

第 1 章

引 论

Chapter 1

1.1 材料表面

随着航天技术、半导体信息产业以及薄膜材料、能源环境、化工催化和精密机械等学科的发展,20 世纪 60 年代末,人们从理论上已经充分认识到,并从实验上也能检测到固体表面和体相具有不同的结构与组成,因而具有和体相不同的物理和化学性质。这种“表面”和“体相”特性的差异,一方面为广大科学工作者充分利用“表面”的特殊性质研究和开发高新技术产品提供了依据,同时也为从事基础理论研究的专家提出了许多挑战性课题。其中一个最基本的问题是,如何能从理论上确切地描述表面原子或分子的存在状态,因为描述三维体相物质属性的定律,已经不完全或完全不适用于描述材料的表面现象。

经过短短的 40 年的努力,在航天、半导体等产业,人类创造出历史上最辉煌的科学与技术成就,同时也形成了一门覆盖面最广的交叉学科——表面科学(surface science)^[1~5]。显然,技术学科的发展是推动人们研究固体表面及相关物理化学现象的强大动力,是人们发现并认识表面特殊现象和性能的源泉。那么,固体表面究竟有哪些特别之处,值得我们去探索和研究呢?

1.1.1 表面的定义

在稳定状态下,自然界的物质通常以气、液、固三相(形态)存在。这三者之中,任何两相或两相以上物质共存时,会分别形成气-液、气-固、液-液、液-固、固-固乃至气-液-固多相界面(interface)。在化工、冶金、新材料、微电子器件、军工技术及生命体系中,我们都会发现这类共同的相界面问题的存在,并往往成为这些学科研究前沿的重点之一。相界面已成为许多技术学科面临的共同的研究对象。另一方面,表面和界面问题的研究与解决,对推动有关技术学科的进步产生了巨大的影响,对开展基础理论研究也起到积极的推动作用。通常所讲的固体表面(surface)实际上是指气-固两相界面,而看到的液体表面则是气-液两相界面。本书把讨论的内容主要限定在气-固体界面,即通常的固体材料表面。

在不同的技术学科中,人们对材料表面的尺度往往有不同的划分和理解。因此,有必要首先对表面进行适当的定义,以确定本书所讨论的内容和层次。

从结晶学和固体物理学考虑,表面是指晶体三维周期结构同真空之间的过渡区,它包括不具备三维周期结构特征的最外原子层。Honig 将表面定义为“键合在固体最外面的原子层”^[6],Vickerman 进一步将其指定为固体外表约 1~10 个单原子层^[7]。

从实用技术学科角度考虑,表面是指结构、物性与体相不相同的整个表面层。它的尺度范围常常随着客观物体表面状况的不同而改变,也随不同技术学科领域研究时所感兴趣的表面深度不同而给表面以不同尺度范围的划分。技术科学为解决特定的工程问题,往往需要获得的是特定表面厚度内有关结构的信息。如半导体光电器件研究,很重视几个纳米到亚微米尺度材料的表面特性;对于传统的冶金、机械行业中的表面加工、化工中的腐蚀与保护等,人们关心并要求解决的则是微米级厚度材料的表面问题;至于化学化工中吸附催化及各种沉积薄膜技术中的表面问题,人们研究的则是外来原子或分子同衬底最外层表面原子之间的相互作用,涉及的表面尺度往往在 1~10 nm。

为限定本书所讨论的内容,这里把“表面”定义为将固体本身同环境分开、在结构和物理、化学性质上完全不同于体相的整个外原子层。按照这一定义,结合技术学科群中一些典型的表面问题,本书所选择的内容与讨论问题的层次是:从分子、原子水平上描述材料表面的结构,讨论表面物理和化学现象;从分子、原子水平上对固体表面的化学结构进行表征;力图把对表面结构的认识与材料或器件的宏观特性建立适当的联系,从分子、原子水平上理解表面现象,认识并解决所研究的表面问题。

1.1.2 材料表面的基本特性

人们自然要问:材料表面和体相的结构究竟有哪些不同?表面的特殊结构和性质是怎样产生的?下面以如图 1-1 所示的 Si(111)晶面为例,对这些问题做定性的说明。

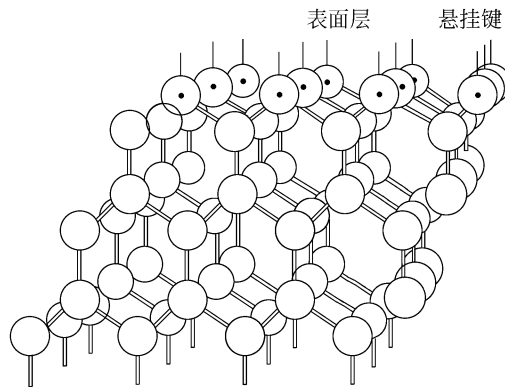


图 1-1 Si(111)晶面原子结构和悬挂键示意图^[2]

图 1-1 所描绘的是纯元素固体 Si(111)表面的原子结构,由图示不难看出,在三维实体内,Si 原子通过 sp^3 杂化而共价结合,并按照一定的点阵规则地排列。但是到了表面,三维周期结构突然中断,平移对称性消失。和体相对比,位于表面上的 Si 原子有两个明显的差别:一是它的原子配位数(coordination number)减少;二是表面上存在不饱和的化学键,称为悬挂键(dangling bonds)。表面原子配位数及自由悬挂键密度同具体材料的晶体结构及其裸露的晶面指数有关,表 1-1 和表 1-2 分别给出一例,以说明它们的数值比例^[8]。

表 1-1 体心立方(bcc)晶体表面原子配位数

表面位置	配位数	表面位置	配位数
正常格点	12	(111)晶面	9
拐角点	5	(100)晶面	8
边缘处	7		

表 1-2 Ge 不同晶面上自由键密度

晶面取向	自由悬挂键数/cm ²	相对自由键密度值
{100}	1.25×10^{15}	1.00
{110}	8.83×10^{14}	0.71
{111}	7.22×10^{14}	0.58

根据图 1-1 和表 1-1、表 1-2 所列出的数据,我们可以对一般材料表面结构的特点作如下进一步推论。

(1) 由于表面上原子配位数减少,所以处于表面上的原子缺少相邻的原子,会失去三维结构状态下原子之间作用力的平衡。这样,解理后那些处于表面上的原子,必然会发生弛豫(relaxation),以寻求新的平衡位置,因而会发生重构(reconstruction)以降低表面的能量。重构是金属、大多数化合物解理后普遍存在的一种表面现象。

(2) 表面原子配位数减少,必然造成处于最顶层的原子存在剩余价键,如图 1-1 所示。解理后表面上每个 Si 原子有一个悬挂键,具有给出或接受一个电子的能力,因此易于同环境发生相互作用。这就是固体表面在化学上比较活泼、具有特殊反应能力(reactivity)的物理起源。对于不同的材料以及不同的晶面,由于自由键密度不同,因而它们的化学反应能力也各不相同。这就是不同金属表面的吸附和催化反应能力有差别的基本原因之一。总之,材料表面的电子结构完全不同于三维体相。在第 3 章中,将分别对金属、半导体和金属氧化物的电子结构进行具体讨论。

对于材料表面,重要的是上述两个基本特点会引起表面形成新的结构,因而会产生一系列特殊的固体表面物理化学现象,集中表现在以下几个方面:

(1) 表面原子几何结构不同于体相,出现了重构,形成了新的对称性、元格结构,发生相变,同时表面上还会产生各种微观缺陷。对于这种表面结构的测定,已不能采用通常三维体相 X 射线衍射(XRD)技术,而必须依赖低能电子衍射(LEED),才能获得二维点阵、元格基矢的大小及相对于基底表面的晶格取向。需要说明的是,在讨论三维体相晶体结构时,用元胞(unit cell)这一名词以表示它们的基元结构;在讨论表面结晶学时,则多采用元格(unit mesh)一词表示表面的基元结构,以示和三维的区别。

(2) 表面原子的迁移(migration)和扩散(diffusion)。由于解理后表面原子配位数的减少,相对于体内环境,处于表面上的原子其迁移和扩散运动要容易得多,因为所要克服的能量势垒较低。原子的迁移扩散必然引起表面原子的重新排列及相关元素的重新分布。对于合金、掺杂金属氧化物、含添加剂的聚合物及异质多层沉积膜,还会发生表面偏析(segregation)现象。结果将造成在垂直于表面法线方向上某些物种浓度分布的变化,出现局部富集。这样,必然会改变表面或界面层的化学组成。

(3) 由于三维周期势的突然中断,在表面上形成了新的电子结构,如悬挂键。固体物理学家和半导体科学家通常将其称为“表面电子态”^[9,10];固体表面化学家则习惯用“表面化学键”来定义表面上那种特殊的电子结构^[11,12]。表面特殊电子结构的存在,是影响表面光、电吸收和发射,以及影响表面或界面电子传输特性的关键因素。

(4) 由于表面存在不饱和价键,因此在化学上表现异常活泼。这种特殊的表面电子结构使外来原子、分子易被活化,进一步引起“催化”反应。表面电子结构状况不仅直接影响外来原子或分子在固体表面上的吸附和催化反应,也是影响复合材料结合强度、复层光电薄膜性能的关键因素^[13]。

总之,表面上的原子几何排列、电子结构、元素组成及化学状态与体相已完全不同,因而在宏观上将表现出特殊的物理化学性质,这就构成高新技术领域研发利用的基础,形成以信息为代表的许多高新技术产业。事实上,对材料表面问题的认识及解决程度,已经并将进一步对高新技术产业的发展产生重大影响。

1.2 技术学科群中的材料表面

20 世纪自然科学的巨大成就之一是粒子场、固体理论和结构化学的发展与成熟。有了量子理论,科学工作者对物质的属性才能有本质的了解和科学的划分,才能对固体材料的宏观特性,如电、磁、光、声、热的吸收和发射现象做出科学的描述^[13]。到了 20 世纪 60 年代中期,技术学科,特别是航天、半导体和能源等领域的发展,极大地推动了基础科学和技术学科的结合。正是在这样一个科学与技术高速发展的历史环境下形成了材料表面科学。今天,在世界范围内,越来越多的人对表面和界面现象产生浓厚的兴趣,其主要原因是各种技术学科中有许多关键性问题都涉及材料表面和界面问题。

1.2.1 经典热电离发射

通过对金属丝(如钨丝)升温,可使金属导带顶部,即费米能级以上的电子获得足够的能量而从表面逃离到真空,并在加速电场作用下形成具有一定能量的电子束流。这个过程称为热电离发射(thermo-ionic emission)。这种来自金属表面的电子发射强度及稳定性,对各种电子器件十分重要,如示波管、电视屏、电子显微镜、雷达以及计算机显示器等,都同这种表面热电离发射密切相关。实验表明,热电离所发射的电子数,即发射电流与材料的表面状况、化学组成、晶面取向、表面污染物种以及污染程度等都有密切的关系^[14]。深入分析这些因素及其对宏观特性的影响是提高器件性能的关键,是早期材料表面物理化学研究的重点内容之一。这里,我们更感兴趣的不是这些器件中的阴极发射过程,而是由此引出的一个重要的物理量——逸出功(work function),因为它是表征固体表面电子结构的一个可测量的实用参数。在讨论许多表面物理化学问题时,它是一个非常有用的概念。

1.2.2 化学工业中催化材料表面

吸附(adsorption)和催化(catalysis)是材料表面化学一个重要的研究领域^[1,12,15]。外来气体分子通过表面的吸附作用而被“活化”,发生“催化”反应并生成新的物种。固体表面仅起到加速化学反应的作用,在反应前后本身的结构并没有发生变化,因而被称为“催化剂”。

显然,评价催化剂性能的两个最重要的指标——转化率及选择性,取决于材料的表面特性及气-固界面的作用机制。

在相当长的历史时期内,催化剂的制备主要依靠经验而缺少严格的科学理论指导。至于气体与固体表面相互作用过程及其产物的形成机制,在缺少表面科学知识和有效的表面分析研究工具的年代,是很难被认识清楚的。因此,人们曾把催化过程比喻为黑盒子里的“魔力作用”(magic effect)。随着人们对固体表面物理化学问题研究的逐步深入及表面分析谱仪的使用,今天人们已能从原子、分子水平上,对许多金属低 Miller 指数单晶表面上的小分子吸附和催化过程,进行严格的表征及理论计算,部分揭开了催化反应的微观历程,初步建立起从分子设计到实用催化剂制备的研究方法^[16],使催化研究步入了真正的科学时代。固体表面上的吸附与催化的研究已有百年历史,优秀经典论著很多。本书仅从气-固界面相互作用基础出发,介绍这方面的一些最新成果,重点将讨论吸附层结构、载体-金属强相互作用(SMSI)、化学传感器及纳米催化这些学科前沿课题。

1.2.3 信息学科中的半导体表面

电子工业,特别是半导体工业技术的发展需求,是推动材料表面物理化学研究的强大动力之一。反之,材料表面物理和化学问题的研究成果,又极大地推动了微电子工业的发展^[17],集中体现在两个方面:一是近30年大规模集成电路研发过程中两个关键性技术成就,即芯片制造和电路的后封装;二是近20年计算机中的高密度存储器及读写磁头的研究与生产。这两项技术产品都涉及多层膜,涉及界面上物质的迁移扩散和化学反应,涉及界面电子结构和传输特性。表面和界面上的化学组成、电子结构则是影响器件性能和可靠性的关键因素。在过去10年中,有机发光显示器(OLED)的研发竞争,正在进一步推动纳米尺寸材料表面物理化学的研究^[18]。本书中,我们将对金属、半导体、陶瓷和纳米材料表面的电子结构进行简单介绍,并结合我们课题组 Ti-Si 体系界面扩散反应、金刚石粉表面金属化以及 OLED 复层膜等课题的研究成果,重点讨论界面扩散反应动力学及埋藏界面的物种分析,因为弄清楚异质界面的化学结构,是研究与开发复合材料及各种光电器件的基本前提。

1.2.4 薄膜材料表面与界面

材料科学与技术的发展状况是衡量一个国家技术科学发展水平的标志之一。高新技术的发展对材料的性能提出越来越苛刻的要求,尤其要求材料能在特殊环境下满足工作的需要。如今,材料的工作环境已从适应一般常温工作条件向高温和低温方向发展;从大气压力向承受超高真空和超高压方向发展;从适应通常大气介质环境向适于海洋、地下乃至宇宙空间使用要求发展。航天技术的成败与飞行器在发射或返回大气层时的成败,许多情况下都和材料能否满足上述特殊环境要求有关。有时还要求材料在各种辐照、电磁场作用和特殊化学环境下仍能保持原有的设计性能。

科学与技术发展的历史业已证明,重视材料的整体性能固然重要,但是已经发现在许多情况下,首先需要研究与解决的往往是材料的表面而不是体相问题。现代材料的研究又向功能化和智能化方向发展,对金属、半导体、陶瓷和高分子材料进行各种类型的组合和复合,将它们制成具有特定功能的单层或多层薄膜器件。低维纳米粒子乃至原子簇,都将以新型材料的形式出现在世人面前^[19,20]。除了电子信息产品,从化工防腐保护层到机械零件的减

摩抗磨涂层,从胶卷、音响磁盘到新型平板显示器,从民用汽车零部件表面处理到军工武器的隐身技术,已形成一个庞大的“固体薄膜”研究领域。在这些薄膜材料及相关器件的研究与开发中,都会遇到大量的材料表面和界面物理化学问题需要解决。

1.2.5 机械学科中的摩擦表面

任何运动的机械都要涉及摩擦、磨损问题。研究摩擦、磨损问题的本质,是要搞清楚两个作相对运动物体的接触界面上所发生的物理化学现象。随着高速、重载条件下机械设备中严重的摩擦磨损问题不断出现,用传统的流体润滑理论已很难认识并解决这类实用表面现象。把表面科学与相关表征技术引入摩擦学研究,在 20 世纪 80 年代初出现并正式形成了一门新兴的学科,称为摩擦化学(tribo-chemistry)^[21],它是一门基于机械、材料、物理和化学的交叉学科。

摩擦化学是研究有载荷条件下、作相对运动的两相界面上所发生的物理化学过程,重点是研究运动状态下润滑油及其中的添加剂与固体表面的物理化学作用、润滑膜的形成、化学结构及其对体系宏观摩擦、磨损特性的影响。显然,这是一个典型的实用材料表面物理化学问题。本书将以表面科学方法,讨论摩擦化学研究的重点内容及发展方向,强调运动状态下接触界面的物理化学特性及摩擦表面结构表征方法。

1.2.6 能源和环境中的材料表面

现代能源的开发必须考虑对人类生存环境的影响以及可持续发展战略,这不仅是科学工作者在研发新型能源时应当思考的问题,也是各国政府制定能源发展策略和优先批准立项的前提。当前比较突出的研究课题有汽车尾气催化转化、太阳能的光热和光电转换及新型能源燃料电池等。在这些领域,同样存在许多材料表面物理化学的研究课题。

早在 20 世纪 70 年代中期,西方工业发达国家就已充分认识到表面科学对现代工业技术发展的深远影响。1975 年,在北大西洋公约组织(NATO)物理年会上,以斯坦福大学 Boudart 教授为代表的一批西方学者,对发展表面科学的意义提出了卓越的见解。他们认为,西方工业国家要想在工业技术领域继续保持领先地位,必须十分重视表面科学研究,要着重研究并解决材料表面的物理和化学问题^[22]。在过去 30 多年内,世界范围内工业技术领域的辉煌成果,特别是微电子领域的巨大发展,充分证明了材料表面物理化学对现代技术发展的巨大贡献。

以已故谢希德教授为代表的中国科学工作者,在动乱的 20 世纪 70 年代,已注意表面科学的教学与研究。80 年代初,文化大革命刚刚结束,她便在复旦大学组织了表面物理讨论班。与此同时,中国科学院王宏力教授在北京组织了表面化学学习班。中国物理和真空学会等单位,还特别邀请了当时美国真空学会主席 Palmberg 博士来我国普及表面分析技术。随后,在全国范围内相继组织一些学习班,扩大了表面科学知识的普及范围。在过去 30 多年中,我国一些大学和研究所陆续引进了百余台各种类型的表面分析谱仪,在相关领域开展表面科学研究。广大表面科学工作者的不懈努力,为我国表面物理、表面化学的研究以及表面分析技术的发展打下了良好的基础,客观上促进了我国工业技术的发展与应用基础理论研究。

随着科研和教育水平的提高、现代产业的发展,实际上,在我国相关技术学科发展中,已

经形成了几个突出的材料表面物理化学研究领域。按照现行“学科群”的概念,这里不妨将它们概括如下:

- (1) 信息学科群中的“半导体表面”。
- (2) 能源和环境学科群中的“催化表面”和“电极表面”。
- (3) 材料学科群中的“薄膜表面和界面”。
- (4) 机械学科群中的“摩擦表面”。
- (5) 航天技术中的“真空表面”和国防工业中的“特种军工技术表面”。
- (6) 纳米科学与技术中的“纳米表面”。

在随后的章节中,我们将对这些技术学科中的材料表面问题进行讨论,介绍国内外表面科学工作者在这些领域所取得的一些最新成就。

1.3 本书主题内容

在过去 30 多年中,作为表面科学研究成果的总结,国内外已陆续出版了不少优秀论著。基于有关作者的自身经历,这些著作内容的侧重点有所不同,因而他们的书籍取名也各有特色,如《材料表面物理》、《固体表面和界面》、《表面化学》、《表面物理化学》、《表面化学物理》、《金属氧化物表面科学》、《表面电化学》、《低能电子衍射及表面化学》、《二维化学》、《半导体表面和界面》、《表面科学》及《论表面分析及其在材料研究中的应用》等。这些著作分别从不同学科讨论并总结了表面科学的进展与成就,各具特色,详见本章所列参考书目。本书取名为《材料表面科学》,从原子、分子水平上讨论固体表面结构、元素组成、化学状态、电子结构及其同环境相互作用规律,仍然属表面物理化学范畴。

在过去 20 多年中,著者负责的表面化学小组先后在几个实用表面科学领域做了大量的应用基础研究。在对外表面分析服务中,接触到来自校内外各种类型的表面研究课题,使著者清楚地认识到工作在技术学科领域内广大的专家,特别是他们的研究生对材料表面物理化学知识和表面分析技术的迫切需求。在为研究生讲授“表面物理化学”和“表面分析技术”课程期间,著者曾遇到选择参考材料的困难。因为相当数量的同学缺少表面物理方面的知识,很少接触到粒子束与固体表面相互作用这类的基础知识。具体科学研究成果、对外服务中广泛信息和教学经验的累积,为确定本书内容提供了充足的条件。因此,本书内容的选取特别注意技术学科中所涉及的材料表面共性问题,作为本书讨论的基础;同时,本书对技术学科中几个典型的表面问题进行概括和分类。希望本书的内容结构能把技术学科群中具体论题、背后的共同基础知识以及表面物理化学研究方法这三者很好地结合起来;另一方面,希望本书能为广大读者提供一些表面科学研究最新进展的信息,包括纳米材料表面这一新的专题。

我们已经看到并将进一步理解:包括航天、半导体、能源环境、化工催化、生物医药领域内各种新材料的发展,是推进表面物理化学研究的动力;固体物理和结构化学是讨论材料表面物理化学问题的基础;超高真空(UHV)技术及表面分析谱仪则是表征固体表面结构、进行表面物理化学研究不可缺少的工具。本书也企图将这三个方面内容能很好地结合起来,并用具体学科研究实例,构建章节之间的内在联系,把握正确的研究思路,为刚刚步入表面科学领域的青年学者提供一些有益的参考。

1.3.1 材料表面特性的研究主题

材料表面科学的研究内容十分广泛,涉及的知识面很宽。在有限的篇幅内不可能对它的全部内容进行系统的讨论。著者比较注意选择技术学科群中几个共同的基础性知识,构成本书的最初章节和随后讨论问题的依据。

1. 表面原子几何结构

在研究任何固体表面现象时,首先需要观测并了解表面原子的几何结构。所谓表面原子几何结构,主要指一个规则晶体所裸露的表面原子或分子的几何构形,包括表面原子或分子的排列及结构的对称性、表面原子长程有序、各种可能的晶格缺陷以及表面原子结构的测定。这些内容构成了表面结晶学(surface crystallography),又称为二维结晶学^[23](the crystallography in two dimensions)。作为认识表面的起点,我们将对这部分内容做简要介绍。

2. 表面化学组成

固体表面的化学组成是讨论任何材料表面物理化学的基础之一。这方面内容主要涉及表面原子的种类、数量及其化学状态的测定。对于材料表面实际问题的分析与解决,往往不仅要得到化学组成在表面上的分布,而且还要测定在垂直表面方向上的浓度梯度。后者对于研究固-固复层界面问题尤为重要,讨论的重点是表面化学组成的测定方法。

表面原子易于迁移扩散,对多组分合金或掺杂氧化物材料,还常常出现表面偏析(segregation)。这三方面都会直接影响实际工作状态材料和器件表面的真正化学组成。表面原子的迁移扩散还会形成一定的表面缺陷,它是造成材料失效、影响光电器件性能,特别是大规模集成电路和读写磁头稳定性和可靠性的重要因素之一。这种原子的迁移和扩散也是材料科学与工程中常见的一种物理现象^[24,25],所以本书将单列一章进行讨论。

3. 表面电子结构

研究材料表面的电子结构,是弄清楚固体表面光、电、磁、热吸收和发射基本特性的理论基础,是研究表面分子吸附与反应的基础,也是能否理解表面分析谱仪信息内容的依据。所以本书将分别讨论不同材料表面电子结构的特点,包括金属表面的逸出功、半导体表面能带弯曲、金属氧化物表面电子结构的多变性以及纳米材料表面电子传输特性等,同时对表面电子结构的测量方法进行适当的介绍。

4. 外来物同表面的相互作用

这个论题将概括材料表面上外来物的吸附、气相沉积。它不仅涉及传统的气体吸附和催化,同时关系到现代技术中金属乃至有机分子在基底表面的沉积作用。我们需要研究外来原子、分子吸附时局部几何结构、吸附络合物的构形、外来物相对于衬底表面的取向,以及它们的聚集状态。

5. 异质固-固界面扩散反应

在构建现代新型材料和器件时,很少使用单一物种,而必须对金属、半导体、陶瓷和聚合

物进行设计和组合,以获得特殊的光、电和化学性能,满足技术上对产品特殊性能的要求。本书将结合工程实际以 Ti-Si 体系为例,讨论固-固界面物理扩散和化学反应的特点,以及界面化合物形成动的力学;以有机发光显示器为例,讨论界面化学和电子结构,并在专门章节讨论运动状态下接触界面的结构特征。

6. 粒子束和固体表面相互作用及信息内容

用实验方法研究固体表面结构,通常都是用粒子束作为探针(probe),构成各种表面分析谱仪,以获得表面原子、分子的结构信息。所谓粒子束是指电子、光子和离子束。这三种粒子束和固体表面相互作用机制十分复杂,所产生的信息及可用于表面分析的谱仪种类很多^[26~28]。本书将选择表面化学结构测定中最通用的表面分析谱仪,重点讨论“三束”和固体表面相互作用的物理过程,以及所产生的次级粒子在表面分析中的信息价值。对谱仪结构只作简单介绍,而将更多地结合具体表面物理化学分析实例,显示几种表面分析仪器的特定价值以及彼此之间的信息互补关系。

1.3.2 材料表面问题实验研究方法简评

材料表面问题的研究主要依赖于科学的实验。超高真空技术的出现、表面分析谱仪的发明与完善为材料表面特性的实验研究提供了最有效的工具。这里需要强调的是,客观上存在两种不同的表面科学研究思路与目标,形成通常所说的“纯表面科学”和“实用表面科学”研究分野。前者侧重基础研究,后者更多的是针对具体表面技术问题。因为它们分别研究和解决不同类型的表面问题,当然在实验方法上,也就有不同的要求与设计。

对于“纯表面科学”研究,其主要目的是研究表面物理化学现象及基本规律,特别重视表面几个单原子或单分子层内的结构特征,及其同环境相互作用时的变化规律。在这个水平上进行表面研究时,对象主要是各种材料的单晶表面。实验时,要求从样品制备到分析测试,全部是在 UHV 系统中进行,即在不暴露于大气的条件下完成样品的原位(in situ)制备、处理及结构表征,以保证样品表面在研究的全过程中始终达到分子、原子水平上的“清洁”。对于这类实验研究,必须将样品制备、处理系统和分析谱仪在 UHV 条件下实现有效联合,并尽可能配备多种功能仪器。如配备俄歇电子谱(AES),检测样品表面的清洁程度;配置低能电子衍射(LEED),测定表面结构、研究二维结晶学;配备 X 射线光电子谱(XPS),获得表面元素组成及化学状态变化;用紫外光电子谱(UPS)及 XPS 研究表面价带电子结构;配置次级离子质谱(SIMS),以取得表面分子结构、微量掺杂物质及其在表面上的分布;或同时配置高分辨率电子能量损失谱(HREELS),以研究固体表面电子结构,以及同环境气体相互作用时的成键机制;配备程序升温脱附(TPD)以研究表面脱附产物等。在纳米材料及器件表面研究中,还应当配置各种扫描探针显微镜(SPM),以观察表面形态变化。这就要求分析系统具有多种分析功能,以达到信息互补,阐明 1~2 个基础性问题。人们习惯把这种复杂、昂贵的组合系统称为“微型实验室”。对于纯表面物理或表面化学基础研究,这是最理想的实验方案。值得注意的是,对于这种纯表面科学研究,不仅需要进行原位实验分析,一般还很注意对每种分析结果作适当的理论计算,以得到有价值的结果。

这种原位系统一般是由研究人员根据独自的研究目标和内容而自行设计。可以通过购买谱仪的核心部件,自己组建,乃至自行设计接口和软件,实施起来比较灵活。当然,这种组

合系统的一个实际问题是:由于几何结构上的限制,不可能同时使每个谱仪的功能得到最好的发挥。商业多功能仪器的组合(如 AES、XPS、UPS 组合, XPS、UPS、SIMS 组合, HREELS、UPS、TPD 组合等),客观上要把各个功能谱仪装入一个公用的 UHV 分析系统,同样,几何上难以保证各种功能的性能最佳发挥。同时,一般多功能系统都共用一个计算机接口、一个控制电路和数据输出系统,这样在仪器运行时,若其中一个功能或某个环节发生故障,整个系统的所有其他功能也不得不停止工作,无法发挥作用。反之,如果每个谱仪都有独立的 UHV 系统,不仅投资巨大,而且样品在各系统之间的转移及分析点的准确定位将成为很麻烦的问题。通常条件下,每个功能不需要也不可能同时工作,所以整个系统的使用效率就比较低。

对于大量的“实用表面科学”研究课题,如对各种复合材料及异质埋藏界面分析,对材料表面改性研究,对实用光电器件表面和界面质量控制检测,以及各种类型的材料和器件失效分析等,这些表面问题本身的形成及研究目标已不是单晶表面上的理想世界,而是材料在实际制备工艺中或具体工作环境下形成的表面。实践中,这类样品表面往往还暴露于大气。对于这类大量的实用表面问题的研究,其目的一般是:要求测得表面的化学结构和体相的差别;追踪表面或界面的化学结构随着工艺处理或工作环境的变化;测得表层内元素组成及其化学状态在垂直表面方向上的分布;确定微缺陷形成的局部位置,并测得表面缺陷区域同正常区域化学结构的差异;要求获得埋藏界面化学结构的信息等。最终,要把上述分析结果与材料或器件的宏观特性联系起来,找出表面问题的微观起源及表面结构的形成机制,找出材料或器件的失效原因,为改进工艺、研发新材料找到微观依据。显然,这类样品表面问题已不限于单晶,而是从纳米到微纳米尺度范围的真实表面。即便是用于基础性研究的模型化样品,它的制备(包括分子外延生长)与分析检测系统往往也不可能放在同一个 UHV 系统中,或不在同一个实验室,甚至有些样品来自千里之外,也无法保障这些样品表面达到原子水平的清洁。另外,从现代高新技术产品的失效分析到考古器件的表面化学结构的检定都无需、也无法原位复制原始样品表面状况。对于大量的这类实际样品表面问题的分析研究,只要采取适当的保护性措施,同样可以得到很好的分析结果,解决工程实际问题。尤其是大量的薄膜异质界面问题的研究,表面是否达到原子水平的清洁已不是分析、研究问题的目标及障碍。

当然,即便对于这类实用表面问题的分析研究,虽然不一定需要复杂的原位系统,但要获得比较理想的结果,注意以下两点是有益处的。

(1) 制备模型化样品

对于从事应用基础研究的表面科学工作者,学会制备模型试样是研究成败的关键。要善于从实际体系中抽象、设计出模型结构,然后再制备出模型试样,供进一步做表面分析研究。事实上,就样品制备而言,要做好实用表面科学问题的研究,往往比做纯表面科学研究还要困难。本书在后几章中所列举的大量研究结果,其中大多数是在非原位条件下获得的,其中制备模型化样品则起到重要作用。

(2) 具备识谱能力

所有表面问题的实验研究离不开各种表面分析谱仪。只有能够很好地理解谱仪所提供的信息内容和表面结构的联系,才能做出科学的结论。这就要求研究人员应当具备必要的识谱知识。只有这样,才能恰当地选取仪器功能,发现并会利用谱仪所提供的特征信号,正