

# 表面结构探究

Shuk Y. Tong

近年来,分析表面原子结构的新方法、新设备发展很快,其所提供的定量结构信息极大地丰富了我们对于表面电子、振动和化学性质的了解。现今,已有十多种利用同步辐射、电子、离子、原子和分子作探针直接测量表面结构的分析方法。此外,还有一些能精确测量表面的电子和振动特性的谱学方法

提供补充信息(见下表)。下面将对这些方法在表面结构分析中的应用作一简单介绍。

## 一. 谱学方法

### 1. 电子衍射

利用电子衍射方法可测定表面单位晶

方 法 及 其 特 征

缩 写	方 法	试探粒子	被测粒子
ADPD	角相关光电电子衍射	光子	电子
AES	俄歇电子谱学	电子	电子
ARPEFS	角分辨光电发射扩展精细结构	光子	电子
ARUPS	角分辨紫外光电发射谱学	光子	电子
EAPFS	扩展表面势精细结构	电子	电子
EDPD	能量相关光电电子衍射	光子	电子
ESD	电子受激解吸	电子	离子、原子
ESDIAD	电子受激解吸离子角分布	电子	离子
EXAFS	扩展X线吸收精细结构	光子	电子、光子
EXELFS	扩展X线边能损精细结构	电子	电子
FIM	场致离子显微术	原子	离子
HEAD	氦原子衍射	原子	原子
HREELS	高分辨电子能损谱学	电子	电子
IAS	非弹性原子散射	原子	原子
ICISS	冲击碰撞离子散射谱学	离子	离子
LEED	低能电子衍射	电子	电子
LEIS	低能离子散射	离子	离子
NEXAFS	近边X线吸收精细结构	光子	电子、光子
PSD	光子受激解吸	光子	离子、原子
RAIRS	反射吸收红外光谱学	光子	光子
RBS	卢瑟福背散射	离子	离子
RHEED	反射高能电子衍射	电子	电子
SEXAFS	表面扩展X线吸收精细结构	光子	电子、光子
STEM	扫描透射电子显微术	电子	电子
STM	扫描隧穿显微术	(探针)	电子
TEM	透射电子显微术	电子	电子

胞、表面原子间距等表面参数。

利用低能(20eV—500eV)电子衍射(LEED)有可能精确测定表面单位晶胞的大小和形状。利用俄歇电子谱学(AES)能测定表面组分(能测定浓度只有 $1/10^3$ 原子的表面物质的存在)。利用LEED或反射高能电子衍射(RHEED)可监控表面有序。利用高角分辨的LEED研究表面上台阶和覆盖层畴的大小和分布,获得了有关晶体生长动力学的重要信息。利用LEED还可监控表面相变,发现铝和钨(100)面在200—300K温度区中通过可逆有序-无序相变。

利用LEED束强度变化对入射能量的函数关系,可获得表面原子间距的信息源——“IV分布图”。在70年代初首次成功地测定了纯金属的表面结构,接着测定了金属上有序原子覆盖层的结构。78年解决了砷化镓化合物半导体的(110)表面的结构。首次分析的分子吸附物系统是镍的(100)表面上一氧化碳覆盖层。

## 2. 同步辐射技术

70代表表面分析工具的重大发展是利用同步辐射于凝聚物质和表面物理的研究。现今已发展了三种分析表面结构的方法:

表面扩展X线吸收精细结构(SEXAFS)是基于作为入射光子能量的函数的原子吸收系数的测量,由此测定吸收原子与其相邻原子间的距离。此法与70年代初发展的EXAFS相类似。在低能区(0—50eV)此法称为近边X线吸收精细结构(NEXAFS),在高能区(50—500eV)称为SEXAFS。

78年利用SEXAFS首先测定了银的(111)表面上碘覆盖层的结构,得到 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$ 覆盖层系统中最短碘化银键长为 $2.87 \pm 0.03 \text{ \AA}$ (与LEED结果很好一致)。

SEXAFS和NEXAFS适用于研究任何有序程长不超过 $10 \text{ \AA}$ 的表面,而不适用于研究洁净表面。

与上述两法密切有关的能量相关和角相关光电子衍射(EDPD和ADPD)是测量来

自特定能级的光电子,因而避免了SEXAFS中见到的干涉吸收边。

早期ADPD工作集中于金属上层状化合物和原子覆盖层。新近实验注重于金属上分子覆盖层和诸如 $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的材料。78年用EDPD首次测量了镍上的硒覆盖层,随后测量了镍、铜和银等金属表面上一氧化碳、硫、碘、钠和碲的分子和原子吸附物。最近,利用付里叶变换分析了沿吸附物-基质最近邻键方向所取得的EDPD数据。这种方法称为角分辨光电发射扩展精细结构(ARPEFS)。

X线衍射法是众所周知的,它可测量体晶格常数(精度优于 $0.01 \text{ \AA}$ )。新近的进展是应用此法于单晶表面的研究。成功地应用此种方法有两个基本要求:1.由于表面原子数远少于基体的,故必须用极亮的X射线源,这就要求用同步辐射源。2.由于样品在超高真空室中,必须装上一个对X线透明的材料做的窗(普遍用铍窗)。

X线衍射最适于分析( $n \times m$ )重建表面,由于X线衍射是运动学的,因而分析简捷。现今,此法结合贮存环X线源的开发正在取得进展。

亦可利用电子束以类似于SEXAFS中利用光子的方法来研究吸收精细结构。现已有两种方法:1.扩展X线边能损精细结构(EX-ELFS),利用能量约 $10^5 \text{ eV}$ 的电子。2.扩展表观势精细结构(EAPFS),利用约 $10^3 \text{ eV}$ 的电子。

## 3. 离子束散射

利用离子束(典型的是 $100 \text{ eV} - 2 \text{ MeV}$ 能区中的 $\text{H}^+$ 或 $\text{He}^+$ )可探测表面结构。此法根据离子速度低于或高于玻尔速度( $2.2 \times 10^6$ 米/秒)而分为低能或高能区。高能离子散射通常称卢瑟福背散射(RBS),用此法精确测量表面峰强度可得表面原子位置的信息。利用角分辨离子散射(测量表面散射离子的角分布)可得表面结构的更详细信息。

低能(约 $1 \text{ KeV}$ )离子散射(LEIS)只对受照原子灵敏。81年出现一种专门的只测

背散射方向的离子的 LEIS 法。此法称冲击碰撞离子散射谱学 (ICISS), 它消除了堵塞效应并允许只从荫蔽效应推导出表面原子的间距。

离子散射现已广泛用于表面分析: 包括吸附物-基质系统和洁净表面的弛豫和重建。

在70年代后期还发展了两种基于中性或电离原子从表面解吸的表面分析方法: 电子受激解吸(ESD)和光子受激解吸(PSD)。此法允许选择地打断表面键, 并鉴别键合位置和键角。ESD和PSD对局域几何是灵敏的, 并允许提供有关吸附分子取向和表面键角的信息。当计及解吸角时, 此法即为电子受激解吸离子角分布(ESDIAD)。

#### 4. 测量结构特性的方法

一些测量表面动力学特性的方法也能给出有关结构的独特信息。其中之一就是角分辨紫外光电发射谱学 (ARUPS)。利用对称性和偏振特性, 此法可以测定过渡金属表面上吸附的一氧化碳的倾斜角。这种方法亦可给出其他重要结构信息。例如, 用 ARUPS 分析砷化镓(110)表面发现, 半导体表面几何重排可促使表面电子态远离能带间隙。这样表面态的测量提供了表面重建的重要信息。

新近发展了三种研究洁净或吸附物复盖的表面的振动模式的方法:

第一种是反射吸收红外光谱学 (RAIRS)。业已求出表面上分子薄层的辐射吸收系数与入射角的关系。用 RAIRS 研究过铜、镍、钯、铂各种晶面上一氧化碳的吸附。

第二种是高分辨电子能损谱学 (HREELS)。它比光谱法 (如 RAIRS) 有一个重大优点, 即可测量垂直或平行于表面的系统的所有振动模式 (而 RAIRS 对平行于表面的偶极振动模式是不灵敏的)。已用 HREELS 研究过洁净表面和有原子或分子吸附物的表面。最近已测绘出镍的洁净 (100) 表面和有 C (2×2) 氧覆盖层的镍的 (100) 表面上表面声子的完整色散关系。新近一个重要的实验革新是利用能量高于 50 eV 的入射电子。对

镍的 (100) 表面已确定了非镜面非弹性截面与 50—260 eV 能区中电子能量的函数关系。

第三种是非弹性原子散射谱学 (IAS)。此法利用能量 10—200 meV 的原子作探针, 具有良好的谱分辨率 (0.5—4 meV), 用来研究表面的极低频振动模式。

## 二. 显微术

谱学方法不能给出表面的实际形态。在发展表面成象技术方面, 自 1958 年以来, 我们已取得表面原子的场致离子显微图象 (FIM), 可达到的最佳分辨率小于 3 Å。82 年发展了扫描隧穿显微术 (STM), 它的独特优点是能解决用其他方法常常得不到的非周期结构的表面的三维形貌图。

关于表面图象, 有两点应记住: 首先, 我们至今还不可能获得单个表面原子的清晰视图。为此我们将有必要以优于 2 Å 的分辨率解决表面的完全三维拓扑学问题。STM 的最好分辨率约为 5 Å, 而透射电子显微术 (TEM) 只能给出原子的二维投射图象, 其分辨率为 2—3 Å。其次, STM 的图象为一定态电子分布的轮廓图。由此从理论上可推导出原子核心的位置, 而 TEM 现正着眼于原子核心。然而, TEM 和 STM 现在达到的分辨率已可提供有关表面形貌特征的大量信息。

近年来, 利用电子显微镜成象方法于表面分析亦取得了显著进展。一种称为高分辨成象透射电子显微术的方法采用低次衍射束以产生待研究材料的干涉图象。剑桥大学研制的透射电子显微镜吸取了电子光学和稳定性方面的最新技术成就的优点, 能达到的横向分辨率为 2 Å。另一种是扫描透射电子显微术 (STEM), 它利用 5 Å 宽的电子束作探针扫描样品并收集俄歇电子以形成一个表面图象。STEM 的一种重要的可能用途是分析表面上的化学不均匀性。

### 三. 新近的研究结果

**1. 洁净表面弛豫:** 新近计算表明, 多层弛豫是很多金属表面的共同现象。多层弛豫的测量主要是用LEED和RBS。至今已对铜、银、铝、镍等金属各种表面的多层弛豫作了测量和分析。铁的各个开面显出在垂直或平行于表面的方向上有多层弛豫。

**2. 洁净表面重建:** 已用X线衍射, TEM, STM和RBS测定了一些4d和5d金属表面的重建, 如金的重建(110)面的(2×1)丢失点行结构。其他5d金属表面如Ir(110)和Pt(110)也显出(2×1)重建。这些金属的(100)面亦显出多种结构。详细测定这些金属重建表面以及重建半导体表面如Si(111)、Si(100)和GaAs(100)上原子的位置仍是表面结构分析中最有挑战性的问题。

**3. 原子复盖层:** 自从70年代中对镍上硫族复盖层的早期LEED研究以来, 对金属表面上化学吸附原子复盖层结构的研究引起极大的关注。从所研究的80多种复盖层-基质系统中得出某些一般图象。其中之一是化学吸附位置通常是形成表面时原子被移去的地方。利用ICISS测定, 这些位置通常对应于高表面电子密度的区域。对较小或更有活性的吸附物氢、碳和氧情况有例外。这些较小原子常在表面原子顶部以及表面层内部或下面形成键。在Cu(110), Ni(110)和Ni(100)上氧复盖层的结构尚未解决, 而只有极少数的氢或碳吸附结构已得到解决。对Ni(001)上氧的C(2×2)复盖层, 有某些数据表明氧原子占据偏心位置。这种结构的细节(如约0.3 Å的横向位移)尚未解决。

**4. 分子复盖层:** 对金属表面上吸附的分子主要用HREELS, NEXAFS和LEED作过研究。已分析过吸附在镍、铑和铂表面上的一氧化碳, 直链碳氢化合物(如C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)和芳族碳氢化合物(如C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)的结构。一个好的例子就是用动态LEED分析首次测定了铂(111)表面上乙炔化合物(CH<sub>3</sub>-C≡)的结构。

**5. 洁净半导体表面:** 现今, 对工艺上最重要的单晶表面: 硅的(7×7)重建(111)表面已有所了解。例如, 有证据表明, (7×7)结构由较小单元组成, 而顶点在这些单元的长程有序中起重要作用。对Ⅲ-V族化合物半导体情况要好得多。1978年对砷化镓(110)面的动态LEED分析测定, 表面层中镓原子退向基体, 而砷原子以27°±2°的倾角向外转动。一种类似的“弯折”重建发生在(111)面上, 它形成具有一个1/4单层空位的(2×2)结构。

**展望:** 衍射探针(如LEED和X线散射)告诉我们具有长程周期的原子平均位置。短程探针(如SEXAFS, EDPD, ADPD, RBS和ICISS)确定表面原子及其近邻原子的局域几何。成象技术提供有关表面形态学的重要信息。当我们采用不同方法于同一问题时, 不仅可用作互相检验, 而更重要的是, 可得到用单个方法所不能提供的新水平的信息。现今, 我们已有很多表面分析方法以及在精确度和完善性方面均在迅速发展, 而且可得到大型计算机的支持的定量理论, 预期今后十年将是表面科学的黄金时代。

(朱维和编译自Phys. today, 1984, 37, 8, 50—59)