

# 固体表面与界面结构和电子态的研究进展

谢希德 蒋平

(复旦大学 应用表面物理国家重点实验室)

**[提要]** 固体表面与界面是近30年来国际科技界所瞩目的领域。本文简述了国家自然科学基金委员会“七五”重大项目“固体表面和界面的结构与电子态研究”的意义及研究成果。项目分为六个子课题,由国家教委和中科院所属的五个单位承担,至1991年底已告完成。

## 一、研究意义

固体的表面与界面的研究,是当代科技界密切关注的重要领域。从理论上来说,这是固体结构所具有的三维周期性在与表面或界面垂直的方向上中断或突然变化的体系,必然会形成一系列特殊的物理、化学性质。洞察表面和界面性质的最基本的问题或核心内容,是表面的原子结构和电子态。只有在微观尺度上了解材料的原子结构和电子状态,才能为了解其各种物理、化学性质提供可靠的基础,也才能为新型材料的设计与裁剪指明正确的方向。因此,当今对表面结构和电子态的研究,对于现代科学技术将起到重大的促进作用。在应用方面,该领域更是与当前高科技发展密切相关。例如,在信息、能源和航天等高科技领域具有广阔应用前景的超大规模集成器件、超导器件和尖端复合材料等的研究与发展,就和表面与界面的研究密不可分。事实上,任何材料都涉及表面与界面,如在极端条件下使用的复合材料,既有暴露于恶劣环境中的增强表面,又有与基体材料交接的界面。在许多情形,甚至主要利用的是材料的表面而不是体的性质。因而研究和改进表面与界面的性能可很大程度地提高材料的应用价值,仅表面的增强及防护,就具有难以估量的经济和科学意义。至于各种电子器件和表面、界面的关系,则更是为人们所公认。尤其是随着器件尺寸的微型化,表面和界面所占的比重愈来愈大,以至人们提出了“表面和界面工程”的思想。可以毫不夸张地说,只要强调新材料、新器件的重要性,只要考虑如何改善材料和器件的性能,使其具有优异的物理、化学性质,那末,实际上就在强调表面与界面研究的意义。这也就是为什么近30年来,几乎所有发达国家都十分关注这一领域的缘故。例如,美国科学院、工程学院和医学学会联合委员会曾受美国国会委托在向总统提出的“科学与技术五年展望报告”中,就将表面科学列入八大科技前沿。英国政府也计划五年投资一千万英镑在剑桥大学建立全世界最大的跨学科表面物理研究中心,超过同一时期内为建立高温超导研究中心的投资(650万英镑)。

我国的表面与界面研究比先进工业国家晚了十几年。经许多科学家的倡导和国家科委的支持,到80年代中期,我国已有五个单位在表面与界面研究方面初具规模,建立了相应的实验设备,组建了研究队伍,并且获得了一定的研究成果。这五个单位是:复旦大学、北京大学、中科院下属的北京物理研究所、北京半导体研究所和沈阳金属研究所。为了适应我国的经济和科学发展的需要,使我们更快地赶超国际水平,集中力量迅速突破重点,将我国的表面与界面的研究推进到一个全新的阶段,1987年,上述五个单位联合承担了国家自然科学基金

基金委员会重大研究项目“固体表面和界面的结构与电子态研究”。至1991年12月底,已按期完成计划,达到并超过了项目预期的目标。

## 二、项目内容简介

本项目共分六个子课题:

### 1. 半导体超晶和异质结构的界面结构和电子态

由复旦大学、半导体所、物理所及北京大学共同承担。主要研究 III-V 族化合物半导体异质结和超晶格、硅异质结构和 IV 族 / III-V 族异质结构诸体系的结构与电子态。重点放在界面处的原子排列、成键与互扩散和界面电子态的变化及能带失配等方面。目的是,在半导体超晶格和异质界面的结构与电子态研究方面能跟上国外发展动向,在最活跃的前沿领域中都能参与并作出成绩。

### 2. III-V 族化合物半导体的表面和界面

由半导体所和复旦大学共同承担。主要研究清洁极性表面的各种再构模型和电子态的色散关系,目的在於能肯定地解决若干种极性 III-V 族表面的再构模型及相应的电子态。研究金属与 III-V 族化合物的界面,包括结构、界面反应和费米能级的钉扎。同时研究气体在表面的吸附位置、成键形式和初期氧化等内容。希望在某些课题方面能有突出的结果,并在国际上处于领先地位。

### 3. 硅化物界面的结构和电子态的研究

由北京大学、半导体所和复旦大学共同承担。主要研究硅表面硅化物的形成动力学,稀土金属与硅的界面,硅化物和 III-V 族化合物半导体界面以及硅表面硅化物等体系的界面结构和电子态。目的是根据对硅衬底上硅化物的系统性研究得到对该体系的新认识,也希望对其他界面体系得到新的结果。

### 4. 过渡金属、稀土金属及贵金属的表面结构与电子态

由物理研究所、北京大学、复旦大学和金属研究所共同承担。内容涉及有关材料清洁和吸附表面的结构相变, $d$  电子、 $f$  电子对吸附的作用和共吸附对结构的影响。目的是对  $d$ 、 $f$  电子在过渡金属、稀土金属的表面催化反应中所起的作用,建立合理的模型,取得正确的认识。

### 5. 表面原子偏析及其对结构与电子态影响的研究

由金属所与复旦大学共同承担。主要研究合金表面的偏析机理,离子束对偏析过程的影响,偏析与表面态之间的关系。目的在於检验合金择优溅射机理,为新理论奠定基础,并希望建立表面偏析对电子态作用的模型。

### 6. 表面结构和电子态研究的新方法

由复旦大学、物理所、半导体所与北京大学共同承担。主要目的在於建立扫描隧道显微镜 (STM) 等实验设备,供表面结构、电子态和动力学过程的研究,同时也在使用国内同步辐射实验站开展角分辨光电子谱 (ARPES)、表面广延 X 射线吸收精细结构 (SEXAFS) 和极化电子衍射 (PED) 等方面的研究做准备工作,以使我国表面结构和电子态的研究设备与方法跟上国际上的发展。

### 三、研究进展情况

本项目自1987年7月起执行至1991年底止，基本按计划进行。现将本重大项目研究的主要成果介绍如下。

#### 1. 半导体超晶格和异质结构界面的研究

按计划对Ge/Si异质结和超晶格进行了研究。制备了超薄Ge/Si超晶格，发展了用反射式高能电子衍射(RHEED)振荡来控制单原子层超薄超晶格的生长技术。该项技术已步入国际先进行列。首次从实验上观察到奇数层 $Ge_n/Si_m$ 超薄超晶格的非线性光学效应，其二级极化张量与石英同数量级。制备了界面高度平整的 $Ge_xSi_{1-x}/Si$ 合金超晶格，X光小角衍射峰多达18级，Raman谱中的折叠声子峰也多达8级。还研究了Si/GaP和Si/GaAs异质结构的界面性质，进行了能带偏移的理论计算和实验测量，理论与实验相符。

根据1991年国际上的新发现，课题组超出原项目计划范围，用硅表面多孔化的方法观察到了光致发光现象，峰值波长在6000Å附近，并研究了发光的老化及复活规律。由於硅的可见光发射有可能开辟全硅光电子集成的新途径，这是一项极有前途的研究工作。

#### 2. 金属、硅化物硅界面的研究

对多种金属/半导体界面系统，特别是过渡金属、稀土金属与硅的界面进行了研究，观察到Cr/Si界面的反常电子性质。系统研究了金属/掺氢非晶硅界面形成的规律，提出了有关模型。

在金属硅化物/硅体系方面，对相序的形成作了深入的探索，证实了在Co/Si系统中相序形成有异常现象。

本课题组用自行发展的高分辨率消隐电势谱和电离损失谱研究了稀土元素的氧化过程，发现La和Ce的极化能随氧暴露量的增加而增大。利用消隐电势谱还发现当La在Si衬底上淀积时存在La与Si的互扩散阶段。

结合红外焦平面探测器的研制，研究了PtSi/Si界面的杂质和缺陷，证明由工艺条件引进的深能级的位置及浓度依赖于硅化物形成的加热过程。这一认识有助于获得PtSi/p-Si界面上稳定的肖特基势垒高度。

对Pb/Si界面的研究发现，随着Pb复盖度的增加，Si(100)表面结构按 $(2 \times 1) \rightarrow (2 \times 2) \rightarrow (4 \times 8) \rightarrow (2 \times 1) \rightarrow C(4 \times 4)$ 的顺序变化，并肯定Pb原子参与再构。还发现了Pb/Si(111)体系新的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - 30^\circ$ 的再构相。

#### 3. III-V族化合物半导体表面与界面的研究成果

在GaP( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )清洁表面上发现了一种复杂的再构图样。经仔细辨识，确认其为 $(\sqrt{247} \times \sqrt{247})R22.7^\circ$ 再构，纠正了以前文献中将其定为 $(17 \times 17)$ 的错误。这种结构的原胞尺寸特别大，比Si(111) $7 \times 7$ 再构还要大5倍，因而作动力学计算是不可能的，即使采用运动学方法计算，工作量也相当大。课题组采用运动学方法进行计算机模拟，在 $2^{246}$  ( $\approx 10^{74}$ )种可能的原子结构中优选出这一种最可能的再构模型。认为系由P空位排列而成，并且根据几何结构因子解释了大量分数级衍射斑点的消失原因。

对Cr/GaAs, Co/Si/GaAs和Si/Co/GaAs的研究表明，GaAs表面上的Cr也具有类似于Si表面上的反常电子性质；证实了Si可以成为阻挡层而形成CoSi<sub>2</sub>/GaAs

结构,为利用  $\text{CoSi}_2$  在  $\text{GaAs}$  上制造自对准栅 MES 场效应器件奠定了实验基础。

对  $\text{Pb}/\text{化合物半导体}$  和  $\text{O}+\text{Fe}/\text{GaAs}(100)$  等体系也都进行了仔细研究,得出了关于表面共吸附、界面形成和生长模式等方面的规律性认识。也研究了  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  表面的热退火效应和清洁与吸附的  $\text{GaP}(111)$  表面的行为。还发现用室温或在  $500^\circ\text{C}$  淀积  $\text{P}$ ,可在  $\text{GaAs}$  表面形成  $\text{GaAsP}$  膜,可能成为  $\text{GaAs}$  表面的钝化膜。 $\text{Ga}$  在  $\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  面上不能与  $\text{P}$  原子成键,因而不能实现原子层外延。

另一方面,课题组还首创了一种电化学硫钝化法,可以在  $\text{GaAs}$  表面形成  $20-30\text{\AA}$  厚的稳定的硫化层,克服了国外一般采用的钝化方法不稳定的缺点。室温 PL 谱峰值强度极高且不随时间衰减,超过以往任何硫钝化的表面处理方法,使这种新的方法有可能趋向实用。

#### 4. 金属与合金表面与界面的研究

在  $\text{Cu}(111)$  表面观察到相对论效应对电子结构的影响,从而确认,即使对  $\text{Cu}$  这样原子序数不太高的元素,其表面电子态也应考虑相对论效应。发现了  $\text{Cu}(100)$  表面费米能级以下  $5\text{eV}$  处的表面态和  $2.1\text{eV}$  处的共振态,对  $\text{Ag}$  表面的研究也有类似发现。在解决了获得稀土金属清洁表面的方法之后,对  $\text{Tb}(0001)$  表面观察到由  $5d$  和  $6s$  电子所构成的价带色散关系。这将推动稀土元素电子结构的研究。

研究了  $\text{Mn}$  和  $\text{Cu}$  在  $\text{Pd}(100)$  表面上外延形成的亚稳相薄膜,发现外延层形成  $\text{bct}$  结构。测量了晶格常数和电子态。该项研究首次实现用测量光电子能谱的方法提取亚稳相薄膜的原子结构的信息。

在有序合金表面方面,分别研究了  $\text{CO}$  在  $\text{Ni}(100)\text{C}_{2\times 2}-\text{Al}$  及  $\text{Cu}(100)\text{C}_{2\times 2}-\text{Pd}$  上的吸附,得出微量的氧沾污能促进  $\text{CO}$  室温离解吸附的结论,对与之相关的催化机制的了解有相当的助益。

参加本项目的中科院物理研究所研究人员在注意基础研究的同时密切联系国民经济的发展,利用所拥有的表面研究的设备和手段,解决工业生产中的实际问题,产生明显的经济效益。在本项目实施之初,他们利用表面电子态的研究手段分析钨化物中钨原子的  $4f$  价态,发现钨的价态直接影响钨粉质量。在此基础上,与有关厂矿共同努力,终于实现了从钨矿开采到钨丝拉制全过程的质量控制,从而用国产钨矿生产出具有国际质量水平的钨丝,结束了我国长期出口钨矿、进口钨丝的不合理状况。他们还采用表面处理等技术,以贮氢材料为阴极,研制出比市售  $\text{Ni}-\text{Cd}$  电池容量大一倍的可充电电池,并且材料与工艺均不产生公害污染,研究成果已通过冶金部鉴定,如能推广,无疑会有巨大的经济效益。

这个研究组还用表面技术研究了金刚石、石墨等的电子态,以便从原子尺度上了解金刚石膜的生长机理。对生长气源和衬底进行各种裁剪,从而获得了生长过程中从  $sp^2$  到  $sp^3$  键的转化条件,长出了高质量的金石膜。还用表面技术研究了氧化物超导体的表面和  $\text{Fe}$  在  $\text{YBaCuO}$  上形成的界面。这是国内最先将表面技术应用於超导体/金属界面的研究,对高温超导材料机理的认识及超导器件的研制都有积极意义。此外,他们开展的理论研究也在表面结构和相变方面得到了一些有意义的成果。

#### 5. 离子与固体表面相互作用的研究

实现了表面分析的规范化。对由  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  等组成的多种二元合金系统,测定了基体校正因子和俄歇谱校正曲线,从而能利用表面能谱技术作纳米深度成分的无损探

测。在此基础上系统研究了 Au-Ni, Cu-Pt, Au-Cu 等几种合金系统中离子与表面相互作用引起的表面成分的变化, 由此提出并确立了离子轰击诱发表面原子偏聚这一新概念。对该理论及其在合金择优溅射中的作用的实验研究成果, 受到国内外学者的高度重视, 认为已达到国际先进水平, 有关论著已为学术刊物数十次引用。

发展了不同能量俄歇谱组合法, 结合角分辨俄歇谱的观测以确定近表面区的成分变化, 从而为深入了解合金的溅射机制及离子与表面原子的相互作用提供了新的实验根据。

研究人员还发现 Cu-Ni 合金系统的影响层厚度大于  $15\text{\AA}$ , 表面富镍。研究了 Cu 在 Ag 衬底上的溅射成膜过程, 发现了银在铜膜表面的富集效应, 并且微小的原子能量差异便足以影响富集程度。还研究了 Al, Si 的离子激发俄歇发射现象, 提出了类原子信号强度与入射离子能量的关系式。此外, 还发现离子轰击造成样品表面的无序化可能会使俄歇峰形改变。

## 6. 表面研究新方法

参加本子课题的北京大学的科研人员于 1988 年即率先在国内建成了在大气中工作的扫描隧道显微镜 (STM), 当时横向分辨率已达  $1\text{\AA}$ , 纵向为  $0.1\text{\AA}$ 。利用该设备研究了水环境下脱氧核糖核酸 (DNA) 和转移核糖核酸 (tRNA) 的结构。还首次观察到 DNA 双螺旋结构中用以记录遗传密码的碱基对, 以及在电镜中观察不到的 tRNA 倒 L 结构。STM 是表面研究的重要设备, 研究人员已用来在真空蒸镀的金膜表面观察到表面台阶、螺旋位错、甚至单个原子。与此同时建立了一整套独特的从样品制备到数据采集处理的有效实验方法。所研制的 STM 稳定可靠, 经复旦大学、浙江大学、北京大学化学系等若干单位使用, 普遍反映性能良好, 并已使用这些 STM 获得了初步的研究成果, 现已可小批量复制生产。

复旦大学的研究人员对原有的角分辨电子能谱仪作了改进, 加装自行设计制造的小型分子束外延设备, 建立了超高真空下的热壁外延设备, 从而能对生长的半导体薄膜作在线测量研究。还在扫描俄歇探针上增设能量损失谱, 扩大了信息获取范围。通过天顶式电子低能衍射设备的研制, 在半球形荧光屏与金属超高真空系统的封接等技术上取得较大进步。还实现了利用俄歇谱仪在超高真空条件下高分辨地测定功函数的方法。在原计划之外, 开展了旨在提高图象质量的 STM 图象处理新方法以及集成化 STM 专用软件包的研究, 并提出了一种恒流、极大电导的新的 STM 工作模式。

## 7. 其他

据不完全统计, 本项目发表研究工作论文共 240 余篇, 其中一半以上发表在外国学术刊物上。在人才培养方面, 原有研究人员素质得到提高, 还培养了一大批硕士和博士研究生。

## 四、今后设想

通过项目的实施使我国在关于固体表面与界面的基础研究方面有了相当大的发展, 建立了南、北两个表面物理研究基地: 中国科学院表面物理国家重点实验室和复旦大学应用表面物理国家重点实验室; 其他一些研究单位实验室也有相应的发展, 为今后工作打下了良好基础。

为能更好地适应经济发展的需要, “八五”期间, 计划组织力量开展新型半导体器件的表面与界面的研究。与此同时, 由复旦大学主办的第四届国际表面结构会议将于 1993 年夏在上海举行, 这次会议的筹办召开也必然会促进我国的表面研究跃升到一个新的水平。

## PROGRESS IN THE RESEARCH ON SURFACE AND INTERFACE OF SOLIDS

Xie Xide      Jiang Ping

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University)

### Abstract

Surface and interface of solids have been a remarkable field in the world for about three decades. In China, however, the research in this field had been delayed until the end of seventies. In 1987, the National Natural Science Foundation of China (NSFC) approved "The Study of Atomic and Electronic Structures of Solid Surfaces and Interfaces" to be one of the major projects. This project has been carried out by five institutes in China. In the present paper the progress of this project was briefly reviewed.

\*\*\*\*\*

## 国家自然科学基金资助项目成果展览会取得成功

国家自然科学基金资助项目成果展览会于5月27日至6月1日在京举行。展览会大厅悬挂着中共中央总书记江泽民同志为“国家自然科学基金资助优秀成果选编”一书题写书名的手迹和李鹏总理“成功的实践，显著的成绩”的题词。

全国人大常委会副委员长严济慈和全国政协副主席卢嘉锡在热烈的掌声中为开幕式剪彩。

此次成果展览会，在首都各界尤其是科技界引起了很大的关注和反响，各新闻单位迅速报导。国务委员兼财政部长王丙乾，全国政协副主席谷牧，中国科协主席朱光亚，中共中央办公厅、国务院办公厅和各部委的负责同志，在京的部分中科院学部委员，各科研机构、各高等院校和社会各界人士踊跃前来参观。国务委员王丙乾参观后说：科学基金工作成绩显著，投入少，产出多，效益高。指出经济建设上台阶，要靠科学技术。加强管理科学研究很重要。他表示，国家今后要逐年增加科学基金的投入，尽一切努力支持这项事业。参观者纷纷题词，盛赞科学基金资助项目所取得的高水平成果。

各国驻华使馆官员和驻京记者亦前来参观，对展出的高水平成果、国际合作和学术交流项目以极大的兴趣，表示了今后扩大合作研究和交流的愿望。

世界著名数学大师、南开大学教学研究所所长，80岁高龄的陈省身教授偕夫人，刚下飞机，顾不得休息，就前来参观。他为我国科学基金工作所取得的成就欣然命笔：“成果累累，中国科学前途无量！”诺贝尔奖获得者世界著名物理学家杨振宁教授亦专程前来参观，他走遍了每一个展台，不时停下来详细询问。在离开展览会前，他题词：“科学基金会十年来发展了极有效的体制”。

我国从1982年设立国家自然科学基金以来，已先后资助了两万多个研究项目，评议鉴定成果4000多项，获省部级以上奖励2700多项，获国家自然科学基金奖116项，在国内外重要学术会议和主要学术刊物上发表论文10万余篇，出版专著近2000部。这次展览会集中展示了从中精选出的部分优秀成果199项，它们都是处于国际学科发展前沿，或在国民经济建设中有着重大经济效果和社会效益，为科技、经济和社会发展提供资料 and 科学依据的成果，以及科学基金在培养科技人才等方面的成果。

(宣传调研处 供稿)

## SUCCESS MADE OF THE EXHIBITION OF ACHIEVEMENTS DERIVED FROM THE PROJECTS SUPPORTED BY NSFC