

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。

历史简介

1.4 材料表面科学的形成与发展

1.4.1 Langmuir 的贡献

在 20 世纪 20 年代,Langmuir 通过对气体和固体表面相互作用的深入研究,提出了一些至今仍为广大表面科学家普遍采纳的基本概念和思想。他是近代固体表面化学的创始人^[12,22],享有表面科学之父荣誉^[29];他是表面科学的奠基人^[12]。他的主要贡献包括:首先提出原子清洁表面概念,并由此提出单层化学吸附、吸附位置、粘着几率、吸附等温线;提出表面非均匀特性;提出化学吸附物种之间相互作用的催化机理,以及吸附偶极子之间的排斥作用等。

Boudart 认为这些重要概念的引入,构成了固体表面化学的第一次革命,也是近代表面科学开始形成的关键一步。因为随着 Langmuir 这些科学思想与概念的提出,在世界范围内发表了无数的研究报告,他们都是采用 Langmuir 所提出的上述基本概念来研究气-固界面相互作用过程,分析、处理实验数据,设计反应器,研发新工艺等。在许多经典催化书籍和文献中,我们会看到有专门的章节讨论 Langmuir 吸附等温线、Langmuir 吸附动力学和 Langmuir-Hinshelwood 催化反应机理^[1,12,15]。在其他技术学科中,凡讨论与气-固界面有关现象时,Langmuir 理论也起到了指导作用。可以肯定,Langmuir 在 20 世纪 20 至 30 年代所提出的这些理论、概念,今天仍然在推动材料表面物理化学研究的深入。

1.4.2 材料表面科学形成的背景

20 世纪 60 年代末至今,材料表面化学正经历第二次重大变革。其背景之一是技术科学有了重大的突破,宇航和电子技术的发展,特别是超高真空的获得和测量技术的进步,使我们能取得 Langmuir 当年所期待的但未能实现的“原子清洁表面”。超高真空为近代材料表面物理化学的实验研究提供了条件。按照气体分子运动论,每秒碰撞在 1 cm^2 固体表面上气体分子数为 $3.15 \times 10^{22} p / \sqrt{TM}$ 。式中 M 是气体分子质量、 p 为压强(这里以 Torr 作为单位, $1\text{ Torr} = 133.3224\text{ Pa}$)。

设固体表面的原子数为 $\rho^{2/3}$, ρ 为固体原子的体积密度。通常 1 cm^2 表面的原子数为 $(3 \sim 5) \times 10^{15}$ 。假设每个表面原子只吸附一个分子,即形成单分子层吸附,同时假设大气的平均分子质量为 28,粘着系数为 1.0。这样,在 300 K 温度下,可以建立起单位时间内、单位面积上所吸附的分子层数 N_s 同环境气体压强 p 之间的简单关系 $N_s \approx 10^5 p$ (单层数 $(\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$)。相应地,覆盖一个单分子层所需要的时间 $\tau \approx 1/N_s \approx 10^{-6}/p(\text{s})$ 。这样,在表面科学中出现一个衡量固体表面上气体吸附量的单位,称为 Langmuir,缩写成 L。 $1\text{ L} \approx 10^{-6}\text{ Torr} \cdot \text{s}$,其含义为一个清洁表面,在 10^{-6} Torr 真空条件下仅暴露 1 s 就被覆盖上一个单分子层。当然,在理解这个单位时,不能忽略它的前提条件。通常用 Langmuir 来表示样品表面被污染的程度。可用 $\tau = 10^{-6}/p$ 关系来估算表面被污染的速度,确定实验研究时分析室所必须维持的真空度。例如,当样品分析室的真空度为 10^{-9} Torr 时,要覆盖一个单分子层气体则需要 1000 s;如将分析室真空度维持在 10^{-12} Torr 时,表面覆盖一个单分子层则需要 10^6 s 。

如果固体表面和环境气体之间的相互作用比较弱,气体在固体表面上粘着系数小于 1.0,则在相同的 UHV 条件下覆盖一个单分子层所需要的时间将更长。那么,在实验室内,如何制备这种原子清洁的样品表面以供分析研究呢?在近 30 多年内,人们已积累了一些有效方法,可供选用^[12]。它们包括:原位解理或断裂(cleavage and/or fracture in situ),热脱附(thermo-desorption),氧化-还原(oxidation and reduction),原位沉积(deposition in situ),蒸镀保护层(capping),溅射清洗表面(cleaning surface with sputtering)。

总之,UHV 条件是保证原子、分子水平上研究表面问题的前提,是固体表面物理化学形成的第一个背景条件。

到了 20 世纪 60 年代末,表面物理化学得以迅速发展的另一个背景,是固态理论和化学键理论的发展与成熟。人们已发现并认识到固体表面电子结构和体相的差异,证明表面电子态的存在,并能用化学键理论建立起外来原子、分子和固体表面相互作用的模型,进行比较准确的理论计算。这些成就为研究、分析许多表面物理化学现象提供了理论依据。

表面物理化学得以迅速发展的第三个条件是,到了 20 世纪 60 年代末,由于技术科学的突飞猛进和制造业的发展,人们有条件将 20 世纪初所发现的物理现象转变成实用的表面分析谱仪。对粒子束(如光子、电子及离子束)和固体表面相互作用的物理过程及其所产生的次级粒子的信息价值,已有了比较充分的研究与认识,并将其制成 UHV 条件下各种分析探针,用来测量、表征固体表面形态、化学结构和电子状态。如低能电子衍射、X 射线光电子谱、紫外光电子谱、次级离子质谱、高分辨电子能量损失谱、俄歇电子谱及扫描俄歇微探针等相继问世,80 年代又发明了各种扫描探针显微镜。这些谱仪为材料表面物理化学的研究提供了强大、有效的工具,这是 Langmuir 时代无法做到的。

尤为重要的是,借助于这些表面分析谱仪,人们在实验研究中又发现了许多新的表面现象,提出了一些新的概念。如理想表面、真实表面和重构表面;表面缺陷及结构模型;表面原子的迁移扩散以及表面偏析;吸附层超晶结构等。值得强调的是,今天表面科学家能够在 UHV 系统中制备出各种特征表面;已能测出表面的电子结构、异质界面 Schottky 势垒高度及相关参数对它的影响^[10,17];已能够把气体分子在固体表面上的活化过程及相应的结构变化测定出来,并能对基元过程以及相应的能级特征做出定量的描述^[1,12]。对材料表面这些新现象的观测和研究,不仅加深了对 Langmuir 时代表面化学的理解,同时也推进了表面物理化学的进一步发展。可以说,没有现代的表面分析谱仪,就不可能有近代表面物理化学的发展和成就。表面科学近 30 年的巨大成就,集中反映在几本重要的专辑中^[30~32]。Duke 把这一阶段在表面结构表征和研究表面现象方面所具有的令人惊奇的能力与所取得的成果,视为真正的表面科学的诞生。它不仅是科学上的一场革命,同时也是技术领域内的一场革命^[30]。

1.1.2 材料表面的基本特性

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) 表面上原子由于配位数减少,所以它们缺少相邻的原子,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,必然要发生弛豫(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有剩余价键,如图 1-1 所示。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(reactivity)能力的物理起源。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

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,形成了新的对称性和原格结构(unit mesh),发生相变,还会产生各种微观缺陷。对于这种表面结构的测定,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、原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,用原胞(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,则多采用原格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]。

应用

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要内容。这里,我们更感兴趣的是通过这些器件中的阴极发射过程,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,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,评价催化剂性能的几个最重要的指标,如转化率、选择性及稳定性,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中的“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。

1.2.3 信息学科中的半导体表面

光、电子信息产业的发展需求,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:①近 30 年大规模集成电路研发过程中两个关键性技术成就,芯片制造和电路的后封装;②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;③过去 10 年中,平板显示器特别是有机发光显示器(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]。

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: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力方向发展;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问题。把表面科学研究方法引入摩擦学研究,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论题。

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,符合可持续发展战略,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列项的前提。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,对开展表面科学研究的战略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科学对现代技术发展的巨大贡献。