>[1]</sup>:在500K以下,Pb(110)表面处于完全有序状态;超过此温度,表面形成一转变层,此转变层的性质类似于有缺陷的固体或具有残留有序的液体;超过560K,表面便形成一液体膜层,其厚度随温度升高而增加并符合 $|\ln(T_m - T)|$ 规律.这一结果得到了进一步研究的支持.温度接近熔点时,熔化层厚度按指数规律增长,如图3所示<sup>[4]</sup>,可以看出,无序原子数随温度的增加分为两个阶段,前一阶段( $0.3K < T_m - T < 40K$ )满足对数规律(图3区),而后一阶段( $T_m - T < 0.3K$ )则服从指数

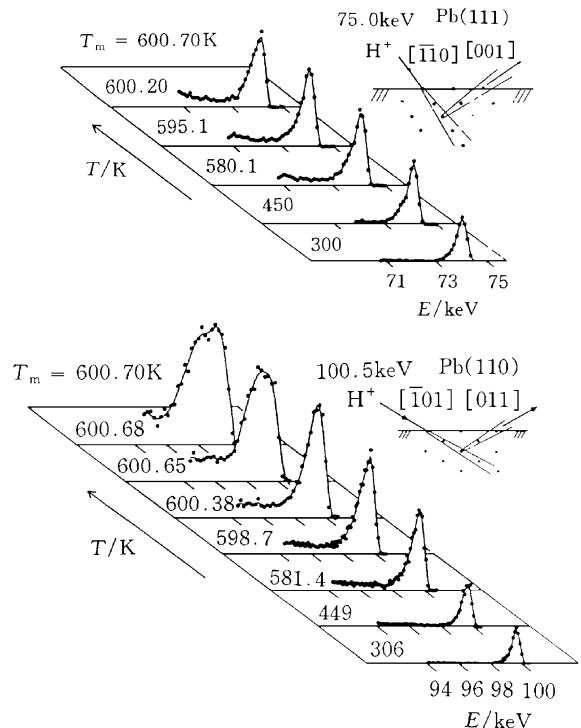


图2 Pb(110)和(111)晶面的质子背散射谱

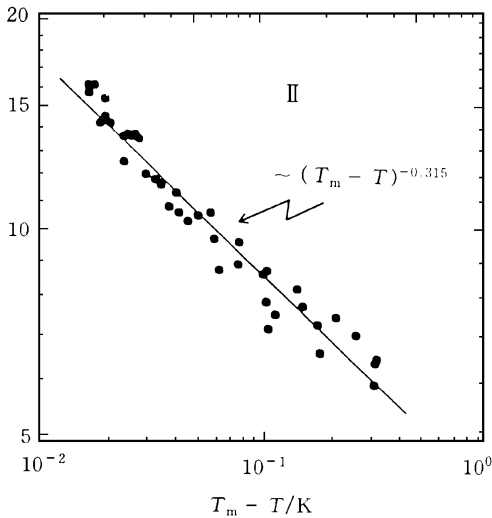
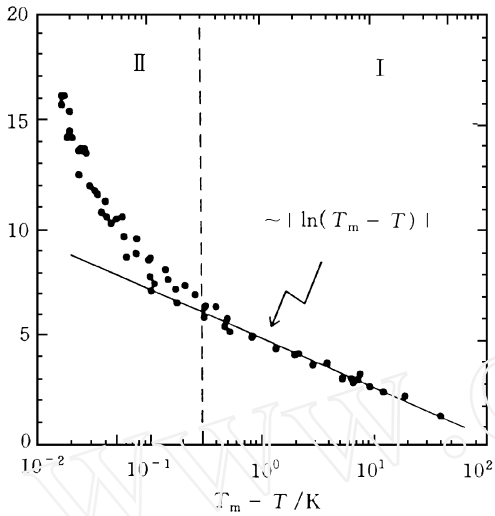


图3 Pb(110)表面单位面积无序原子数随温度的变化

规律(图3 区). X射线反射和 He 原子散射结果表明:类液层的平均密度与液态 Pb 一致,扩散系数随温度的增加而增大.此外,由扩散系数的各向异性说明,即使在 560 K,表面仍保留一定程度的有序.最近,表面扩展 X 射线精细结构法对 Al(110)表面的研究<sup>[5]</sup>结果进一步证实了类液层中的残余有序,并且这种残余有序具有类液迁移率.熔化层厚度的指数增长规律起源于原子的长程范德瓦耳斯相互作用,而其对数增长规律则归因于原子的短程库仑相互作用.

用.由于金属原子的库仑相互作用是指数衰减的,当熔化层的厚度远大于短程相互作用范围时,原子间只保存有长程色散力,所以金属的类液层厚度最终都将以指数规律增长.而且,由于长程色散力是普遍存在的,因此,不管熔化的物质是金属还是绝缘体,在  $T$  趋于  $T_m$  的极限条件下,类液层厚度的指数增长规律将是普遍规律.

## 2.2 气体吸附膜的表面熔化

利用吸附膜研究表面问题有几方面优越性:高灵敏度、高纯度以及对厚度控制的高精确度. Ar 能在石墨上形成均匀的固体膜,因此有人用吸附在石墨上的 Ar 膜研究表面熔化问题.量热法<sup>[6]</sup>和中子粉末衍射法<sup>[7]</sup>,对吸附在石墨上的 Ar 膜的研究发现有表面熔化.但表面层产生的漫(液体)散射有类台阶行为.最近,用掠入射 X 射线反射和散射方法对吸附在 MgO 单晶表面 Ar 膜的研究,也发现有表面熔化,且液态层密度与体密度一致,厚度随温度的变化满足指数规律,与长程相互作用力的预言一致.用准弹性中子散射对吸附在 MgO{100}上的甲烷(CH<sub>4</sub>)膜的研究也发现了表面熔化,随温度接近熔点(90.7 K),类液层厚度增加.

## 2.3 冰晶体的表面熔化

冰的熔化是自然界中很特殊的相变,因而受到广泛重视.早在 1859 年,法拉第就提出<sup>[8]</sup>:远低于熔点,冰的表面就可能存在一液态层.冰的表面熔化与我们日常生活中的许多现象都有关系,例如,滑冰和滑雪等现象.对表面无序过程的观察、摩擦力和粘滞力的测量等都为冰表面类液层的存在提供了间接的证据.对冰表面熔化的直接观测也很多.椭圆仪测量<sup>[9]</sup>表明:在熔点以下,冰的表面有类液层存在,类液层厚度随温度提高而增加,并且依赖于晶体取向;在 253 K,冰的棱柱面上类液层厚度已达 10nm,而底面上却探测不到类液层.研究表明:冰棱柱面的类液层厚度满足对数规律  $|\ln(T_m - T)|$ .

理解冰表面熔化的微观机制,冰晶体的表面原子结构起关键作用.冰表面熔化驱动力的关键在于氢键<sup>[10]</sup>.在通常状况下冰为六角晶体

结构,即  $I_{\text{hice}}$ . 在这种结构中,每一个氢键上只有一个氢原子,构成氢键网络. 在冰表面或近表面,氢键网络受到显著干扰. 早在 30 年前, Fletcher<sup>[11]</sup>就对冰的表面提出了这样一种模型:表面非对称的  $\text{H}_2\text{O}$  偶极子有序地取向,氢原子指向外,产生一正表面电荷层. 有趣的是,最近实验证明冰表面确实是带正电的,从而显著影响表面或近表面层中氢键网的长程有序. 当温度接近熔点时,表面层水分子的位置有序丧失,表面熔化开始. 因此按 Fletcher 的模型,表面熔化的驱动机制起因于静电作用. 最近, Dosch 等<sup>[10]</sup>利用同步辐射掠入射 X 射线衍射方法,取氧的消光方向,在  $I_{\text{hice}}$  的棱柱面获得了表面附近纯氢布拉格反射,发现在表面熔化之前,冰的棱柱面近表面的氢键网就失去了长程有序. 当加热到 260 K 时,表面熔化便开始,并且类液层的厚度随温度的增加而增加.

然而, Makkonen<sup>[12]</sup>对冰表面熔化的起因提出了新观点,否定了“在冰晶体表面形成类液层降低其表面能”的说法. 实验证明水滴与冰表面的接触角远大于零,因此冰的表面能比水稍低,在冰的表面形成类液层不会使表面能降低. Makkonen 认为自由冰表面与处于相平衡条件下的冰表面之间存在一压力差,表面层的这一附加压力降低了其熔化温度. 所以他提出导致冰的表面熔化的原因是表面平衡熔化温度与体材料不同. 利用这一概念, Makkonen 还解释了 277 K 水的最大密度问题.

#### 2.4 半导体 Ge(111) 的表面熔化

前面讨论的几种表面熔化现象有一个共同特点,那就是类液层的厚度随温度的增加而增加,或为对数规律或为指数规律. 然而,半导体 Ge 单晶表面熔化具有独特性质. 在温度低于熔点(1211 K)约 150 K 时, Ge(111) 表面一个或几个原子双层出现了可逆的无序转变,无序层的厚度不随温度向熔点的趋近而变化,即所谓不完全表面熔化. 自从 1987 年 McRae<sup>[13]</sup>首次用低能电子衍射 (LEED) 实验观测到 Ge(111) 表面熔化的特点以来,人们采用了各种实验手段对 Ge(111) 表面进行了研究. 这个问题之所以

引起人们的很大兴趣,不仅因为半导体的重要应用背景,还因为这些半导体熔化后转变为金属,密度增大.

Ge 单晶为金刚石结构. 随温度的改变, Ge(111) 表面产生一系列相变,室温下解理后,表面存在许多悬挂键,为了降低表面能,便产生了  $(2 \times 1)$  表面重构. 这一结构很不稳定,在 340—500 K 之间不可逆地转变为稳定的  $c(2 \times 8)$  吸附原子重构. 约 570 K, 吸附原子失去了其长程有序,表面发生  $c(2 \times 8) \leftrightarrow (1 \times 1)$  的可逆相变.

对 Ge(111) 表面相变的研究中,人们探测到了一个新的高温相变,即表面熔化. 然而解释不同的实验结果提出了相互矛盾的图像,目前对表面态还没有明确的统一结论. LEED 观察表明,在临界温度  $T_c$  约为 1058 K 时, Ge(111) 的几个表面原子层中开始出现了统计无序,包含原子的横向应变畴. 然而,与金属、Ar 吸附膜及冰晶体的表面熔化不同,转变层的厚度不随温度而改变,如图 4 所示,可以看到随温度的增加衍射强度突然下降(约在 1058 K),然后保持平稳,当温度下降时,结果相反,因此这一无序转变是可逆的. 引起表面熔化的原因解释为在

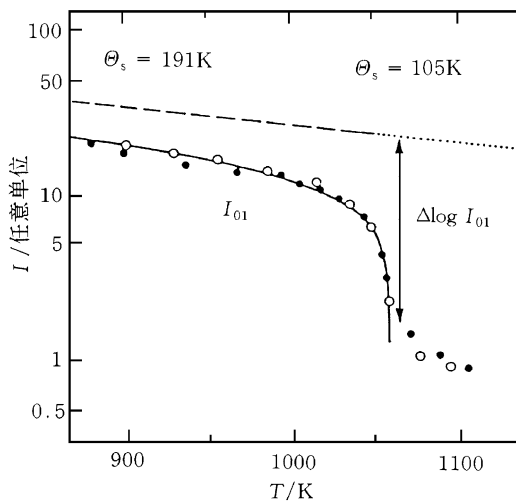


图 4 Ge(111) 表面 LEED 衍射强度  $I_{01}$  随温度的变化 (电子能量为 69 eV, 相对于法线的入射角为  $62^\circ$ ,  $\odot$  为表面德拜温度, 圆圈“ $\circ$ ”和圆点“ $\bullet$ ”分别表示随温度升高和降低的测量结果, 箭头表示由相变引起的强度降落)

最外几个原子双层内的本征横向压应力. 这是解释表面熔化的一个全新因素. 由于 Ge 液态的密度大于固体, 因此压缩降低了熔点. 这一结果得到了光谱椭圆率测量<sup>[14]</sup>的进一步支持. X 射线衍射研究发现<sup>[15]</sup>, 最顶层原子直到至少 1150 K, 仍保持长程有序. 因此认为 Ge(111) 表面在约 1050 K 的结构改变不是由于相变, 只是反映了表面形态的一种变化. 提出表面无序为空洞增殖无序. 另外的 X 射线衍射、离子散射以及光电子衍射和全息研究表明, 在  $T_c$  以上表面表现为类液的动力学无序, 范围只包含近表面的几个原子层, 为不完全表面熔化.

半导体 Ge 晶体熔化后转变为很好的金属. 那么表面转变层的性质是什么呢? 最初的光谱椭圆率研究提及了这个问题, 指出转变层为半导体而不是金属. 与之相反, 电子能量损失谱研究<sup>[16]</sup>、高分辨 He 原子散射实验<sup>[17]</sup>、Ge(111) 3d 芯能级和价带光发射谱研究、X 射线吸收谱和 Ge3d 边以上价带光发射谱研究等都证明转变层具有金属特征. 由此可见, 要想搞清楚 Ge(111) 表面熔化的微观特征, 还需要作进一步的实验工作.

### 3 表面熔化理论

尽管到目前为止, 关于表面熔化的微观理论尚未建立, 但人们已用宏观热力学理论对表面熔化的部分现象给予了解释<sup>[18]</sup>.

引入比吉布斯自由能  $\sigma$ , 定义为: 在给定温度和压力下, 产生单位表面面积所作的功. 为了寻找在能量上有利于表面熔化的条件, 对一热力学平衡系统计算比表面自由能. 设系统温度接近三相点并且在固气界面间存在一单位厚度的类液层, 则每单位表面面积的自由能为

$$\sigma = \sigma_{sv} + L \cdot N \left( l - \frac{T}{T_m} \right), \quad (1)$$

其中  $\sigma_{sv}$  和  $\sigma_{sl}$  分别为单位面积固/类液和类液/气界面的自由能.  $L$  为熔化每个原子的潜热,  $l$  为类液层厚度,  $N$  为类液层中单位面积的原子数,  $N = nl$ ,  $n$  为原子密度. 当  $\sigma$  取极小值可得

到平衡状态下类液层中的原子数

$$N_{eq}(T) = N_0 \ln \left[ \frac{T_m}{(T_m - T) \sigma_{sv}} \right], \quad (2)$$

其中  $\sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv}$  为温度  $T$  时的比界面自由能.

显然只有  $\sigma_{sv} > \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$  时表面熔化才能发生. 尽管体内熔化转变是不连续的, 但在表面上却是连续进行的. 随  $T$  向  $T_m$  的趋近, 类液层的厚度增加. 以上结论适用于只有短程力存在的系统. 当体系有长程力存在时, 类液层厚度随温度按指数规律增加. 对这样的系统,  $N_{eq}(T)$  以渐进形式  $|T_m - T|^{-1/(p+1)}$  规律增长.

利用表面熔化的热力学理论可以得出晶体表面熔化的热力学判据, 即当  $\sigma_{sv} > 0$  时, 晶体能发生表面熔化, 而当  $\sigma_{sv} < 0$  时, 晶体不能发生表面熔化. 表面熔化还依赖于晶面. 我们知道, 晶体的比表面自由能是各向异性的, 即依赖于表面的取向. 对面心立方晶体, 一般来说最密堆积的晶面比表面自由能最低. 例如不同低指数(无重构)晶面,  $\sigma_{sv}$  值按下式规律递减:  $\frac{\sigma_{sv}^{(110)}}{\sigma_{sv}^{(100)}} > \frac{\sigma_{sv}^{(111)}}{\sigma_{sv}^{(100)}}$ . 对大部分金属, 这种各向异性最多仅有百分之几, 但却使  $\sigma_{sv}$  有很大百分比偏差, 从而导致熔化行为上的巨大差别. 甚至在同一晶体的不同晶面上也可能出现  $\sigma_{sv}$  符号的反转, 从而使得有些晶面能发生表面熔化而有些晶面却不能发生表面熔化. 此结论已得到许多实验的证实.

随着计算机运算能力的提高以及对表面熔化一般特性的深入理解, 表面熔化理论已有了显著的进展. 例如分子动力学和 Monte - Carlo 模拟以及从头算 (abinitio calculation) 等唯象理论, 假设块体和表面自由能是有序参量的已知函数. Lipowsky 和 Speth<sup>[19]</sup> 从朗道自由能函数出发对半无限块体计算了作为  $T$  函数的有序参量, 指出: 即使块体熔化是一级相变, 表面也可能发生连续的有序 - 无序转变. 随  $T$  向  $T_m$  的接近, 在有序相和气相之间形成一类液界面

层.在短程力情况下,其厚度按 $|\ln(T_m - T)|$ 规律增长.在类液层和气相界面处,有序参量随 $T$ 按 $(1 - T/T_m)^{-1}$ 规律衰减.临界指数 $\nu$ 的值依赖于固/类液界面的非局域和粗糙程度.最近,对表面熔化的微观研究已发展起来,主要以平均场点阵理论为基础.将这一理论用于具有长程相互作用的Lennard - Jones(LJ)系统,得到无序层厚度的增长规律为 $N_{eq} \sim (T_m - T)^{-1/3}$ .对面心立方金属,在给定温度下,开放 $\{110\}$ 面上的无序层厚度大于 $\{100\}$ 面.

对Ge(111)表面熔化的理论研究也有所进展.1994年,Takeuchi<sup>[20]</sup>等用第一原理分子动力学首次研究了高温Ge(111)表面的相变.结果清楚表明了动力学无序.由晶体到无序表面的转变伴随着表面电子结构的重要改变.由电子态密度的计算揭示:表面存在明显的金属化,更深层保持为半导体.金属化的出现主要是由于第一个双层内大部分分子失去了共价键.Takeuchi等对Ge(111)不完全熔化的物理原因进行了分析,指出:金属化是Ge(111)表面熔化开始并在第一个双层内停止的原因.此理论亦完全可能适合于其他半导体.

### 参 考 文 献

[ 1 ] Frenken J W M, van der Veen J F. Phys. Rev. Lett. , 1985 , 54 : 134 — 137  
 [ 2 ] Stock K D, Menzel E. Surf. Sci. , 1976 , 61 : 272 — 274

[ 3 ] Lagally M. Kinetics of Ordering and Growth at Surfaces. New York : Academic Press, 1990. 343 — 354  
 [ 4 ] Pluis B, Taylor T N, Frenkel D *et al.* Phys. Rev. B , 1989 , 40 : 1353 — 1356  
 [ 5 ] Polcik M, Wilde L, Hanse J. Phys. Rev. Lett. , 1997 , 78 : 491 — 494  
 [ 6 ] Zhu D M, Dash J G. Phys. Rev. Lett. , 1986 , 57 : 2959 — 2962  
 [ 7 ] Larese J Z, Zhang Q M. Phys. Rev. Lett. , 1990 , 64 : 922 — 925  
 [ 8 ] Faraday M. Philos. Mag. , 1859 , 17 : 162 — 195  
 [ 9 ] Beaglehole D, Nason D. Surf. Sci. , 1980 , 96 : 357 — 363  
 [ 10 ] Lied A, Dosch H, Bilgram J H. Phys. Rev. Lett. , 1994 , 72 : 3554 — 3557  
 [ 11 ] Fletcher N H. Philos. Mag. , 1968 , 18 : 1287 — 1300  
 [ 12 ] Makkonen L. J. Phys. Chem. B , 1997 , 101 : 6196 — 6200  
 [ 13 ] McRae E G, Malic R A. Phys. Rev. Lett. , 1987 , 58 : 1437 — 1440  
 [ 14 ] Abraham M, Lay G Le, Hila J. Phys. Rev. B , 1990 , 41 : 9828 — 9835  
 [ 15 ] Mak A, Evans-Lutterodt K W, Blum K *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1991 , 66 : 2002 — 2005  
 [ 16 ] Modesti S, Dhanak V R, Sancrotti M *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1994 , 73 : 1951 — 1954  
 [ 17 ] Meli C A, Greene E F. Phys. Rev. Lett. , 1995 , 74 : 2054 — 2057  
 [ 18 ] Vanselow R, Howe R F. Chemistry and Physics of Solid Surfaces , Springer - Verlag. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo : Academic Press, 1988. 455 — 489  
 [ 19 ] Lipowsky R, Speth W. Phys. Rev. B , 1983 , 28 : 3983 — 3993  
 [ 20 ] Takeuchi N, Selloni A, Tosatti E. Phys. Rev. Lett. , 1994 , 72 : 2227 — 2230

## 北京谱仪 D<sub>s</sub> 物理研究新进展 \*

顾建辉 张长春 李卫国

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘 要** 简要介绍了北京谱仪 D<sub>s</sub> 物理研究的背景,北京谱仪和北京正负电子对撞机已取得的几项物理结果的内容,及其对国际粒子物理研究的贡献.

**关键词** D<sub>s</sub>, 北京谱仪

\* 国家自然科学基金重大项目

1998 - 07 - 23 收到初稿, 1998 - 12 - 11 修回