

会议述评

金属和半导体钝性研究进展

林昌健

(厦门大学材料科学与工程系, 化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 简要介绍第 8 届国际金属和半导体钝性研讨会概况, 评述近年来国际上金属和半导体钝性研究的主要进展。

关键词: 钝性; 金属; 半导体; 评述

中图分类号: TG178 文献标识码: A 文章编号: 1005-748X(2001)09-0387-02

PROGRESS IN THE STUDY ON PASSIVITY OF METALS AND SEMICONDUCTORS

LIN Chang-jian

(Department of Materials Science, Institute of Physical Chemistry, State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The passivity is a common phenomenon for metals and semiconductors, and plays a vital role in the fields of materials science, electrochemistry, corrosion, semiconductor and many surface techniques. The passivity remains pivotal and challenging though it has been investigated for a century. The following research projects of passivity in high technologies have been focused in the present passivity studies: chemical composition, structure, electronic properties, growth mechanism, reaction activity, stability and breakdown, research methods, modification and application.

Key words: Passivity; Metal; Semiconductor; Review

五年一度的第 8 届国际金属和半导体钝性研讨会于 1999 年 5 月 9 日~14 日在加拿大 Jasper 举行。这次会议是由国际电化学学会 (ISE)、美国电化学学会 (ECS)、国际腐蚀联盟 (ICC) 及美国 (国际) 腐蚀工程师协会 (NACE) 等联合主办, 国际著名材料科学家、加拿大 MacMaster 大学 B. Ives 教授任会议主席。来自全世界的 20 多个国家和地区的约 130 名代表参加会议。其中主要代表来自美国、日本、德国、法国、英国及加拿大等工业发达国家。本次钝性会议虽然规模不大, 却有鲜明的特色。主要表现在 (1) 云集了国际上该领域的著名科学家。国际上最著名、最活跃的专家几乎全部到会, 其中包括前四届国际钝性会议主席, 前任国际电化学主席和国际腐蚀联盟主席及具有相当资深的学者和当前最活跃的年轻学者, 其中不少人对表面钝性的研究有重要的贡献; (2) 会议讨论深入, 学术气氛相当浓

厚。会议每天上午安排大会报告和墙报报告, 下午四点半开始墙报讨论, 晚上继续大会报告和重点议题讨论, 讨论一直持续到深夜。精彩的报告和热烈的讨论吸引了众多与会代表; (3) 会议文集正式出版, 论文全文发表。所有的论文均经过严格的评审和修改; (4) 会议安排在加拿大著名的咯叽山国家公园内举行, 会议集中, 代表们在风景如画的冰川湖畔自由探讨、广泛交流、效果良好。

表面钝性是非常普遍的现象, 钝性在许多科学技术领域扮演着十分重要的角色, 在材料科学、腐蚀与防护、表面技术、涂覆材料乃至各种半导体高技术材料等领域表面钝性均起到至关重要的作用。所有的工程材料之所以具有实用价值, 就在于表面具有稳定的钝性。而材料的腐蚀破坏则首先是由于表面钝性的破坏。表面钝性是一门具有明显应用背景的科学, 100 多年来已有大量的研究, 至今仍然是材料腐蚀科学等领域的前沿和核心, 是具有很强挑战性的一门学科。首次国际钝化会议 1957 年在德国举行, 第二次在加拿大, 第三次在英国, 第四次在美国, 第五次在法国, 第六次在日本, 第七次又在德国, 前

收稿日期: 2001-02-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59871043, 59910210527-259-E01)

四次只限于金属表面的钝性,直到第五次由于电子材料的飞速发展和钝性在半导体材料中的重要性受到关注,而扩展为金属和半导体钝性国际会议。国际钝性会议是一个层次高、学术性强的国际会议,主要侧重研讨表面钝性本质和科学的基础性问题。大部分代表来自工业和科学发达的国家。据了解,我国学者较少参加此会议。本次会议我国厦门大学林昌健教授首次被推选为会议学术委员,参加会议的还有清华大学翁端副教授。

综观会议学术论文及研讨议题,当前国际钝性研究主要集中在(1)钝化膜的化学组成;(2)钝化膜的结构;(3)钝化膜的电性质;(4)钝化膜的成长机理;(5)钝化膜的反应活性;(6)钝化膜的稳定性;(7)钝化膜的破坏;(8)钝性的研究方法;(9)钝化膜的改性优化及应用;(10)钝性与高技术等方面。

金属和半导体的表面性质决定于钝化膜的化学组成和结构,膜的化学组成和结构是表面钝性最基本的问题,已有很长的研究历史和大量的研究工作。随着研究的深入,已经能够从比较深的层次探明钝化膜的化学组成。近来人们已不满足于对钝化膜的吸附理论和成相膜理论的争执,而是从比较统一、综合的观点描述钝化膜组成。由于现代表面测试仪器的高度发展,不同厚度的钝化膜的组成分布乃至表面单分子层,也可能得到原子和分子水平的表征。钝化膜中各种化学元素及物种的作用已经比较明确,钝化膜可能的多层结构也得到公认。目前大量的工作在于考察钝化膜化学组成受电位、时间、温度、合金、掺杂等影响。本届会议的另一个特别鲜明的特点是人们不仅继续对表面钝性本质和机理开展深入研究,而且在此基础上提出多种的新方法,对钝化膜进行改性优化。如化学/电化学新技术,光学技术,表面“三束”处理以及其它激光技术,使钝化膜的组成和结构发生显著的变化,表面性能得以优化,取得良好的效果,表现出重要的工业应用价值。同时,又应用各种新技术深入研究改性钝化膜的特征,探讨改性优化的本质原因和机制,从而对钝性的认识得以深化,对于发展新的表面技术具有指导和促进的作用。

钝化膜结构的精细研究相对比较困难,很多还只能局限在单晶材料表面钝化膜结构的研究。目前对多晶材料钝化膜结构、结构缺陷的研究,界面结构外延的研究等现场(in situ)研究是一个重要的趋势。XRD技术已经可以在原位研究钝化膜动态的结构、考察各种重要因素对钝化膜结构的影响。实

验表明,在一定电位下Fe表面氧化物的结构完全不同于一般的 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 化合物,其结构是很独特的,在钝化膜中只有60%四面体阳离子位被占据,并存在八面体阳离子空隙,Fe钝化膜中的氧化物的氧化态为3,化学计量接近于 Fe_2O_3 ,这说明表面钝化膜原位测量的重要性。由于钝化膜太薄,一般的衍射技术很难进行结构的详细表征。原位Mossbauer谱对于研究薄的钝化膜层的结构则很有用。钝化膜结构与膜形成的条件(如温度、电位、时间、合金元素等)的相互关系受到关注。钝化膜的生长和再钝化机理是钝化理论的重要研究内容,钝化膜生长机理已有大量的研究并提出不少模型。本次会议集中讨论了强场模型、点缺陷模型及离子选择性模型等。虽然这些模型能够解释一些实验现象,但仍存在不少争论。

钝化膜的反应活性和稳定性、钝化膜破坏机理的研究仍然是本次会议最重要的一个焦点。主要进展表现在(1)钝化膜局部破坏机理本质原因的深入研究,其中材料表面的不均一性,如缺陷、杂质、微结构等对钝性膜局部破坏作用的研究已进一步深化;(2)钝化膜局部破坏的早期过程的机理被进一步揭示;(3)由于钝化膜破坏过程的规律性和相关的影响因素的研究更为全面,目前已经能够提出一些比较综合的理论模型,预示钝化膜的破坏和局部腐蚀的趋势及速度。这方面的研究已引起了很大的兴趣。

钝性研究方法的显著进展是最受到关注的一个方面。随着现代科学仪器和研究手段的飞速发展,可用于研究表面钝性的方法也越来越多。除了非现场的各种表面分析技术如XPS(X-Ray photoelectron Spectroscopy), SAM (Scanning Auger Electron Microscope), ISS (Ion Scattering Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscope)及TOF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)等继续被广泛应用外,现场表面谱学技术更倍受重视。现场谱学技术不仅可从分子或原子水平研究钝化膜的形成、成长及破坏的动态过程,而且越来越多的现场技术测量结果能够提供比非现场技术更加真实的实验结果。这些现场表面谱学技术有XRD(In-Situ Surface X-Ray Diffraction), EXAFS (Extended X-Ray Adsorption Fine Structure), XANES (X-Ray Adsorption Near Edge Structure), SSNMR (Solid State NMR), SSF Mossbauer (Surface Sensitive Forms of Mossbauer), GDOES (Glow

(下转第374页)

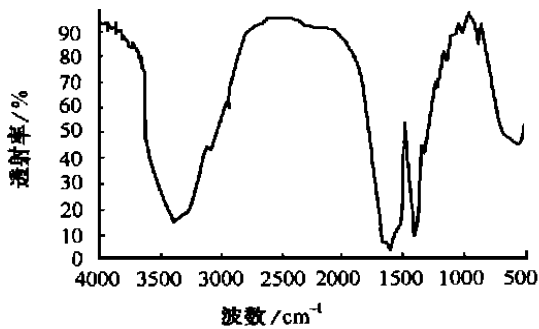


图6 PASP-钠盐的红外光谱图

3 结论

(1) 钨酸钠与聚天冬氨酸对自来水中的碳钢均有一定的缓蚀作用, 钨酸钠与 PASP 有协同缓蚀作用, 进一步投加锌离子使钨酸钠-PASP 复配缓蚀剂的缓蚀率提高。苯甲酸钠与钨酸钠-PASP 也有协同作用, 钨酸钠-PASP-苯甲酸钠- Zn^{2+} 四元复配缓蚀剂对自来水中的碳钢有较高的缓蚀作用。

(2) 以钨酸钠为主剂的复配缓蚀剂是主要抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂, 在钨酸钠-PASP 复配缓蚀剂中投加锌离子会使 PASP 在碳钢表面的含量下降, PASP 是以分子中的羧基在碳钢表面成键。

参考文献:

- [1] Sumitomo Metal Industries Ltd Corrosion inhibitors for an acidizing solution for petroleum or natural gas wells [J]. JP: 59, 228, 59 [84, 228, 59], 1984-11-21.
- [2] 陆柱, 郑士忠, 朱迎春, 等. 钨酸盐——有机酸盐缓蚀阻垢剂的研究 [J]. 华东化工学院学报, 1982 (3): 403 ~ 409.
- [3] 陆柱, 李晓东. 钨系水处理剂及其缓蚀机理的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1988, 8(2): 127 ~ 133.
- [4] 霍宇凝, 刘珊, 陆柱. 99 全国水处理、节水节能、环保精细化学品学术交流论文集 [C]. 上海: 华东理工大学, 1999. 235 ~ 240.
- [5] 蔡张理. 新型易生物降解水处理剂——聚天冬氨酸的缓蚀性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学资源与环境工程学院, 2000.

(上接第 388 页)

Discharge Optical Emission Spectroscopy), SPM (Scanning Probe Microscopes), IR-RAS (红外光谱), Ramam Spectroscopes (拉曼光谱), Ellipsometry (椭圆光谱), Photocurrent (光电化学技术), SKPFS (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy) 以及同步源光谱 (Synchrotron) 等。值得注意的是上述这些技术近年来已得到很大的发展, 比如穆斯鲍尔谱在 70 年代即已开始用于钝化膜结构的研究, 但很长时间来进展缓慢。只是近年来, 在技术上得到很大发展, 推出了表面敏感穆斯鲍尔谱、反转电子穆斯鲍尔谱及背散穆斯鲍尔谱等, 使得钝化膜结构的研究大为深入, 可研究的体系也大为扩展。又如椭圆术原来只能测量钝化膜的平均厚度及相关光学参数, 近年来发展了快速扫描椭圆光谱, 红外椭圆光谱以及椭圆光谱显微镜等技术。从而不仅能够测量钝化膜表面的厚度和形貌的不均一性。可研究钝化膜的快速生长过程, 而且还可同时提供表面单电子层的化学组成的重要信息。特别引人兴趣的是, 同步光源包括同步 X 射线、同步红外光谱等被越来越多地用于表面钝化膜的现场研究。同步光谱具有极高的表面

灵敏度, 可研究表面单分子层的吸附, 而且还可能在现场研究钝化膜的化学组成和分子结构。此外电化学方法用于研究金属和半导体的钝性还是占相当的分量, 电化学方法本身也在不断发展, 新的电化学技术在不断推出。

国际钝性会议原来只集中讨论金属表面的钝化现象和钝性的本质。1983 年在法国举行的第五次国际钝性会议扩展为金属和半导体表面钝性。这是基于半导体工业的快速发展需要, 半导体表面钝性的深入研究势在必行。通常, 半导体器件的性能与半导体表面钝性密切相关, 半导体表面的良好的钝性对器件的性能起到决定性的作用, 特别是高速器件和光器件如 MESFETs、HEMTs、HBTs 等, 因此表面钝性的理论基础和技术已在半导体高技术领域发挥了重要的作用。主要内容包括, 半导体表面钝性的认识与制造技术; 半导体表面和界面的物理化学的基础研究; 表面的化学刻蚀与洁净; 表面的化学钝化和氧化; 表面的干法刻蚀与洁净; 表面的表征与应用以及表面钝性的稳定性与可靠性等。