

图 3-5 费米分布函数特征与温度关系  
(a)  $T=0\text{ K}$ ; (b)  $T \neq 0\text{ K}$

用图 3-5(b)予以说明。由该图不难看出,在较高温度下,函数  $F(E)$  从 1 降到 0 时的变化已被抹得不像  $T=0\text{ K}$  时那样清楚的突变,而被拉长了能量距离  $2\Delta E$ 。需要注意的是,这个能量区间在图中已经被夸大了许多,以便看得更清楚一些;实际上室温条件下  $\Delta E$  数值约为  $E_F$  值的 1%。在  $E > E_F$  的高能量区间内,费米分布函数上端可以用经典的 Boltzmann 分布函数近似表示。实际上由式(3-22)可见,当  $E$  很大时,方程分母中指数项要比 1 大许多,这样式(3-22)分布函数可近似为

$$F(E) \approx \exp \left[ - \left( \frac{E - E_F}{k_B T} \right) \right] \quad (3-23)$$

该式表示一定能量状态被电子占有的几率,并称为 Boltzmann 因子。

上述讨论清楚地表明:在极低温度下,电子将填满固体的能带直到费米能  $E_F$ ,超过  $E_F$  值的能带则是空的。所以对于固体材料,通常认为费米能级是自由电子与束缚电子的分界线。

如以波矢空间( $k$  空间)描写金属中自由电子的运动,可以得到热力学零度时费米能的另一种表达式。利用电子能量  $E$ 、动量  $p$ 、速度  $v$ 、质量  $m$  和波矢  $k$  之间的简单的函数关系:  $E = 1/2(mv^2)$ ,  $p = mv$ ,  $p = \hbar k$ ,可以得到在三维  $k$  空间费米有  $E_F$  与波矢分量  $k_x, k_y, k_z$  的函数关系:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (3-24)$$

满足式(1-7)的  $k_x, k_y, k_z$  三维状态空间便形成“费米面”。这样,所有位于费米面以下的  $k_x, k_y, k_z$  能量状态都填满电子,而位于费米面以上的所有能态都是空的。

### 3.1.6 状态密度

讨论固体表面的电子结构时,还经常遇到另一个重要概念——状态密度(density of states, DOS)。这里仅限于讨论价带较低部分,因为这里的电子和原子核仅有很弱的键合,基本上可视为是自由的。假设这些自由电子(或电子气)被限定在方势阱中,即不能由此逃逸,其势阱尺度和所讨论的晶体尺度相同。如取势阱尺度为晶格常数  $a$  时,利用适当的边界条件,解 Schrödinger 方程便得到电子能量  $E_n$  与主量子数  $n$  的函数关系<sup>[1]</sup>:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3-25)$$

式中  $n$  为主量子数,  $n_x, n_y$  和  $n_z$  分别为  $n$  在  $x, y, z$  三坐标轴上的分量;  $a$  为晶格常数;  $m$  为

电子质量。 $n$  三个分量  $n_x$ 、 $n_y$  和  $n_z$  的任意组合就有一个特定的对应能级  $E_n$ , 称为能态。因此能级可用量子数组成的空间的点来表示, 如图 3-6 所示。在这个空间内,  $n$  可视为由体系的原点到  $(n_x, n_y, n_z)$  点的半径:

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (3-26)$$

在半径等于  $n$  的球表面上, 能量  $E_n$  值相同。这样, 球面上所有的点就代表能量小于  $E_n$  的量子态, 因此能量小于或等于  $E_n$  的量子态数就同球体积成比例。因量子数是正整数, 所以  $n$  只能限定在  $n$  空间正的八角位。半径为  $n$  的球的  $1/8$  体积内, 能量状态数  $\eta$  为

$$\eta = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{\pi}{6} \left( \frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \quad (3-27)$$

将该式对能量微分:  $\frac{d\eta}{dE} = D(E)$ , 便得到在  $dE$  能量间距内、单位能量的能量状态数, 定义为能量状态密度, 简称状态密度, 习惯用 DOS 表示:

$$\frac{d\eta}{dE} = D(E) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3-28)$$

式中  $V = a^3$  为电子所占有的体积。将  $D(E)$  对能量  $E$  做图可得到如图 3-7 所示的抛物线。

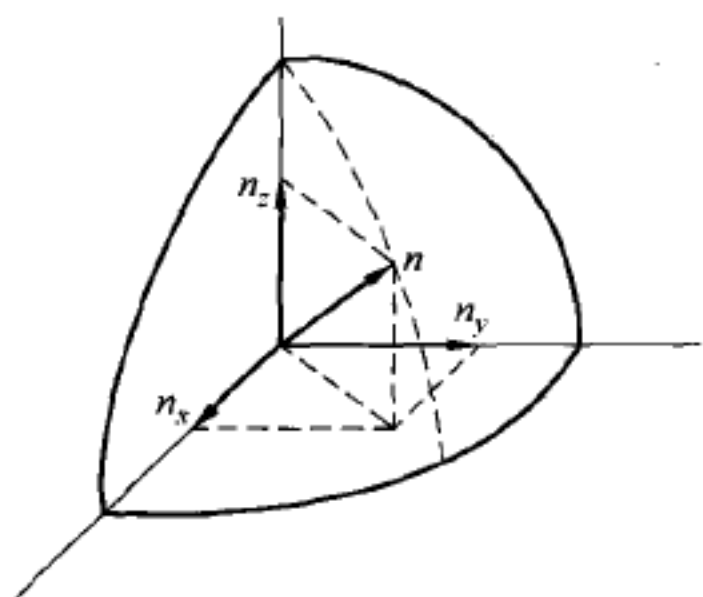


图 3-6 能量状态在量子数空间的表示

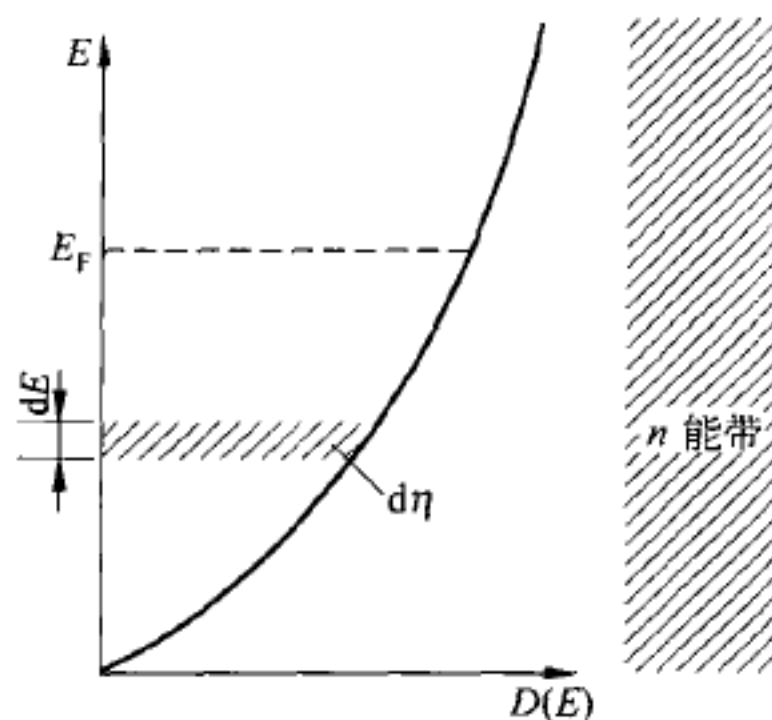


图 3-7 能带中的状态密度

图 3-7 表明, 能量越低, 每单位能量的能级数越少, 即状态密度越低。相反, 在能量高端, 每单位能量将有更多的能级被电子占据, 即有更高的状态密度  $D(E)$ 。

这样, 有了状态密度  $D(E)$ , 有了每个能级被电子占有的几率  $F(E)$ , 便可求得在  $dE$  能量区间单位能量的电子数  $N(E)$ 。这里必须考虑 Pauli 原理, 即每个能量状态可被自旋方向相反的两个电子所占据, 所以

$$N(E) = 2D(E)F(E) \quad (3-29)$$

将式(3-22)和式(3-28)代入, 可得到

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \frac{1}{\exp \left( \frac{E - E_F}{k_B T} \right) + 1} \quad (3-30)$$

$N(E)$  称为电子分布密度, 俗称能谱(spectrum)。由该式不难看出: 当  $T \rightarrow 0$  K 和  $E < E_F$  时, 函数  $N(E) = 2D(E)$ , 因为这种情况下  $F(E) = 1$ 。当  $T \neq 0$  K 和  $E \approx E_F$  时, 因费米分布函数有如图 3-5(b)所示的特征, 因此  $N(E)$  随能量分布表现出如图 3-8 所示的特点。

图 3-8 中曲线下的面积代表能量等于或小于  $E_n$  的电子数  $N^*$ 。在  $E$  到  $E+dE$  能量区间内,其电子数  $dN^*$  可表示为

$$dN^* = N(E)dE \quad (3-31)$$

可以利用式(3-30)和式(3-31)计算最简单情况下的费米能  $E_F$ 。设  $T \rightarrow 0$  K,  $E < E_F$ , 这时  $F(E) = 1$ , 代入式(3-30), 然后对式(3-31)积分:

$$\begin{aligned} N^* &= \int_0^{E_F} N(E)dE = \int_0^{E_F} \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \end{aligned} \quad (3-32)$$

将式(3-32)重排,可得到

$$E_F = \left( 3\pi^2 \frac{N^*}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} = (3\pi^2 n^*)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (3-33)$$

令式(3-32)中  $\frac{N^*}{V} = n^*$ , 定义为单位体积内的电子数,也称为平均电子密度。

需要指出的是,上式中的  $N^*$  是对  $T \rightarrow 0$  K 和  $E < E_F$  的条件下求得。但这并不限制式(3-33)的实用价值,因为温度的升高并不能改变体系的电子总数。换言之,对于  $T \neq 0$  K, 即当温度在  $0 \rightarrow \infty$  温度范围内,对式(3-32)积分也能得到类似式(3-33)的结果。实践中,人们常常采用紫外光电子谱(UPS)等方法测得电子数按能量分布的曲线,即能谱,并以此研究材料表面电子状态密度分布、费米能级和其他电子结构特征变化。需要说明的是,上述讨论仅限于三维块体,由此引出能量状态数、状态密度的定量表达式,它们分别是式(3-27)和式(3-28),由这两式不难看出,对于三维块体,它的状态数与能量关系为  $N(E) \propto E^{3/2}$ ; 而状态密度  $D(E)$  与能量二次方根成正比,即有  $D(E) \propto E^{1/2}$  关系。

## 3.2 金属表面电子结构的特点

结构上,价电子或传导电子与内壳层电子是分开的,前者在金属中可自由运动,后者则被离子实紧紧地束缚住。为讨论方便起见,这里必须强调两个概念:一是以式(3-33)所表示的费米能量,二是价电子作用的“有效半径” $r_s$ ,其定义式为<sup>[1]</sup>

$$\frac{4\pi r_s^3}{3} = \frac{1}{n^*} \quad (3-34)$$

由式(3-34)可见,单位体积内价电子密度  $n^*$  越低,则价电子的有效半径  $r_s$  越大。 $r_s$  的典型值在 0.1 nm。

### 3.2.1 表面附近电荷密度分布

金属表面附近的电荷密度分布比较复杂。有关理论模型及其处理的结果,在此不进行讨论。实际上,从真空向着体内,已经观测到在表面附近电荷密度分布存在如图 3-9 所示的振荡,其振荡范围用费米波长表示。费米波长的定义式为

$$\lambda_F = \pi^{2/3} \left( \frac{32}{9} \right)^{1/3} r_s \quad (3-35)$$

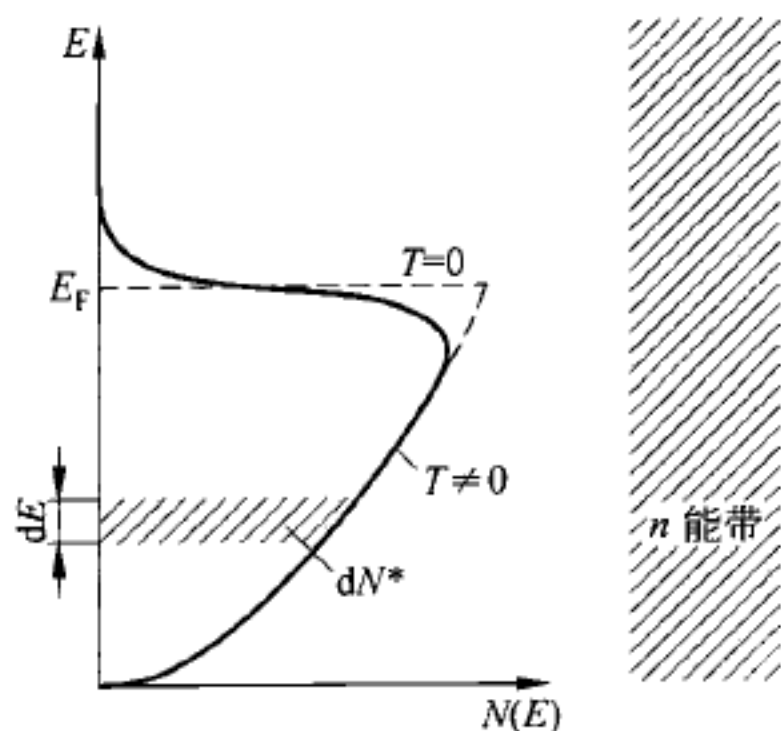


图 3-8 能带中自由电子分布密度函数

$\lambda_F$  的典型值为 0.5 nm。从图 3-9 和费米波长数值可以看出,电子被束缚在表面附近而朝向体内。但是,电子可以通过隧道作用而进入真空一侧,外伸出表面的尺度  $\Delta x$  可用“测不准关系”式估算。如将  $E_F$  (约 4 eV) 等参数代入公式,得  $\Delta x = \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar}{(2m_e E_F)^{1/2}} = 0.1 \text{ nm}$ 。通常,金属表面电子经隧道作用外溢到真空一侧 0.1~0.3 nm 范围,外溢的电荷形成垂直于表面的正、负电荷瞬间分离,从而产生偶极矩,这是金属表面电子结构的最显著特点。

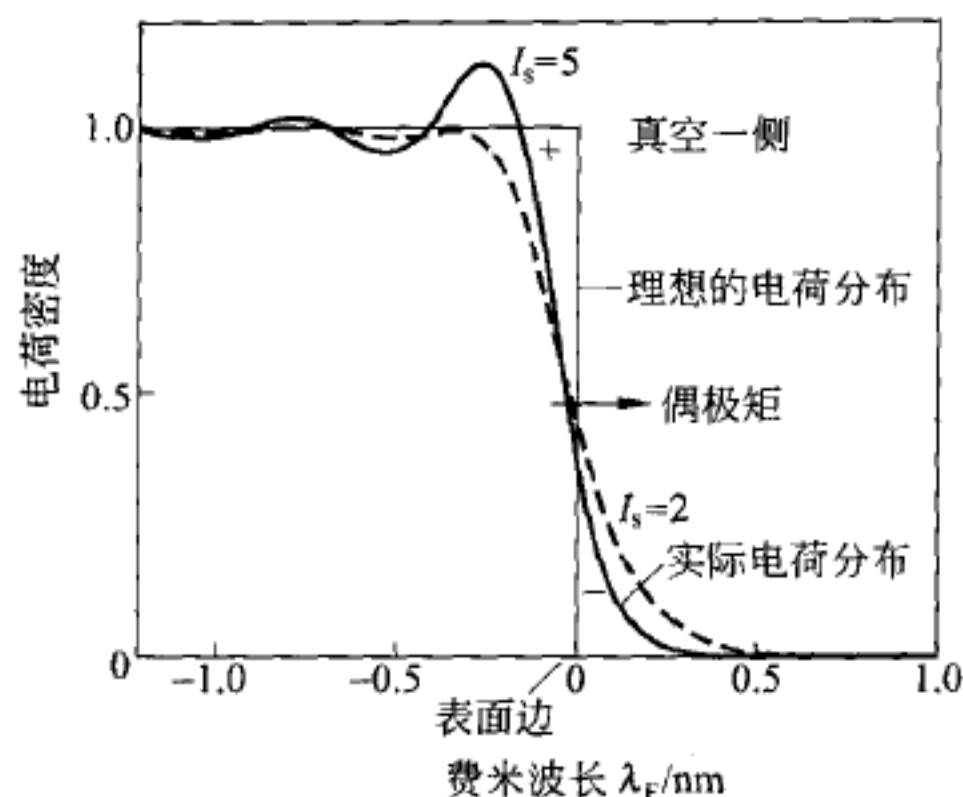


图 3-9 金属-真空界面处电荷密度分布

### 3.2.2 逸出功

由图 3-9 不难看出,由隧道效应所引起的电荷密度分布,在外伸出表面一侧以指数方式迅速衰减到零,同时在相对体内大约 2 倍尺度范围,存在电荷密度波动。总之,这种电子隧道效应使得表面外真空一侧出现负电荷过剩,在表面内侧则有等量的正电荷,这样在表面附近便出现了正、负电荷的分离,形成了偶极子,如图 3-10 所示。表面附近偶极子的强度(通常用符号  $D$  表示)是讨论金属表面逸出功(work function)及其变化的重要依据。

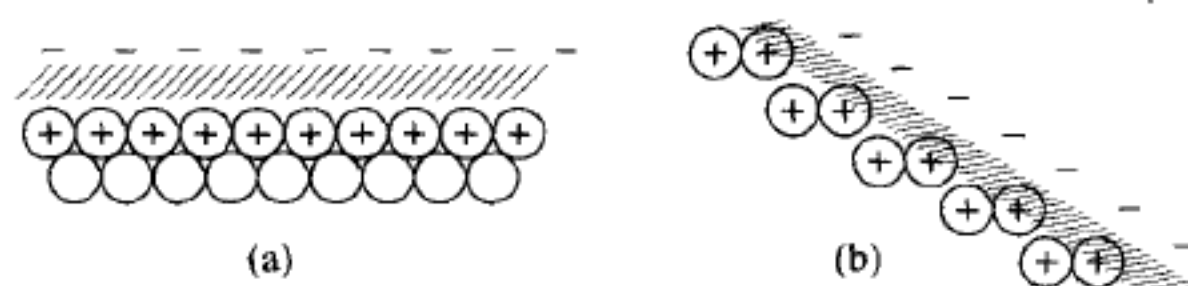


图 3-10 表面附近电荷密度及偶极层形成<sup>[1]</sup>

- (a) 原子密堆积表面,存在大量的偶极子,产生较高的偶极矩  $D$ ;  
(b) 非原子密堆积表面,存在较少量的偶极子和较低的偶极矩  $D$

由图 3-10 不难看出,电子要能逃离固体表面必须具有一定的能量,克服由偶极层所形成的表面势垒。通常,将电子逃离固体表面时所必须具有的最低能量定义为逸出功,习惯用希腊字母  $\phi$  表示。在表面科学中,逸出功是一个易于理解但难于准确测定的物理参数,它是讨论许多表面现象时十分有用的概念,因此有必要对它进行比较详细的讨论。



## 1. 逸出功的理论表述

由上述定义可以认为,逸出功是电子逃离表面时所必须克服的最低能量势垒。假设金属表面势垒的高度是有限的,这样,逸出功的理论定义关系式为

$$\phi = -eV - \mu \quad (3-36)$$

式中  $eV$  代表电子正好位于表面外的电位; $\mu$  在热力学上被定义为固体内电子的电化学位。该式说明:逸出功  $\phi$  是电子恰好位于金属表面之外的位能  $eV$  和电子恰好位于表面之内的电化学位  $\mu$  之差。因为电化学位  $\mu$  是温度的函数,因此它也被定义为  $T=0\text{ K}$  时金属填满电子状态的最高能量。所以在许多书籍中,将电化学位称为绝对零度时的费米能,它是一个体相参数。

在讨论表面科学问题时,通常选择电子正好位于表面外真空一侧的电位作为能量参考零点,即令真空能级  $E_v = 0$ , 所以有  $eV = E_v = 0$ 。可将上述各参数之间的关系用图 3-11 表示。在对能量参考零点做出这样选择之后,式(3-36)可简化为

$$\phi = -\mu \quad (3-37)$$

即材料的逸出功在数值上就等于该材料的体电化学位。在图 3-11 中还分别标出了  $E_F^F$  和  $E_v^V$  的位置,它们分别代表以费米能级和真空能级为参考零点时内层轨道的结合能,因为在使用 X 射线光电谱测量原子内层轨道结合能,并与理论计值进行比较时,必须清楚地区分  $E_F^F$  和  $E_v^V$  的差别。并由图 3-11 写出  $\phi = E_v^V - E_F^F$ , 引出逸出功的另一定义式。但这种定义公式只是能量上的相互关系,而不能反映表面结构状态和逸出功之间的内在联系。同样,式(3-37)中电化学位  $\mu$  和费米能也都不能直接反映表面状况对逸出功的影响,最典型的例子就是这些定义公式,都不能解释同一晶体不同晶面逸出功大小的差别。

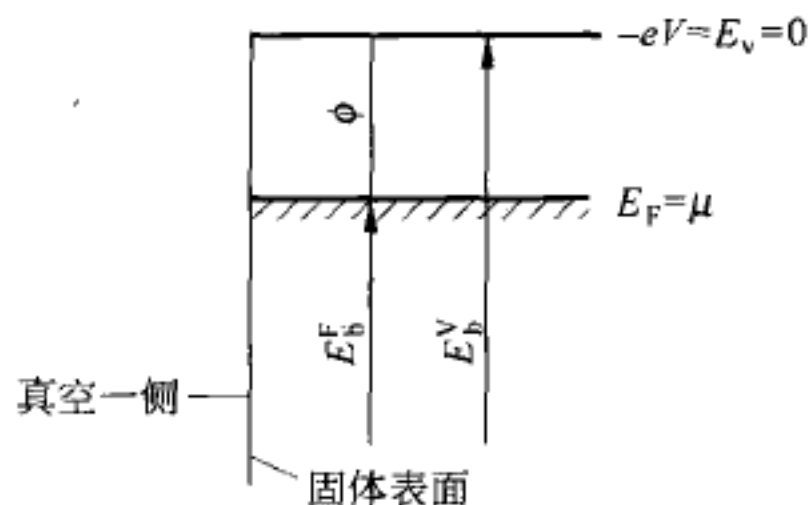


图 3-11 逸出功及相关能量关系图示

实际上,逸出功是一个对表面状况非常敏感的物理量。因此在实践中提出了一个能反映受表面状况影响的逸出功表示式:

$$\phi = D - \mu \quad (3-38)$$

式中  $D$  为图 3-10 中所表达的表面偶极矩; $\mu$  为材料的体相特性参数,对每种金属它是一个常数。显然,这个方程中的  $D$  至少包含了表面偶极层内电子结构状况对逸出功的影响,这正是不同单晶表面的逸出功不同的物理起源。然而通常材料表面很难具有原子水平的平整,这样带正电的离子实就有可能外延进入偶极层,从而降低了偶极矩,导致较低的逸出功。因此,对于式(3-37)的理解应当是,当不存在表面偶极矩时,逸出功就等于体系的电化学位或等于绝对零度时的费米能。

## 2. 逸出功经验方程

前面讨论了逸出功的基本概念,以及同其他能量参数的关系,但是通常情况下很难应用这些理论关系式去分析实际体系中的表面电现象。Gardy 等<sup>[18]</sup> 基于对实验测得的金属逸

出功数据分析,发现并建立起逸出功  $\phi$  同相应金属原子电负性( $\chi_a$  值)的关系:

$$\phi \approx 0.871\chi_a + 0.34 \quad (3-39)$$

该式右边的两项中,第一项代表一个价电子移至无穷远处所需要的能量,为什么要乘上系数 0.871 呢? 这是因为逸出功所代表的是整体金属表面的电子特性,而晶格中的电子在一定程度上是非定域的;然而, $\chi_a$  表示的则是单个原子价电子得失的难易程度,原子价轨道电子是定域的。考虑到单个原子到实际晶体的差别,所以在式中引入系数 0.871。第二项常数 0.34 反映金属表面电偶极层的影响。

如将实验测得的有关金属表面逸出功  $\phi$  数据对原子电负性  $\chi_a$  作图,可得到如图 3-12 所示的结果<sup>[19]</sup>,其中部分实测值与由式(3-39)所归纳的线性关系有一些偏离。有了式(3-39)经验方程,可以从周期表中元素的电负性大小,方便地估算该元素固体表面的逸出功大小。当然,这个经验方程也不能说明同一种金属、不同晶面逸出功差别的原因。

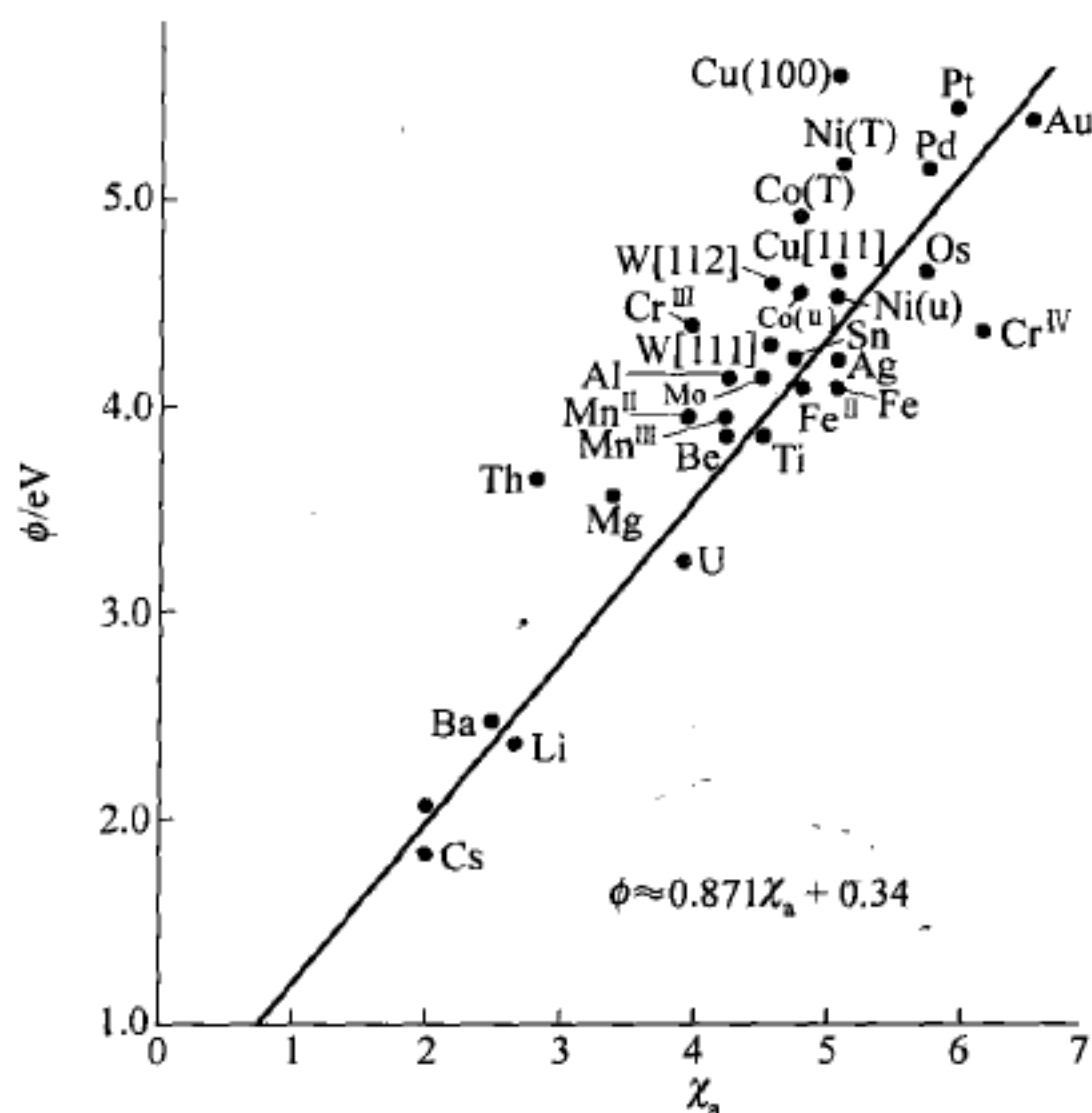


图 3-12 金属及部分氧化物的逸出功  $\phi$  随电负性  $\chi_a$  的变化<sup>[19]</sup>

上述分析虽然已涉及材料的属性如电化学位  $\mu$  和原子电负性  $\chi_a$  值对逸出功的影响,同时也指出晶面取向的影响,但在半导体、气-固界面催化作用这类课题研究中,人们已发现影响材料表面逸出功的因素还很多,有必要对这些因素进行更详细的讨论。

### 3. 影响逸出功的因素分析

#### 1) 逸出功同晶面结构的关系

由图 3-10 不难看出,不同晶面其裸露的表面原子密度不同,面原子密度越高,所形成的偶极矩强度越高,由此所产生的逸出功也越大<sup>[20]</sup>。表 3-1 给出一组难熔金属不同晶面逸出功的实验测定值的差别。文献[21]中提供许多金属不同晶面逸出功数据,可供参阅。

表 3-1 W、Mo 和 Ta 三种难熔金属不同晶面的逸出功

晶面	W <sup>[22]</sup>		Mo <sup>[23]</sup>		Ta <sup>[23]</sup>	
	eV	10 <sup>-19</sup> /J	eV	10 <sup>-19</sup> /J	eV	10 <sup>-19</sup> /J
(110)	4.68	7.50	5.00	8.01	4.80	7.69
(112)	4.69	7.51	4.55	7.29	—	—
(111)	4.39	7.03	4.10	6.57	4.00	6.41
(001)	4.56	7.31	4.40	7.05	4.15	6.65
(116)	4.39	7.03	—	—	—	—

## 2) 台阶表面的逸出功

表面缺陷类型、缺陷数量对金属表面逸出功的影响比较复杂,因为不同的缺陷类型和数量对表面的电荷密度分布会产生不同的影响。这里,只讨论一种规整的表面缺陷——台阶对逸出功的影响,当然也可以把这种台阶的影响称为表面粗糙度对逸出功的影响。这种台阶表面,在理论上易于处理、计算,做实验测定时又易于重复制备样品。

图 3-13 是 Au 和 Pt 台阶面逸出功随台阶密度的变化<sup>[24,25]</sup>。其中,横坐标为台阶密度,显然,0 点代表无台阶缺陷;纵坐标为逸出功随台阶密度的变化,用  $\Delta\phi$  表示。由图不难看出,与平整的表面相比,这两种金属表面的逸出功都随着台阶密度的增加而下降。这是由于台阶表面在原子水平上是粗糙的。这样,原来(见图 3-10)通过隧道作用进入真空一侧的价电子所形成的偶极矩方向,与重构的台阶原子所形成的偶极矩方向正好相反,结果使总的偶极矩减弱。也就是说,粗糙表面的外伸原子进入了原来平整表面的偶极层,并形成了反方向的偶极矩,结果使表面有效偶极矩  $D$  减少。而作为体相特性的电化学位  $\mu$  不变。在这种情况下,由式(3-38)不难看出,逸出功  $\phi$  将随偶极矩  $D$  的减少而下降。

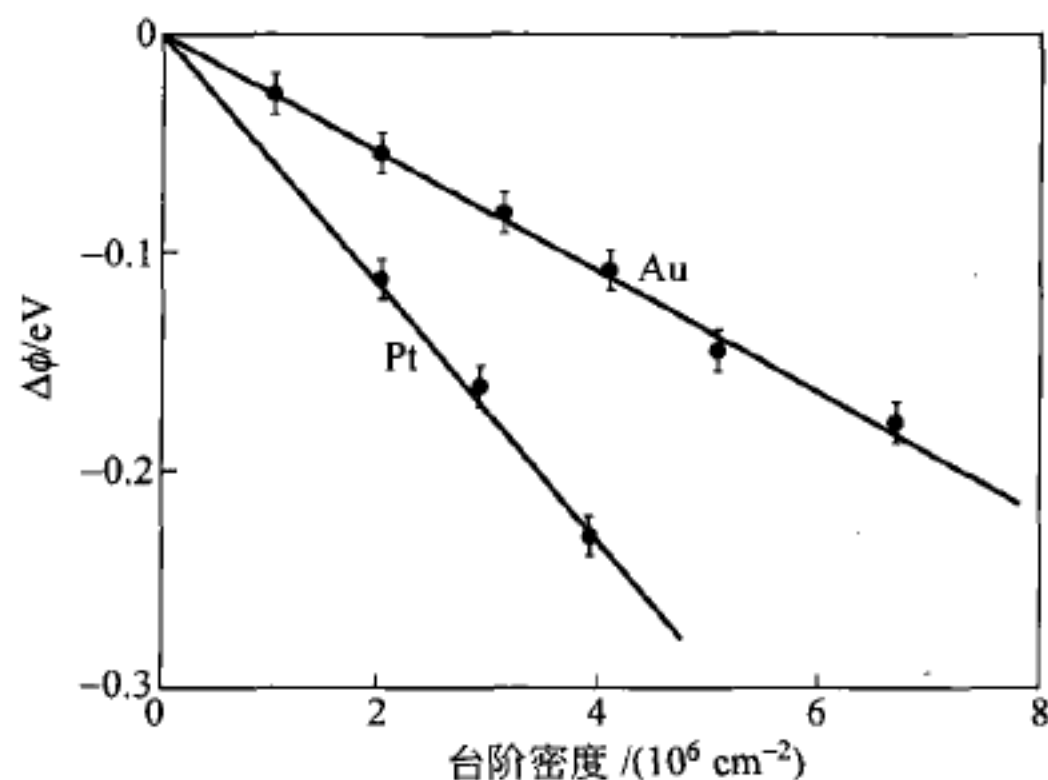


图 3-13 Au 和 Pt 台阶表面逸出功随台阶密度的变化<sup>[24]</sup>

## 3) 纳米金属颗粒的逸出功

处于纳米尺度的金属粒子,许多物化性质都发生了变化,逸出功也不例外。图 3-11 已表明,固体的逸出功在数值上就等于它的电离势。实际上,固体的电离势一般要低于构成该金属固体的单个原子的电离势,即固体的逸出功通常要低于单个原子的电离势。这是因为构成固体后,有些电子将部分地屏蔽所留下的正电荷空穴<sup>[26]</sup>。一个自然的推论:当由若干

原子形成纳米尺度的粒子时,其逸出功的大小将随尺寸大小而改变,其数值必定介于单个原子的电离势和固体逸出功之间。表 3-2 列出了碱金属的逸出功和单个原子电离势的对比,显示出较大的差别。当然,重要的是要找到随着原子聚集成簇、形成纳米粒子时,单个原子的电离势是如何接近于逸出功数值的。已有的结果表明,随着尺寸的增加,颗粒的电离势以振荡方式而不是平滑的方式减少<sup>[27]</sup>,其机制比较复杂,可能涉及原子簇的结构等因素,需要进一步研究。

表 3-2 碱金属的逸出功和电离势

	逸出功		电离势	
	$\phi/\text{eV}$	$\phi/10^{-19} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{\text{ion}}/\text{eV}$	$V_{\text{ion}}/10^{-19} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Li	2.9	4.6	5.392	8.639
Na	2.75	4.41	5.139	8.234
K	2.30	3.69	4.341	6.955
Rb	2.16	3.46	4.177	6.692
Cs	1.81	3.03	3.894	6.239

资料来源: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 1983.

#### 4. 吸附物种及覆盖率对逸出功的影响

前面讨论的是清洁金属表面的逸出功及其影响因素。当外来物在金属表面上吸附或沉积时,必将会引起基底表面电子结构变化从而导致逸出功的改变。不同的吸附物种、吸附物不同的覆盖程度对基底金属表面逸出功的影响会呈现复杂情况。

##### 1) 异质金属吸附的影响

金属拥有自由的价电子,不同金属在电子结构上彼此有一定的相似特点。但是,当一种金属吸附到另一种金属基底表面上时,前者对后者的逸出功会产生明显的影响,图 3-14 即为典型一例。将 Na 沉积在 Rh(111)晶面上,当 Na 的覆盖率由 0 提高到 0.2 时,Rh(111)表面的逸出功则由 5.4 eV 迅速下降到 2.5 eV,对碱金属-金属体系所观测到的一个主要特点是电子逸出功的明显降低。式(3-38)清楚地表明,逸出功来自包括本体和表面两部分的贡献。表面对逸出功的贡献是因为电子外溢到真空一侧形成偶极子,只有这一项对表面吸附原子或分子才是敏感的。值得注意的是,碱金属开始吸附时有很大的电荷转移并有很高的吸附热(约  $60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),这表明碱金属原子在吸附时发生了电离,它以正离子吸附在 Rh(111)表面,并将价电子转移到基底,因此它对基底的成键是离子型的。其结果,对原表面的偶极矩产生重大影响,降低 Rh(111)晶面的逸出功。碱金属在其他过渡金属表面上的化学吸附也有类似情况。然而,在较高的碱金属覆盖率下,逸出功的变化就变得很缓慢,其吸附热也逐步下降到 Na 的升华热( $23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。当表面上 Na 的覆盖率达到 0.9 而接近单原子层覆盖时,逸出功基本接近固体 Na 的逸出功 2.75 eV。历史上,人们对 W 灯丝的表面吸附适量的其他金属如 Th 等,以降低逸出功、提高发射电流,就是金属-金属吸附体系研究的实用价值之一。

##### 2) 气体吸附对金属表面逸出功的影响

讨论气体在金属表面上的吸附过程是非均相催化的主要内容之一。这里仅对气体吸附诱导金属表面逸出功的变化,及由这种变化所能提供的表面化学信息,给予初步介绍。



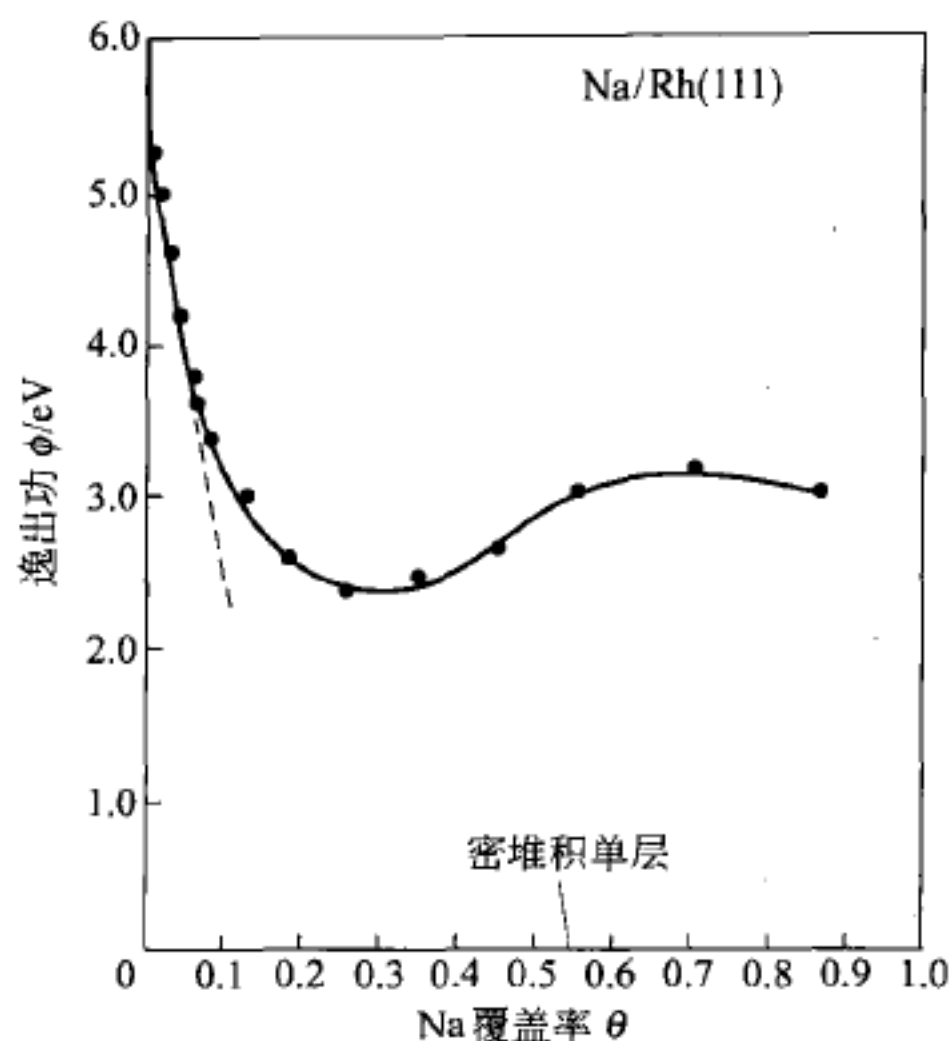


图 3-14 Rh(111)表面逸出功随 Na 覆盖率的变化<sup>[28]</sup>

图 3-15 是 Rh(111)晶面上吸附 CO 分子后逸出功的变化。在做这一实验时,还同时应用低能电子衍射(LEED)对吸附层的原格结构进行表征。不难看出,与吸附金属原子时情况不同,吸附 CO 分子后金属 Rh 的逸出功在逐步增加,而且逸出功  $\phi$  随 CO 覆盖率的变化特点与 CO 分子在 Rh 表面上成键状况、所形成的吸附层结构有确定的对应联系。

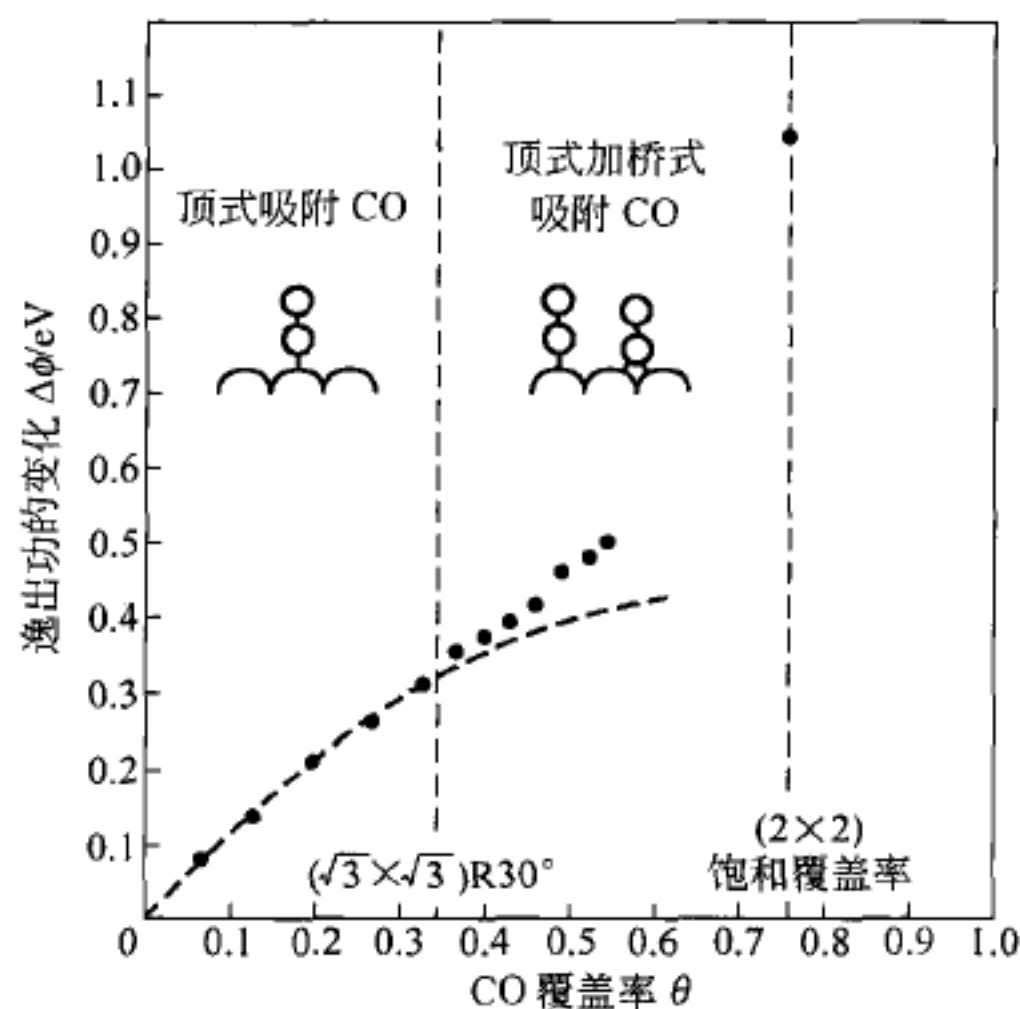


图 3-15 Rh(111)表面吸附 CO 后逸出功随覆盖率的变化<sup>[28]</sup>

事实上,吸附在金属表面上的 CO 分子,从表面获得电子,或在表面电场作用被极化产生方向背向表面的偶极子。不论是哪种情况,吸附诱导所产生的偶极矩,与清洁金属表面偶极矩的方向相同,因而逸出功  $\phi$  随 CO 吸附量提高而增加。

LEED 测定表明,低覆盖率时,CO 在 Rh(111)晶面上以线性方式与 Rh 原子结合,形成

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  原格结构;随着覆盖率提高到  $\theta > 0.33$ , 部分 CO 分子又以桥接方式与表面两个相邻的 Rh 原子结合, 这种吸附方式随覆盖率提高而增多。当  $\theta = 0.75$  接近饱和覆盖率时, 形成了  $(2 \times 2)$  原格结构, 逸出功突然达到了 1.05 eV。逸出功的突然增加是由于桥接 CO 分子比顶部吸附 CO 分子有更大的偶极矩, 也可能同饱和覆盖率下吸附层结构有序化有关。这时吸附的 CO 分子, 具有与 Rh(111) 晶面完全同向的偶极矩排列, 因而总的表面偶极矩大大提高, 导致逸出功大幅度上升<sup>[29]</sup>。

但是, 当 Rh(111) 表面吸附  $C_2H_4$  分子后, 人们观测到逸出功随  $C_2H_4$  吸附量的增加而逐步下降, 这同吸附 CO 结果完全相反, 如图 3-16 所示(图中吸附量以单分子层 ML 为单位)。CO 和  $C_2H_4$  同属可燃性还原气体, 为什么前者吸附在 Rh(111) 表面引起逸出功的逐步增加, 而后者吸附在 Rh(111) 表面会造成逸出功的逐步降低呢? 这还是要从式(3-38)进行分析。事实上,  $C_2H_4$  分子吸附在 Rh(111) 表面受极化作用后, 分子中的电荷产生重新分布, 并形成负极靠近表面而正极远离表面的偶极矩。这样,  $C_2H_4$  偶极方向与由 Rh(111) 表面电子外溢所形成的偶极矩方向正好相反, 因而出现在随  $C_2H_4$  吸附量的增加逸出功下降的现象。

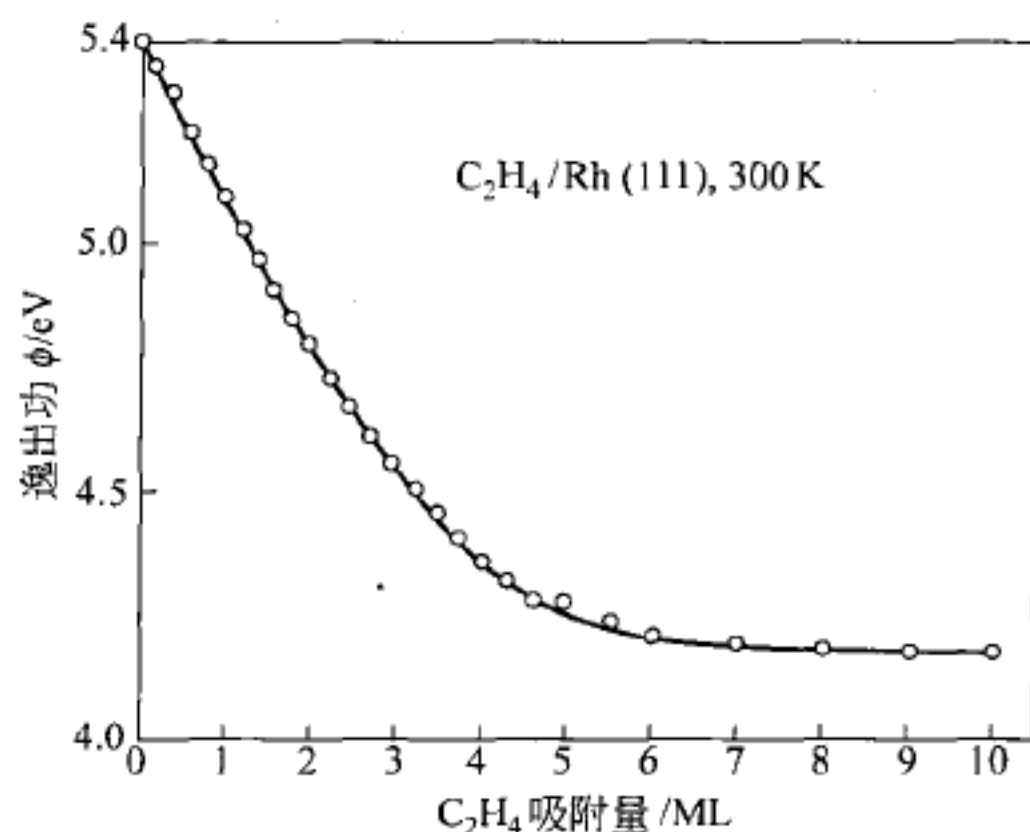


图 3-16 Rh(111) 表面逸出功随  $C_2H_4$  吸附量的变化<sup>[28]</sup>

### 3) 吸附气体对台阶表面逸出功的影响

与原子平整的理想晶面相比, 金属的台阶表面不仅存在原子水平的“粗糙”, 更重要的是台阶附近的电荷密度分布与理想晶面完全不同。因此随气体在表面上的吸附, 逸出功呈现复杂的变化, 图 3-17 是一个很好的例证<sup>[30]</sup>。这是氢在 Pt(111) 晶面及其在台阶表面 Pt(997) 上吸附时, Pt 表面逸出功的变化。对 Pt(111) 晶面, 随着氢吸附量的增加其逸出功逐步减少(见曲线 1), 这同  $C_2H_4$  在 Rh(111) 面吸附时逸出功的变化规律相似。但是对于 Pt(997) 台阶表面, 逸出功的变化情况就很复杂(见曲线 2)。参照图 3-17 下方所示台阶结构和右上角插图不难发现, 处于台阶 A、B、C 三个不同位置的原子, 其周围的电荷密度分布很不相同, 它们的化学活泼性差别也很大, 因此氢吸附时存在先后次序。即当释放较少量氢吸附时, 必然存在“竞争吸附”。图 3-17 表明, A 位优先吸附, B 位次之, 最后是 C 位吸附。这样, 当氢首先吸附在台阶下沿 A 位时, 台阶晶面逸出功有所增加, 表明这个 A 位吸附的氢所形成的偶极矩, 与 Pt(111) 基平面上外溢电子形成的偶极矩的方向一致, 因而逸出功增加。随后氢在台阶上沿 B 位吸附, 这里吸附的氢所诱导的偶极子与 Pt(111) 基面偶极子的方向相反, 因此

逸出功开始减少。随着大量的 Pt(111) 基面上氢原子的吸附,逸出功急速下降,这表明 Pt(111) 表面吸附的大量氢,所形成的偶极子与 Pt(111) 晶面外溢电子的偶极子的方向是相反的。

#### 4) W 三个不同晶面上 $N_2$ 分子吸附

20 世纪 70 年代初,Adams 和 Germer 对  $N_2$  在 W(100)、W(210)和 W(310)三个晶面上的吸附进行了细致的研究,最后总结出如图 3-18 所示的一组实验结果<sup>[31]</sup>。他们同时用低能电子衍射测定了吸附层的结构,发现这三种 W 晶面上只要覆盖 0.5 单分子  $N_2$  以后,吸附便中止。表 3-1 已表明,体心立方结构的 W 的不同晶面的逸出功虽不完全相等,但只有很小的差别。

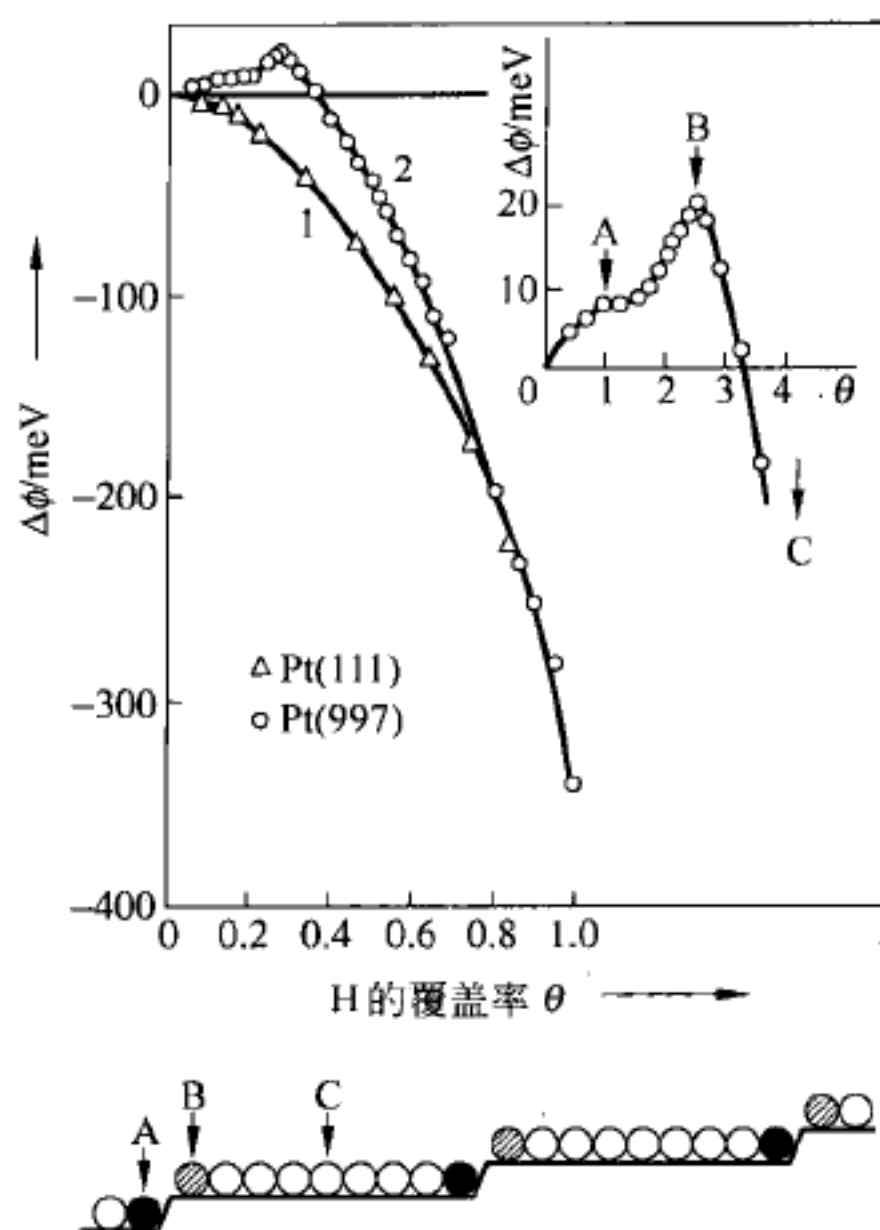


图 3-17 氢吸附在 Pt(111)及 Pt(997)台阶表面时逸出功随覆盖率的变化<sup>[30]</sup>

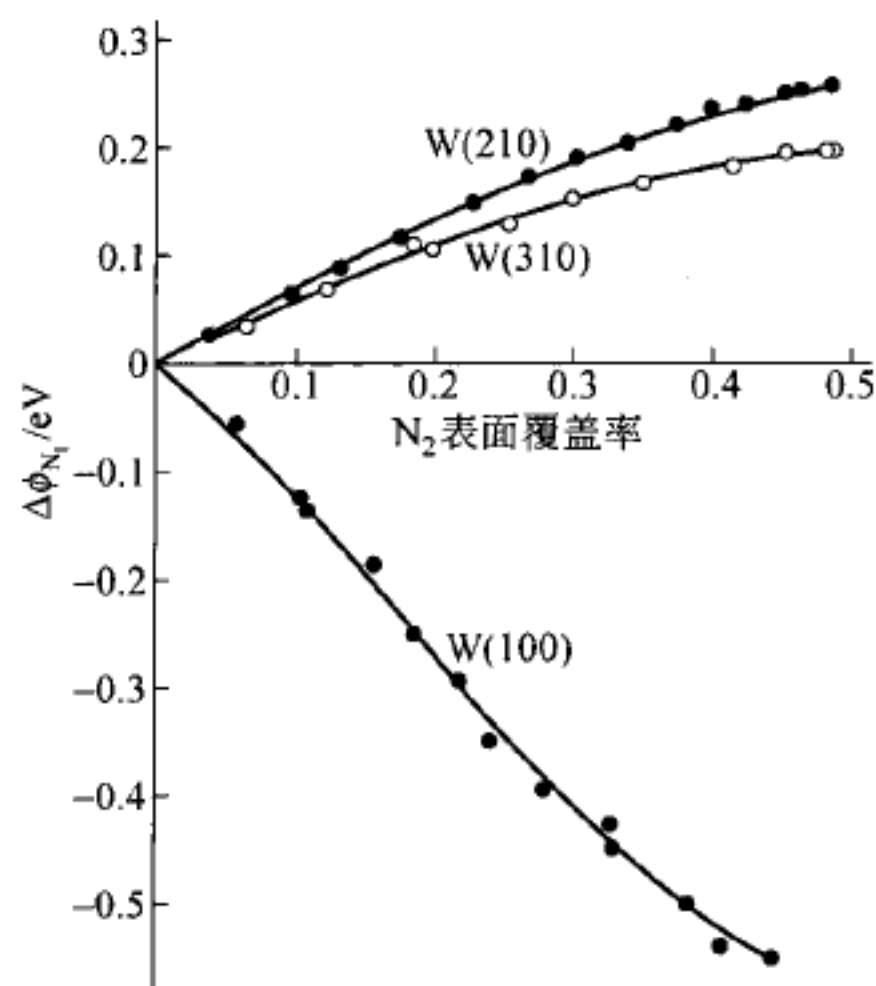


图 3-18 W 不同晶面吸附  $N_2$  时逸出功随覆盖率的变化<sup>[31]</sup>

问题是: W(100)晶面上吸附  $N_2$  后,其逸出功随覆盖率直线下降;而 W(210)和 W(310)晶面上吸附  $N_2$  后,它们的逸出功却随覆盖率稳步上升。同 W(100)相比, W(210)和 W(310)晶面不具有原子水平的平整,有些“粗糙”,属台阶表面。这样,  $N_2$  在这两类不同晶面上吸附时,它们的逸出功随  $N_2$  吸附量表现出完全相反的变化规律。这种差别可能与三个晶面上吸附  $N_2$  时,表面上发生了不同性质的电子相互作用有关。

但是,  $N_2$  吸附是如何影响 W 三个晶面的逸出功变化规律的确切机制, Adams 和 Germer 未能给出明确说明。对于这组实测结果, Prutton 在其著作中指出,是否能以表面上电子分布来说明逸出功的变化,目前还不清楚<sup>[2]</sup>。30 年后的今天,尚未见到对此问题有新的讨论。

#### 5. 逸出功变化的经验规则

基于金属表面电子结构和外来物(金属原子、气体分子)相互作用的特点,可以对金属表面逸出功的变化,总结出如下两条经验性判别规则。<sup>[26,32]</sup>

### 1) 被吸附外来物与金属表面之间发生电子转移作用

当吸附物向表面转移电子时,吸附物则以正离子形式存在于金属表面,这时金属基底表面的逸出功将减少,即  $\Delta\phi < 0$ 。相反,如果外来吸附物从基底金属表面获得电子,那么金属基底表面的逸出功将增加,  $\Delta\phi > 0$ 。

### 2) 吸附物受到表面势场影响而被极化

如果外来吸附分子所形成偶极矩方向,与金属表面外溢电子的偶极矩方向相同,那么金属的逸出功将随吸附量的增加而提高,  $\Delta\phi > 0$ ;相反,若吸附分子的偶极矩方向与金属表面外溢电子的偶极矩方向相反,金属的逸出功将随吸附量增加而减少,  $\Delta\phi < 0$ 。

这两条判别依据依然是初步的,对于分析具体吸附体系的逸出功变化时具有一定的参考价值。

## 6. 气体吸附对逸出功影响的定量分析

有了上述对逸出功变化的定性分析,对于外来物在金属表面上吸附所引起的逸出功变化,需要进一步做定量讨论。

原子或分子在金属表面上的化学吸附,将引起吸附物和金属基底之间的电荷转移,这种电荷转移必然导致金属表面逸出功的变化,其变化量取决于吸附质与基底之间的成键性质,也取决于基底表面上吸附物的覆盖率。设吸附物的表面浓度为  $\sigma$ ,被吸附分子的极化率为  $\alpha$ ,这时基底逸出功的变化可用 Helmholtz 方程表示

$$\Delta\phi = 4\pi e D_a^0 \sigma \quad (3-40)$$

式中  $D_a^0$  代表吸附物浓度很低时产生的诱导偶极矩。显然,它是在表面电场影响下吸附分子内电荷重新分布的结果,其单位为 Debye(德拜)。 $\sigma$  为每  $\text{cm}^2$  所吸附的分子数,诱导偶极矩  $D_a^0$  可表示为

$$D_a^0 = qa \quad (3-41)$$

式中  $q$  为单位电荷; $a$  为吸附质和表面屏蔽电荷之间的距离。如将有关常数代入,式(3-40)可重新写为

$$\Delta\phi = -3.76 \times 10^{-5} D_a^0 \sigma \quad (3-42)$$

然而,当  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2$  这类气体分子在贵金属表面上吸附时,会出现  $\Delta\phi$  随  $\sigma$  呈复杂变化的情况,并不如式(3-42)所示那么简单,原因是随着吸附量的逐步加大,被吸附分子之间发生去极化作用而使  $D_a^0$  值下降,这时 Helmholtz 方程不再适用。Topping 按点去极化模型对 Helmholtz 方程做了如下修正<sup>[33]</sup>:

$$\Delta\phi = -\frac{4\pi e D_a^0 \sigma}{1 + 9\alpha\sigma^{3/2}} \quad (3-43)$$

式中各符号的意义及单位如前述。对图 3-15 所示的  $\text{CO}$  在  $\text{Rh}(111)$  表面吸附的实验结果,用式(3-43)进行拟合。在  $\theta \leq 0.33$  条件下(如图 3-15 中虚线所示)可以得到:  $D_a^0(\text{CO}) = -0.2 \text{ Debye}$ ,  $\alpha_{\text{CO}} = 0.34 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ 。

## 3.3 半导体表面电子结构

半导体表面之所以具有非同寻常的电子结构和性质,主要是由于存在表面态。表面态的形成主要有两个方面:对于清洁表面,来自表面的悬挂键;对于吸附物覆盖的表面,是由



于吸附质和半导体表面原子间的成键作用。在紧密接触的金属-半导体界面处,那些金属电子波函数在能量上会与半导体带隙重叠,并以指数方式向半导体内衰减。波函数衰减的拖尾部分即代表金属诱导的表面态。这些概念适用于半导体异质结构,也适用于半导体和绝缘体界面。处于体价带最高能级(即费米能)之上的表面或界面态都可能带有电荷,根据表面电中性的要求则必然存在一个从表面或界面进入半导体内的空间电荷层。

一个理想的半导体表面,其悬挂键所含的电子数是有关价电子数的  $1/4$ , 表面上的增原子或二聚体一般会降低断键密度,从而降低表面的总能量。若表面态是空的或被两个电子所占据,还会进一步降低表面的总能量。吸附物通过与半导体表面原子形成化学键,而使悬挂键饱和,这种化学成键作用通常只改变原表面原子排列的键角,但键长几乎保持不变,因而可能使表面产生应变,提高了表面的总能量<sup>[34]</sup>。

本节将只讨论半导体表面电子结构的主要特点,说明如各种能量关系、空间电荷层结构<sup>[35]</sup>及能带弯曲现象,不涉及半导体表面和界面电子结构的理论计算,因为后者是一个复杂的理论问题,有专著可供参考<sup>[34]</sup>。

### 3.3.1 表面附近的电子能级关系

半导体表面电子结构的最大特点是,它的能带由体内向着表面逐步发生弯曲,如图 3-19 所示。由于表面态会形成一定高度的表面电位,因此相关的能量参数和体内有所不同。图 3-19 是一张典型的 n 型掺杂半导体表面附近的各种能量关系图,其中,“O”为坐标零点,同时也代表半导体表面; $E_v=0$  为真空能级,它是通常进行理论计算时的能量参考点; $\chi$  为 n 型半导体的电子亲和势; $I$  为 n 型半导体的电离能。与体内相比, $\chi$  和  $I$  这两参数因能带弯曲而出现与平带结构不同的数值。 $E_{CB}$  为导带底最低能级,而  $E_{VB}$  为价带顶的最高能级。 $E_F$  为费米能级,对于 n 型半导体它靠近导带底,通常规定  $E_F$  值恒定。 $\phi$  为逸出功, $e_0|V_s|$  为表面电位。表面最重要的电子特性之一是逸出功,它被定义为刚好位于表面外真空处静止时电子能量和刚好位于表面内费米能级处的电子能量之差:

$$\phi = E_v - E_F \quad (3-44)$$

对于金属,费米能级是电子占有能级和空能级的分界线,因此可认为金属的逸出功就等于金属的电子亲和势  $\chi$  或它的电离能  $I$  与  $E_F$  之差。但是,对于半导体情况则不同,完全填满电子的价带和完全未被电子占据的导带之间被禁带隔开,带隙的能量为  $E_g$ 。这时半导体的亲和势  $\chi = E_v - E_{Cs}$ , 而电离能  $I = E_v - E_{Vs}$ , 它们分别是导带底和价带顶相对于真空能级的能量差。因此半导体的电离能与亲和势两者之差,可用带隙宽度  $E_g = E_C - E_v$  表示,这样半导体的逸出功可表示为

$$\phi = I - (E_F - E_{Vs}) \quad (3-45)$$

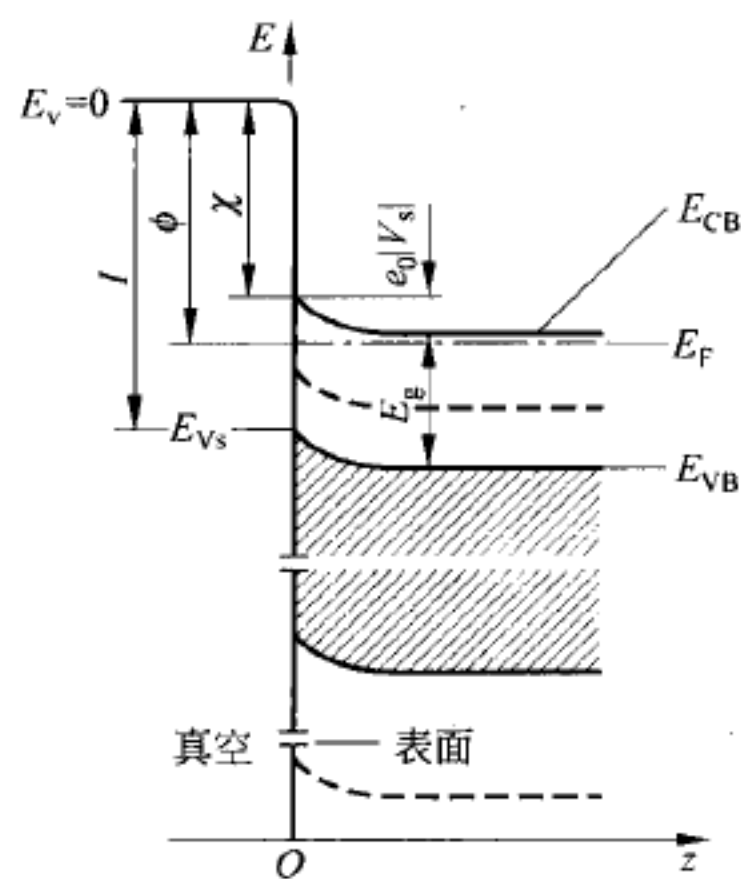


图 3-19 n 型掺杂半导体表面附近的能带结构及相关参数

参数下脚标  $s$  表示对应的量必须取表面处的数值。从图 3-19 所示的  $n$  型半导体表面电子能量关系分析,可以看出半导体表面电子结构的基本特点:

(1) 与金属电子能带结构相比,半导体表面的能带不再是平的,而出现了向上或向下弯曲的现象,表面上形成了一个高度为  $eV_s$  的势垒。习惯上将能带由表面过渡到体内平带的整个区域称为空间电荷区或空间电荷层,这是 Bardeen 1947 年提出的一个重要概念<sup>[11]</sup>。

(2) 作为能量参照的基准,费米能级通常仍取体相数值。在讨论半导体表面态时,因表面态中的电子和体内一样,也有一个分布,并服从费米统计。表面态中的费米能级  $E_F$  表征的是半导体表面态中电子的填充的能级水平。在不发生与体内电子交换时,表面态的费米能级  $E_F$  可视为已填充电子和未填充电子的表面态能级的分界线。对于讨论能带弯曲和空间电荷层结构,这是一个非常有用的概念。

有了对半导体表面电子结构状态的初步认识,很自然地要提出并回答以下一些问题:空间电荷区是怎样形成的?什么因素决定了能带向上或向下弯曲?如何估计能带弯曲程度及空间电荷层的尺度范围?这种能带弯曲对半导体表面的电子传输特性会产生什么样的影响等。下面将对这些问题逐一进行讨论。

### 3.3.2 费米能和逸出功

对于未掺杂的本征半导体,其本征费米能可表示为<sup>[36,37]</sup>

$$E_F = \frac{E_{CB} + E_{VB}}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_V}{N_C} \right) \quad (3-46)$$

式中  $E_{CB}$  和  $E_{VB}$  分别为导带底和价带顶的能量;  $N_V$  和  $N_C$  分别代表价带顶和导带底的有效态密度;  $k$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为热力学温度。室温下, GaAs 半导体的  $N_V$  为  $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_C = 4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。将有关数值代入式(3-46),会发现方程中的第一项远大于第二项,因此本征半导体的费米能级位于禁带中间。

实用半导体材料都要进行掺杂,如目前广泛使用的半导体材料 Si,其本征费米能级位于带隙中间,但是当掺入 As 元素后则形成  $n$  型半导体,其费米能级上移靠近导带底。如掺入 B 元素则形成  $p$  型半导体,它的费米能级则下移接近价带顶。这样,不同类型的掺杂物种和不同掺杂量,会分别形成  $n$  型和  $p$  型两种半导体,它们的费米能级则处于带隙中的不同位置。室温下,对于只有浅施主掺杂能级  $E_D$ 、施主掺杂浓度为  $N_D$  的  $n$  型非简并半导体,设掺杂物全部电离,这样导带中的电子浓度就等于掺杂物浓度  $N_D$ 。在这种条件下其费米能为

$$E_{CB} - E_F = kT \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right) \quad (3-47)$$

而对于  $p$  型掺杂半导体,当受主掺杂物浓度为  $N_A$  并全部电离,室温下  $p$  型非简并半导体的费米能级可表示为

$$E_F - E_{VB} = kT \ln \left( \frac{N_V}{N_A} \right) \quad (3-48)$$

既然费米能级会因不同掺杂物种、不同掺杂量在改变,而真空能级是不变的,其结果是半导体的逸出功的大小会因掺杂物种不同而改变。如对 Si 而言,它的  $p$  型半导体的逸出功必定大于  $n$  型半导体。注意,通常的实验测定值反映的是表面逸出功,这里必须考虑受主掺

杂和施主掺杂引起能带分别向下和向上弯曲的影响<sup>[34]</sup>。图 3-20 为典型一例。清洁的 Si(111)晶面在 UHV 条件下经热退火处理会形成(7×7)重构表面,不管体相掺杂的类型如何,室温下测得的逸出功为 4.6 eV<sup>[35]</sup>。另一方面,测得体相电离能为 5.3 eV<sup>[38]</sup>,这样,不论是 n 型或是 p 型掺杂,由式(3-45)得到的费米能级的位置在价带顶上 0.7 eV,这种特性通常称为表面费米能级钉扎(pinning)。对图示掺杂密度的 Si(111)-(7×7)表面,Richter 测得 p 型和 n 型体费米能级分别在价带顶上 0.3 eV 和 0.88 eV 的位置<sup>[39]</sup>。因此,图 3-20 所给出的室温下 p 型和 n 型样品表面费米能级的等同位置实际上意味着:对 p 型掺杂 Si(111)-(7×7)表面,能带向下弯曲了  $0.7\text{ eV}-0.3\text{ eV}=0.4\text{ eV}$ ;而对 n 型 Si 半导体,表面能带向上弯曲了  $0.88\text{ eV}-0.70\text{ eV}=0.18\text{ eV}$ 。因为对这两种样品,费米能级和体相能带之间的差值在表面方向上逐渐增大,这样在表面附近必然存在如图 3-19 所示的空间电荷层。对于 p 型和 n 型半导体,这个空间电荷层分别是由带负电荷的受主和带正电的施主所形成。

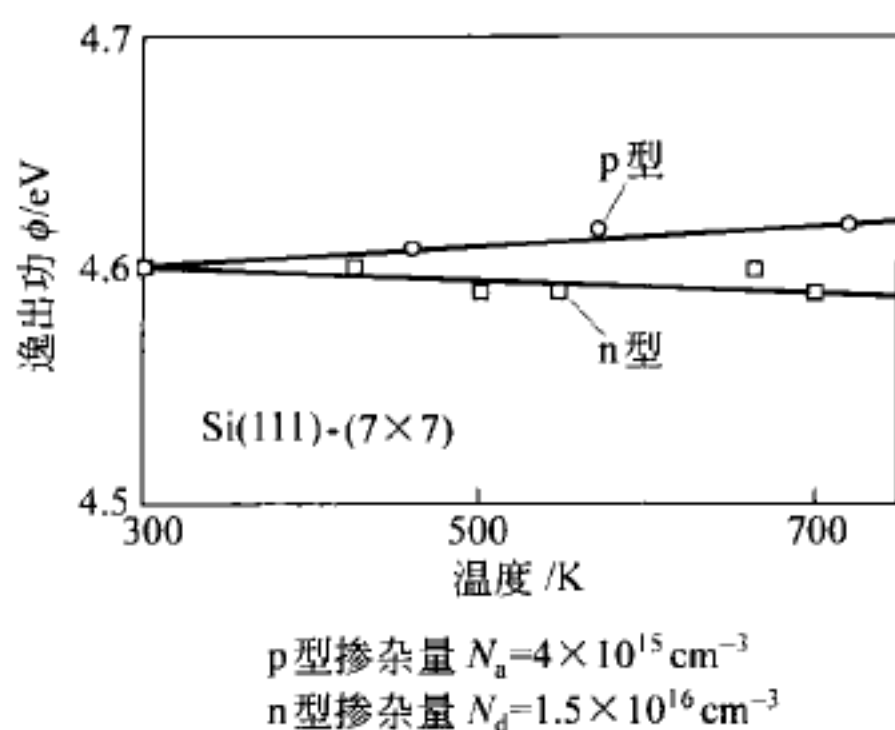


图 3-20 Si(111)-(7×7)表面逸出功和温度的函数关系<sup>[34]</sup>

图 3-20 所示的实验结果表明,这两个样品的逸出功对温度的变化很不敏感。说明从室温到 700 K 温度范围内,费米能级只有很小变化。文献中,已对一些元素和化合物半导体的费米能级钉扎的数据汇列成表<sup>[34]</sup>,可供参考。对于半导体表面,习惯用费米能级来讨论表面电子态,而逸出功概念一般用来讨论异质界面上的肖特基势垒。

### 3.3.3 费米能级的动态变化及钉扎

前面已指出,由于表面态的存在引起了能带在表面区域弯曲,形成了空间电荷层。这就改变了表面附近的电荷密度分布,从而改变了费米能级相对于价带顶的位置。显然,通过测量费米能级相对于价带顶位置的变化,可以研究半导体表面态的存在状况,分析表面能带弯曲的特点。对于半导体制造业,费米能级是一个重要的参数。

理想的 III-V 和 II-VI 族化合物半导体(110)面无本征表面态,具有平带结构。但是,随着解理后半导体表面上的原子弛豫和重构,可以预计表面的费米能级相对于价带顶的数值必定会有所改变。国际上不少著名学者对此进行大量的实验研究<sup>[40~44]</sup>,认识到表面缺陷、表面氧吸附、表面上沉积金属都会引入表面态或界面态,改变费米能级的钉扎位置。他们采用“缺陷模型”、“无序模型”企图对实验结果做出合理的解释<sup>[45~47]</sup>,但仍存在一些问题,需要进一步研究。其中一个最重要的问题就是 InP 和 GaAs 表面费米能级钉扎位置的准确



测定。

如果仪器测量时的响应速度比表面原子弛豫的速度要快得多,就有可能通过测量获得表面原子的弛豫过程与费米能级的动态变化之间的对应联系。当然这类研究需要十分苛刻的实验条件。1998年,著者研究小组和香港中文大学合作,对掺杂 GaAs 和 InP 解理后(110)晶面的费米能级的变化进行了适时分析。实验是在 UHV 条件下对掺杂 GaAs 或 InP 进行解理并获得新鲜的(110)表面,应用 XPS 技术对试样进行原位跟踪分析,发现并测得费米能级的动态变化,取得了所预期的实测结果。归纳起来得到了如下几点重要结论<sup>[48~51]</sup>。

### 1. 掺杂 InP(110)和 GaAs(110)表面

对重掺杂 n 型 InP(掺杂元素为 S,载流子密度为  $2.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )和 p 型 InP(掺杂元素为 Zn,载流子密度为  $3.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )解理后的(110)面,分别用 XPS 技术对 In 3d 轨道结合能进行跟踪分析,所得结果如图 3-21 所示。图中横坐标代表分析次数,它是以连续分析的时间进行标定,每次分析时间为 2 min。左侧纵坐标为 In 3d 轨道结合能,右侧纵坐标为相应费米能级,图中的实测点代表 In 3d 轨道结合能和对应费米能级随检测时间的变化。

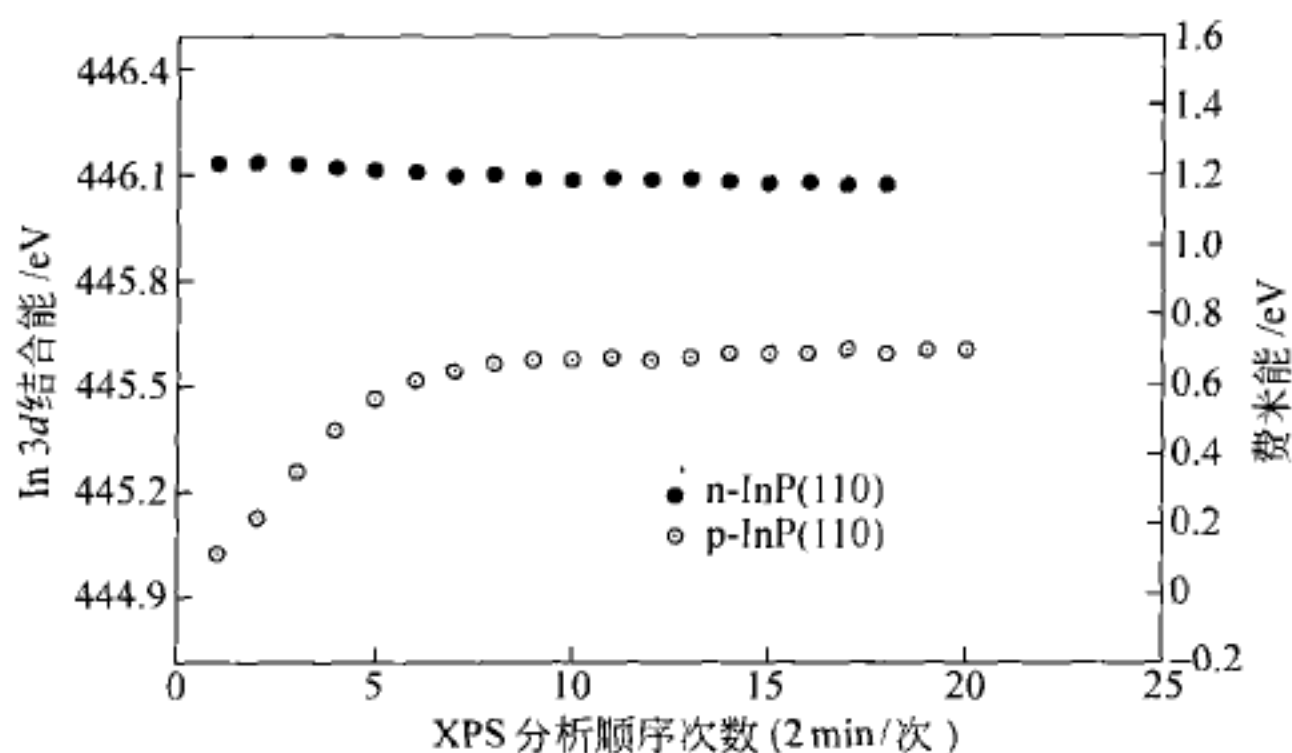


图 3-21 n 型和 p 型 InP(110)表面费米能级随时间的动态变化及钉扎

不难看出,解理后的 n 型 InP(110)面,In 3d 轨道结合能从 446.15 eV 降到 446.05 eV,只下降了 0.1 eV;相应的费米能级基本不随时间变化,在 40 min 内始终保持在 1.2 eV,只有 0.1 eV 的微小改变,显示表面能带有微小向上弯曲。

但是,解理后 p 型 InP(110)面的情况则完全不同,In 3d 轨道结合能增加达 0.65 eV。XPS 测得的元素结合能是以费米能级为参照,因此它的变化或直接反映元素化学状态的改变,或由费米能级的改变引起的。实验样品是在真空度优于  $5 \times 10^{-9} \text{ Pa}$  条件下解理并原位进行 XPS 分析,化学环境并没有变化;同时,XPS 信号主要来自表面几个原子层,因此解理后 In 3d 轨道结合能的变化只能归结为样品表面费米能级的改变所致。既然刚刚解理后的费米能级相对于价带顶为零,随着时间的延长,所测得的费米能逐步提高,在大约 20 min 后费米能级钉扎在 0.65 eV。这表明 p 型 InP(110)面存在表面态,并由此引起表面能带明显向下弯曲。

采用同样的实验研究方法,我们对重掺杂 GaAs(110)表面 Ga 2p 轨道结合能进行了实时 XPS 分析,其结果如图 3-22 所示。与 InP 不同的是,解理后 n 型 GaAs 和 p 型



GaAs(110)面, Ga 2*p* 轨道结合能和相应的费米能随时间的延长都发生了变化。其中, n 型 GaAs 中 Ga 2*p* 轨道结合能随表面弛豫时间的延长, 逐步由 1122 eV 降到 1121.6 eV, 相应费米能级下降了 0.4 eV, 最后钉扎在 0.8 eV。而 p 型 GaAs 的 Ga 2*p* 轨道结合能则从 1120.85 eV 逐步升高到 1121.15 eV, 相应的费米能级升高了约 0.3 eV, 最后钉扎在 0.4 eV。

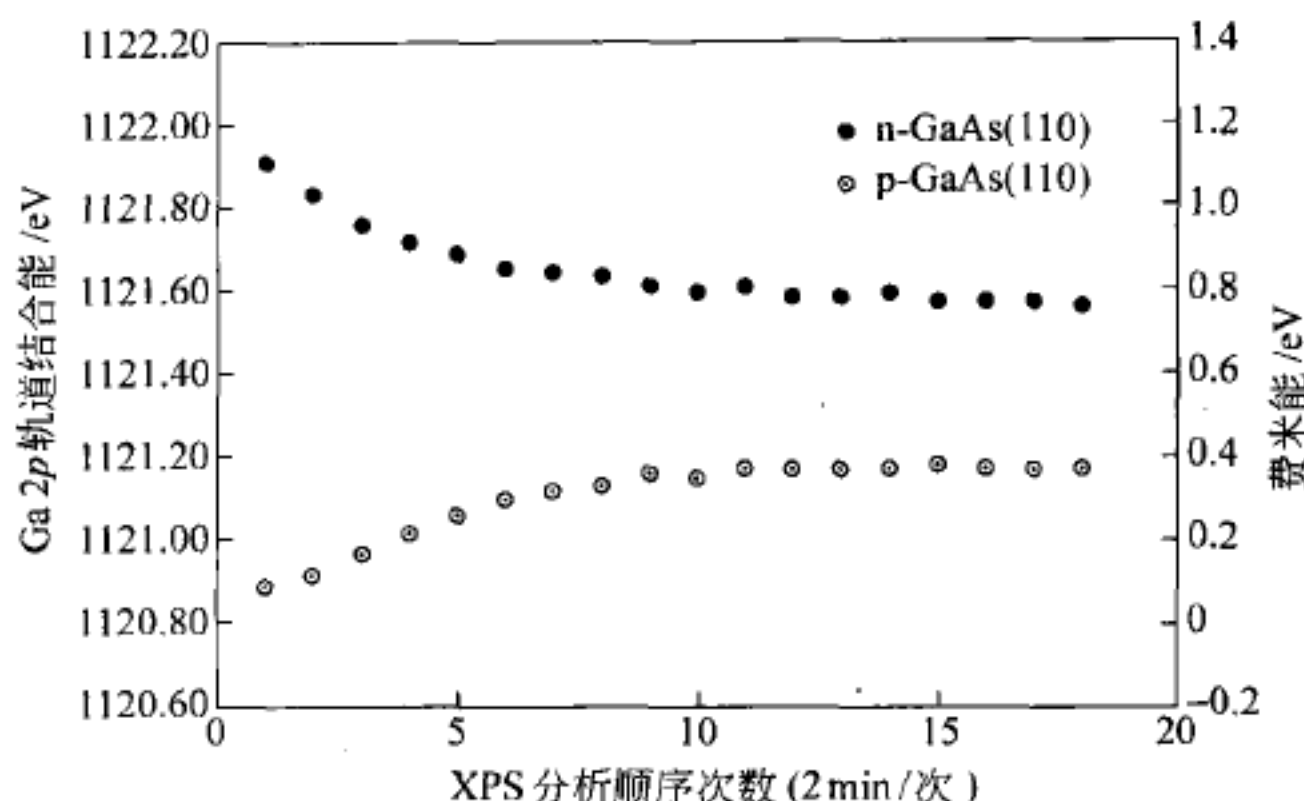


图 3-22 n 型和 p 型 GaAs(110) 表面费米能级随时间的动态变化及钉扎

显然, 不论是 n 型还是 p 型 GaAs(110) 面, 都存在密度较高的表面态, 解理后的晶面电子结构都存在能带弯曲, 表现在费米能级的逐渐变化。对于 n 型 GaAs(110) 表面, 它们引起能带向上弯曲; 而 p 型 GaAs(110) 晶面上的表面态, 引起能带向下弯曲。

上述实验结果表明, 解理后的 p 型 InP(110) 面、n 型及 p 型的 GaAs(110) 面, 它们的电子结构都是不稳定的, 表现为费米能级随时间的动态变化, 最后趋于稳定并钉扎在一个恒定的数值。这种表面电子态的变化过程, 实际反映了刚刚解理表面电子结构由不稳定到稳定的弛豫。

## 2. 残留气体的影响

目前, 关于 III-V 族化合物半导体表面态的研究结果还有一些争论。争论的核心是 InP 和 GaAs 解理后表面是否存在本征表面态, 是否存在费米能级钉扎<sup>[41,52]</sup>。有些研究表明<sup>[53~55]</sup>, 在 InP 和 GaAs 表面上, 即便只有 0.1 单原子层外来气体的吸附, 也会诱发表面缺陷使费米能级发生位移。因此, 有理由怀疑分析系统中的残余气体, 特别是其中的氧已对费米能级产生影响。为进一步确认上述实验结果以及分析的合理性和可靠性, 我们对不同超高真空条件下解理后的掺杂 InP 和 GaAs 样品, 分别重复了上述的 XPS 分析, 其目的是考察系统中残余气体(氧)的影响, 得到如图 3-23 和图 3-24 所示的结果。

图 3-23 是在  $9.0 \times 10^{-9}$  Torr 和  $4.0 \times 10^{-9}$  Torr 两个超高真空条件下, 对 p 型 InP(110) 面测得的结果。不难看出, 真空度降低了 1.25 倍, 但是 In 3*d* 轨道结合能和相应的 InP 费米能级随时间的变化趋势并没有改变。这个结果至少表明没有测出超高真空中残留气体的影响。

同时, 我们对 n 型和 p 型两种 GaAs(110) 表面在不同真空条件下做了 XPS 测定, 其结果如图 3-24 所示。这组结果显示, 真空度下降了 1.25~2.5 倍, 刚刚解理后的表面, 不论是

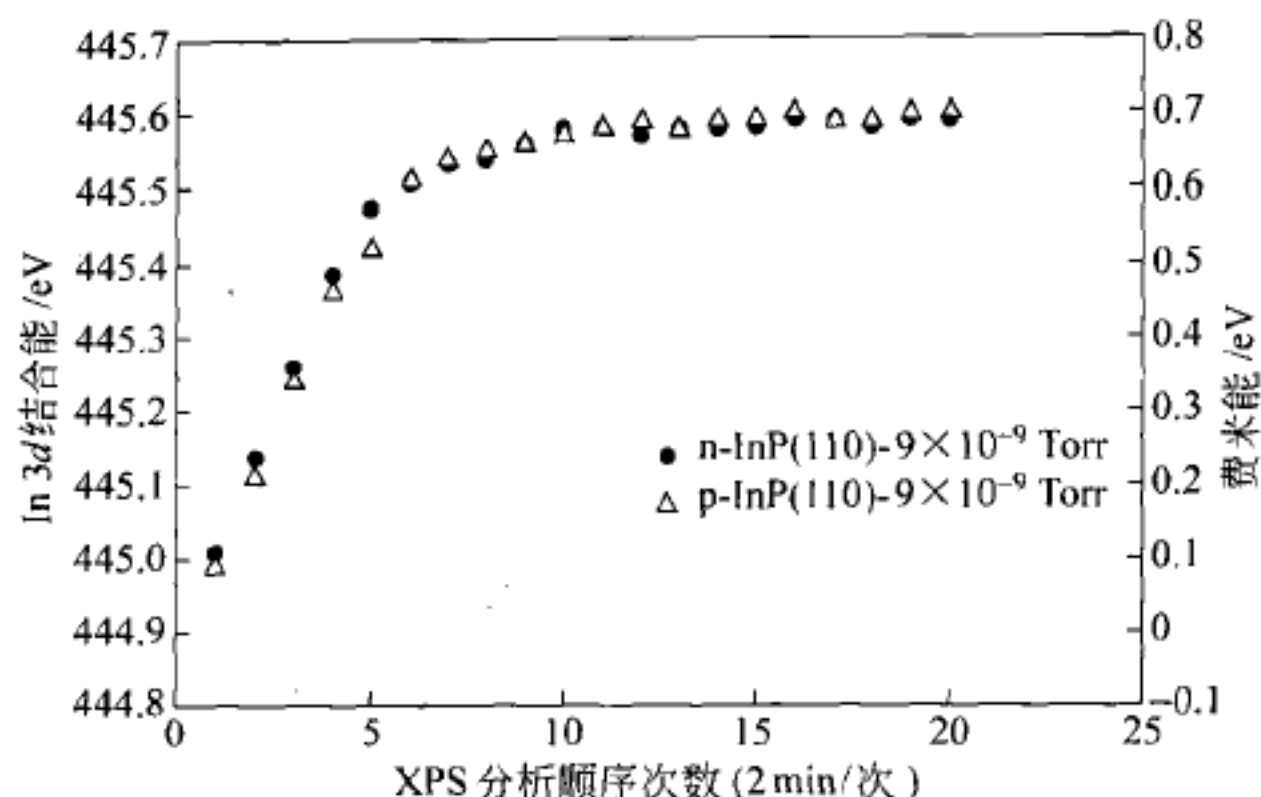


图 3-23 不同 UHV 条件下解理 InP(110) 样品 In 3d 结合能及费米能级钉扎

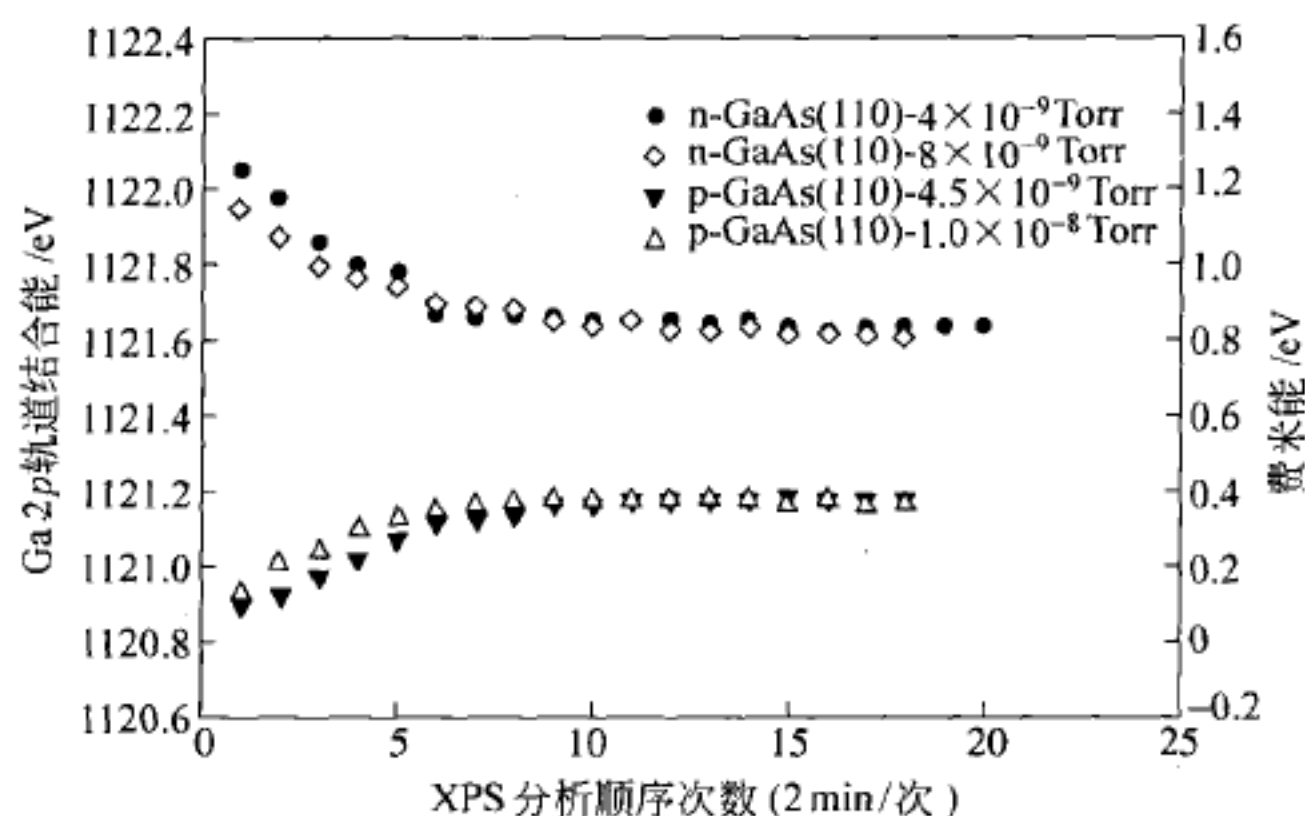


图 3-24 GaAs(110) 晶面 Ga 2p 轨道结合能和费米能级动态变化特征

n 型还是 p 型 GaAs, 其 Ga 2p 轨道结合能及相应的表面费米能级位移幅度减少约 0.1 eV。这表明, 在实验测定的真空度范围内, 残留气体的影响不大, 依然清楚地显示费米能级的动态变化特征。

上述实验结果进一步证明, 解理后掺杂的 InP(110) 和 GaAs(110) 面所发生的费米能级动态变化, 是由于刚刚解理后的表面(包括可能的缺陷)因相邻原子配位数的减少, 以及悬挂键的存在, 因此表面上的原子必然要发生弛豫、重构; 相应地, 表面电子结构也必然发生变化, 表现为费米能级的逐步位移, 最终稳定并钉扎在体相费米能位置。低能电子衍射 (LEED) 实验, 也证明解理后的 GaAs 表面 As 原子向外膨胀了 0.05 nm, 而 Ga 原子向内收缩了 0.03 nm<sup>[56,57]</sup>。

### 3. 载流子密度对费米能级动态变化特征的影响

掺杂物种类会改变半导体费米能级的位置, 形成 n 型和 p 型两种导电类型的半导体。掺杂量的多少将影响载流子的密度, 对表面区的能带结构也必然产生影响。作为研究的重点, 我们只关心载流子的密度是否会影响解理后 InP(110) 面和 GaAs(110) 表面费米能级的

动态变化特征。图 3-25 为 n 型和 p 型 InP 表面 XPS 分析结果。不难看出,对于 n 型 InP (110) 表面,体载流子密度对费米能级没有明显影响,解理后也没有看到费米能级随时间的动态变化,掺杂和非掺杂的 n 型 InP 样品,其费米能级最终都钉扎在 1.2 eV。

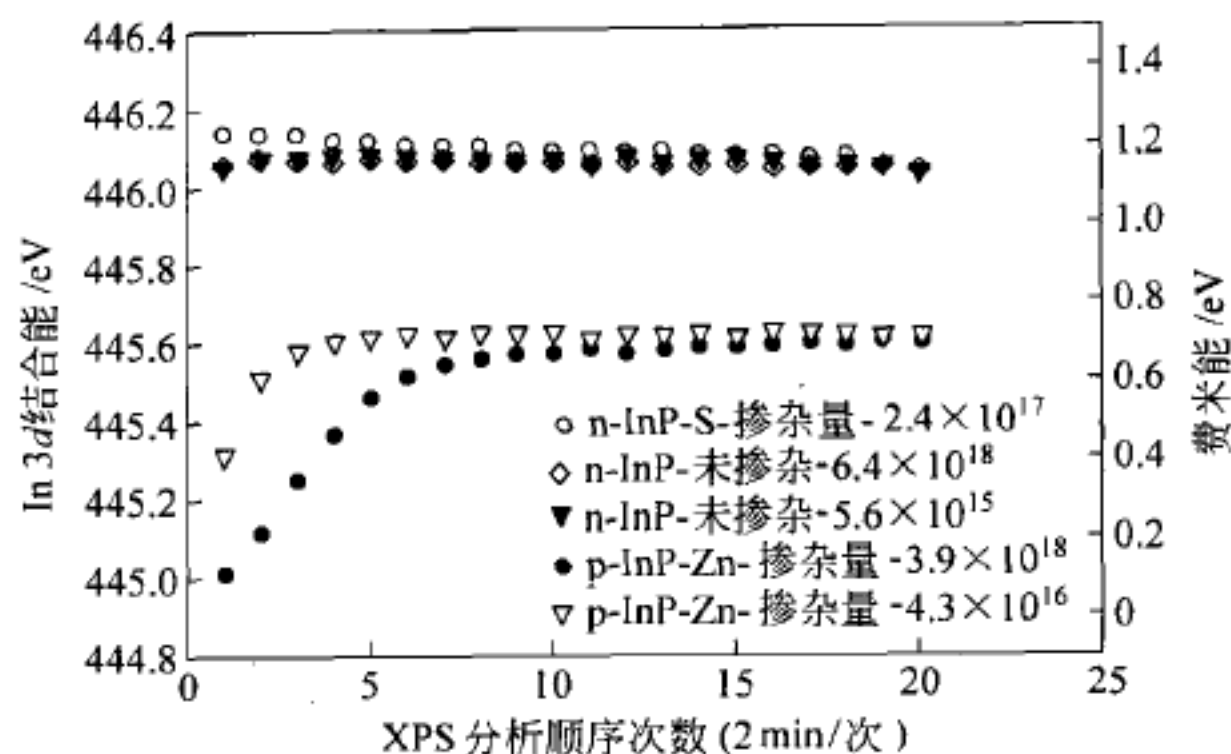


图 3-25 UHV 条件下解理 InP(110)样品 In 3d 结合能及费米能级钉扎

然而,p 型掺杂 InP(110)表面情况略有不同,除了观测到解理后样品表面费米能级随时间的动态变化特征外,还可以看到载流子密度越高,解理后费米能级随时间变化的幅值越大,但费米能级的最终钉扎位置仍然保持相同为 0.65 eV。Spicer 在综合大量的实验结果基础上认为<sup>[45]</sup>,InP 半导体表面存在两个缺陷能级,它们分别是位于价带顶上 1.2 eV 的施主能级和位于价带顶 0.85 eV 的受主能级。其中施主能级和图 3-25 所示实验结果比较一致,但受主能级和我们的测量值约有 0.2 eV 的差别。

与 InP 情况很不相同的是,掺杂 GaAs 半导体解理后 Ga 2p 轨道结合能和相应的费米能级的动态变化,出现如图 3-26 所示的实验结果。对于 n 型 GaAs(110)面,重掺杂(其载流子密度为  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )和轻掺杂(载流子密度为  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )相比,后者费米能级向下位移 0.4~0.5 eV,最后钉扎在价带顶上约 0.8 eV,前者费米能保持恒定,对于 p 型 GaAs,轻掺杂时费米能级基本恒定,而重掺杂样品的费米能级出现动态变化。总之,不论是 n 型还是

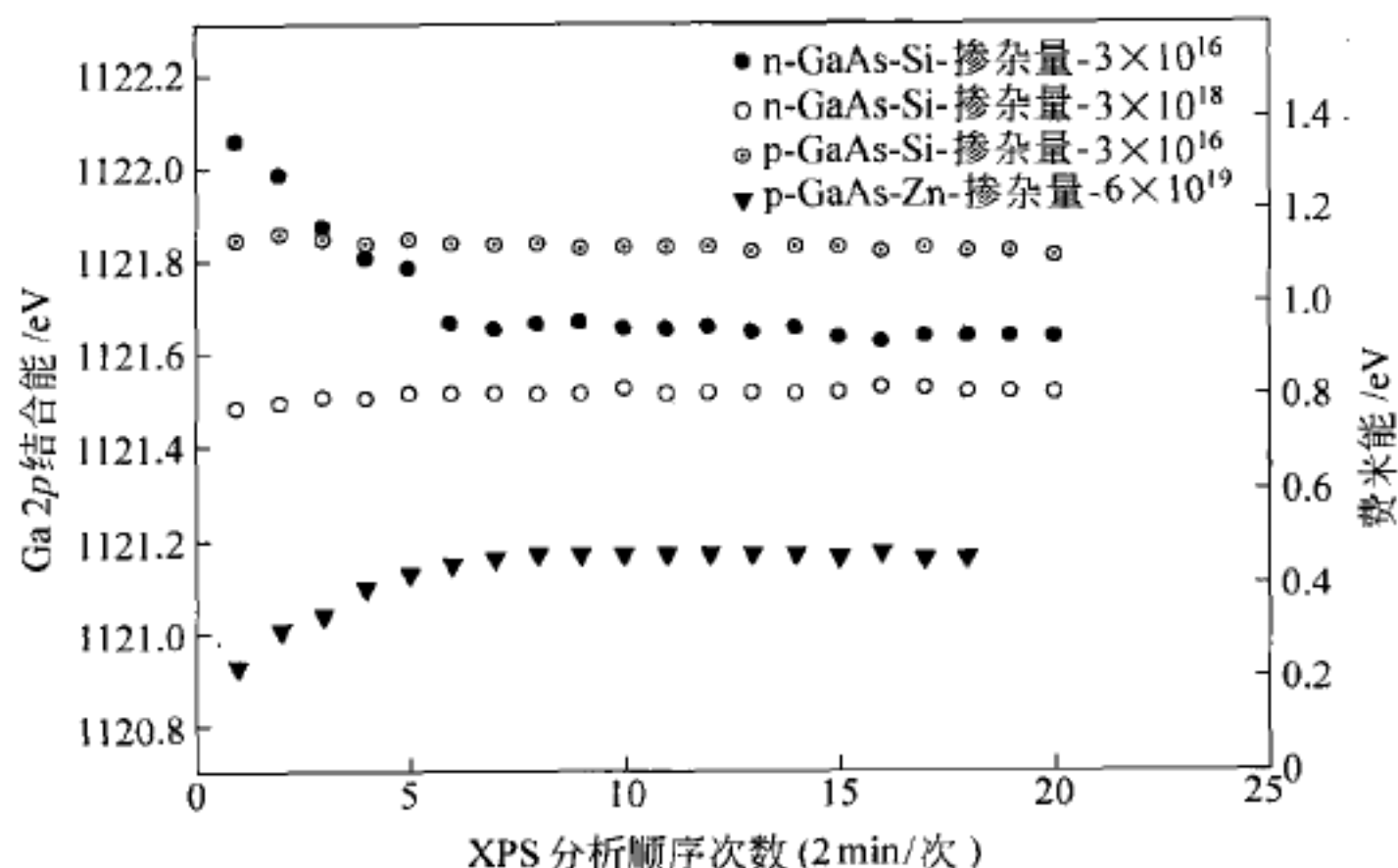


图 3-26 GaAs(110)晶面 Ga 2p 轨道结合能和费米能级动态变化特征



p 型 GaAs, 掺杂浓度对表面费米能级动态变化有明显的影响。

#### 4. 离子束诱发费米能级的变化

如用离子束轰击掺杂 InP 和 GaAs 表面, 会引起表面原子结构的损伤, 从而产生各种表面缺陷并引起结构的不稳定。这些表面缺陷自然要产生表面态, 而结构不稳定又必然会影晌能带结构, 特别是费米能级的位置。

实验时, 首先测得 n 型和 p 型 InP(110) 弛豫后最终的费米能级钉扎位置, 并以此作为参照基准。接着用能量为 100 eV、但剂量不等的 Ar 离子束轰击试样表面, 分别测得对应于不同剂量的费米能级钉扎位置, 得到了 n 型和 p 型 InP 费米能级的变化, 如图 3-27 和图 3-28 所示。图中的纵坐标为费米能级的位移量, 横坐标以离子束强度的对数值表示。由这组结果不难看出:

(1) 经 100 eV Ar 离子轰击, 样品的费米能级都发生了明显的位移, 且随着辐照剂量的增加, InP(110) 半导体费米能级逐步向禁带中间方向移动。

(2) 随离子束剂量的增加, 费米能级的位移量逐步提高。但是, 当剂量达到约  $10^{16}$  离子数/ $\text{cm}^2$  以后, 费米能级的变化达到极限: 对 n-InP(110) 面, 费米能量变化幅值为 0.20 eV; 而 p-InP(110) 面费米能的变化幅值为 0.25 eV。

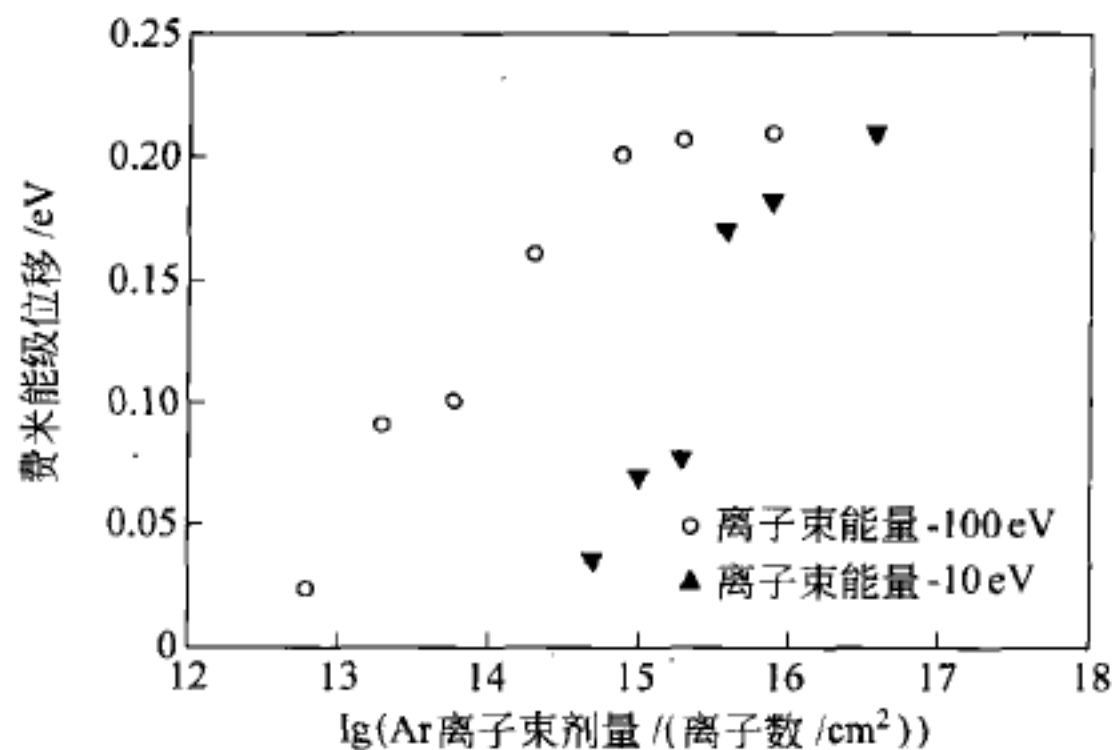


图 3-27 Ar 离子束诱导 n-InP(110) 表面费米能级位移

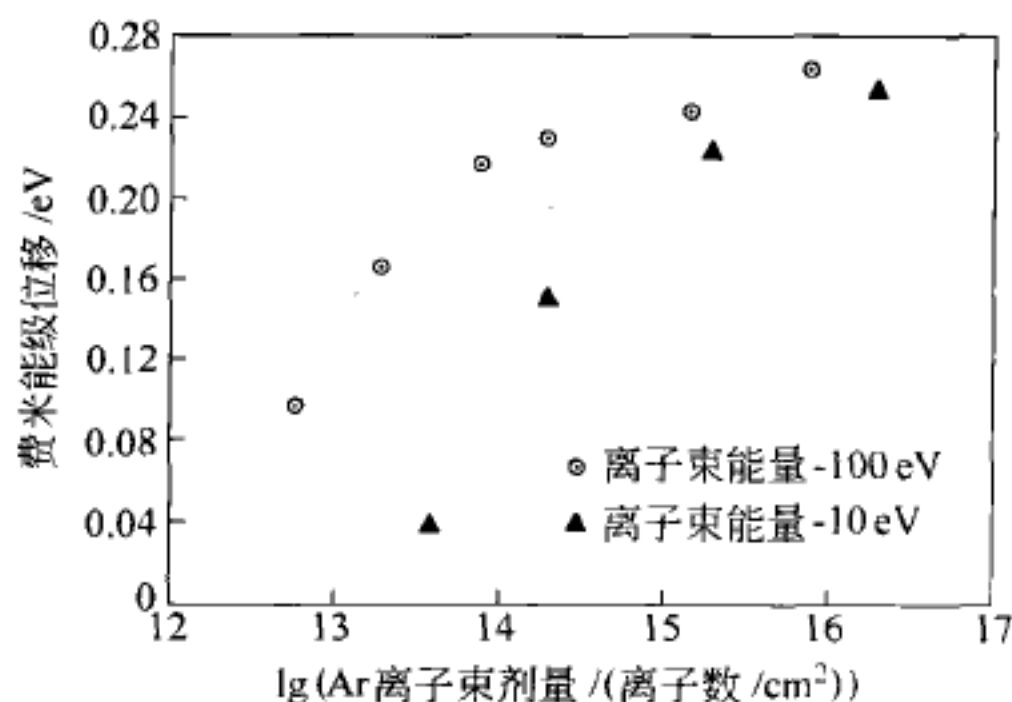


图 3-28 Ar 离子束诱导 p-InP(110) 表面费米能级位移



(3) 当用 10 eV 能量 Ar 离子源轰击上述样品表面时,会得到相同的结果,如倒黑三角符号所示。但是,为达到上述极限费米能级位移,所需的离子束剂量增加到约  $10^{17}$  离子数/ $\text{cm}^2$ 。这表明在 10~100 eV 能量范围内,离子束的能量和剂量在引起费米能级变化中具有互补作用,即用低能(10 eV)、高剂量(约  $10^{17}$  离子数/ $\text{cm}^2$ )离子束溅射,与用高能(100 eV)、低剂量(约  $10^{16}$  离子数/ $\text{cm}^2$ )离子束轰击 InP 样品时,所引起的费米能级变化是相同的。

对于掺杂 GaAs 半导体,我们用上述方法做了同样的实验,也发现了离子束能量和剂量之间的互补作用,得到了相似的结果<sup>[58]</sup>。

3.3.4 空间电荷层

由图 3-9 可以看出,金属表面自由电子通过隧道效应进入真空一侧,出现正负电荷分离,在真空-表面边界形成了空间电荷区。但是,由于金属的自由电子密度非常高,以致所形成的空间电荷区范围只限于表面最外单原子层,而表面以下的原子都被很高的自由电子密度有效屏蔽。

对于半导体,其表面附近的电荷密度分布和金属大不相同,半导体表面附近的空间电荷区可能向着半导体内扩展几十乃至几百个原子层。对于这类半导体表面,特别是当它和外来气体分子发生相互作用时,这个空间电荷区的形成及其影响很值得认真讨论。这里,我们只强调半导体表面势垒  $V_s$  的大小、表面势垒进入表面之下的深度范围  $d$ ,以及  $V_s$  与半导体特性(如载流子的体积密度  $n_c$ )之间的关系,因为这些参数是认识并研究半导体表面空间电荷结构特性的关键。

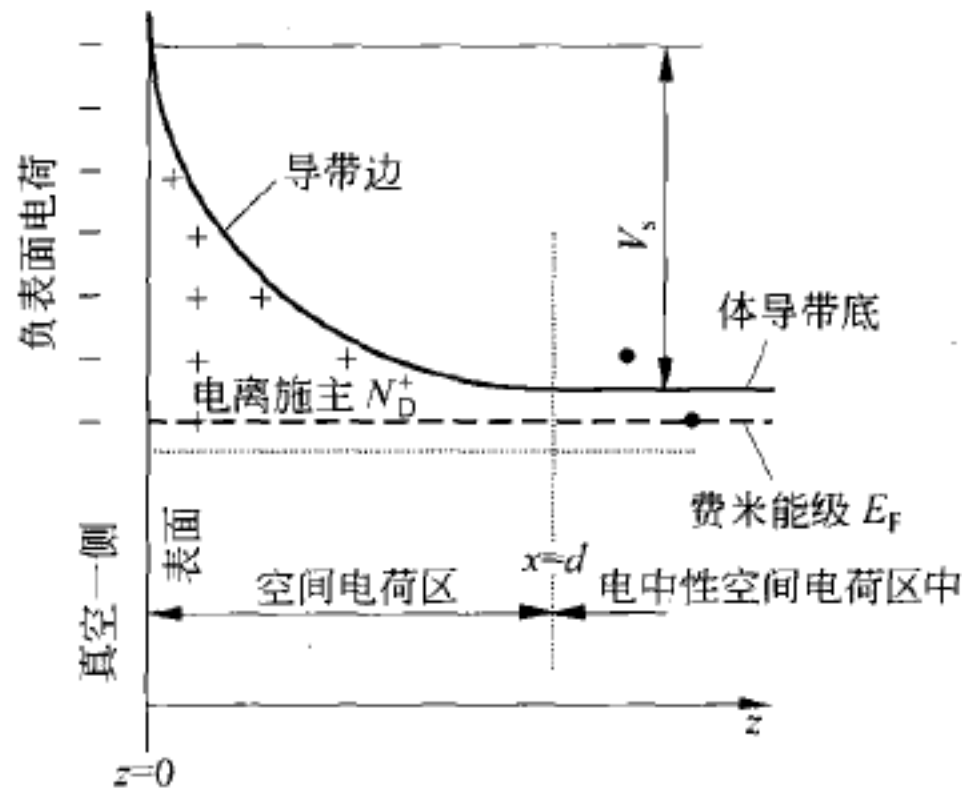


图 3-29 吸附受主型分子后 n 型半导体表面空间电荷层结构示意图

作为一例,图 3-29 是对 n 型半导体表面附近空间电荷层所作的定性模型表征。事实上,当 n 型半导体表面吸附受主型气体分子后,分子将从表面取得电子从而形成负电荷区,这些负电荷来自半导体中施主掺杂物电离所产生的电子。为保持表面区电中性条件,从表面向着体内形成了同坐标方向相反、以指数方式衰减的表面电位,这种电位分布满足 Poisson 方程:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{\rho_c(z)}{\epsilon\epsilon_0} \tag{3-49}$$

式中  $\epsilon$  和  $\epsilon_0$  分别代表半导体介电常数及真空介电常数。在图示模型中,电荷密度  $\rho_c(z) =$

$eN_D^+$ ,  $N_D^+$  为电离的施主掺杂浓度。对式(3-49)进行两次积分得到

$$V(z) = -\frac{e}{2\epsilon\epsilon_0} N_D^+ (z-d)^2 \quad (3-50)$$

由式(3-50)不难看出:

(1) 当  $z=d$  时,  $V(z)=0$ , 表明空间电荷层的尺度在  $d$  值大小范围。即从表面向体内  $d$  距离内, 能带由弯曲恢复到正常的体相平带;

(2) 当  $z=0$  时,  $V(z)=V_s$ ,  $V_s$  右下角标注的  $s$  为表面。这样, 由式(3-50)可得到表面电位  $V_s$  的大小为

$$V_s = \frac{e}{2\epsilon\epsilon_0} N_D^+ d^2 \quad (3-51)$$

假设空间电荷区内的全部自由电子都被吸附气体俘获在表面。在表面之下电荷空间区则留下等量的正电荷。设掺杂半导体内的电子密度为  $n_c^b$ , 则在单位面积范围内有

$$en_c^b d = eN_D^+ d \quad (3-52)$$

将式(3-52)代入式(3-51), 并作重新排列, 得到

$$d = \left[ \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_s}{en_c^b} \right]^{1/2} \quad (3-53)$$

这里将  $d$  称为德拜长度, 以此作为度量表面静电效应的穿入深度。

由式(3-53)不难看出, 半导体材料中自由载流子浓度越高, 表面外电场进入介质中的深度越浅, 有如图 3-30 所示特征。如载流子的浓度大到  $10^{22}/\text{cm}^3$  以上, 空间电荷区被限制在表面最外单原子层内, 因为很高的自由载流子密度, 将屏蔽由于电荷不平衡引起的静电场穿入。对于金属及其合金, 基本就是这种情况, 其  $V_s$  和  $d$  值都很小; 然而对于半导体和绝缘体, 情况就不同了, 在室温下它们的载流子浓度只有  $10^{10} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$ , 因此在材料表面就存在一定的势垒高度、进入体内深度达几千个单原子层。这就是半导体器件对环境变化特别敏感的缘故。由此可见, 表面形成空间电荷区, 导致能带弯曲是半导体表面电子结构的最基本特征。按照图 3-19 所示能量关系,  $eV_s = E_{VB} - E_{Vs} = E_{CB} - E_{Cs}$ , 它将唯一地确定空间电荷层载流子密度和空间电荷层的势垒形状<sup>[34]</sup>; 由于表面势垒  $V_s$  的变化与图中所确定的坐标方向  $z$  向反, 因此  $V_s < 0$  时能带向上弯曲,  $V_s > 0$  时能带将向下弯曲。按照能带弯曲方向和弯曲程度, 人们把表面附近的可动载流子区分为三个不同的状态: 载流子耗尽层、反型层和累积层, 详见有关文献<sup>[34, 59]</sup>。

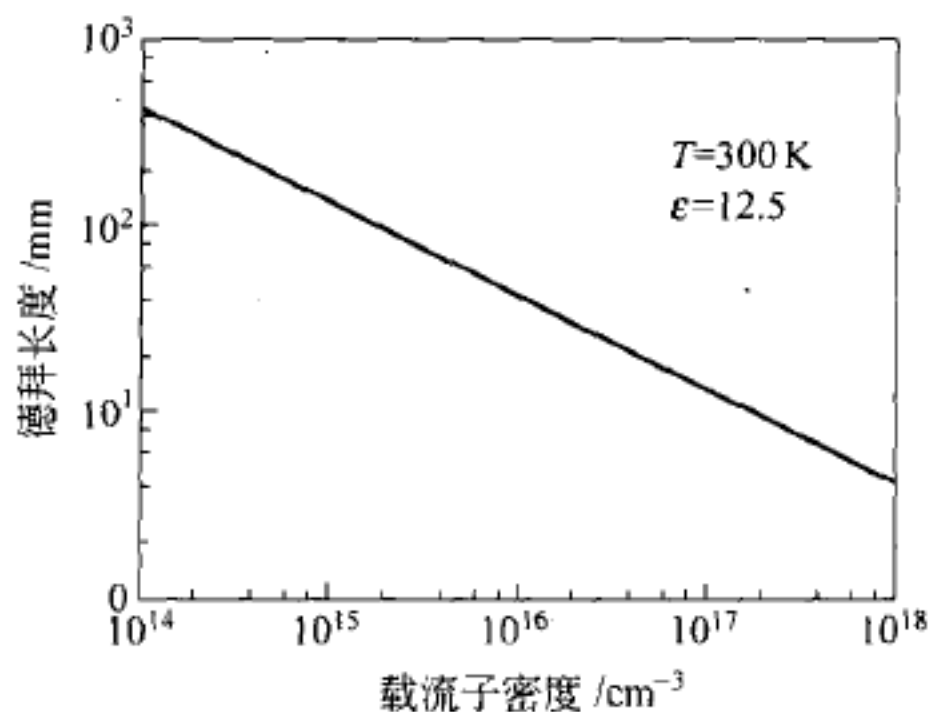


图 3-30 室温下本征德拜长度作为载流子密度函数<sup>[34]</sup>

对于金属氧化物半导体,表面同样也存在空间电荷层结构和能带弯曲现象,也可以用实验方法测出解理面附近的能带弯曲和有关参数<sup>[60]</sup>。

### 3.4 金属氧化物表面电子结构

以陶瓷为代表的金属氧化物是一类新型材料<sup>[61]</sup>。与金属及半导体相比,金属氧化物具有非常宽的电子结构特性:从具有最宽带隙结构的绝缘体  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  到很窄带隙宽度的半导体  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ;从具有金属特性的  $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$  和  $\text{ReO}_3$  到具有超导体特征的  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  等。有些金属氧化物,如  $\text{BaTiO}_3$  是铁电体,有些如  $\text{WO}_3$  等则是反铁电体。有些金属氧化物,如  $\text{V}_2\text{O}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  随着温度的变化,它们的电子特性会发生金属-非金属的过渡。有些金属氧化物,如掺 Cr 的  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,随掺杂量的改变,也出现金属-非金属的过渡。金属氧化物如此多变的电子特性,在技术上有很高的利用价值,因此它已成为一类新型电子材料。

值得强调的是,金属氧化物电子结构对表面性质的影响要比几何结构的影响大得多。因为电子结构的变化范围太大,故将其分为非过渡金属氧化物和过渡金属氧化物,分别进行讨论是比较方便的,前者阳离子价轨道是由  $s$ 、 $p$  轨道组成,而后者阳离子价轨道具有  $d$  轨道的对称性。非过渡金属氧化物又分为过渡金属前和过渡金属后两类。下面对它们的表面电子结构特点进行介绍。

#### 3.4.1 过渡金属前金属化合物

过渡金属前氧化物(pre-transition metal compounds)主要指碱金属氧化物和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,它们属于宽带隙结构的绝缘体。通常,从概念和理论上讨论它们的电子结构时,有定域分子轨道方法和非定域能带理论两种方法。以  $\text{MgO}$  为例,图 3-31 是按照离子模型表示的价带和导带结构。按照离子模型,对于  $\text{MgO}$ ,填满电子的最高能级是  $\text{O}^{2-}$  上填满电子的  $\text{O } 2p$  轨道,最低未占有轨道则是  $\text{Mg}^{2+}$  离子的  $\text{Mg } 3s$  轨道。

从能带理论考虑,按照与晶格平移对称性一致,其占有轨道和非占有轨道都看成是充分扩展的 Bloch 态。这种离子型能带结构是,以  $\text{O } 2p$  和深层  $2s$  组合并填满电子的价带,而空的导带则由  $\text{Mg } 3s$  和  $3p$  组合而成。然而,就定域模型而言,能带模型也可引入能带之间不同程度的混合或杂化(hybridization),这样价带通常就是金属-氧成键轨道的组合,导带则是它们的反键轨道组合。实际上在处理具体问题时,在许多方面这两个模型是等价和互补的。

以  $\text{MgO}$  为例,可以用图 3-31 说明如何用离子模型得到价带和导带能级。图左边第一行代表自由离子的电子能级。图中  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  能级为 9 eV,相对于真空能级为正,因为  $\text{O}^{2-}$  离子作为孤立的实体是很不稳定的。另一个  $\text{Mg}^+/\text{Mg}^{2+}$  能级,取  $\text{Mg}$  二级电离能的负值。为使正常离子结构稳定,必须把离子置于晶格中。当把正、负离子放到一起,由于彼此间的 Coulomb 静电作用便形成了离子晶体。格点上的正、负离子彼此间存在静电作用,通称为马德隆势,这个势能的大小与计算晶格能时所用的马德隆常数成比例。在拥有近邻  $\text{Mg}^{2+}$  离子的  $\text{O}$  位置,其位能值为正;在  $\text{Mg}$  离子处的位能值为负。如果仅考虑离子间的马德隆势作用,那么计算得到的  $\text{MgO}$  带隙宽度高达 24 eV,但实验测得的带隙宽度  $E_g$  仅为 7.8 eV。理论和实验值相差如此之大,其原因是什么? 仔细分析不难发现,用简单的库仑静电作用来



计算这种离子型化合物的能带结构时,忽略了以下两个重要的因素。

### 1) 静电极化作用

静电极化作用是由于电场中的电荷分布变形而引起的。对于任何一个固体,移走或加入一个电子,对极化的影响都是重要的,因为它能使体系中电子结构发生弛豫,这有利于体系的稳定。极化作用的结果降低了电子加入时的能量;同样,极化作用使得从体系中拿走电子也比较容易些。极化项可以用不同的理论模型进行计算。

### 2) 带宽影响

带宽影响是由于相邻离子轨道的重叠而引起的。带宽影响的大小不能单独用定域离子模型来计算,而必须用能带理论,同时还要结合实验进行测定。已有的大多数计算结果表明, $O\ 2p$  价带宽为  $6\text{ eV}$ ,而比较扩散的  $Mg\ 3s$  轨道其带宽要略大于  $6\text{ eV}$ 。

综合上述分析,同时考虑到极化作用和带宽这两个因素,最后得到  $MgO$  的带隙宽度为  $7.8\text{ eV}$ ,如图 3-31 所示。这是综合运用两种模型,成功理解  $MgO$  能带结构的范例。

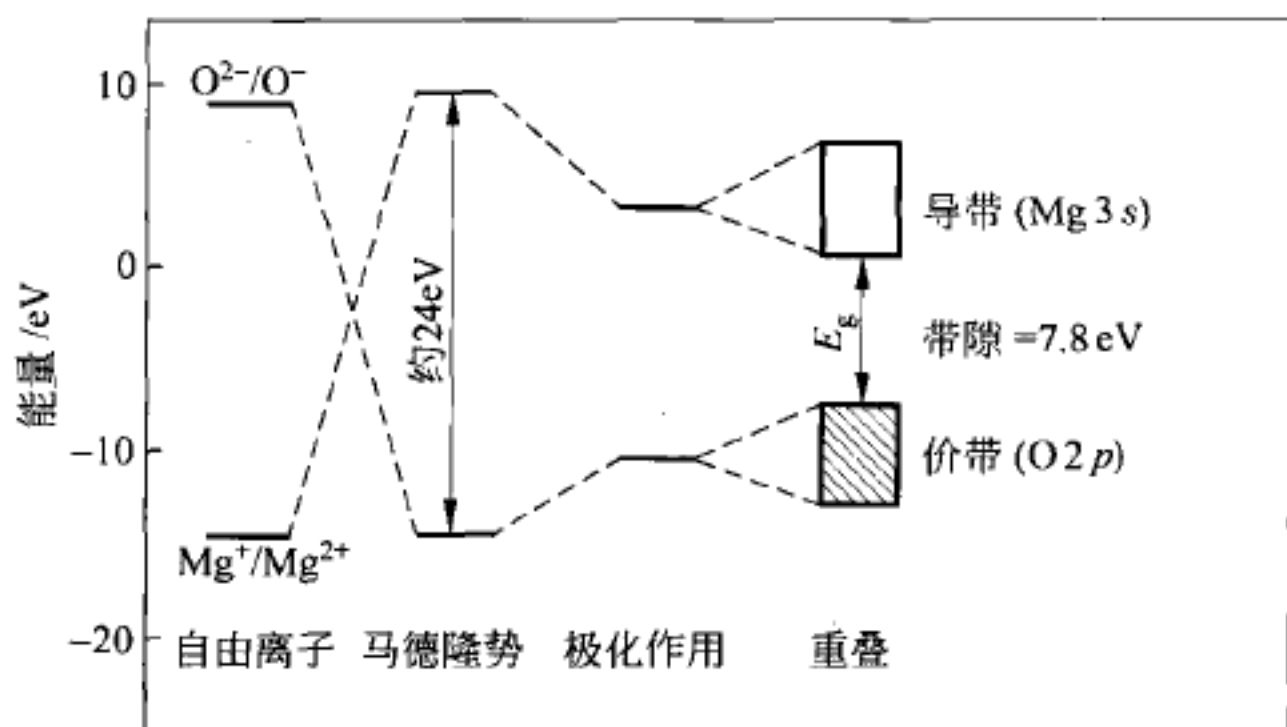


图 3-31 由离子模型推演出的  $MgO$  价带和导带电子结构<sup>[62,63]</sup>

上述分析步骤,对于研究体缺陷和表面的影响是十分重要的。如果把离子晶格中  $O^{2-}$  作为氧的正常状态,并依靠马德隆势作用才能稳定,显然表面上的马德隆势是比较小的。可以预料, $MgO$  表面将有比  $7.8\text{ eV}$  更窄些的带隙,甚至会有像  $O^-$  离子这种较低电荷的稳定状态。上述离子模型至少是半经验性的,所以用一级原理来计算能级应当更适合一些。有人用非连续变分法(DV- $X_\alpha$  法)对  $MgO$  原子簇进行了理论计算,得到如图 3-32 所示的结果<sup>[64]</sup>。图 3-32 大致显示了体相能带结构与表面各有关分子轨道电子能级的对比,图 3-32 的左边代表体相轨道能级计算结果,图的右边是对应于  $MgO(100)$  表面计算的对应轨道能级,其中标记为  $6a_{1g}$  和  $6t_{1u}$  的空轨道,基本上分别代表与  $O\ 2p$  有很小混合的  $Mg\ 3s$  和  $Mg\ 3p$  轨道。在  $-5\sim-8\text{ eV}$  之间的各个能级为占有轨道,主要是  $O\ 2p$ ,但也有一些来自  $Mg$  成键轨道的贡献。

这个计算结果显示, $MgO$  的体带隙宽度等于  $3e_g$  和  $6a_{1g}$  两轨道的能量差  $9.7\text{ eV}$ ,比实测值高出  $2\text{ eV}$ 。这个差别在原子簇计算中并不是个别情况,是可以接受的。但是,如果把体相与表面计算的结果进行比较,不难看出表面上的带隙宽度降低了许多,因为表面带隙为  $4b_1$  和  $11a_1$  两轨道的能量差等于  $7.2\text{ eV}$ ,比体相理论值低了  $2.5\text{ eV}$ 。其原因主要是由于最低未填充电子能级(基本是  $Mg\ 3s$ )降低的缘故。这种表面带隙变窄的现象,是由于表面附近马德隆势降低、表面与体相阴-阳离子电荷传递不同,以及由于表面电位梯度所产生的表面离子波函数的极化



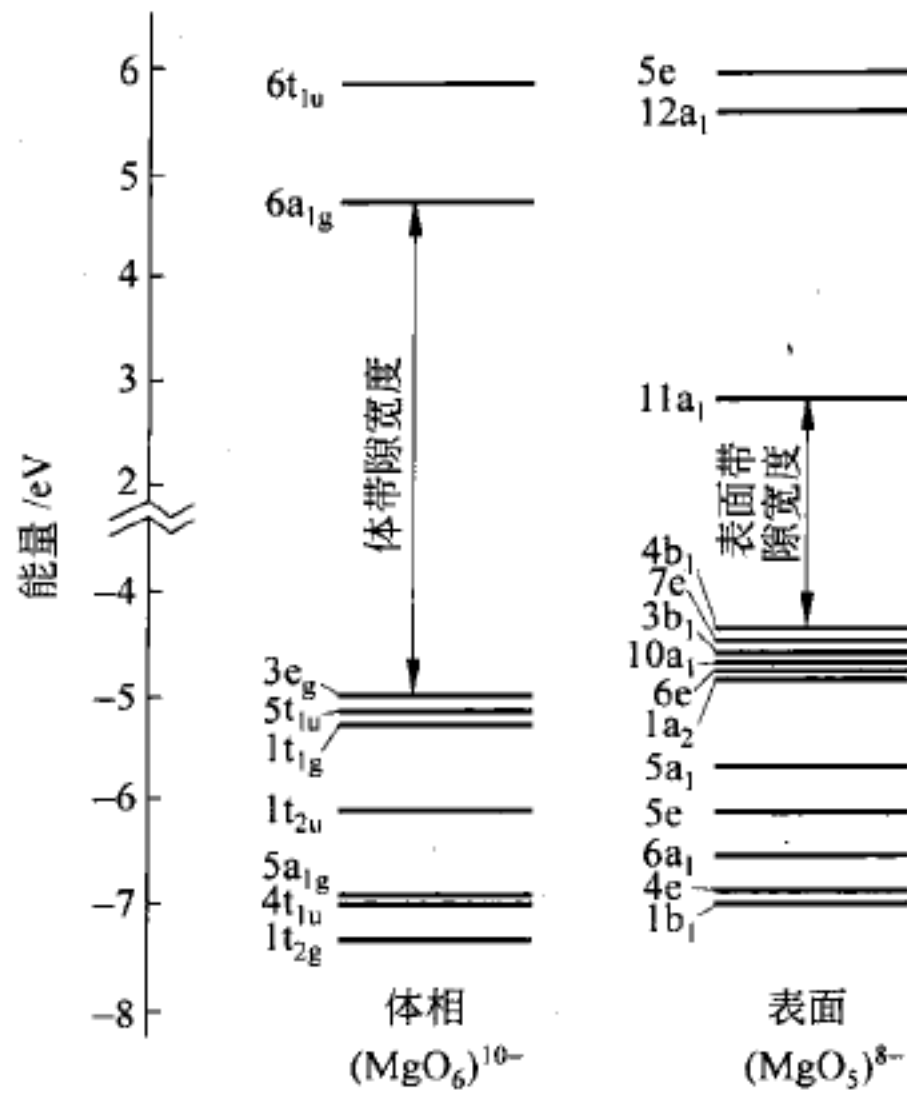


图 3-32 对 MgO 原子簇用 DV-X<sub>α</sub> 法计算的轨道能量  
左图代表体相,右图代表 MgO(100) 表面<sup>[65]</sup>

作用,这三个因素综合作用的结果。

应当注意的另一点是, MgO 这类金属氧化物往往存在体缺陷,这些缺陷会在体带隙中产生电子能级<sup>[34,65]</sup>;而它们的表面缺陷浓度通常要比体缺陷浓度高得多,因为形成表面缺陷所需要的能量较低,所以热平衡条件下表面缺陷浓度较高。对于体相,缺陷浓度与温度及其他如氧分压等参数有关;而到了表面,缺陷浓度还与制备方法有关。各种表面缺陷必然对表面电子结构产生不同的影响。以 MgO(100) 表面为例,其缺陷主要与晶面、缺陷类型以及它们的配位数有关。对 MgO(100) 晶面不同位置进行计算,其马德隆常数也各不相同,但都大大低于体相和理想晶面。这些数值都是对非弛豫表面的计算结果。显然,经退火处理后的弛豫表面,因为缺陷大大减少,因此它的马德隆常数会比较接近体相值。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是另一种重要的过渡金属前金属氧化物,它在陶瓷、催化、集成电路制造等方面都是极为重要的材料,它的电子结构与 MgO 情况基本相似。用自洽扩展的 Hückell 紧束缚近似进行了计算,所得结果如图 3-33 所示<sup>[66]</sup>,其中横坐标上  $\Gamma$ 、M、K 为布里渊区边界对称点。图中左侧是未经弛豫的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面能带结构及其体能带在表面上的投影(画有斜线部分);右侧为总的状态密度(DOS),如曲线包围的部分 CB、UVB 和 LVB 分别代表导带、上价带和低价带的投影, S<sub>p</sub>、

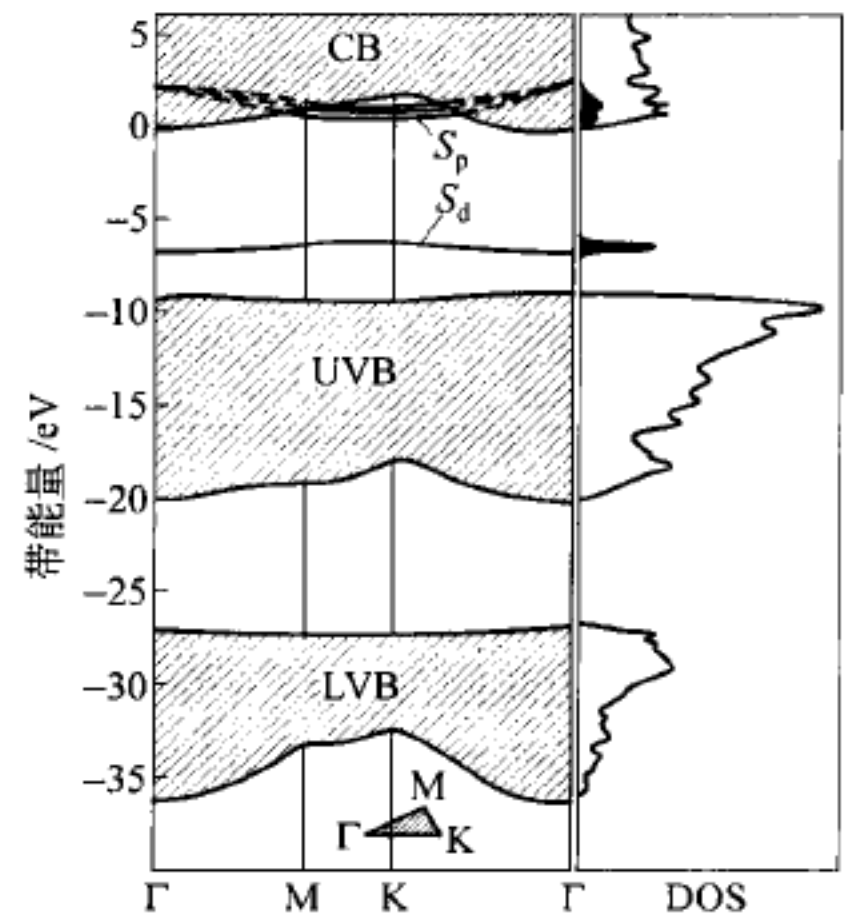


图 3-33  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 晶面能带结构和状态密度(DOS)  
S<sub>p</sub> 和 S<sub>a</sub> 为表面态, CB、UVB 和 LVB 分别为体导带、上价带和下价带的投影<sup>[66]</sup>



$S_d$  为表面态。由这个计算结果,不难看出  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  晶面电子结构的某些特点:

(1) 表面上 Al—O 键的离子特性要低于体相,特别是刚刚解理后的新鲜表面。

(2) 在价带顶之上 3 eV 处,存在几乎没有色散的空表面带  $S_d$ ,它主要是由表面 Al 离子的 Al 3s 和 3p<sub>x</sub> 悬挂键所组成,也混入少量的 O 2p 轨道。这种表面态的能量强烈地依赖于表面 Al 离子的有效电荷。另外还存在一个与体带重叠的表面态  $S_p$ 。

(3) 对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,其(0001)晶面暴露的是 Al 离子;而(10 $\bar{1}$ 0)晶面暴露的是氧离子。这两个晶面上的离子在解理后都要发生尺度约 0.04 nm 的弛豫,结果使表面上的 Al—O 键部分地恢复离子特性。但是(10 $\bar{1}$ 0)表面态比(0001)晶面要复杂,当出现氧离子空位时会产生三种不同的表面态,其能量位置分别位于导带底之下 1.3 eV、2.7 eV 和 8.1 eV 处,这三个表面态是由围绕氧离子空位周围的 Al 离子电荷重新分布产生的,应当说 O 2p 电子对 8.1 eV 处的表面态有相当大的贡献。对于表面 Al 离子空位缺陷,计算结果表明,在体带隙中不会产生定域表面态。

### 3.4.2 过渡金属后金属化合物

过渡金属后金属氧化物(post-transition metal compounds)的最重要的代表是 ZnO 和 SnO<sub>2</sub>,它们的电子结构得到了最广泛的研究。这方面的理论计算和实验数据颇多,因为它们是一类重要的光电、化学传感器及工业催化材料。这类金属氧化物的共同特点是,表面容易失去氧离子而具有 n 型半导体性质,也易于对它们实行掺杂,得到 n 型或 p 型半导体。这里只讨论它们表面电子结构的特点。

与过渡金属前氧化物相比,过渡金属后氧化物电子结构的一个最明显特点,是它们的带隙宽度相对较窄,如表 3-3 所示。这个结果表明,ZnO 和 SnO<sub>2</sub> 具有较低的离子特性,因为它们价轨道在能量上和 O 2p 轨道相近,彼此能产生有效的杂化。Zn 3d 和 Sn 4d 轨道都填满电子,因此 Zn、Sn 都是用它们的非 d 电子与 O 成键。下面仅以 SnO<sub>2</sub> 为例,说明过渡金属后氧化物电子结构的特点。

表 3-3 非过渡金属氧化物带隙宽度对比

化合物	带隙 $E_g/\text{eV}$	化合物	带隙 $E_g/\text{eV}$
MgO	7.8	BaO	4.4
CaO	6.9	ZnO	3.4
SrO	5.3	SnO <sub>2</sub>	3.6

SnO<sub>2</sub> 是得到广泛研究的一种过渡金属后氧化物,因为通过掺杂它能形成透明的导电层,是制备平板显示器的重要材料,SnO<sub>2</sub> 又是制造气体化学传感器、重整催化剂的重要材料。有关 SnO<sub>2</sub> 的研究工作,主要集中在它的表面缺陷以及由此产生的对表面电导率和化学吸附性能的影响。这些影响的本质是表面的电子结构状态变化的结果。以 SnO<sub>2</sub>(110)晶面为例,热力学上它具有稳定的金红石结构,是研究得比较多的一个晶面,它的主要特点如下:

(1) SnO<sub>2</sub>(110)晶面的稳定性

完备 SnO<sub>2</sub>(110)晶面上的桥接氧离子,很容易通过加热或用离子轰击被除掉。并形成所谓密实的(1×1)结构。在这种表面上,Sn 有两个稳定的氧化状态:  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Sn}^{2+}$ ,它们分

别对应于稳定的  $\text{SnO}_2$  和  $\text{SnO}$  物种。

### (2) $\text{SnO}_2(110)$ 晶面的电导率

一个完备的  $\text{SnO}_2(110)$  表面,所有的阳离子都应当是  $\text{Sn}^{4+}$ ;但是当晶面上氧负离子  $\text{O}^{2-}$  失掉后,所留下的两个电子  $e^-$  就落入  $\text{Sn } 5s$  和  $\text{Sn } 5p$  的混合空轨道中,从而会出现  $\text{Sn}^{4+}$  向  $\text{Sn}^{2+}$  的转变。晶面上氧离子的减少自然改变了表面上  $\text{O}/\text{Sn}$  原子比例。有人用离子散射谱(ISS)比较准确地表征了  $\text{SnO}_2(110)$  晶面上  $\text{O}/\text{Sn}$  原子比随着加热温度的变化,结果如图 3-34 所示<sup>[67]</sup>。图中左侧纵坐标代表用 ISS 测得的  $\text{O}/\text{Sn}$  原子比,右侧纵坐标为表面电导率  $\sigma$ ,横坐标为热力学温度  $T(\text{K})$ 。由图 3-34 可见,随着温度升高和表面氧离子的逐步脱除, $\text{O}/\text{Sn}$  原子比逐步下降至恒定值。与此同时,表面上因失去  $\text{O}^{2-}$  而产生较多的多余电子,引起电导率  $\sigma$  缓慢上升。当温度在  $700\sim 1000\text{ K}$  范围,其电导率有很大提高,这主要归结为  $\text{Sn-O}$  表面及近表面层有更多氧离子的脱除,并留下更多的自由电子。

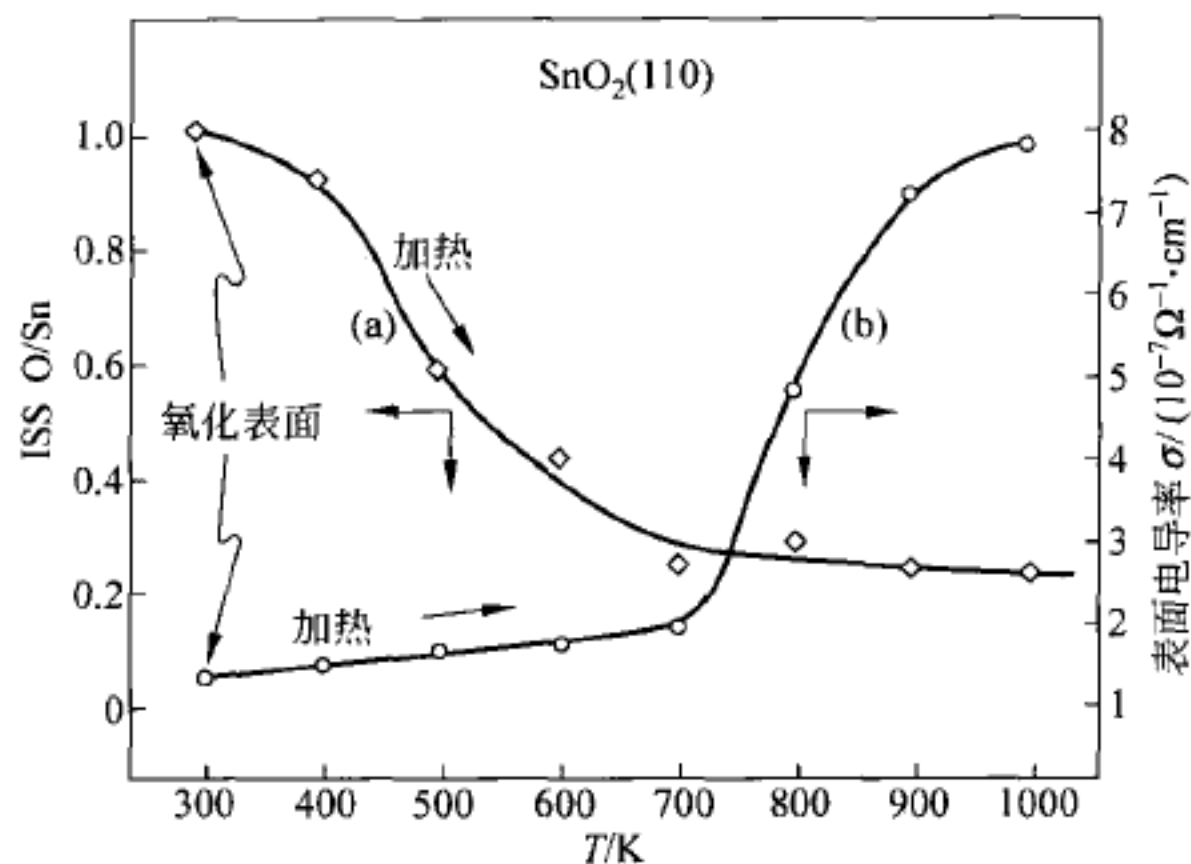


图 3-34 用 ISS 测定的  $\text{SnO}_2(110)$  晶面  $\text{O}/\text{Sn}$  原子比及表面电导率随退火温度变化的函数关系<sup>[67]</sup>

(a)  $\text{SnO}_2(110)$  晶面  $\text{O}/\text{Sn}$  原子比随温度的变化; (b) 表面电导率随退火温度的变化

### (3) $\text{SnO}_2(110)$ 晶面上 $\text{Sn}$ 的化学态转变

实践中既可以通过加热,也可用粒子束轰击的办法使晶面上桥接氧脱除,造成“缺陷表面”。人们自然要问,伴随氧离子的丢失、 $\text{O}/\text{Sn}$  原子比的改变,那么  $\text{Sn}$  的化学状态是否也伴随这一过程发生了变化? 是否有部分  $\text{Sn}^{4+}$  向  $\text{Sn}^{2+}$  转化,乃至向  $\text{Sn}^0$  转化的实验证明?

对此, Egdell 等人的实验研究结果做了明确回答,如图 3-35 所示<sup>[68]</sup>。他们首先用电子束轰击  $\text{SnO}_2(110)$  晶面,然后原位地用 XPS 对  $\text{O } 1s$  和  $\text{Sn } 3d$  特征峰进行分析,得到图 3-35 左侧方框中所示的一组 XPS 谱,清楚地表明,随着电子束轰击剂量的加大,越来越多的氧离子被脱除,表现为  $\text{O } 1s$  谱峰强度快速减弱,与此同时  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  和  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  两个简并轨道谱峰由各自单一的峰变成两个以上的分裂峰;即在低结合能一侧出现了至少两个新的特征峰。且随着电子束辐照剂量的加大,更多的表面氧离子被脱除,  $\text{Sn } 3d_{3/2}$  和  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  轨道低结合能谱峰的相对强度逐步增强,并超过了原始高结合能的谱峰强度。通过分峰拟合可以显示,对应原始高结合能的谱峰是  $\text{SnO}_2(\text{Sn}^{4+})$ ; 对应低结合能新的谱峰则是  $\text{SnO}(\text{Sn}^{2+})$  和  $\text{Sn}(\text{Sn}^0)$  结构。对  $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^0$  的谱峰强度(谱峰面积)随轰击剂量的变化进行定量处



理,得到随电子束轰击剂量增加,试样表面上 Sn 三种化学态相对比例的变化以及它们各自占有的百分比,如图 3-35 右侧方框所示。这些实验结果进一步表明,在电子束轰击下,SnO<sub>2</sub>表面发生了从 Sn<sup>4+</sup> → Sn<sup>2+</sup> → Sn<sup>0</sup> 的连续还原反应。

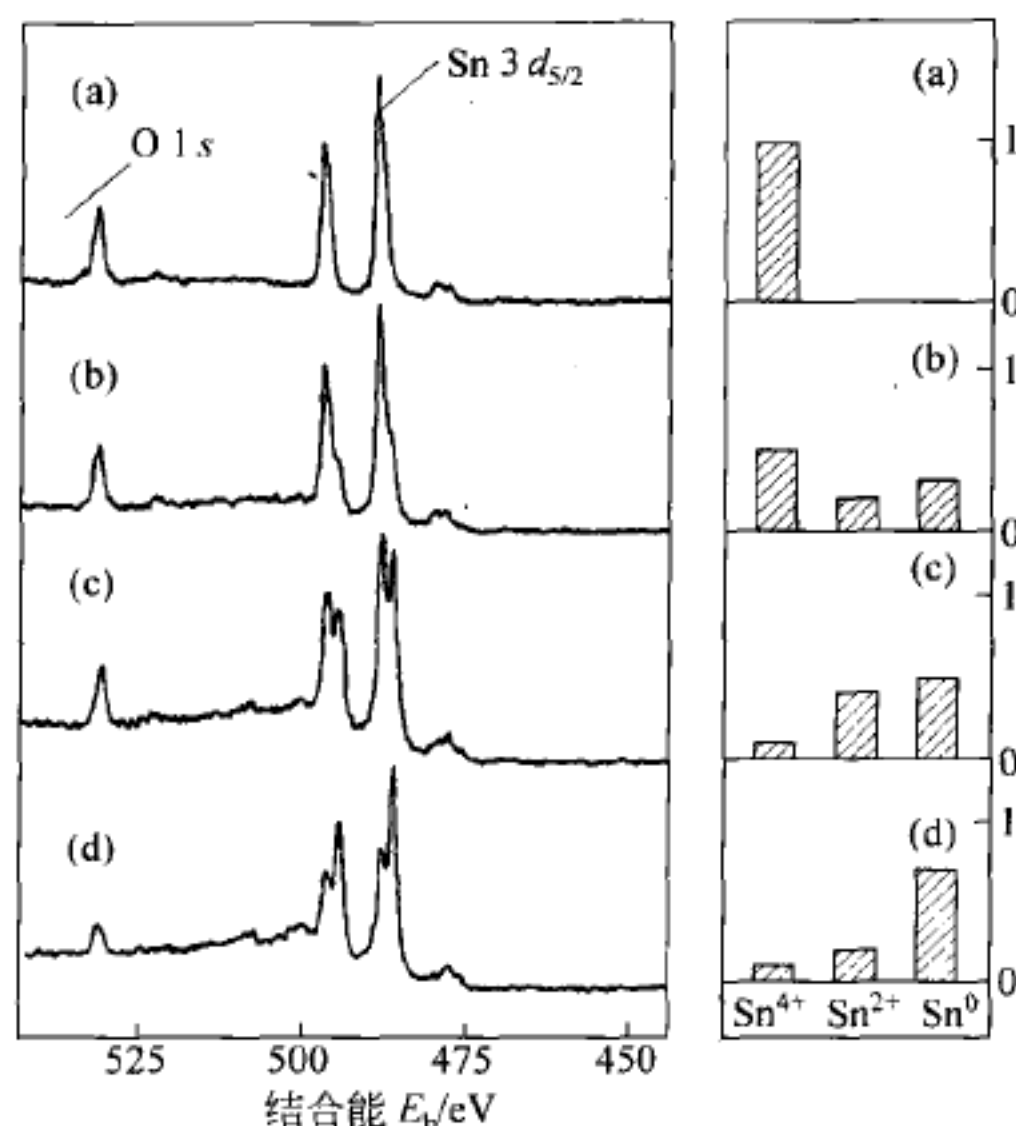


图 3-35 SnO<sub>2</sub>(110)表面及随电子束轰击剂量增加表面 Sn 3d XPS 变化<sup>[68]</sup>

#### (4) SnO<sub>2</sub>(110)表面价带结构

对于完备的和有氧离子缺位的 SnO<sub>2</sub>(110)表面,它们的电子结构在费米能级附近会有不同的表现,这是因为随着氧离子的丢失和自由电子数量的增加,在表面上必然形成新的电子结构,改变了原有状态密度分布,图 3-36 是一个实验证明<sup>[69]</sup>。图 3-36(a)是 SnO<sub>2</sub>(110)完备晶面的 UPS 谱,图 3-36(b)则是经 Ar<sup>+</sup>束轰击后 SnO<sub>2</sub>(110)缺陷表面的 UPS 谱。由此不难发现,轰击后在费米能级附近的(图中能量零点)UPS 谱上,出现一个如箭头所标示的阴影线峰面积叠加在原谱上,显然这是来自氧离子空位所留下的自由电子,即表面态的贡献。

对 SnO<sub>2</sub>(110)晶面加热,也能脱除表面上的氧离子,在 UPS 谱图上显示在带隙中出现了缺陷表面态,如图 3-37 所示<sup>[67]</sup>。图中 CBM 和 VBM 分别代表导带底和价带顶。这是一组以未处理 SnO<sub>2</sub>(110)表面 UPS 为参照的“差谱”,因此纵坐标标注的是  $\Delta N(E)$ 。不难看出,在导带和价带之间的体带隙中,有许多缺陷表面态存在,它们是由于脱除氧离子留下的电子流入 Sn 5s 和 5p 轨道所产生的结果。这样在费米能级附近存在可测量的电子占据状态密度,并随着加热温度的升高而提高。这是伴随温度的升高,SnO<sub>2</sub>(110)晶面电导率大大提高的主要原因。

#### (5) 掺杂对 SnO<sub>2</sub>电子结构的影响

Cox 等人的研究表明,在 SnO<sub>2</sub>中掺入相邻族的元素 In 或 Sb 会明显影响其本征电子结构<sup>[70~72]</sup>。我们对掺杂 SnO<sub>2</sub>薄膜的电子结构进行了比较系统的研究<sup>[73~76]</sup>,这里仅就掺杂对 SnO<sub>2</sub>电子结构的影响细节做进一步分析。



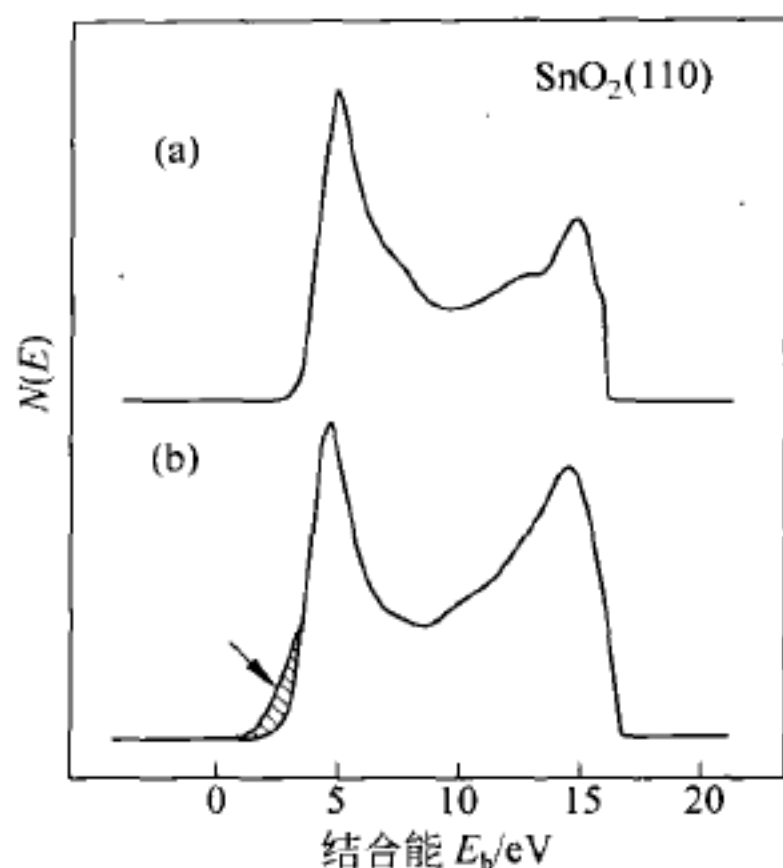


图 3-36 完备的(a)和有缺陷的(b)SnO<sub>2</sub>(110)表面 UPS 谱<sup>[69]</sup>

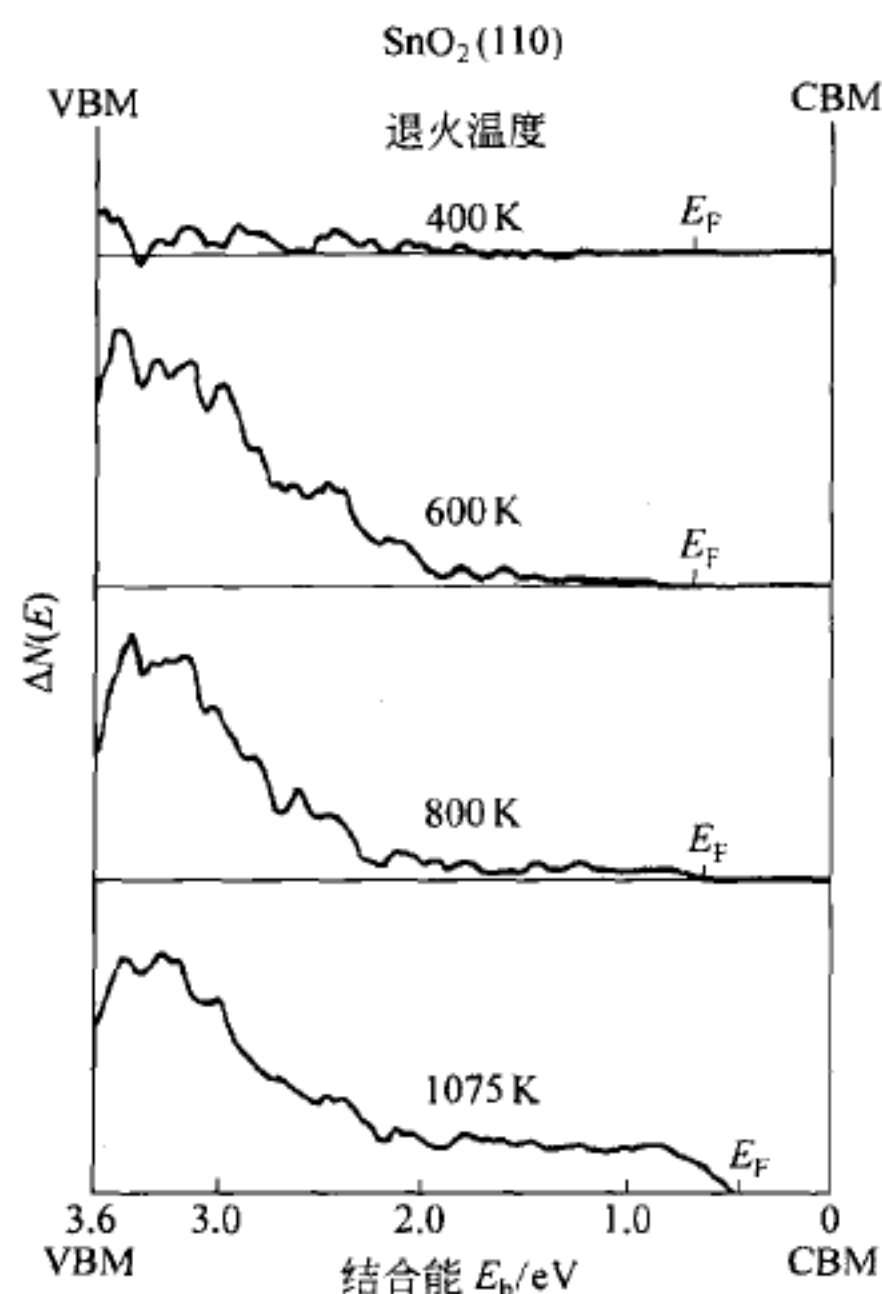


图 3-37 UPS 差谱,表示 SnO<sub>2</sub>(110)缺陷表面态在体带隙中占有率随温度升高的变化<sup>[70]</sup>

首先采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法,分别制得不同掺杂物种、不同掺杂物浓度的 SnO<sub>2</sub>,经摔膜和随后热处理,得到多晶 SnO<sub>2</sub> 薄膜。用 XPS 谱仪取得不同掺杂物对 Sn M<sub>5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> 俄歇线型的影响,得到如图 3-38 所示的分析结果。Sn M<sub>5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> 属 CVV 俄歇跃迁,这样的俄歇谱能反映价带电子结构特征(详见第 5,6 章的讨论)。试样 SnO<sub>2</sub> 分别掺入 In、Pd 和 Sb,它们对 Sn 的原子比都为 0.01。图中的纵坐标为 Sn M<sub>5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> 俄歇峰的强度,代表相应能级的电子数,即状态密度(DOS);横坐标为轨道结合能,这里采用对称符号标注了 SnO<sub>2</sub> 各个分子轨道所对应的结合能位置。显然,谱图上的峰形变化直接反映了各轨道上电子占有几率的相对变化。仔细分析掺杂和未掺杂的 Sn M<sub>5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> 俄歇峰线型,不难发现掺杂对 SnO<sub>2</sub> 电子状态密度影响的细节。

用曲线拟合对如图 3-38 所示的俄歇谱进行分峰处理和定量计算,最后得到如图 3-39 所示的结果。图中以未掺杂 SnO<sub>2</sub> 的 Sn M<sub>5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> 各轨道对应谱峰强度作为参照,绘出掺杂后各分子轨道谱峰强度的相对值变化。由图 3-39 不难看出:

① 掺杂改变了不同轨道上电子占有几率。

② 不同掺杂物对各轨道的电子占有状况的影响明显不同。掺 Sb 明显降低由<sup>1</sup>G<sub>4</sub> 到<sup>3</sup>P<sub>1</sub> 高结合能轨道的电子占有几率,而大大提高了从<sup>3</sup>F<sub>2</sub> 到<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 低结合能轨道的电子密度。掺 In、Pd 对高结合能轨道电子数增加的影响不大,但使低结合能轨道的电子数量却明显减少。由此可见,掺杂改变了 SnO<sub>2</sub> 价带电子状态密度分布,所以必然要影响它的气敏特性和催化性能。

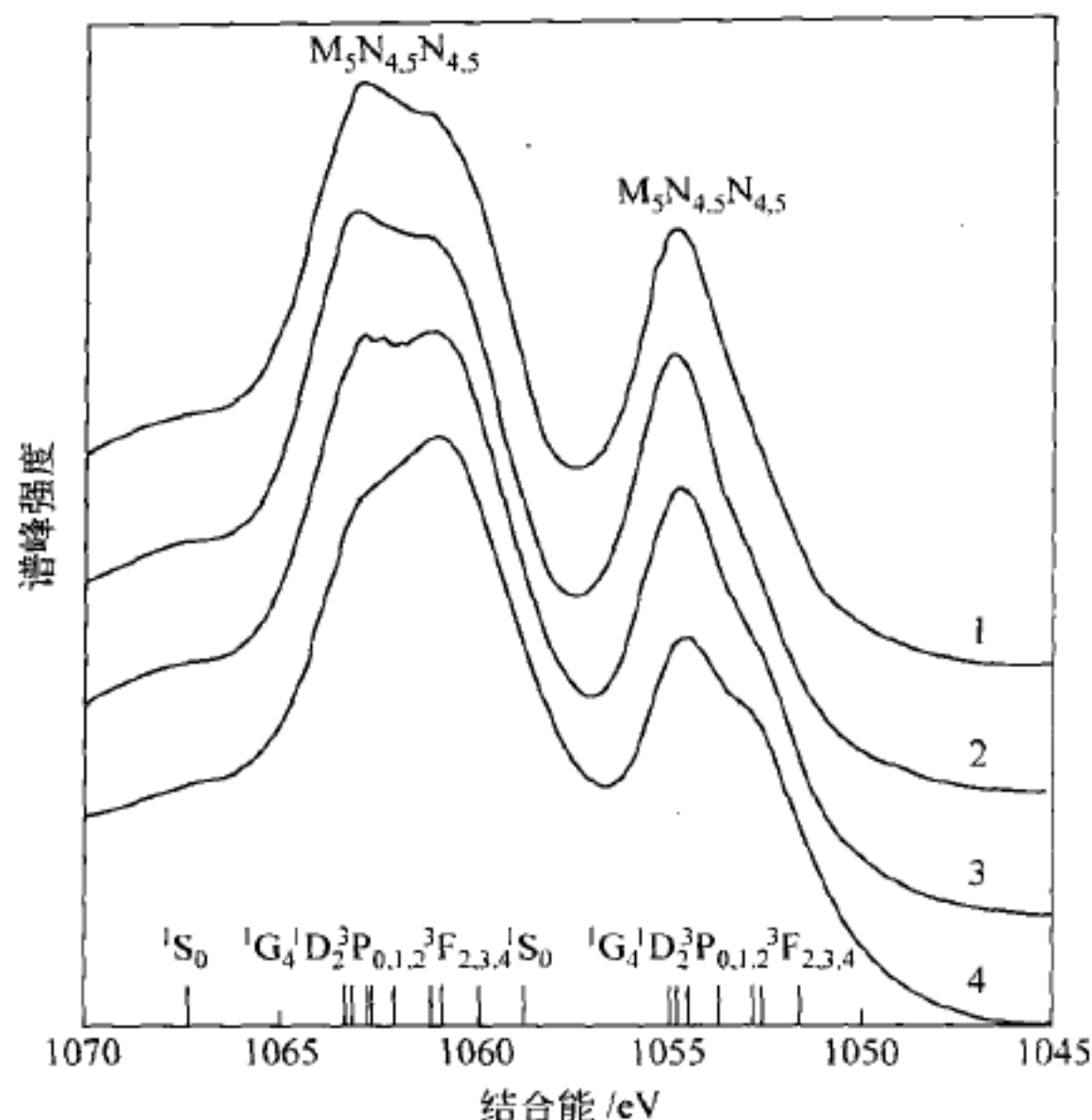


图 3-38 0.01 掺杂量和未掺杂  $\text{SnO}_2$  薄膜  $\text{Sn M}_{4.5} \text{N}_{4.5} \text{N}_{4.5}$  俄歇线型对比<sup>[73]</sup>

1— $\text{In-SnO}_2$ ; 2— $\text{Pd-SnO}_2$ ; 3— $\text{SnO}_2$ ; 4— $\text{Sb-SnO}$

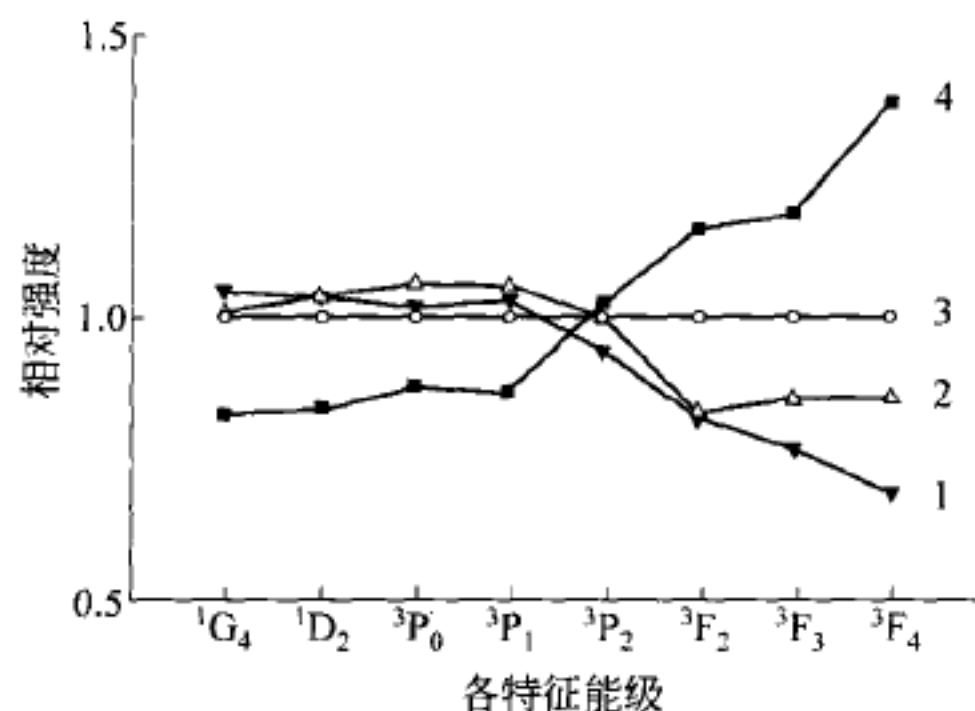


图 3-39 掺杂对  $\text{Sn M}_{4.5} \text{N}_{4.5} \text{N}_{4.5}$  谱各能级谱线强度的影响<sup>[75]</sup>

1— $\text{In-SnO}_2$ ; 2— $\text{Pd-SnO}_2$ ; 3— $\text{SnO}_2$ ; 4— $\text{Sb-SnO}_2$

### 3.4.3 过渡金属氧化物表面电子结构

过渡金属氧化物种类繁多,它具有更为丰富的电子结构及物理化学特性。目前的科学技术水平已能初步做到,根据特定的应用背景和具体的技术指标,合成不同的氧化物结构。

#### 1. 过渡金属氧化物的奇异性(peculiarities of transition metal oxides)

过渡金属成键时主要靠  $d$  轨道,因此对  $d$  电子分析将占有相当的篇幅,因为它与非过渡金属成键的  $s$ 、 $p$  价轨道对称性完全不同。过渡金属氧化物许多复杂性皆源于这一本质的差别。

### 1) 有可变的氧化态

非过渡金属氧化物中,除 Sn 有两个稳定化学状态  $\text{SnO}_2$  和  $\text{SnO}$  外,其余的都只有一种稳定的氧化状态,这是因为对于非过渡金属氧化物,要想从和  $\text{O}^{2-}$  已配位的阳离子中取走或加入一个电子所需要的能量太大。

但是,对于过渡金属,以多种氧化物状态存在是很普通的现象,这是因为过渡金属氧化物中的阳离子  $d^n$  构型和  $d^{n+1}$  或  $d^{n-1}$  构型之间的能量差很小,这样过渡金属元素能与氧形成不同化学计量比的几种稳定氧化物就很常见。表 3-4 给出一些典型的过渡金属氧化物种类及其相结构,它们都是稳态氧化物<sup>[61]</sup>。

表 3-4 3d 过渡金属氧化物的 d 电子构型与晶体结构<sup>[61]</sup>

d 电子数	方铁锰矿	金红石	刚玉	岩盐	尖晶石	其他
$3d^0$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$				$\text{TiO}_2$ (锐钛矿和金红石) $\text{V}_2\text{O}_5$ (正交) $\text{CrO}_3$ (正交)
$3d^1$		$\text{V}_2\text{O}_5$ ( $T \geq 340\text{ K}$ )	$\text{Ti}_2\text{O}_3$			
$3d^2$		$\text{CrO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_x$ $0.6 \leq x \leq 1.28$		
$3d^3$		$\beta\text{-MnO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{VO}_x$ $0.85 \leq x \leq 1.3$		
$3d^4$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$				$\text{Mn}_3\text{O}_4$	
$3d^5$			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	
$3d^6$				$\text{FeO}$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	
$3d^7$				$\text{CoO}$		
$3d^8$				$\text{NiO}$		
$3d^9$						$\text{CuO}$ (单斜) $\text{Cu}_2\text{O}$ (立方)
$3d^{10}$						$\text{ZnO}$ (纤锌矿)

### 2) d 电子构型与结构缺陷

所谓 d 电子构型真正含义是当所有金属-氧成键能级填满电子时所剩余的电子数,显然它对于理解过渡金属氧化物电子性质是一个重要概念。对于过渡金属氧化物,制造具有不同电子构型缺陷要比非过渡金属氧化物容易得多。过渡金属氧化物的复杂性,不论是体相还是表面,往往都是因为容易产生很高的缺陷浓度。这是过渡金属氧化物光电特性和化学反应性能多变的主要原因,也是引起表面复杂物理化学现象的根源之一。

### 3) d 电子构型与非计量比中间化合物

表 3-4 给出的明确信息是,过渡金属能以多种稳定氧化态存在。如钒有  $\text{VO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ,其中 V 离子的形式电荷分别为 2+、3+、4+ 和 5+。实际上,还可能存在许多中间相结构。许多过渡金属氧化物具有不同的相结构组成并以非计量比存在,其关键因素还是 d 电子构型。非计量化合物的存在又是造成高缺陷浓度的直接原因。

表 3-4 数据也清楚地说明,3d 过渡金属氧化物可按 d 电子构型和晶体结构进行分类,为系统的研究带来方便。因为在某些情况下,通过比较同一族中不同金属氧化物的性质,或

者通过研究相同阳离子的不同氧化物,在实验上就有可能把影响材料催化性能的几何效应与电子效应分开。

#### 4) 不同氧化状态的稳定性

既然过渡金属可以有多种氧化态存在,那么它们的稳定性趋势就是很重要的,因为它们控制可能形成的缺陷类型,以及在表面可能发生的化学吸附类型。 $d^0$ 代表可能达到的最高氧化态,如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ,两者可能失去氧离子形成缺陷或形成其他的相结构,但不能获取更多的氧。

另一方面,对  $n \geq 1$  的  $d^n$  金属氧化物,可能对氧化和还原反应都很敏感。随着周期表内原子序数的增加,高氧化态的稳定性下降。如 Ti、Fe 和 Ni 的氧化物,它们在空气中的稳定结构分别是  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$ 。但在某种程度上, $\text{NiO}$  还可以进一步被氧化形成缺 Ni 的半导体氧化物  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$ 。三元化合物,如  $\text{LiNiO}_2$  中, Ni 也存在较高的氧化态  $\text{Ni}^{3+}$ 。相反,当有氧存在时  $\text{TiO}$  即刻会被氧化。如将 3d 金属与 4d、5d 过渡金属相比,不难发现另一个趋向,即后两者较高的氧化态一般比较稳定,因此对 4d 和 5d 金属氧化物是很难还原的。

## 2. 能带结构特点

可以用处理  $\text{MgO}$  能带结构类似的方法,分析过渡金属氧化物的能带结构。可以预计,填满电子的价带主要是基于 O 2p 轨道,金属 d 电子则构成导带,两者被带隙分开。但是它的能带结构与非过渡金属氧化物相比,存在一些明显的差别:

(1) 过渡金属氧化的导带是由 d 电子而不是 s 或 p 电子形成的。

(2) 只有  $d^0$  金属氧化物的导带才是空的,可以预料,其他金属氧化物导带都会有数量不等的自由电子。

(3) 固体的能带宽度是由轨道重叠引起的。与 s、p 价轨道相比, d 轨道的一个重要性质是尺寸十分紧缩,造成它和周围原子的 d 轨道重叠很差(对稀土元素 4f 轨道情况更差,几乎完全不能重叠),因此 d 金属导带特别是 3d 金属的导带都很窄。绝大多数 3d 过渡金属氧化物, d 能带宽度是通过金属-氧-金属联系所产生的间接相互作用形成的。总体来讲,带宽比较窄,如  $\text{TiO}_2$  带宽约 3 eV,从 Fe 到 Cu 的氧化物其带宽只有 1 eV。对于具体过渡金属氧化物的构型,在讨论它们的能带结构时,还应考虑载流子的极化以及原子运动引起的极化对带宽的影响,有兴趣的读者可参阅有关书籍<sup>[61,62]</sup>,这里不予讨论。

## 3. 晶体场分裂对电子结构的影响

对于过渡金属元素, d 电子存在一个特殊的现象——晶体场分裂(crystal-field splitting)。通常过渡金属自由离子的 d 轨道有五重简并度,然而由于轨道的方向不同,往往会导致与相邻配位原子有不同的成键作用,这样由于配位体势场作用会使 5 个 d 轨道的能量发生不同程度的分裂,这个现象称为晶体场或配位场分裂,如图 3-40 所示。对于所有过渡金属氧化物,这一现象都是十分重要的。

图 3-40(a)显示 5 个 d 轨道相对于 6 个配位体氧的取向。根据对称性可将轨道分成两组,其中两个二重简并的  $e_g$  轨道与配位体处于迎头相碰状态,在这些轨道上的电子受带负电的氧离子排斥,因此能量较高;而 3 个  $t_{2g}$  轨道的电子云正好插在氧离子配位体中间,所以它们的能量较低。图 3-40(b)显示这两组轨道间的能量分裂,称为晶体场分裂,其分裂程度用希腊字母  $\Delta$  表示。氧化物中 3d 系列离子,其典型的  $\Delta$  值在 1~2 eV 范围内。应当说明



的是,早期以为晶体场分裂是因为静电排斥作用,现代解释更强调轨道重叠与成键相互作用。其中  $e_g$  轨道与适当取向的 O  $2p$  轨道形成  $\sigma$  键,而  $t_{2g}$  轨道与 O  $2p$  则形成  $\pi$  键。晶体场分裂的产生是因为  $\sigma$  成键要比  $\pi$  成键有更强的轨道重叠,所以  $e_g$  的  $\sigma$  反键轨道比  $\pi$  反键轨道  $t_{2g}$  有更高的能量<sup>[82]</sup>。

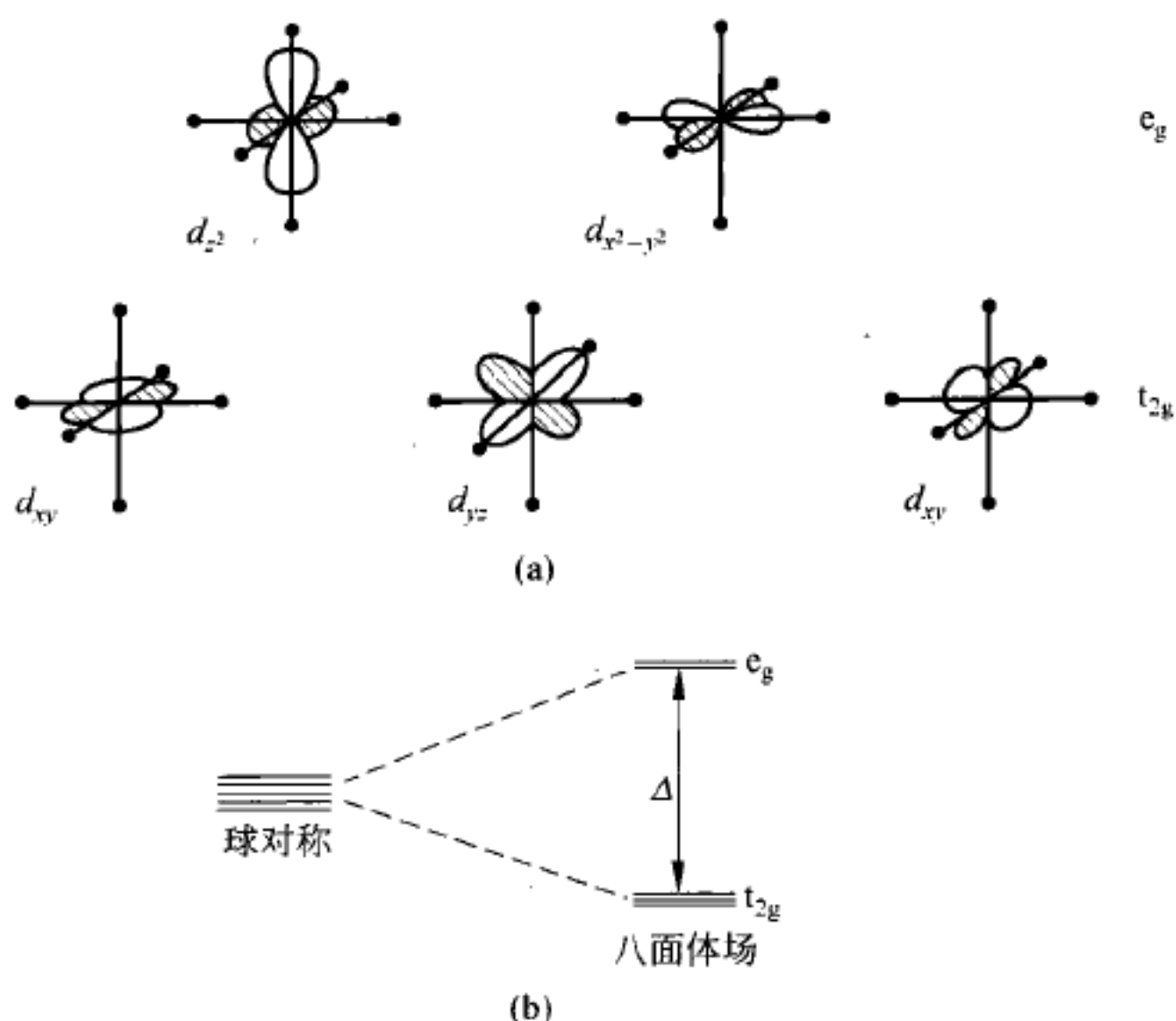


图 3-40 八面体配位中  $d$  轨道晶体场分裂图示  
(a)  $d$  轨道相对于周围氧的取向; (b) 轨道能量

#### 4. 电子结构特性分类

过渡金属氧化物之所以具有很宽的电子性质,是由于体系内存在各种相互作用,所以用简单的方法将它们的特性分类是很困难的。但是,按照它们的  $d$  电子结构,认识材料表面一些特性仍然是十分有益的。

##### 1) $d^0$ 和 $d^{10}$ 金属氧化物

这类过渡金属氧化物具有非过渡金属氧化物的某些相似性质。如二元氧化物  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  以及三元氧化物  $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{LiNiO}_3$  等,它们均属  $d^0$  构型。这类过渡金属氧化物的能带结构特点是  $d^0$  轨道构成空的导带, O  $2p$  轨道构成满的价带,带隙为  $3\sim 4$  eV,因此它们是很好的绝缘体,并具有抗磁性,在这方面具有类似非过渡金属氧化物的特点。

与非过渡金属氧化物不同的是,构成导带底部的是  $d$  轨道而不是  $s$ 、 $p$  轨道。过渡金属氧化物比较容易被还原成半导体乃至金属,非过渡金属氧化物则很难被还原。需要指出的是过渡金属后金属氧化物  $\text{ZnO}$  和  $\text{SnO}_2$ ,其阳离子具有  $d^{10}$  构型。

##### 2) $d^n$ 类金属氧化物

显然,这里的  $n$  值是在  $0 < n < 10$  范围内可变。对于这类  $d$  带部分填充电子的过渡金属氧化物,能带理论预计它们应当具有金属特性;但是,对于这类氧化物,由于结构上存在电子-电子以及电子-晶格相互作用而破坏了能带理论的预言。尽管如此,依然发现一些  $4d$  和

5d 系列氧化物具有金属特性,属于这类化合物的有二元氧化物  $\text{ReO}_3$  ( $5d^1$  电子结构)、 $\text{RuO}_2$  ( $4d^4$  电子结构)和三元结构氧化物  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x > 0.3$ )。5d 过渡金属氧化物  $\text{WO}_3$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$  和  $\text{ReO}_3$  的电子结构和 3d 过渡氧化物相似,它们几乎都具有  $\text{ABO}_3$  钙钛矿晶体结构,W 和 Re 占据着八面体 B 阳离子位置。所以在  $\text{WO}_3$  和  $\text{ReO}_3$  中,A 阳离子位是空的;而在  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  中  $\text{Na}^+$  离子正好占据那个(A 阳离子)空位。严格化学计量比的  $\text{WO}_3$  是绝缘体,因为 5d 带是空的。当把 Na 加到  $\text{WO}_3$  中,Na 的 3s 电子被注入到 W 的 5d 能带,这就导致  $x \geq 0.3$  时, $\text{Na}_x\text{WO}_3$  整体具有金属性质,图 3-41 是用 UPS 光电子谱测得的  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  价带结构随 Na 离子含量的变化,当  $x=0$  即为  $\text{WO}_3$  时,UPS 谱清楚地显示其绝缘体属性;当  $x \geq 0.3$  后,在费米能级附近有一明显的谱峰出现,它是来自 Na 3s 电子对 W 5d 导带的贡献。这类化合物具有高的电导率  $\sigma$ ,但  $\sigma$  随温度升高而下降。在 3d 系列氧化物中,也有几个具有高电导率和金属特性的例子,如二元化合物有  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和  $\text{VO}_2$ ,混合价尖晶石结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,它们在高温下都有很高的电导率。混合价高温超导铜氧化物,如  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  也属于此类。

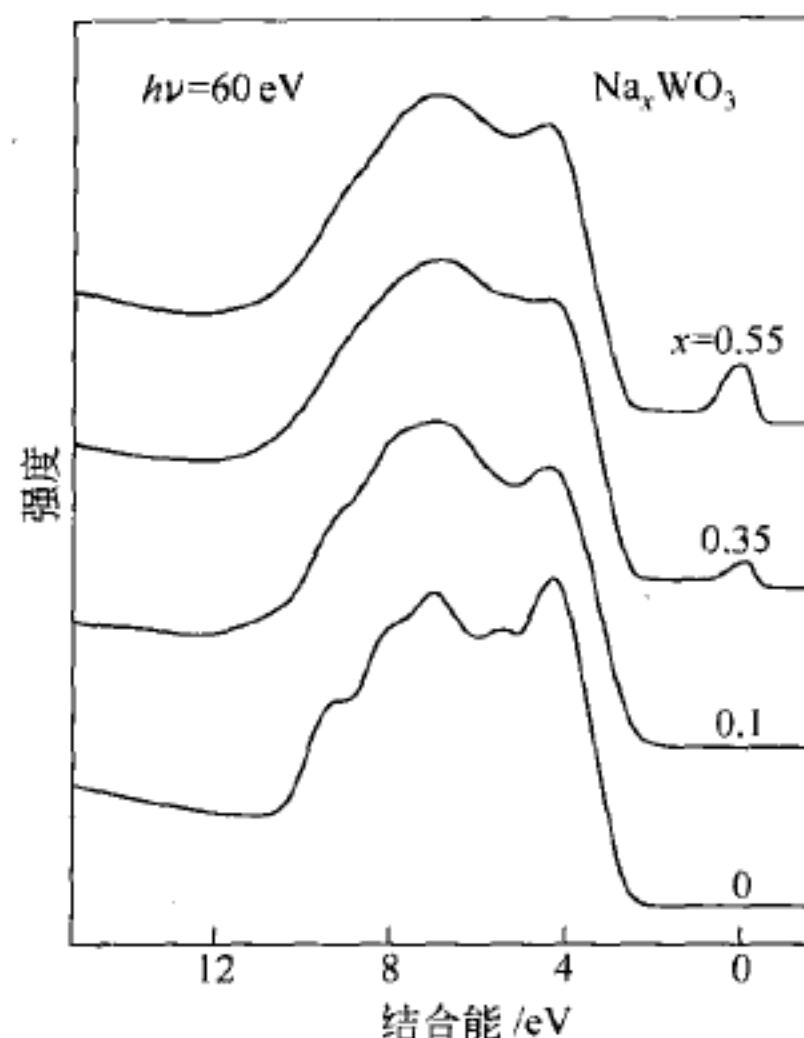


图 3-41  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  价带谱随 Na 掺入量  $x$  的变化<sup>[78]</sup>

## 5. 缺陷和半导体性质<sup>[78]</sup>

过渡金属因为具有可变价态,因而在实践中很难制备出没有缺陷的完备晶体。有缺陷的过渡金属氧化物,往往表现出一些特别的反应能力,因而受到材料化学家和固体物理学家的特别重视,形成专门研究这类问题的缺陷物理<sup>[79]</sup>和缺陷化学<sup>[80]</sup>。实践表明,缺陷化学某些发展趋势与过渡金属不同氧化态的稳定性研究密切相关。

$d^0$  类金属氧化物,如  $\text{TiO}_2$  不能被进一步氧化,但却易失去氧离子形成  $\text{TiO}_{2-x}$ ,形成氧空位缺陷而留下剩余电子,本质上是部分还原。这种含有氧缺位的  $\text{TiO}_2$  具有 n 型半导体特性。但是,对于  $\text{FeO}$  和  $\text{CoO}$  这类简单氧化物,它们能吸收额外的氧挤入晶格,使部分低价的铁、钴离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  变成高价态  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Co}^{3+}$ ,因而形成缺电子状态,产生空穴而具有 p 型半导体的电子特性。

另一方面,对  $d^0$  过渡金属氧化物掺杂,如掺入 H 或碱金属原子,也能形成 n 型半导体电子结构, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  就是典型一例。再如  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  化合物,其中用  $\text{Li}^+$  部分代替  $\text{Ni}^{2+}$  阳离子而从中移走一个电子,使  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  具有 p 型半导体电子结构。实际上,如果在  $\text{TiO}_2$  中掺入  $\text{Al}^{3+}$  离子以部分代替  $\text{Ti}^{4+}$ ,同样可得到 p 型半导体电子结构。

## 参考文献

- 1 Hummel R E. Electronic Properties of Materials Part 1. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 17~74
- 2 Prutton M. Surface Physics. London: Oxford University Press, 1982. 77~97

- 3 Jonson K H, Yang C Y, Vvedensky D. Electronic Structure of Metals and Alloys Surface. 1977 ASM Materials Science Seminar on Interface Segregation, Chicago, III, 1977
- 4 Gatos H C. In: Duke C B, ed. Surface Science the First Thirty Years. Amsterdam: North-Holland, 1994. 1~23
- 5 Davison G S, Steslicka M. Basic Theory of Surface State. Oxford: Clarendon Press, 1992
- 6 Hudson J B. Surface Science: An Introduction. NY: John Wiley & Sons, Inc., 1998. 27~34
- 7 方俊鑫, 陆栋. 固体物理. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- 8 Lang N D. In: Seitz F, Turnbull D, ed. Reviews of Solid State Physics. NY: Academic Press, 1973
- 9 Lang N D, Kohn W. Phys Rev, 1970, B1: 4555
- 10 Gatos H C. Surf Sci, 1994, 299/300: 1~23
- 11 Bardeen J. Phys Rev, 1947, 71: 717
- 12 Shockley W, Person G L. Phys Rev, 1948, 74: 232
- 13 Cox P A. Transition Metal Oxides, An Introduction of Their Electronic Structure and Properties. Oxford: Clarendon Press, 1992
- 14 G pel W, Lampe U. Phys Rev, 1980, B32: 6447~6462
- 15 Egdell R G, Eriksen S, Flavell, W R. Solid State Commun, 1986, 60: 835~838
- 16 Kurtz R L, Henrich V E. Phys Rev, 1982, B25: 3563~3571
- 17 Girmen L E, Ferretti A. Surf Sci, 1983, 129: 155~176
- 18 Gardy W, Thomas W J O. J Chem Phys, 1956, 24: 439
- 19 Moesta H. Chemisorption and Ionization in Metal-Metal System. Berlin: Springer-Verlag, 1968
- 20 Smoluchowsk R I. Phys Rev, 1941, 60: 521
- 21 Wagner H. Proc 3<sup>rd</sup> In Conf on Thermionic Electrical Power Generation. Julich: Springer-Verlag, 1972
- 22 Kaminski M. Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surface. NY: Academic Press, 1965
- 23 Protopopov O D, et al. Sov Phys Solid State, 1966, 8: 909
- 24 Zangwill A. Physics At Surface. Chichester: Cambridge University Press, 1988. 54~61
- 25 Besocke K, Krahl-Urban B, Wagner H. Surf Sci, 1977, 68: 39
- 26 Somorjai G A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. NY: John Wiley & Sons, Inc., 1994. 368~369
- 27 Whetten R L, Cox D M, Trevor D A. Surf Sci, 1985, 156: 8
- 28 Mate C M, Kao C T, Somorjai G A. Surf Sci, 1988, 206: 145
- 29 Rhead G E. Surf Sci, 1988, 203: L663
- 30 Christmann K, Ertl G. Surf Sci, 1976, 60: 365~384
- 31 Adams D L, Germer L H. Surf Sci, 1971, 27: 21
- 32 Ishii H, Sugiyama K, Ito E. Advanced Materials, 1999, 11(8): 605~625
- 33 Topping J. Proc Roy Soc, 1927, A114: 67
- 34 Mönch W. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Berlin: Springer-Verlag, 2001. 1~31
- 35 Bachmann R. Phys Kondens Materie, 1968, 8: 31
- 36 黄昆, 谢希德. 半导体物理学. 北京: 科学出版社, 1958
- 37 顾祖毅等. 半导体物理. 北京: 电子工业出版社, 1995
- 38 Guichar G M, Sebenne C A, Garry G A. Le Vide, 1975, 30: 97
- 39 Richtler E, Richtler M, Woicik S C, et al. Phys Rev Lett, 1990, 65: 3417
- 40 Spicer W E, Chye P W, Ganer C M. Surf Sci, 1979, 86: 763
- 41 Spicer W E, Lindau I, Gregory P E. J Vac Sci Technol, 1976, 13(4): 780



- 42 Spicer W E, Pianetta P, Lindau I. *J Vac Sci Technol*, 1977, 14(4): 885
- 43 Bertness K A, Kendelewicz T, List R S. *J Vac Sci Technol*, 1986, A4(3): 1424
- 44 Hullavard S S, Bhoraskarand S V, Bose D N. *J Appl Phys*, 1997, 82(11): 5597
- 45 Newman N, Spicer W E, Kendelewicz T. *J Vac Sci Technol*, 1986, B4(4): 931
- 46 Hasegawa H, Hohno H. *J Vac Sci Technol*, 1986, B4(4): 1130
- 47 Hasegawa H, He L, Ohno H. *J Vac Sci Technol*, 1987, B5(4): 1097
- 48 Deng Z W, Kwork R W M, Lau W M, Cao L L. *J Appl Phys*, 1999, 86(7): 3676
- 49 Deng Z W, Kwork R W M, Lau W M, Cao L L. *Appl Surf Sci*, 2000, 158: 58
- 50 Deng Z W, Kwork R W M, Lau W M, Cao L L. *Surf Sci Spectra*, 2000, 7: 336
- 51 Deng Z W, Kwork R W M, Lau W M, Cao L L. *Surf Sci Spectra*, 2000, 7: 348
- 52 Williams R H, Varma R R, McKinley A. *J Phys C: Solid State Physics*, 1977, 10: 4545
- 53 Bertness K A, Kendelewicz T, List R S. *J Vac Sci & Technol*, 1985, A4(3): 1424
- 54 Ismail A, Brahim A B, Lasabatere L. *J Appl Phys*, 1986, 59(2): 485
- 55 List R S, Kendelewicz T, Williams M D. *J Vac Sci Technol*, 1984, A3(3): 1002
- 56 Duke C B. *J Vac Sci Technol*, 1977, 14(4): 870
- 57 Mark P, Pianetta P, Lindau I. *Surf Sci*, 1977, 69: 735
- 58 邓宗武. 低能离子束和化合物半导体表面相互作用. 北京: 清华大学博士论文, 1998. 69~102
- 59 Lüth H. *Surfaces and Interfaces of Solids*. Berlin: Springer-Verlag, 1993. 300~450
- 60 Moormann H, Kohl D, Heiland G. *Surf Sci*, 1979, 80: 261
- 61 Henrich V E, Cox P A. *The Surface Science of Metal Oxides*. NY: Cambridge University Press, 1992
- 62 Cox P A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. NY: Oxford University Press, 1987
- 63 Woodruff D W, Delchar T A. *Modern Techniques of Surface Science*. NY: Cambridge University Press, 1986
- 64 Satoko C, Tsukada M, Adachi H. *J Phys Soc*, 1978, 45: 1333~1340
- 65 Ashcroft N W, Mermin N D. *Solid State Physics*. NY: Holt, Rinehart and Winston, 1976
- 66 Ciraci S, Batra I P. *Phys Rev*, 1983, B28: 982~992
- 67 Cox D F, Fryberger T B, Semanik S. *Phys Rev*, 1988, B38: 2072~2083
- 68 Egdell R G, Eriksen S, Flavell W R. *Surf Sci*, 1987, 192: 265~274
- 69 Egdell R G, Eriksen S, Flavell W R. *Solid State Comm*, 1986, 60: 835~838
- 70 Cox P A, Egdell R G, Harding C. *Surf Sci*, 1982, 123: 179~183
- 71 Rastomjee C S, Egdell R G, Lee M J, et al. *Surf Sci Lett*, 1991, 259: L769~773
- 72 Cox P A, Egdell R G, Harding C, et al. *Solid State Commun*, 1982, 44: 837~839
- 73 Cao X P, Cao L L, Yao W Q. *Surf Interf Anal*, 1996, 24: 662~666
- 74 Cao X P, Cao L L, Yao W Q. *Thin Solid Films*, 1998, 317: 443~445
- 75 Liu W, Cao X P, Cao L L. *Sensor and Actuator*, 2000, B66: 219~221
- 76 Liu W, Cao, L L. *Science in China*, 2001, B44(1): 63~67
- 77 Cox P A. *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electron Structure and Properties*. Oxford: Clarendon Press, 1992
- 78 Hollinger G, Petrosa P, Doumerc J P, et al. *Phys Rev*, 1985, B32: 1987~1991
- 79 Klèman M, Poirier J-P. *Physics of Defects*, Amsterdam, Elsevier, 1981
- 80 Tilley R J D. *Defect Crystal Chemistry*. Glasgow: Blackie & Sons, Ltd, 1987



## 4.1 二维结晶学

### 4.1.1 理想晶面

本章将讨论表面原子的几何排列和测定方法。实践中,所遇到的样品表面原子几何结构基本有两种类型:

(1) 由单晶体解理后所得的理想晶面,或者是解理后晶面经过弛豫所形成的重构表面,或者是外来原子在单晶表面上形成有序的吸附层。这类表面原子排列具有确定的形状,有确定的原子间距和周期性,并形成重复的基元结构。人们把最小的重复单元定义为原格(unit mesh),而不是表述体相结构时常用的原胞(unit cell)。晶体表面原子的排列具有一定的对称性,表现为长程有序。对于这类表面结构问题的研究,不仅关注原格的形状和大小、对称性,还要讨论每个原子周围相邻的原子数及相对其他原子的取向,即所谓短程有序问题<sup>[1~4]</sup>,这些内容的讨论构成二维结晶学,又称表面结晶学<sup>[5]</sup>。

(2) 玻璃、凝胶这类多晶或非晶材料的表面。它们不存在长程有序。这类材料表面结构贴近实际应用,但不宜在表面结晶学中讨论。

本章只对第一类材料的表面结构进行讨论,即只讨论二维结晶学,因为它是在分子、原子水平上研究表面物理和表面化学的基础。一个完备的晶体在UHV条件下经解理后,形成两个半无限的解理表面,表面只作为三维周期性突然中断的边界,但是仍然保持原有的周期性,这样的表面称为理想晶面,它是讨论表面原子几何结构的参照基准,通常用低 Miller 指数表征的解理面就是理想晶面。图 2-1~图 2-4 已清楚地显示几种晶体结构低 Miller 指数晶面上原子排布的规律。

### 4.1.2 二维结晶学研究内容

和三维结晶学相似,二维结晶学是研究表面原子的排列规律,即研究二维点阵(lattice)及基元结构,由此确定表面原子的排列方式。这里,首先要观察不同晶体解理后表面原子排列的表观特征<sup>[6]</sup>及自身重构;其次要讨论解理后表面上吸附外来原子或分子,形成新的几何结构(如沉积、外延层)。

因此,构成本章基本内容是,以理想晶面作为参照基础,讨论表面原子二维结构的形成、排布规律和表述方法,重点介绍用低能电子衍射(LEED)测定二维结构的具体方法和步骤。

## 1. 二维点阵和基元结构

任何一个三维晶体可用空间点阵和每个格点上基元结构加以表征,其最小的晶胞称为原胞;对晶体表面上的原子排列,同样能够抽象并形成二维点阵,在每个格点上加上基元结构可以完整地描述表面原子的结构,晶格的最小单元称为原格。

二维点阵如图 4-1 所示,图中  $a_1$  和  $a_2$  为原格基矢。由图可见,所谓二维点阵就是平面上的点,沿两个方向作周期性排列所形成的无限点的集合,它是实际晶体表面原子排列的几何抽象,每个点周围的情况都是相同的,把这些点称为格点。对于简单的结构,基元就是单个原子,每个格点代表一个原子;对于复杂的晶面结构,基元则是由多个原子或离子所组成,这时格点所代表的是原子或离子基团的质心。

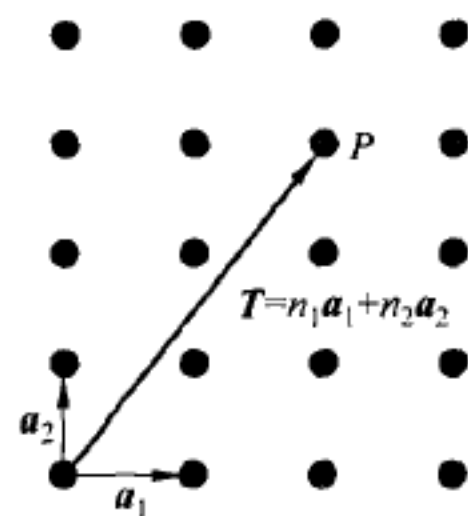


图 4-1 二维点阵的形成和表示  
 $T$  为平移矢量

## 2. 二维晶体结构的对称性<sup>[7,8]</sup>

不论晶体的结构属于何种类型,每个晶面上的原子排布都具有确定的规律,都有一定的对称性。如果不考虑每个格点周围的结构细节,只对抽象出来的格点几何进行研究,不难发现,二维格点基本上可以用三种对称操作加以描述;反之,由这三种对称操作可确定二维晶体结构。这三种对称操作包括:

- ① 平移对称操作。
- ② 点操作,包括旋转、反映(或称镜像反映)。
- ③ 复合操作,由反映和平移两步操作组合而成。

从事结构理论研究的人,习惯用“群”概念和方法讨论空间点的排布规律,因此可以把上述对称操作分别称为“平移群”和“点群”。

### 1) 平移群

平移群定义为二维点阵上所有的点,都是由原点经平移到某一点(如图 4-1 中  $P$  点)得到的,这样,平移群的定义可表示为

$$T = n_1 a_1 + n_2 a_2 \quad (4-1)$$

式中  $a_1$  和  $a_2$  分别代表二维网格的原格基矢,由它们所构成的平行四边形被称为原格,  $n_1$  和  $n_2$  为任意常数。对所有  $n_1$  和  $n_2$  整数,按式(4-1)进行平移操作的总和形成了结构平移群。显然,平移群定义并确定了二维结构的周期性。

### 2) 点群(point group)

点群是指对一个不动点进行操作而其结构不变,显然,平移操作就不属于点群。对于二维周期性结构,只有通过一条镜像线的反映和围绕某点转动  $2\pi/n$  角度的旋转操作,才能和式(4-1)所定义的平移对称性条件相一致,才能保证宏观对称性要求。具体说,只允许  $n$  等于 1, 2, 3, 4 和 6 的旋转,不存在  $2\pi/5$  的旋转,这是因为  $n=5$  或  $n>6$  的旋转,同二维平移对称性不相容;同时也只允许一条镜像线的反映操作,才能满足宏观对称性条件。

5种许可的旋转对称操作和一条镜像线反映组合,导致10个二维点群,如图4-2所示。图中左边两列是5种允许旋转,其中阿拉伯数字 $n$ 代表 $n$ 重旋转;右侧两列为5种允许旋转加镜像线反映,其中第一个 $m$ 代表垂直于 $x$ 轴的镜像线以及由相应的旋转操作所产生的等同镜像线。当 $n=1$ 时,当然不会产生其他镜像线。右列中第二个 $m$ 字母,表示经偶次旋转和第一条镜像线组合操作所产生的等同镜像线,当 $n=3$ 时为偶次操作,因此只有 $3m$ 镜像线。图4-2中每个黑点( $\bullet$ )代表等价点的位置,这样的点都可以经过对应操作变换到另一个点。

由图4-2不难看出,所谓对称操作实质上就是空间点的几何变换。矩阵代数的一个重要应用是表示一个点或所定义的物系的点集合在空间的变换,所以上述旋转、镜像反映及其组合操作,都可以用适当的矩阵变换表示<sup>[9]</sup>。

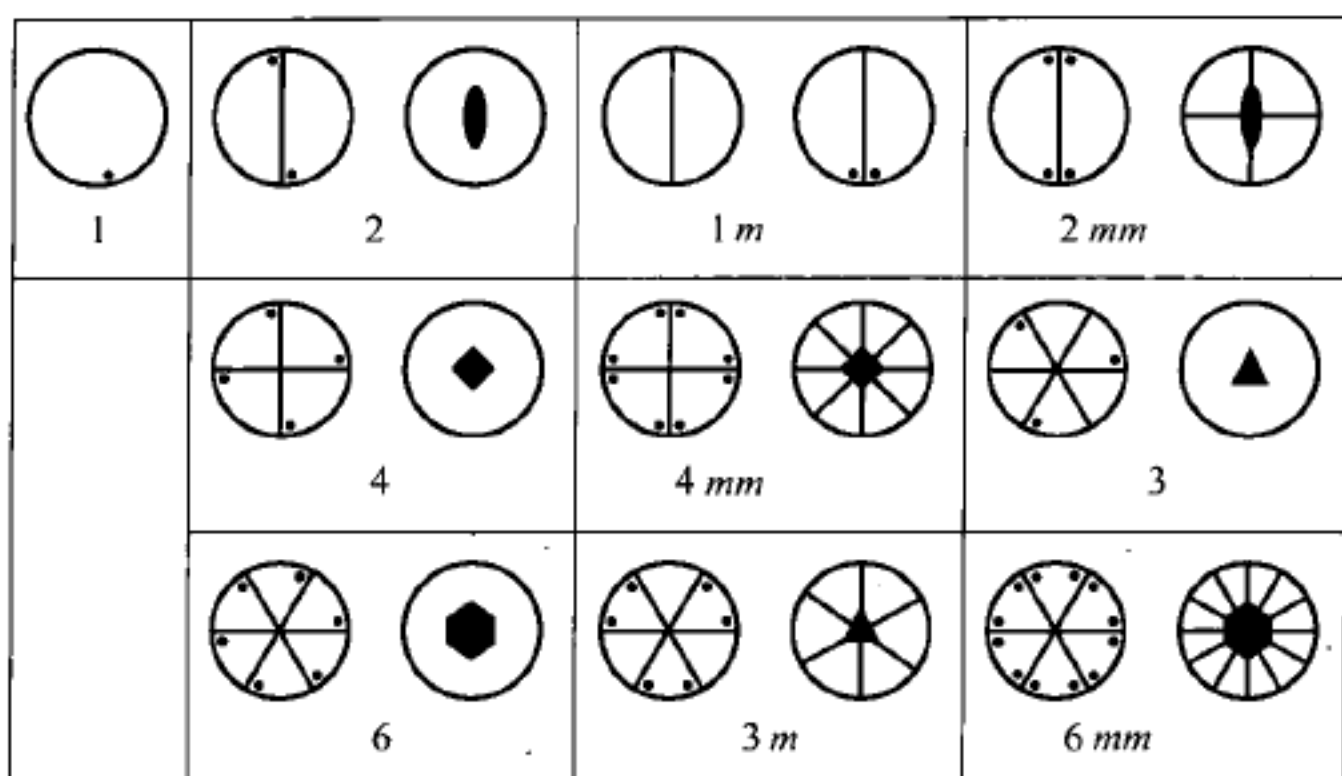


图4-2 10个二维点群投影图  
每个方框中左边标示等同点,右边是对称操作符号

### 4.1.3 二维 Bravais 格子

一个给定的点群只允许一定的表面格子与其共存,因为这些格点必须满足平移对称性条件。如 $n=4$ 的旋转操作必定是正方形晶格, $n=3$ 或 $n=6$ 的旋转对称必然对应六角形晶格。二维周期结构只有10个点群,这就限制可能出现的平移类型。理论上可以证明,这种相互制约的关系导致只可能有5种 Bravais 格子,如图4-3所示。

### 4.1.4 四个晶系

三维晶体有32个点群和230个空间群,它们是从所有晶体物质中抽象出来的格点组合,那些能满足对称性要求的点能形成14种 Bravais 格子和七大晶系,从而将自然界晶体结构概括无遗。但是对于二维晶体表面,只有10个点群和17个空间群<sup>[2,3,6]</sup>,由此只能形成5种 Bravais 格子,最终构成四个晶系,包括了表面结构的全部类型,如表4-1所示。

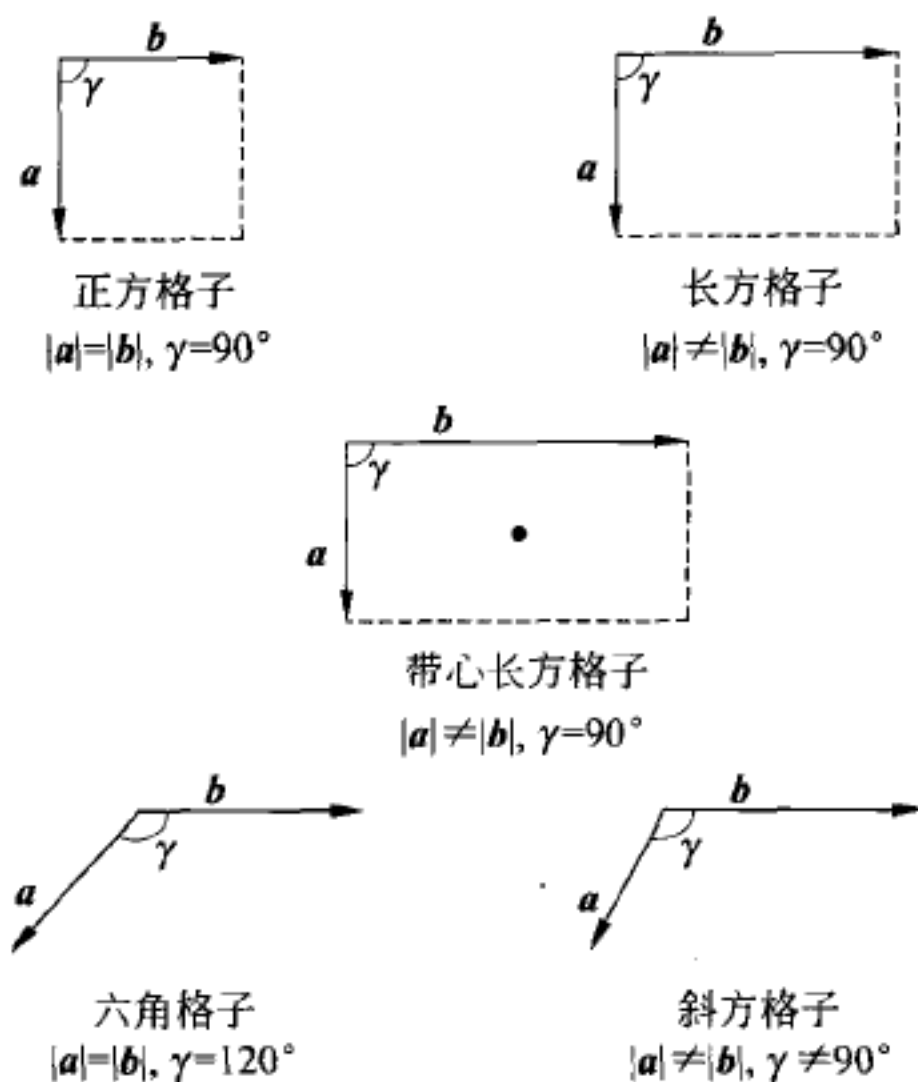


图 4-3 5 种 Bravais 格子

表 4-1 表面结构四个晶系<sup>[10]</sup>

原格形状	晶格符号	坐标轴特点及相互关系	晶系名称
斜方形	p	$ a  \neq  b , \gamma \neq 90^\circ$	斜方
长方形	p	$ a  \neq  b , \gamma = 90^\circ$	长方
正方形	c	$ a  =  b , \gamma = 90^\circ$	正方
60°菱形	p	$ a  =  b , \gamma = 120^\circ$	六角

注：p 表示原始，c 表示带心。

### 4.1.5 二维(表面)结构表示

对于由三维周期突然中断所形成的新生表面，原子或离子往往要发生弛豫、重构，这样在二维面上原子排列的规律会不同于基体；另外，当外来原子或分子在表面上吸附、反应时，或者用沉积技术在基体表面上生长另一种物质时，必然会在基底表面上形成一种新的表面结构。不论是重构层、吸附层、外延层或者是反应层，都应当有一个规则来描述它们的结构特征，这里介绍学术界普遍采用的两种标记方法。

#### 1. Wood 标记<sup>[11]</sup>

1964 年，基于 X 射线衍射结晶学，Wood 提出了下列符号标记规则，用来表示实空间表面原子结构和基底原子结构之间的关系。假设基底表面格子的平移矢量为

$$\mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} \quad (4-2)$$

式中  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$  分别代表基底的原格基矢； $m$  和  $n$  为任意整数。对于基底表面上的重构层或吸附层，同样可用平移矢量表征它的结构周期性：

$$\mathbf{T}_s = m'\mathbf{a}_s + n'\mathbf{b}_s \quad (4-3)$$



式中  $a_s$  和  $b_s$  分别代表吸附层的二维结构原格基矢;  $m'$  和  $n'$  也是整数。

### 1) 最简单情况

这时吸附层二维原格基矢和基底原格基矢平行, 且有

$$|a_s| = p|a| \quad (4-4a)$$

$$|b_s| = q|b| \quad (4-4b)$$

式中  $p$  和  $q$  为简单整数, 这时吸附层结构可用  $R(hkl)-(p \times q)-D$  符号表示, 其中  $R$  代表基底的元素符号,  $(hkl)$  为基底的晶面指数,  $p$  和  $q$  代表相应基矢前的比例系数,  $D$  代表吸附物元素名称, 覆盖层的原格则用  $(p \times q)$  标定。例如  $\text{Si}(111)-(3 \times 3)-\text{Al}$ , 这一结构符号的含义是, 在基底  $\text{Si}(111)$  晶面上吸附了  $\text{Al}$  原子, 并形成  $(3 \times 3)$  原格结构, 即  $\text{Al}$  覆盖层原格基矢和基底  $\text{Si}$  原格基矢平行, 但它的基矢长度则是基底  $\text{Si}$  的 3 倍。图 4-4(a) 表明, 在具有长方形原格基底表面上, 形成了原格为  $(3 \times 2)$  的吸附层, 这时基底和表面的原格基矢具有相同取向和等同的夹角, 吸附层和基底原格基矢绝对值成简单整数比; 图 4-4(b) 的吸附层结构则为  $(2 \times 3)$  等。

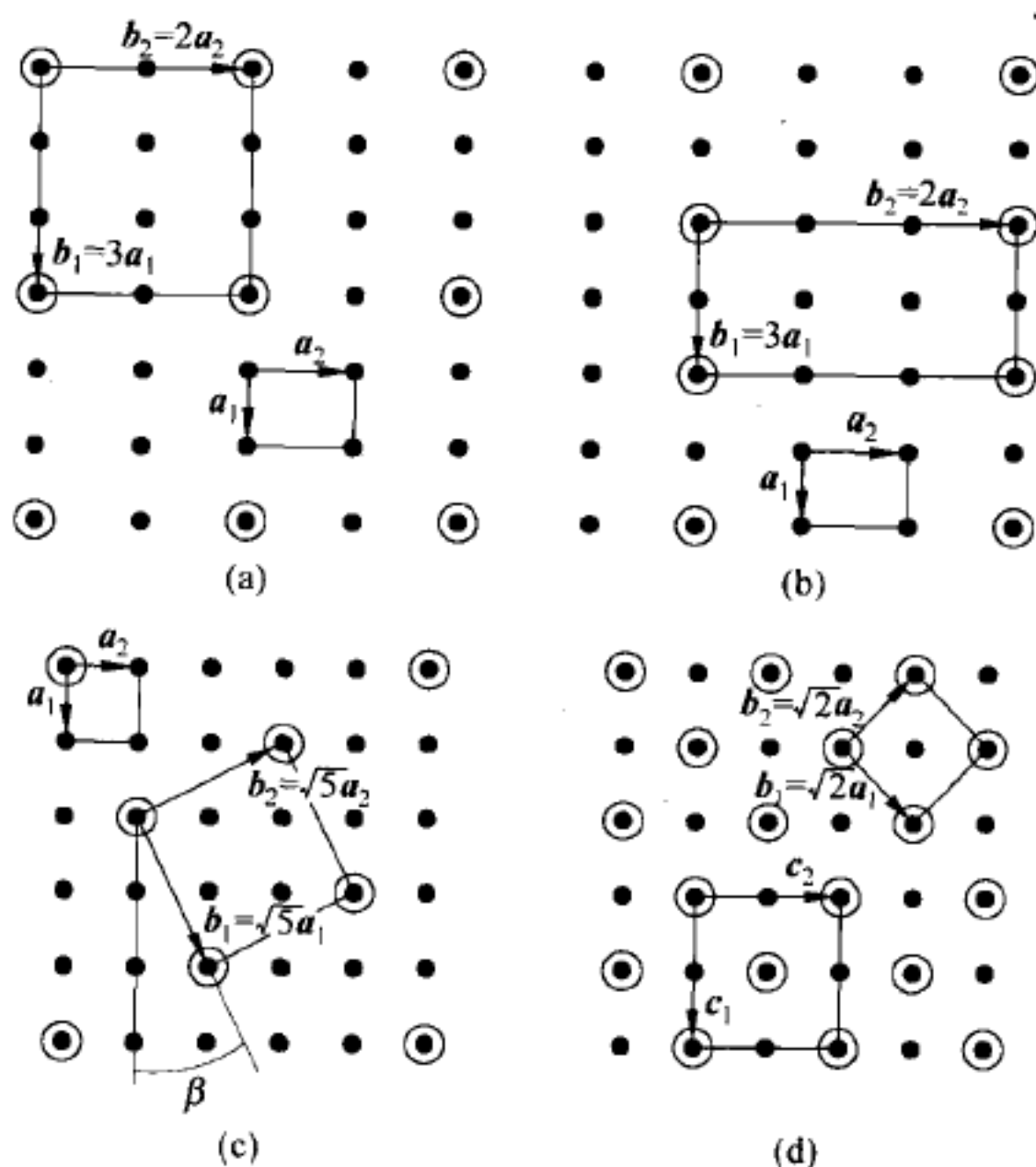


图 4-4 用 Wood 符号表示吸附层结构的几个实例  
 $a_1, a_2$  为基底原格基矢;  $b_1, b_2$  与  $c_1, c_2$  为吸附层的原格基矢

### 2) 一般情况

这时, 把吸附层原格基矢表示为衬底原格基矢的线性组合:

$$a_s = p_1 a + q_1 b \quad (4-5a)$$

$$b_s = p_2 a + q_2 b \quad (4-5b)$$

同时有  $a_s \wedge b_s = a \wedge b$ , 即吸附层两个基矢之间的夹角等于衬底两基矢之间的夹角, 这时表面结构的符号表示为

$$R(hkl) \frac{|a_s|}{|a|} \times \frac{|b_s|}{|b|} - \alpha - D$$

在该结构表示式中,  $\alpha$  为吸附层原格基矢相对于基底原格基矢的转角, 其余符号意义同前。对于两原格基矢绝对值之比较简单的情况, 则有如图 4-4(c) 所示的吸附层原格结构表示。

在研究 Ni 单晶表面吸附元素 S 时, 人们测得 Ni(100)- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ -S-45° 结构, 这个符号表示在 Ni(100) 晶面吸附元素 S 后, 所形成的原格基矢长度是 Ni 的  $\sqrt{2}$  倍, S 吸附层两原格基矢和 Ni(100) 晶面两原格基矢有相同的夹角 90°, 但吸附层 S 和衬底 Ni 表面的原格基矢之间有 45° 转角, 如图 4-4(d) 右上角所示。

如果吸附层原格基矢和基底表面原格基矢之间没有简单的比例关系, 两个原格基矢之间不具有相等的夹角, 这时吸附层结构就比较复杂。例如, 在一个正方形原格衬底上吸附形成六角形顶层, 或者当基底上形成多个覆盖层结构(见图 4-4(d)), 这时用简单的 Wood 符号比较困难, 必须采用更为一般的方式来描述吸附层结构。但是, 应当强调, 用 Wood 符号表示吸附或重构层的结构是十分简明、清晰的。

## 2. 矩阵表示

1968 年, Park 和 Madden 首先把矩阵表示引入表面结晶学<sup>[12]</sup>, 提出了一个比较普遍适用的方法, 用来表述吸附层与衬底两个原格之间的关系。值得强调的是, 这个方法不仅适用于实空间吸附层结构的表示, 对于描述倒易空间中衍射斑点, 对于建立衍射图和实际表面吸附层结构的联系, 都带来极大的方便, 因此在本节和随后几节讨论中, 都将采用矩阵表述。

为陈述和讨论方便起见, 这里首先对吸附层和衬底原格基矢的符号作如下规定: 假设衬底两原格基矢为  $a_1$  和  $a_2$ , 吸附物覆盖层的原格基矢分别为  $a_{s1}$  和  $a_{s2}$ , 两者之间可用简单的线性组合建立起联系:

$$a_{s1} = m_{11}a_1 + m_{12}a_2 \quad (4-6a)$$

$$a_{s2} = m_{21}a_1 + m_{22}a_2 \quad (4-6b)$$

简记为

$$a_s = Ma \quad (4-7)$$

式中  $M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$  为二阶矩阵。这样可以用矩阵分别写出图 4-4 中各结构的 Wood 符号。

例如, 对应图 4-4(a) 的  $(3 \times 2)$  吸附层结构, 可表示为  $a_s = \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} a$ ; 对应图 4-4(c) 所示

的  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$  覆盖层, 可表示为  $a_s = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 2 \end{bmatrix} a$ 。同样, 可写出 Ni(100) 晶面上吸附 S 时的

Wood 符号和矩阵表示的对应关系:

$$\text{Ni(100)}-(2 \times 2)\text{-S}, \quad a_s = Ma, \quad M = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

$$\text{Ni(100)}-(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{-45}^\circ\text{-S}, \quad a_s = Ma, \quad M = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$$

需要说明的是, 用矩阵符号只能表示初始原格(primitive unit mesh), 而不可能用来表示带心长方形原格(centered rectangular unit mesh); 另一个缺点是, 应用矩阵符号有时也会引

起不明确的理解,这是因为矩阵可以有几个与对称相关的等价形式,例如,Wood 符号表示的 $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{-}45^\circ$  原格,可以用 4 个等价的矩阵 $\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ , $\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$ , $\begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}$ , $\begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$ 表示。但是,正如前面所指出的,矩阵表示对于分析衍射图、实现倒易空间和实空间的结构变换是非常有用的。

4.1.6 台阶表面结构表示

在催化、半导体以及表面物理研究中,经常遇到一种特殊的表面结构——台阶表面<sup>[13]</sup>,这是一种比较规整的缺陷表面,如催化研究中常见到 Pt(s)-[9(111)×(100)],Pt(s)-[6(111)×(100)]等这类结构符号,这些符号和数字各代表什么意思?以 Pt(s)-[6(111)×(100)]为例,图 4-5 说明了该台阶表面的形成和表示方法。制备这种台阶面的方法比较简单,取相对于 Pt(111)晶面 9.5°角进行解理,可获得这一台阶表面。由图 4-5 可见,该台阶面的平台是含有 6 个 Pt 原子的 Pt(111)晶面,台阶则是 Pt(100)晶面,台阶的高度为(100)晶面单原子间距。

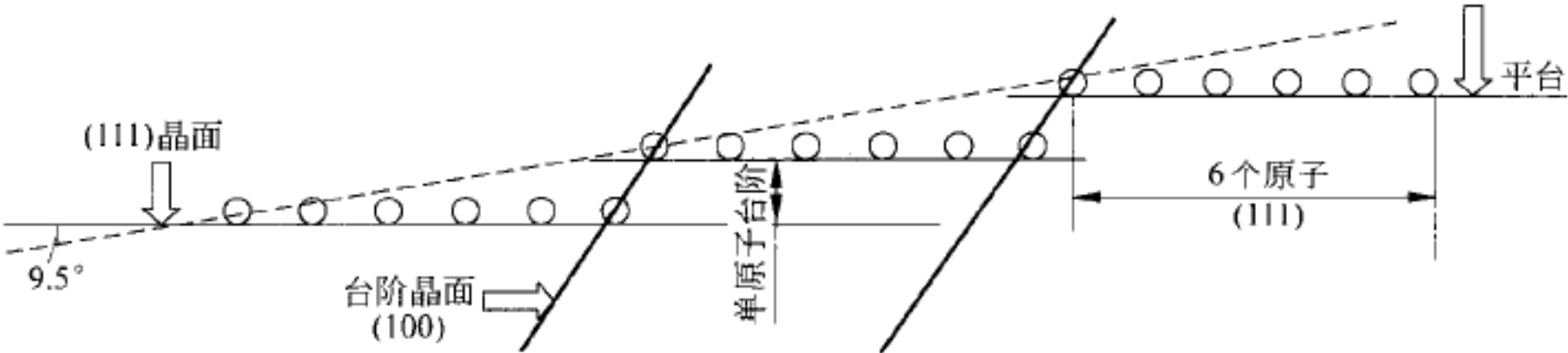


图 4-5 Pt(s)-[6(111)×(100)]台阶表面形成及其结构表示

这类有台阶的表面一般地可表示为:  $R(s)\text{-}[m(hkl)\times n(h'k'l')]$ , 式中  $R$  为元素符号,  $s$  代表台阶,  $m$  为平台基准晶面  $(hkl)$  的原子数,  $n$  为对应于台阶晶面  $(h'k'l')$  的原子层数。显然,如果相对于(111)晶面以不同的角度进行解理,可以得到结构不同的台阶表面,它们实际上就是高 Miller 指数晶面,表 4-2 显示了台阶面和高 Miller 指数表面符号表示的对应关系。需要指出的是,这种台阶表面在较大尺度上会出现如 TLK 模型所概括的各种缺陷,由于具有特殊的电子结构和化学反应能力,因此在表面科学发展历史上一度曾引起人们的极大兴趣。这里仅就台阶表面上吸附和反应能力的特点,介绍两个有意义的实验结果。

表 4-2 Pt 台阶表面的获得及其晶面指数

解理角度	晶面 Miller 指数	台阶面记号表示
偏(111)晶面 6.2°	(533)	Pt(s)-[9(111)×(100)]
偏(111)晶面 9.5°	(755)	Pt(s)-[6(111)×(100)]
偏(111)晶面 14.5°	(544)	Pt(s)-[4(111)×(100)]
偏(111)晶面 9.5°,再转 20°	(976)	Pt(s)-[7(111)×(100)]

## 1. 粘着系数

台阶表面实际上是一种规整的缺陷表面。Hopster 等<sup>[14]</sup>曾对  $O_2$  在 Pt(111) 及其台阶表面的吸附行为进行了仔细的研究, 获得如图 4-6 所示的结果。由此看出, 与 (111) 晶面相比, 台阶面上的粘着系数要高出 2 倍; 同时台阶缺陷具有较高的活性,  $O_2$  首先吸附在台阶处, 随着台阶逐步被  $O_2$  占据, 以及吸附分子之间的排斥作用增强, 随覆盖率增加粘着系数逐步下降。

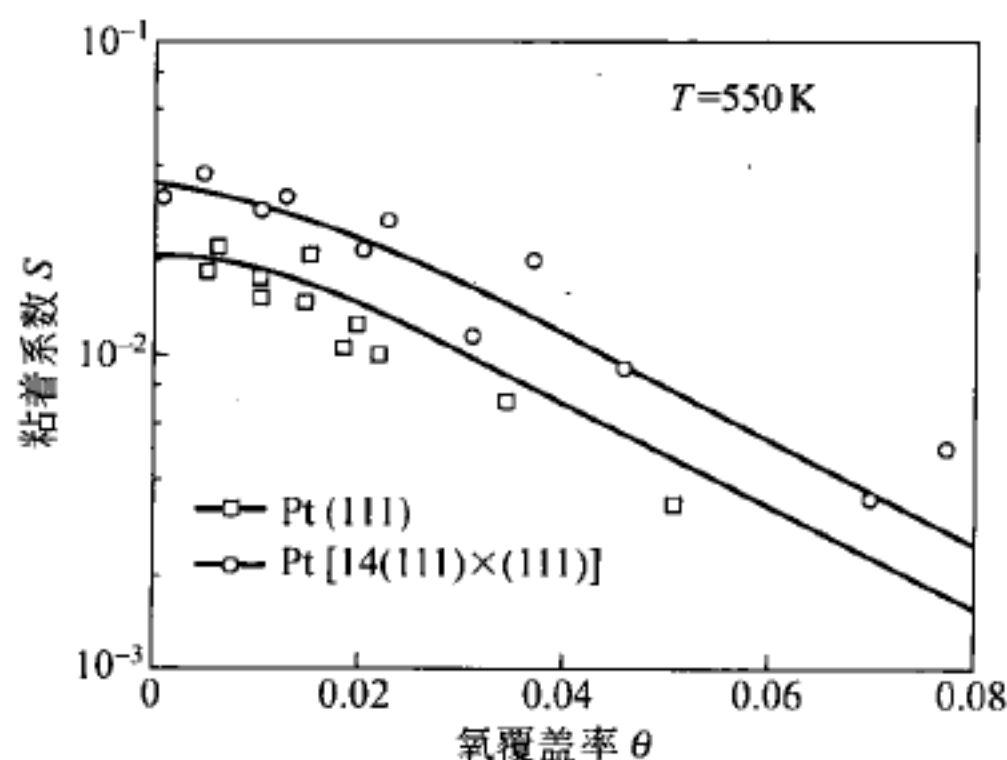


图 4-6 Pt 台阶表面氧粘着系数  $S$  和覆盖量  $\theta$  的函数关系<sup>[16]</sup>

图 4-7 提供了另一组实验结果<sup>[15]</sup>, 其中横坐标表示每厘米长度上的台阶数, 即台阶密度, 纵坐标表示粘着系数, 该图表示  $N_2$  在金属 W 不同台阶表面上的粘着系数随台阶密度的变化; 图中所标注的阿拉伯数字 1, 2, 3 和 4 分别代表 4 种不同的 W 台阶表面, 5 则代表 (110) 面上  $N_2$  的粘着系数。由图 4-7 不难看出,  $N_2$  在所有台阶表面上的粘着系数都比在简单 W(110) 晶面上的数值要高, 其中以 1 台阶晶面上的粘着系数为最高  $S=1.0$ , 这是因为它具有非常高的台阶密度。

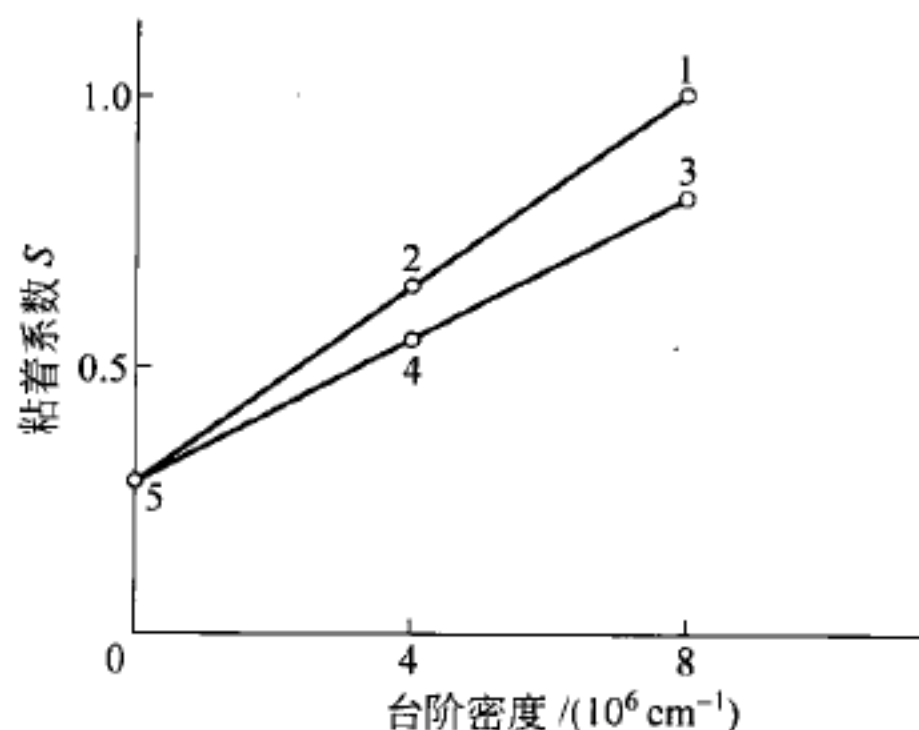


图 4-7  $N_2$  在 W 不同台阶面上粘着系数和台阶密度的函数关系

1—W(s)-[6(110)×(1 $\bar{1}$ 0)]; 2—W(s)-[12(110)×(1 $\bar{1}$ 0)];  
3—W(s)-[8(110)×(112)]; 4—W(s)-[16(110)×(112)]; 5—W(110)



## 2. 反应能力

Somorjai 等<sup>[16]</sup>曾在上述 Pt(111)及其台阶表面上进行  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2 \text{HD}$  交换反应动力学研究,发现在 300~1000 K 温度范围内,在 Pt(111)晶面上几乎测不到任何 HD 信号,说明在该晶面没有发生同位素交换反应;但是,对于 Pt(s)-[6(111)×(100)]台阶面的测量结果,发现有 5%~10%的  $\text{D}_2$  转变成 HD,证明台阶表面确有一定的催化反应能力。

## 4.2 二维倒易点阵

### 4.2.1 基本概念

对于一个实际的晶体可以抽象出空间点阵,构成实空间“正格子”,这种几何抽象有助于研究晶体中原子或离子在空间的排列,有助于人们深入研究晶体结构及相关规律。在固体物理和晶体结构分析中,人们还抽象出另一种几何图像,定义为倒易点阵,形成倒易空间和“倒格子”,实际上用 LEED 实验方法测得的衍射图就是晶体倒易点阵的一种几何映像。显然,如果能找到并建立起实空间的正格子和倒易空间倒格子两者之间的某种联系,人们就能够从实验测得的衍射图求得实际晶体结构。因此,在晶体结构研究中,倒格子是十分有用的概念,下面将进行简要讨论。

### 4.2.2 正、倒格子的几何关系

正格子和倒格子之间的几何关系,可以采用直接定义和 Fourier 变换两种方法表示。

#### 1. 直接定义

实空间二维点阵具有平移对称性,其平移矢量  $T$  定义为

$$T = ma + nb \quad (4-8)$$

式中  $a$  和  $b$  为正格子的原格基矢; $m$  和  $n$  为互质整数。实验测得的衍射斑点,作为倒格子的映像同样具有周期性,它的平移矢量记为  $T^*$ ,

$$T^* = m^* a^* + n^* b^* \quad (4-9)$$

式中  $a^*$  和  $b^*$  为倒格子基矢; $m^*$  和  $n^*$  亦为互质整数。这样,实空间和倒易空间中两原格基矢之间关系被定义为

$$a^* = \frac{b \times z}{a \cdot (b \times z)} \quad (4-10a)$$

$$b^* = \frac{z \times a}{a \cdot (b \times z)} \quad (4-10b)$$

式中  $z$  为垂直表面的单位矢量,式(4-10a)和式(4-10b)决定了  $a^* \perp b$  和  $b^* \perp a$ ,即确定了实空间和倒易空间中两原格基矢相互垂直的方向关系;如对式(4-10a)和式(4-10b)两边分别取绝对值,便可得到两空间中基矢之间的数量关系。

#### 2. Fourier 变换

为了同实验测定二维结构的衍射方程建立更直接的联系,可以采用简单的空间变换来

理解衍射图同实空间中二维结构的对应关系,即通过简单的 Fourier 变换,建立实空间中的原格基矢和倒易空间中原格基矢的定量联系。

和三维晶体一样,二维晶面中某一点  $r$  处的物理量  $\Gamma(r)$  也具有周期性,所以可表示为

$$\Gamma(r) = \Gamma(r + T) \quad (4-11)$$

式中  $T$  为平移矢量,为讨论方便,记  $T = ma_1 + na_2$ ,其中  $a_1$  和  $a_2$  是原格基矢, $m$  和  $n$  为整数。将式(4-11)两边同时展成 Fourier 级数,则有

$$\Gamma(r) = \sum_h \Gamma(K_h) e^{iK_h \cdot r} \quad (4-12)$$

$$\Gamma(r + T) = \sum_h \Gamma(K_h) e^{iK_h \cdot (r+T)} \quad (4-13)$$

把式(4-12)和式(4-13)代入式(4-11),经简化整理得到

$$e^{iK_h \cdot T} = 1 \quad (4-14)$$

这样得到

$$K_h \cdot T = 2\pi\mu \quad (4-15a)$$

或简化为

$$K_h \cdot T = \mu \quad (4-15b)$$

两式中的  $T$  为实空间正格子的平移矢量,而  $K_h$  被定义为倒易空间的倒格矢量, $\mu$  为整数。和式(4-9)对比,不难发现这里的  $K_h$  就是式(4-9)中的  $T^*$ ,所以

$$K_h = m^* b_1 + n^* b_2 \quad (4-16)$$

这样由式(4-15)不难看出,正格子基矢  $a_i$  和倒格子基矢  $b_j$  之间满足

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (4-17a)$$

或

$$a_i \cdot b_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (4-17b)$$

时,式(4-14)自然成立,其中的  $\delta_{ij}$  称为 Kronecker 符号。

上述结果表明,结构作为一种物理量,其正格子和倒格子之间满足 Fourier 变换。倒格子  $K_h$  的量纲为  $m^{-1}$ ,波矢的量纲也是  $m^{-1}$ ,所以  $K_h$  可以被理解为波矢,这个结论对于推导衍射方程是很有用的。另一方面,物理学家习惯用波矢来描述微观粒子的各种运动状态,因此可以把倒格子所组成的空间理解为状态空间(俗称  $k$  空间),而由正格子所组成的空间是坐标空间,这两个空间通过线性变换联系起来,这个结论对于理解用低能电子衍射(LEED)测定表面结构比较方便,因为测得的衍射图代表倒易空间点阵。

由式(4-17b)可以得到二维倒格子矢量方向、大小和正格子有如下的对应关系。

(1)  $i \neq j$  时,  $a_i \cdot b_j = 0$ 。矢量代数说明  $a_i \perp b_j$  的充分和必要条件是  $a_i \cdot b_j = 0$ ,由此可知对于二维表面,实空间的原格基矢  $a_1$  必垂直于倒易空间倒格子基矢  $b_2$ ;同样,  $a_2$  必垂直于  $b_1$ 。这就确定了正、倒格子之间的方向关系,这与上述直接定义的结论是完全一致的。

(2)  $i = j$  时,  $a_i \cdot b_j = 1$ 。由矢量代数可知,这时  $a_i \cdot b_j = |a_i| |b_j| \sin \gamma = 1$ ,由此得到

$$|b_1| = \frac{1}{|a_1| \sin \gamma} \quad (4-18a)$$

$$|b_2| = \frac{1}{|a_2| \sin \gamma} \quad (4-18b)$$

式中  $\gamma$  为正格基矢  $a_1$  和  $a_2$  之间的夹角。这样,从式(4-18a)和式(4-18b)就确定了正、倒格子中原格基矢的数量关系,这与式(4-10a)和式(4-10b)所表示的结果也是一致的。

### 4.2.3 实空间和倒易空间 Bravais 格子

由上述所讨论的结果,不难得到五种二维 Bravais 格子在实空间和倒易空间的对应联系以及它们的原格基矢相互对应的方向及数量图示(见图 4-8),注意  $a_1$  和  $a_2$  为实空间两原格基矢。图中的倒格矢符号  $a_1^*$  和  $a_2^*$  代表倒易空间中两原格基矢,它们就是文中讨论时所用的  $b_1$  和  $b_2$  两个倒格基矢。

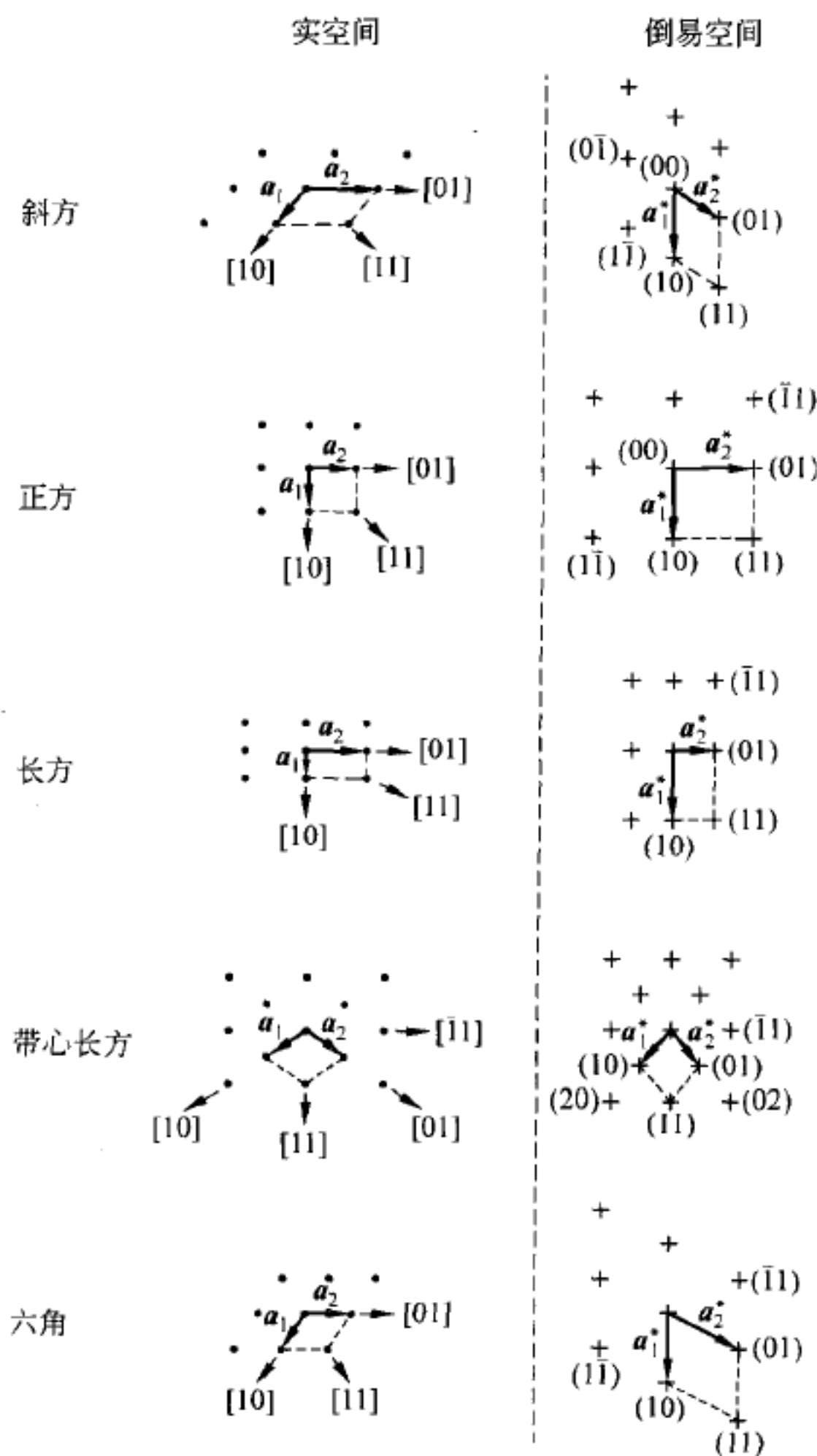


图 4-8 实空间和倒易空间中五种二维 Bravais 格子的原格对应图  
 $a_1, a_2$  为实空间中两原格基矢;  $a_1^*, a_2^*$  为倒易空间中两原格基矢

## 4.3 表面结构测定

三维晶体中的原子或离子具有规整的排列,是天然的光栅,因此用X射线衍射(XRD)或TEM的电子衍射可测得晶体结构。对于二维表面,尽管可能存在各种缺陷,但通常情况下它只是三维周期结构的突然终止,所以二维表面上原子或离子仍保持原有三维时的规则排列,尤其是金属和半导体,表面原子仍具有周期性排布,因此也可通过衍射技术测定它们的晶体结构。当然,对于表面原子几何结构的测定,特别是对重构表面、吸附表面的实验测定,低能电子衍射(LEED)是最合适的技术。

从实用角度考虑,低能电子衍射能够测定表面二维晶格,这已获得广泛的使用。在近代物理发展历史上,低能电子衍射现象的发现,对de Broglie关于粒子二象性的假设是一个有力的证明。1925年,Gomer和Davison在Bell实验室研究低能电子和固体表面相互作用时,偶然发现了低能电子衍射现象<sup>[17]</sup>。1927年,英国Aberden大学的Thomson也进行了电子衍射研究,观测到电子束通过多晶Al、Au和Pt等薄片后所产生的衍射环<sup>[18]</sup>。上述三位科学家对电子衍射的重大发现,证明了粒子(电子)的波动性,分享了1937年诺贝尔物理学奖,这也表明LEED本身所含有的科学价值。

### 4.3.1 低能电子衍射

de Broglie基于对光的波动性和粒子性的研究,推演出关系式 $\lambda = h/p$ ,式中 $\lambda$ 为粒子束波长; $h$ 为Plank常数; $p$ 为粒子动量。这个看来如此简单的关系式,却把反映粒子特征的动量 $p$ 和反映波动性特征量 $\lambda$ 联系起来。就电子而言, $p = m_e v$ ,  $E = \frac{1}{2} m_e v^2$ ,式中 $m_e$ 是电子质量, $v$ 为电子运动速度, $p$ 、 $E$ 分别为电子动量和能量。由上述关系不难得到

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad (4-19)$$

电子的能量是依靠施以加速电压 $V$ 获得的,将 $V$ 及其他有关常数代入式(4-19),得到

$$\lambda = \left( \frac{150.4}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-20)$$

不考虑相对论效应,电子束的波长同加速电压平方根成反比。当 $V$ 为30~200 V时,电子波长 $\lambda$ 在0.1~0.2 nm,能满足衍射实验要求,因为这个波长接近固体原子间距;最重要的是,由于电子束受到表面原子的电场和原子核很强的散射作用,因此对固体表面原子有极高的灵敏度,适合作表面原子结构分析。下面首先对LEED实验装置做简要介绍。

图4-9是一种通用型LEED实验装置示意图。该装置配备低能电子枪,同心的球扇形拒斥场分析器(RFA),处于分析器中心位置的样品台,以及同心球扇形荧光屏,这些部件都置于UHV系统中;同时设有观察窗口,配备摄像机。电路设计让靠近样品的第一栅极和样品一同接地,以确保离开表面的低能衍射电子运动在一个无场空间;第二栅极电位要稍低于电子枪灯丝,以保证那些能量低于入射束的电子都能被阻挡掉,使其不能进入最后加速栅极和荧光屏,这样由表面所产生的衍射电子直接打到荧光屏上形成衍射图,用照相机把衍射斑点记录下来,供分析和确定表面二维结构。



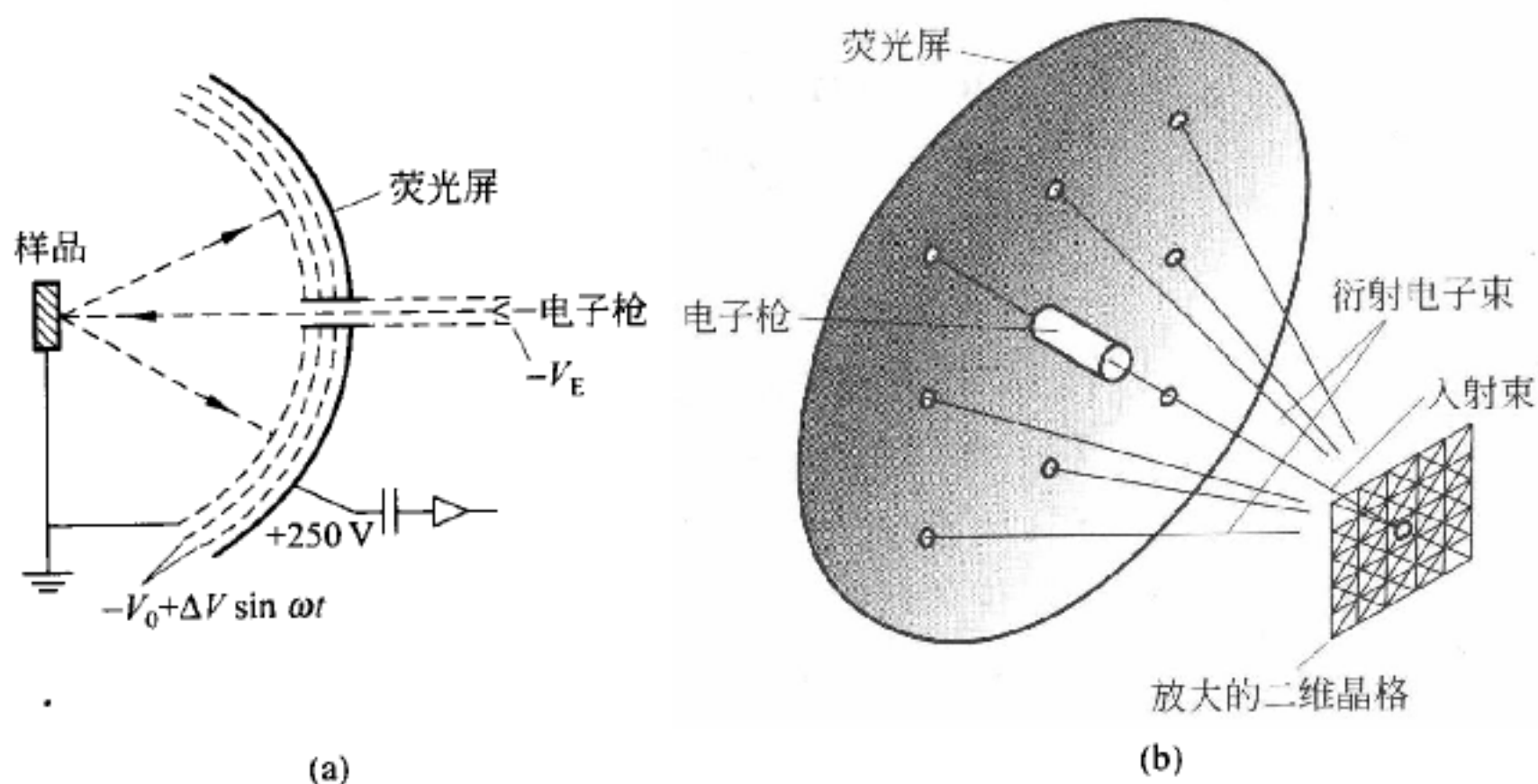


图 4-9 LEED 实验装置简图(a)和结构示意图(b)

利用衍射图只能测定重构或吸附层的原格,确定它们相对于基底表面原格的取向和大小,但不能准确测定外来原子在表面上的具体几何位置,为此,必须测量衍射束的强度随入射电子束能量的变化。实验时,在衍射电子的出射方向上设有可作同心转动的 Farady 杯,以测量在不同方向上衍射束强度  $I$  随入射束能量(以加速电压  $V$  计)的变化,可以测得衍射谱,通常称为  $I$ - $V$  曲线,习惯上又称为亮度特性。通常结合 LEED 衍射图,应用多重散射动力学理论计算衍射谱,并与实测  $I$ - $V$  曲线进行对比,最终得到外来原子在表面上较确切的位置。这是一个涉及电子波与晶格相互作用的复杂问题,有兴趣的读者可查阅本章有关参考文献。

### 4.3.2 衍射方程

这里采用矢量形式来说明衍射条件,如图 4-10 所示。这是表面格点图,任选其中  $O$ 、 $A$  两个格点构成平移矢量  $\mathbf{OA}$ ,对应  $O$ 、 $A$  两点的入射波矢和出射波矢如图中标注,分别为  $\mathbf{S}_0$  和  $\mathbf{S}$ ,从  $O$ 、 $A$  两点分别对出射波矢  $\mathbf{S}$  和入射波矢  $\mathbf{S}_0$  作垂线,分别相交于  $B$ 、 $C$  两点,这里同时假设:

(1) 入射源和晶面间距离、观测点和晶面间距离都远大于待测晶体的尺度,这样入射波和衍射(出射)波可视为平行光束。

(2) 不考虑 Compton 散射影响,因此衍射前和衍射后的波长保持不变。

基于图示和上述假设条件,按照经典衍射理论,如入射电子波被  $O$ 、 $A$  两格点衍射前和衍射后的光程差等于波长的整数倍,则会产生衍射极大,在荧光屏上就能观测到反映表面晶格结构的衍射斑点。

$O$ 、 $A$  两点的连线构成平移矢量  $\mathbf{T}$ ,即  $\mathbf{OA} = \mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ ,设入射波矢为  $\mathbf{S}_0$ ,出射波矢为  $\mathbf{S}$ ,它们都是单位矢量,由图 4-10 不难看出,经  $O$ 、 $A$  两点衍射的光程差  $\Delta$  为

$$\Delta = \mathbf{OC} - \mathbf{AB} \quad (4-21)$$

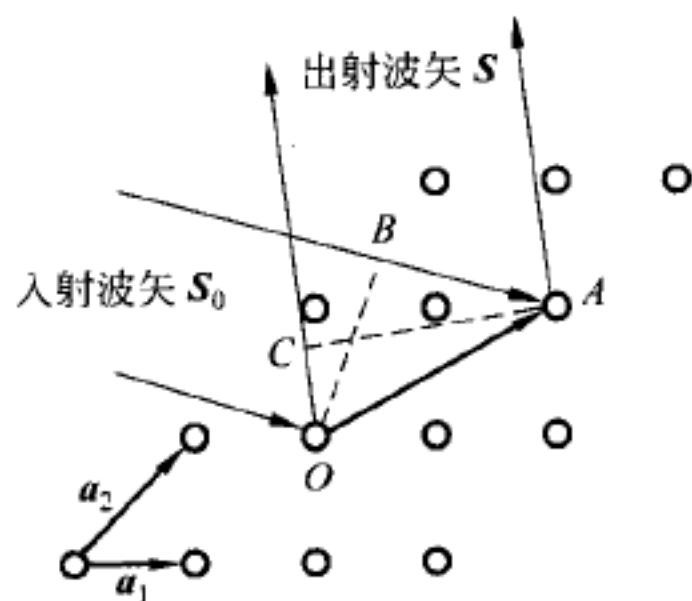


图 4-10 衍射方程中各参数图示

因为

$$OC = OA \cdot S = T \cdot S_0 \quad (4-22a)$$

$$AB = OA \cdot AB = T \cdot S \quad (4-22b)$$

这样

$$\Delta = T \cdot (S - S_0) \quad (4-23)$$

产生衍射的条件是光程差  $\Delta$  等于波长的整数倍,即

$$\Delta = T \cdot (S - S_0) = \mu\lambda \quad (4-24a)$$

$$T \cdot [S/\lambda - S_0/\lambda] = \mu, \quad \mu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4-24b)$$

令  $K_0 = S_0/\lambda$ ,  $K = S/\lambda$ ,  $S$  和  $S_0$  为单位矢量,  $\lambda$  为入射束波长,  $K_h = K - K_0$  为倒格矢, 把它们代入式(4-24)便得到用矢量形式表示的衍射方程:

$$T \cdot K_h = \mu \quad (4-25)$$

和式(4-15)对照不难看出: 由 Fourier 变换所得到的正格子与倒格子关系式, 和由衍射方程得到的两者关系式相互一致, 其物理意义是电子衍射过程遵守 Fourier 变换。这样可以从 LEED 测得的、所记录的倒易空间衍射斑点, 经变换便能得到实空间(坐标空间)的表面结构。

### 4.3.3 Eward 球

利用空间几何结构来表述衍射方程, 便得到 Eward 球。如前述, 衍射方程可表示为

$$K - K_0 = nK_h, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4-26)$$

Eward 球的结构如图 4-11(a)所示。为讨论简便, 这里把样品表面置于球心位置, 以入射束垂直晶体表面为前提, 作垂直矢量  $OO' = S_0/\lambda$ , 其方向沿入射束, 其数值为  $1/\lambda$ 。以此矢量起点  $O'$  为球心、以  $1/\lambda$  为半径作一球, 便是 Eward 球。这里以  $OO'$  矢量终点  $O$  作为倒格子原点, 它与球面相切, 图中二维格点实际上是荧光屏上衍射斑点在平面上的投影, 从二维倒格点分别作垂直于二维倒格平面的垂线, 这些垂线称为倒易棒, 垂线与 Eward 球面的交点就决定了衍射方向, 即球心和交点的连线代表衍射方向。图中衍射方向是从  $O'$  点指向交点, 这是表示样品衍射面置于球心、入射电子束垂直于样品面的特定条件。图 4-11(b)表示的是从荧光屏上看到的衍射斑点, 这是 LEED 实验所得到的最终结果。

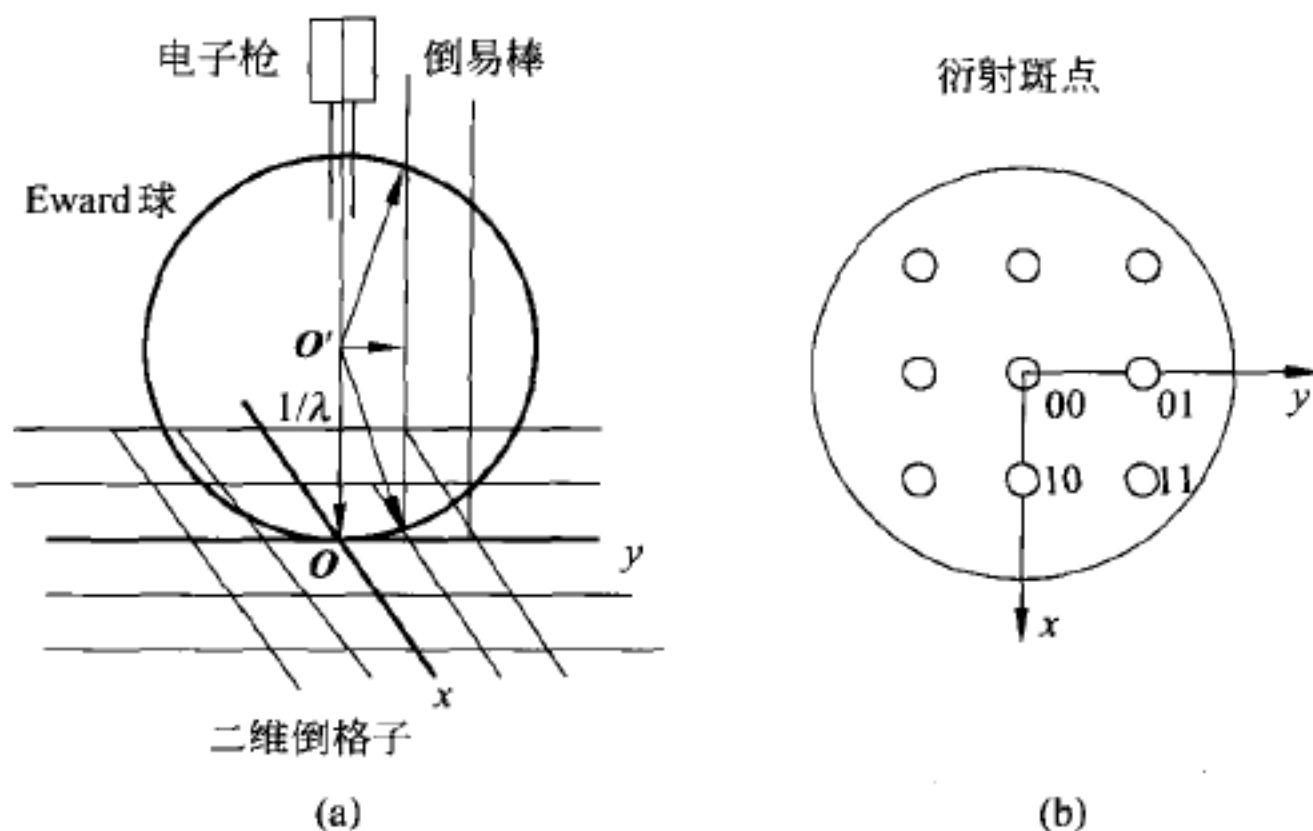


图 4-11 Eward 球结构(a)及衍射斑点坐标图示(b)