

表面科学研究回顾与 21 世纪发展展望*

孙 牧 谢仿卿 王恩哥

(中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 表面与界面是材料物理、化学性质发生空间突变的二维区域,材料的许多重要物理、化学过程首先发生在表面,同时材料的很多破坏和失效也首先起源于表面和界面.因此,表面是材料与外部环境直接发生联系的窗口,从研究材料表面界面的各种物理化学过程入手最终可以达到改变材料性能的目的.过去 10 年中,材料表面科学在促进材料科学基础研究、推动新材料新技术发展中发挥了关键作用.世纪之交乃至下一世纪,表面科学将面临新的挑战 and 机遇,这一方面是来自工业革命的需要,另一方面则来自科学发展自身的动力.文章着重对近 10 年来表面科学取得的重要成果进行回顾,并对 21 世纪表面科学的发展趋势和所面临的机遇进行展望.

关键词 材料,表面,界面

REVIEW AND PROSPECTS OF SURFACE SCIENCE

Sun Mu Xie Fangqing Wang En ge

(State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Surfaces and interfaces are two - dimension regions where many important physical and chemical processes occur and also failure and corrosion of materials originate. Therefore, research on the structure and processing of surfaces and interfaces is very important and necessary for improving the properties of materials. The important progress of surface science in recent years is reviewed and future prospects for the next century are outlined.

Key words material, surface, interface

1 引言

材料的许多重要物理、化学过程首先发生在表面和界面,研究表面和界面的显微结构及其与外部环境的相互作用,对控制材料表面的物理化学过程、改变材料的表面性能无疑是至关重要的.60 年代初以来,伴随着超高真空技术及各种复杂的表面分析技术的发展,材料表面科学的研究内容得到了极大的丰富,并逐步发展成为多学科相互交叉、理论与实验相结合的一门新学科.

作为一门独立的新学科,表面科学既有其自身的特点,又与其他多种学科相互渗透紧密

联系.就研究对象而言,表面科学所涉及的是材料表面和近表层原子的物理化学行为.与体材料相比,系统对称性明显下降,且存在表面微观结构的不完整性以及污染带来的问题.因此,表面原子无论在原子运动、原子结构、电子结构、表面缺陷以及其他物理化学过程中都将体现出与体内原子不同的变化规律和特点.尽管如此,作为凝聚态物理的一个重要分支和多种学科紧密联系的交叉学科,表面科学在很大程度上仍受固体物理的影响,并与材料科学、化学、半导体科学、微电子学等多种学科互相渗透,密切联系.固体物理中的声子色散、电子能带和输运机

* 1998 - 11 - 10 收到初稿,1998 - 12 - 17 修回

制都与界面现象有关.为获取材料表面信息而出现的多种粒子束探测技术正是依赖各种粒子(如低能电子、离子、原子、分子等)与材料表面的相互作用,而这些粒子束探测技术反过来又极大地推动了现代表面科学的迅速发展.在表面吸附以及薄膜生长机制研究中,分子物理和分子化学知识则是必不可少和非常重要的.

在理论研究方面,可以说计算机的发展对表面科学作出了重要贡献.先进的计算机与现代计算方法相结合,可以用来研究各种复杂的表面系统,从而提供了检验和比较各种近似理论的标准.同时,通过计算机模拟可以沟通理论和实验,实现在实验上很难或者根本无法完成的某些物理过程和极限情况的研究.

另一方面,表面科学的发展不仅加深了人们在原子尺度对物质表面和薄膜系统的认识,同时也刺激和促进了一些新学科和新分支的发展,如纳米材料科学、原子团簇物理、电化学等.在应用方面,表面科学已经成为现代工业技术开发的基础.对材料表面腐蚀过程中物理化学反应机制的研究,将有助于发展更为有效的材料表面防护方法,没有表面(界面)物理化学的研究成就则谈不上半导体工业的发展,现代半导体工业也几乎不可能存在.特别是在半导体器件高度集成化的今天,界面问题将是直接影响器件工作效率和寿命的关键.随着表面科学的发展和对材料表面物理化学过程认识的不断深入,表面科学必将对本世纪末乃至 21 世纪的基础科学和工业技术的发展发挥越来越重要的作用.

2 表面科学的主要成就

2.1 扫描探针技术(SPM)与表面科学的新成就

扫描探针技术的问世,可以说是本世纪末表面科学技术领域一项具有划时代意义的重要成就,它使人们对材料表面物理化学过程的认识和控制进入到原子量级水平,这一技术的出现,极大地推动了表面科学的发展,并随之取得

一系列重要研究成果.

2.1.1 Si 表面原子结构的确定

利用扫描隧道显微镜(STM)实现了 Si 表面结构和缺陷的直接观察,与 LEED 和理论计算相结合确定了 Si 的表面结构^[1,2].其中包括 Si(001)的(2 × 1)和 Si(111)的(7 × 7)重构,对 Si 从(001)到(111)表面之间的几个高指数面的再构情况也给出了详细的研究结果,先后得到了 Si(114)的(2 × 1)再构, Si(113)的(2 × 2)再构, Si(5512)的(2 × 1)再构,并对 Si(112) - (2 × 1)和 Si(111) - (7 × 7)的表面台阶也给出了深入的研究结果.

2.1.2 表面电荷密度波的直接观察

电荷密度波是材料中对称性降低导致的电荷重新分布,它伴随电子能带的改变和小的晶格周期畸变,这种现象在低维材料中尤为常见.利用 STM 技术使人们第一次观察到 - Pb/Ge(111)系统中的表面电荷密度波^[3],同时 Carlisle 等人在实验中还发现,当 Ge(111)表面覆盖 1/3 个单原子层的 Pb 而形成(3 × 3)R30°格子时,整个系统在 $T_c \sim 250$ K 时发生了一个金属 - 绝缘体相变,并认为它可能与系统中电子 - 电子之间的强关联作用有关.

2.1.3 表面原子的运动

借助于 STM 技术,进一步加深了对材料某些表面动力学过程的了解,这主要表现在孤子(soliton)化学波与表面的相互作用、表面反应波动的观察以及跟踪表面原子扩散运动的研究成果上^[4].

2.1.4 单原子操纵及单分子器件

操纵单原子和单分子并构造人工结构和新材料一直是科学家追求的目标.近年来,随着 STM 技术的不断发展,人们已经能够在固体表面移动单原子和单分子,对单个化学键进行“剪切”^[5].迄今为止已经构造了多种人工原子结构和单分子器件,并且单原子操纵过程所涉及到的表面物理和化学问题的研究也在不断深入.由于原子级人工结构所可能具有的各种特异性质,单原子操纵的研究不仅可以为下一代的微电子技术的发展提供一些新的思路,而且

物理

为物理、化学和材料科学的研究提出了许多新的问题。

2.2 表面化学方面的成就

2.2.1 氢在表面的吸附与脱附

人们通过理论计算和实验观察,对氢分子(H_2)在 Si(100)表面的脱附过程的研究取得重要进展.通过第一性原理分子动力学方法对氢分子集团在表面相互作用过程进行计算机模拟,给出任意时刻的中间态,最后停止在一个理想的清洁 Si(100)表面和相距一定距离的氢分子系统.利用这一方法可以对氢的最佳脱附路线进行选择,从而实现对这一微观化学反应全过程的计算机演示.同时,人们利用 STM 方法还对氢分子在 Si(100) 2×1 表面上的吸附和脱附过程进行了实验观察,并得到清晰的图像^[6],从而对这一化学反应过程有了更加深入和直观的了解.

2.2.2 表面催化过程

最近,Stampfl 和 Scheffler 利用密度泛函理论计算了一氧化碳(CO)在 Ru(0001)表面的表面能和化学反应途径.这个工作发现,一氧化碳分子吸附在覆盖了氧的 Ru 表面的过程对整个催化反应十分重要.它服从所谓的 Eley-Rideal 模型,并从而导致了高催化率^[7].

2.2.3 固体表面反应的时空自组织现象

最近,Gerhard 等人利用光发射电子显微镜(PEEM)对一氧化碳气氛中金属铂表面的成分分布进行观察发现,在不同温度和不同气压条件下,铂表面形成各种图案的氧含量密度分布,且在一定时间间隔内沿一定方向扩展^[8].这一研究结果表明,表面反应与扩散的相互作用会引起表面形成热动力学波动,从而导致表面成分密度随空间和时间变化呈现复杂的“自组织”现象,这一结果对研究材料表面化学反应与扩散过程具有重要意义.

2.3 表面科学在分析技术和工业应用方面的新成就

伴随着表面科学在基础研究方面的不断深入,各种表面分析技术也日渐成熟,并开始得到广泛应用.首先,在晶体结构和化学成分分析方

面,许多表面分析技术已经在工业界得到了广泛应用,这包括俄歇光电子能谱(APS)、表面综合分析系统(ESCALab)、二次离子质谱(SIMS)和偏光仪(ellipsometry)等.而另一些表面分析技术,如扫描隧道显微镜、表面光学分析系统以及配有电子能量损失谱(EELS)的原子分辨透射电镜(TEM)和反射高能电子衍射谱(RHEED)也正在被工业界接受.近一时期,同步辐射与表面技术结合在医学和生物界也得到了成功的发展.

在薄膜材料的制备方面,由表面技术发展起来的各种现代手段,如分子束外延(MBE)、化学气相沉积(CVD)、溅射(sputter)、激光剥蚀生长(laser ablation)等已经可以通过控制应力、成分和掺杂条件来获取各式各样的人造多层膜结构.这些具有特殊功能和目的的新材料已被制作成各种器件,如高电子迁移晶体管、激光器、异质结双极晶体管(HBT)、巨磁电阻、X射线光学器件等,并广泛应用于电子、磁光和通信等领域.而在材料研究方面,尤其以 SiC 薄膜、V 族氮化物薄膜、硅化物薄膜、纳米粉材料最引人注意.

在表面微加工方面,刻蚀技术、等离子源离子注入(PSII)技术以及原子力隧道显微镜(AFM)辅助制版技术已经成功地用于制备半导体器件.

在表面科学和纳米技术基础上新近发展起来的微电子机械系统(MEMS)正日益受到人们的关注,目前已开发出适于工业应用的各种微型传感器、驱动器、控制器以及数据存储器等^[9].

3 本世纪末下世纪初表面科学将面临的挑战和机遇

在未来 5—10 年的时间里,表面科学将面临新的挑战 and 机遇.这一方面是来自工业技术革命的迫切需求,另一方面则来自科学发展本身的动力.

3.1 基础研究方面

首先,人们越来越感兴趣于在一些小尺寸或与之相关的材料系统中发现新的物理和化学现象.随着研究对象在尺寸上的变小,表面的影响愈发突出并起到关键的作用.例如,表面对量子点或原子团簇中杂质和缺陷的影响,界面对纳米晶粒衰变的影响以及各种晶化过程的起因等.这些研究将直接涉及到原子维度和极短时间内的动力学问题,同时对材料生长初期的形核机制将会给出尽可能完善的描述.

器件材料的多层膜化结构以及相关的制备和原位观测技术仍将是未来一段时期内表面科学所要解决的主要课题.这方面的热点可能会集中在半导体氧化物薄膜和氮化物薄膜的研究上.而铁电薄膜和压电薄膜与硅技术的集成也将受到新的重视.

在纳米维度上人工地将不同材料组合在一起,生成一些具有特殊功能的新结构,从而研究其物理和化学性质,并进一步发现新的物理化学现象是表面研究的另一个主要内容.例如,将铁磁金属与半导体材料组合起来,研究其电磁和光学性质;将铁磁材料与高温超导材料相组合,研究其超导特性等.

扫描探针技术将得到进一步发展,从而会刺激一些新的科学分支的出现.这方面的主要潮流可能表现在纳米摩擦学、纳米电子学、纳米生物学、纳米计量学、纳米力学、纳米腐蚀学以及各种纳米加工技术的发展上.扫描探针技术面临的另一重要挑战就是能否将其发展成为一种同时可进行表面结构和化学成分分析的新手段.另外,作为研究材料表面和界面电子结构最直接、最有力的工具,同步辐射光电子能谱将向高能量分辨(几个 meV)、高动量分辨(0.1 \AA)及各种极端条件(低、高温)方向发展.

固体表面化学将会在这一时期迅速发展,从而可能对各种原子或分子的吸附与脱附途径以及催化现象给出更深入的描述.总之,材料表面科学基础研究将更多地集中在表面现象的“高分辨”研究上,即要求时间尺度是在飞秒量级(fs),空间尺度在亚纳米量级,能量尺度在亚

微电子伏特量级.此外,先进的计算机技术和各种复杂的计算方法也将会在表面物理和表面化学的基础研究中发挥更大的作用.

3.2 应用研究方面

随着表面科学向更小的材料维度发展的趋势,一批新的表面微区结构与成分分析方法以及一些新的表面微加工技术就会应运而生.首先是用于纳米加工和微区成分分析的各种扫描探针技术,用于描述薄膜生长和原子迁移动力学过程的实时监测技术以及从一般尺度到原子尺度进行表面研究的综合系统.成功地控制原子缺陷和杂质不但会使现有的材料提高质量,而且对发展新的功能材料大有帮助.自组织生长将作为一种有力的手段,使人们能够按照一维、二维和三维阵列来制造一维或者二维结构.在这些新的结构中很可能会发现不寻常的电学、光学和磁学性质.在这方面,有机材料由于其具有丰富的功能基团和分子可设计性,它将在下一世纪显示出其应有的魅力.

利用先进的超高真空生长技术和原位观测手段以及对生长机理的深入研究,有可能使性质差异更大的材料以薄膜的形式组合起来,从而制造出新的量子限制器件和量子隧穿结构,进而增加器件的密度,提高器件的工作效率,扩大器件的功能.另外,在这一阶段实现纳米水平的表面防腐控制也将变为可能.

随着表面科学在基础和应用研究中的飞速发展,主导未来一代电子器件技术的异质结材料将开辟量子功能器件的应用领域.例如受共振隧穿效应约束的各种二极管、晶体管和电子线路等等.这方面尤以具有理想界面、量子隧穿效应和高峰值比的 SiGe/Si 异质结最受瞩目.同时,以综合多种生长技术所获得的巨磁电阻(GMR)和超巨磁电阻(CMR)为代表的各种磁多层膜、磁量子线和磁量子点器件的研究也将得到飞速发展^[10].统计数字表明,微电子机械系统在 1993 年的世界总销售额仅为 6 亿美元,1997 年接近 30 亿美元,预计 2000 年将达到 138 亿美元,增长速度之快是前所未有的.微电子机械系统的广泛应用将会大大降低各种设备

的造价,减少其重量和体积.

我们完全有理由相信,本世纪末下世纪初,材料表面、界面科学及薄膜物理化学研究将会更多地揭示客观世界的奥秘,更快地加速工业技术革命,从而使人类生活变得更加丰富美好.

参 考 文 献

- [1] Tormp *et al.* Rep. Prog. Phys. ,1992 ,55 :1165 —1172
[2] Bagally M G, Phys. Rev. Lett. ,1990 ,65 :1913 —1915
[3] Carlisle D *et al.* Nature , 1996 ,381 :398 —399
[4] Zhang Zhenyu, Wu Fang *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1995 ,74 :3644 —3647
[5] 侯建国. 香山科学会议 92 次学术讨论会纪要,北京, 1998 ,3
[6] Lu H. Appl. Phys. A, 1994 ,58 :203 —208
[7] Stampfl C, Scheffler M. Phys. Rev. Lett. ,in press
[8] Gerhard E. Science ,1991 ,254 :1750 —1751
[9] Wise K.D. IEEE ,1996 ,1 :11 —18
[10] Horben J *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1996 ,69 :4257 —4259

理论预言的氮化碳超硬膜研究新进展*

顾有松 张永平 常香荣 田中卓

(北京科技大学材料物理系 北京 100083)

时东霞 张秀芳 袁磊

(中国科学院物理研究所北京真空物理实验室 北京 100080)

摘 要 - C_3N_4 的理论预言发表之后,经过广大科学工作者近 10 年的努力,已经取得了一些重要进展.理论上对碳氮化合物的研究已经更为广泛和深入.实验合成方面也取得了长足的进展.文章作者在 Si、Pt 等基底上初步合成了晶态的 - C_3N_4 薄膜,实验分析表明,薄膜主要由 - 或 - C_3N_4 晶相组成,成分接近理论值,N/C 原子比接近 4/3,并且薄膜中的 C 和 N 以 C—N 单键结合.

关键词 - C_3N_4 ,超硬材料,新进展

EXPERIMENTAL REALIZATION OF SUPER-HARD CARBON NITRIDE FILMS

Gu Yousong Zhang Yongping Chang Xiangrong Tian Zhongzhuo

(Department of Material Physics, University of Science and Technology in Beijing, Beijing 100083)

Shi Dongxia Zhang Xiufang Yuan Lei

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

Abstract Since the prediction of - C_3N_4 as a hard material, important experimental progress has been made recently. Our group has succeeded in synthesizing crystalline films of - or - C_3N_4 on Si and Pt substrates, with an N/C atom ratio close to 4/3 and single bonding of C—N.

Key words - C_3N_4 , hard material, new progress

1 引言

金刚石是自然界存在的最硬物质,人们通常用它来定义硬度的单位.美国科学家 Cohen

教授根据在研究一系列材料的弹性模量时提出来的一个半经验公式,推断碳氮化合物可能具

* 国家自然科学基金资助项目

1998 - 12 - 02 收到初稿,1999 - 03 - 01 修回