

材料表面与界面

李恒德 肖纪美 主编

清华大学出版社

HF34/28

材料表面与界面

李恒德 肖纪美 主编



清华大学出版社

内 容 简 介

本书是在“全国材料表面与界面研讨会”的基础上撰写而成的，是关于材料表面与界面科学的专著，它较全面和深入地论述了材料科学中的这一重大问题。内容包括：晶体的表面与界面结构及其物理模型和理论，表面分析和晶界的电镜观察，激光表面处理、物理气相沉积、等离子体化学气相沉积理论和表面技术，镀膜的设计和力学测定，界面的理论模型、陶瓷材料、电子材料、复合材料中的界面问题及应用。

全书共分十六章，各章均配有丰富的图表及参考文献，以供读者参阅。本书是材料科学研究及工程技术人员的实用参考资料，也是材料科学与工程技术的大学本科生及研究生的重要参考书。

材料表面与界面

李恒德 肖纪美 主编

责任编辑 孙忠智

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

清华大学印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本：787×1092 1/16 印张：20.5 字数：486千字

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数：0001~2000

ISBN7-302-00665-2/TB·7

定价：7.80元

前 言

在1987年5月的材料科学学会理事会上曾决定1988年召开一次“表面与界面学术研究会”。此事交由“表面与界面科学学术委员会”进行筹备和组织。经过一年的酝酿和准备，终于在1989年3月4日于广州召开。这本专辑的内容基本上就是广州会议的报告文章。

对于材料的表面与界面这样一个十分重要、并且具有广泛影响的问题，我们觉得应该组织专家加以整理、评介和综述，以便人们对它在当代的发展状况进行了解。在广州会议上就是以表面和界面为主题组织了一系列综述性的学术报告，并预定出版一本“材料的表面和界面”专著。

这一专著所收集的十六篇综述中，有三篇（1，9，11）是总结晶体的表面结构和界面结构的，它们主要描述了表面和界面的物理模型和理论以及表面能和界面能的计算；有二篇（7，10）讨论了表面分析和晶界的电镜观察；有六篇（2，3，4，5，6，8）着力讨论了激光处理、物理气相沉积等理论和表面技术以及镀膜的设计和力学测定；对于界面问题，则除了理论模型（9，11）外，还分别讨论了陶瓷材料（12，13）、电子材料（14）、复合材料（15，16）中的具体界面问题和应用。

以上十六篇综述尽管不能概括表面和界面问题的全貌，但它们都围绕着一个主题，大体上反映了材料科学中表面与界面问题的广度和深度，可以帮助人们对这个领域有一个相当全面和深入的了解。

当然，这毕竟不是一本教科书，各章之间并无密切的联系。各个作者处理问题的方式也不一样，有繁有简。符号、名词也不尽一致。但作者都是本领域中有研究经验的学者，各有特点。作为编者，我们起的是组织和促成的作用，在内容和写法上则是尊重作者本人的处理方式的。本书并不强调它的系统性，我们的目的是发挥集体的作用，能够在较短的时间里对当代材料科学的一个重大问题——表面与界面的众多方面加以介绍和评论，以献给国内的读者。谨向所有对此书作出贡献的同志们表示感谢。

中国金属学会
材料科学学会理事长 李恒德
1989年10月

目 录

第一章 晶体表面结构	朱逢吾(1)
一、表面原子的静态结构	(1)
二、表面原子的动态结构	(6)
三、表面热力学	(7)
四、表面统计热力学	(11)
五、OK 时表面能的计算	(12)
六、统计热力学方法应用到二维系统	(14)
七、三维体系的表面性质	(16)
参考文献	(23)
第二章 激光表面熔化及自淬火快速凝固	章靖国(25)
一、激光对材料表面的作用	(25)
二、激光表面熔化过程的数学模拟	(29)
三、激光表面熔化区的显微组织	(34)
四、激光表面熔化的研究和应用实例	(40)
五、结语	(45)
参考文献	(45)
第三章 激光与材料表面改性	丁培道(47)
一、激光与材料的交互作用及材料的激光加工	(47)
二、激光相变硬化	(49)
三、激光表面涂复	(53)
参考文献	(59)
第四章 物理气相沉积	范玉殿(61)
一、引言	(61)
二、蒸发镀膜	(62)
三、溅射镀膜	(66)
四、离子镀	(70)
五、薄膜技术发展前景	(75)
参考文献	(76)
第五章 等离子体化学气相沉积(PCVD)	袁国栋 王瑞莉(77)
一、等离子体基本特性	(77)
二、低压放电基本过程	(80)
三、PCVD 放电类型	(84)
四、PCVD 工艺	(87)
五、PCVD 设备及参量选择	(94)

六、等离体诊断	(97)
七、PCVD 的应用	(98)
参考文献	(100)
第六章 超硬膜的原理分析和新进展	闻立时(103)
一、引言	(103)
二、对超硬膜及其基体材料的要求	(103)
三、超硬膜的选材	(104)
四、离子增强气相沉积工艺	(109)
五、金刚石膜	(110)
六、超硬膜的结构和性能关系、材料设计	(112)
七、小结	(113)
参考文献	(113)
第七章 实用表面分析的现状	李日升(115)
一、引言	(115)
二、表面分析的复杂性	(118)
三、提高实用表面分析水平的某些途径	(127)
四、结语	(134)
参考文献	(135)
第八章 表面镀膜的力学性能	职任涛 梁成广(139)
一、引言	(139)
二、镀膜的粘附性	(139)
三、镀膜的內应力	(145)
参考文献	(162)
第九章 金属晶界的结构和性质	林栋楦(165)
一、引言	(165)
二、晶界结构理论	(167)
三、晶界结构的原子模拟研究	(171)
四、晶界结构的实验研究	(176)
五、晶界能	(178)
六、晶界扩散	(180)
参考文献	(181)
第十章 晶界的衍射及电子显微学研究	周政谦 肖纪美(185)
一、引言	(185)
二、晶界结构的理论	(185)
三、衍射研究	(186)
四、衍射衬度成象	(194)
五、晶界的直接观察	(197)
六、结论	(199)

参考文献	(199)
第十一章 FCC/BCC 相界面结构的理论和实验研究	罗承萍 刘正义(201)
一、引言	(201)
二、相界与相变	(201)
三、关于 FCC/BCC 相界面	(203)
四、几个关于界面结构的几何模型的基本原理及其在 FCC/BCC 相界面研究中的应用	(208)
五、Ni-45wt.%Cr 合金中的 FCC/BCC 相界面	(217)
六、关于相界面研究中存在的几个问题	(219)
参考文献	(222)
第十二章 陶瓷材料中的晶界行为	张孝文(225)
一、晶界电位及空间电荷	(226)
二、铁电陶瓷中的畴界	(228)
三、有液相烧成的晶界行为	(233)
参考文献	(236)
第十三章 功能陶瓷中的表面界面问题	王永令(237)
一、陶瓷材料的表面性能	(237)
二、敏感陶瓷材料的分类	(237)
三、几种典型的利用晶粒界面层和晶粒表面的元件	(238)
四、PLZT 电光陶瓷表面和界面的表现	(246)
参考文献	(247)
第十四章 电子材料的界面	汪乐 章纯忠 陆德仁 郭世昌(249)
一、半导体与半导体界面	(249)
二、金属与半导体界面	(258)
三、绝缘体与半导体界面	(263)
参考文献	(268)
第十五章 树脂基复合材料界面工程	曾汉民(271)
一、引言	(271)
二、界面工程及有关界面理论	(271)
三、纤维的特性和表面改性及其界面效应	(280)
四、树脂基体的特性和复合工艺及其界面效应	(294)
五、结束语	(399)
参考文献	(399)
第十六章 金属基复合材料界面	吴人洁 李鹏兴(303)
一、金属基复合材料界面的特征及行为	(303)
二、金属基复合材料的界面对其力学性能的影响	(310)
三、金属基复合材料的界面表征	(315)
参考文献	(320)

第一章 晶体表面结构

朱 逢 吾

(北京科技大学)

表面科学是在 60 年代末才形成的多学科综合性边缘科学。在不少工程技术领域内, 遇到大量与表面状态密切相关的课题, 例如: 晶体生长; 材料外延生长; 化工中的多相催化; 金属的腐蚀与磨损; 集成电路的制作; 各种表面的热辐射、光吸收和光反射; 热电子发射等, 迫切要求人们去研究表面的微观结构。块状固体物理学和化学成键理论的成功, 为深入研究表面性质作了必要的理论准备。超高真空 (UHV^{*}) 技术的发展使表面分析技术建立在科学的基础之上。

在有气体存在时, 新鲜清洁的表面会很快受到气体分子的沾污, 被一吸附层覆盖。如果气体压强为 p , 用气体运动论可以证明, 经过 t 时间后, 在体心立方点阵的 (hkl) 面上的覆盖度 β 为

$$\beta = \frac{\delta a^2}{2} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{2\pi M k T} \right) \eta_{hkl} p \cdot t \quad (1.1)$$

式中 a 为点阵常数, η_{hkl} 为气体分子在 (hkl) 面上的粘着系数, T 为气体温度, M 为气体的平均质量, k 为波尔兹曼常数, $\delta = 1 \sim 2$ 。如果取 $\eta_{hkl} = 0.25$, M 为氮原子质量, $T =$ 室温, 并假定做研究表面的实验时, 表面允许的最大沾污度为 1%。将这些值代入 (1.1) 式, 则实验必须在 t 时间内完成:

$$t \approx \frac{10^{-7}}{p} \text{ (s)}$$

其中 p 的单位为 Torr。当系统真空度为 10^{-7} Torr 时, 实验必须在 1s 内完成。当实验所需的时间长于 10min 时, 系统的真空度必须高于 10^{-10} Torr, 即达到超高真空。超高真空技术是在 60 年代中期发展起来的, 可以说, 只有到了 70 年代才建立起可靠的表面分析技术。因此, 在引用这以前的有关表面性质的实验数据时要谨慎。

表面科学是当前材料科学与凝聚态物理的前沿, 它包括表面物理学、表面化学和表面分析技术三部分。本文仅介绍表面物理学中的晶体表面结构, 包括表面原子的静态和动态结构。^[1-4]

一、表面原子的静态结构

本文讨论的晶体表面是指块状晶体的三维周期结构与真空之间的过渡区, 它包括所

* 超高真空 UHV(Ultra High Vacuum)指真空度在 10^{-10} Torr 以上的真空

有不具有体内三维周期性的原子层。一般指晶体表面最上面的几个原子层。在许多出版较久的表面化学或冶金类的书中，表面被看作是固体最上面 100nm 左右的一层（约几百个原子层）。把表面看得这么厚，主要是由当时的实验技术决定的，并没有什么基本的物理考虑。

表面结构是指表面原子的排列方式。“静态”是指表面原子静止地处在平衡位置，只是真实表面原子状态的近似描述。讨论这种初步近似有助于我们了解表面原子的排列特征。

1. 理想解离表面点阵结构

设想在一块无限大的完整晶体中插进一个平面，把它分成两个半无限大的晶体。如果在半无限晶体中原子排列和电子密度都和分割前一样，那么这个分割面就称为理想解离表面。显然，这是一个假想的表面，只是真实表面的零级近似。

2. 表面偶电层

实际上，由于在垂直表面方向上，三维平移对称性被破坏，表面附近电子波函数要变化，形成不同于晶体内部的电子态。这必然影响表面原子的排列。原子排列的变化又会再影响表面电子波函数。这种相互影响导致在表面区建立起与晶体内不同的自洽势，其主要特征是形成一个表面偶电层。图 1.1 示意地表明金属表面偶电层的形成。图中大黑点表示原子中心位置。六边形为每个原子的元胞。自由电子对时间的平均密度则用小黑点的密度表示。若无表面的影响，则电子云的密度是均匀的（图 1.1A），由于表面的存在，具有较大动能的电子能通过隧道效应穿过表面势垒，在邻近表面的金属外有稀疏的电子云（图 1.1B），而邻近表面的金属内的电子云密度有所降低，因而形成偶电层（图 1.1C）。金属表面偶电层的存在约可使功函数降低十分之几电子伏特，并使功函数对表面污染和表面晶面取向十分敏感。

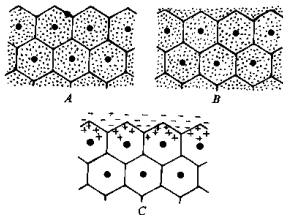


图 1.1 表面偶电层示意图

电子云穿透到邻近表面金属外的距离可由测不准关系估算：

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \approx h / 2\pi$$

Δz 为电子在表面法线方向运动范围， Δp_z 为同样方向电子动量的取值范围。对金属 p_z 的取值从 0 到 $(2mE_F)^{1/2}$ 。这里 E_F 为电子费米能， m 为电子质量。若取 $E_F \approx 5\text{eV}$ ，则

$$\Delta z \approx \frac{h / 2\pi}{(2mE_F)^{1/2}} \approx 0.1\text{nm}$$

即电子能离开金属表面, 向真空区深入约 0.1nm 。

对半导体和绝缘体, 用共价键和离子键描述原子间相互作用比用准自由电子模型更恰当。取走一部分晶体而形成表面时, 会使共价键或离子键在表面法线方向发生极化而产生偶电层。有关固体表面的电子结构请参阅[5]。

3. 表面弛豫和再构

除上述电子沿表面法线方向的纵向弛豫外, 表面原子由于在真空一侧没有最近邻原子而出现“悬挂”键, 很可能导致表面和表面附近的原子达到新的平衡位置。图 1.2 (b) 所示的弛豫是表面原子位置变化的最简单的例子。表层原子面向外弛豫 (也可能收缩), 它与第二层原子面的间距 d_1 (有时小于) 晶体内相应的晶面间距。这种沿表面法线方向的弛豫可以延续几层原子面, 但偏离体内相应原子面间距的幅度越来越小 (图 1.2 (c))。与体内晶面间距发生偏离的表面区称为边缘。弛豫过程保留了平行于表面的原子排列对称性, 但它改变了垂直于表面方向上的原子间距。低能电子衍射 (LEED) 的实验数据表明, 一些金属的清洁表面确实会发生这种弛豫。

对于半导体 (如硅和锗) 和某些金属, 情况更为复杂。由于表面原子出现明显的弛豫, 它们会重新排列, 以致在平行于表面方向上的平移对称性不同于晶体内部, 即可能引起表面层的二维点阵结构发生变化。这种现象称为“表面重构” (或称“表面再构”)。

很多人用 LEED 研究了金属和半导体表面弛豫和再构。研究最多的是面心立方金属镍、铝和金刚石结构的半导体锗和硅, 且大部分是低密勒指数的表面。结果表明, 对清洁表面 (指未吸附外来原子的表面), 最上层原子面间距在 $2\sim 5\%$ 误差范围内常常与体内相应晶面间距基本相同, 最大的变化一般小于 10% 。例如已研究过的心面立方金属 Al、Ni、Cu、Au 的 $\{100\}$ 表面基本没有纵向弛豫或收缩, 而 $\{110\}$ 表面则有明显的纵向收缩。对体心立方的 Na、V、Fe、W 和密排六方的 Be、Ti、Zn 等晶体表面的纵向弛豫也进行过实验研究。体心立方的 $\{100\}$, $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 表面和密排六方的 $\{0001\}$ 表面都未发现明显的纵向收缩。只是体心立方 Mo 的 $\{100\}$ 表面相对于晶内发生 $11\sim 12\%$ 较大的收缩。面心立方金属 $\{111\}$ 表面的实验结果不大一致。有人报导是理想解理面结构, 另一些人报导, Al $\{111\}$ 表面发生弛豫而 Ni $\{111\}$ 表面发生收缩, 有待进一步的实验研究。

不少实验已证实, 共价键晶体 Ge 和 Si 的低密勒指数表面上同时发生垂直和平行于表面的原子运动, 出现再构。共价键晶体表面的再构包括键角和键长的变化, 可能在几个原子层内产生相当大的应变, 因而结构变量增多, 这就使得难以用诸如 LEED 法

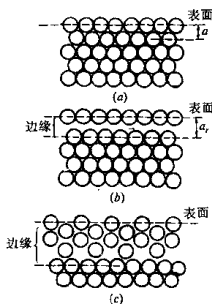


图 1.2 固体表面原子位置的重新排列
(a)理想解理表面, (b)表面向外弛豫,
(c)外层四个原子面的再构(假想模型)。

唯一地确定表面结构, 图 1.3 为沿 $\langle 110 \rangle$ 方向看, Si 的 $\{111\}$ 表面最上面五层原子位置的示意图。发生再构时, 第一、二层原子向箭头所示方向运动, 形成价键, 这种扰动可能波及五层。原子的精确位置还不清楚, 它们可能还发生其它方向的运动。不过 Si 表面的这种结构模型目前代表着一种看法。在一些化合物半导体中也有类似的现象, 如 GaAs 的 $\{110\}$ 表面, 其周期性 with 体内相应晶面相同, 但在紧靠表面的几个原子层, 可能出现结合键的旋转和原子位移。令人惊奇的是, 许多低密勒指数金属表面上也观察到再构现象。如金的 $\{100\}$ 表面。最近还发现体心立方金属 W 和 Mo 的 $\{100\}$ 表面在室温附近发生相变, 低温相为再构后的有序相。高温相是否为有序的未再构表面, 还不清楚, 但这种结构看来已被某些低浓度的杂质所稳定。图 1.4 为钨 $\{100\}$ 表面低温下再构后的原子排列模型。

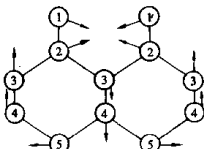


图 1.3 沿 $\langle 110 \rangle$ 方向看, Si 的 $\{111\}$ 表面原子再构模型。原子沿箭头方向移动。

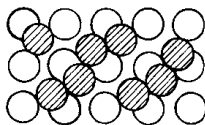


图 1.4 低温下钨 $\{100\}$ 表面原子排列模型
● 最上层原子 ○ 下一层未发生再构的原子

为描述再构表面, 简要介绍二维空间群。

4. 二维空间群

和三维情况一样, 任何具有二维周期性的结构都可以用一个二维晶格 (或网格) 加上基元来描述。二维网格是平面上格点沿两个方向周期性排列所形成的无限点阵。任何一个格点的周围都有相同的原子集合, 这种原子集合称为基元。一个网格加上一个基元就完全确定了一种结构。对简单结构, 基元仅由一个原子组成。对复杂结构, 基元可由许多原子组成。

三维阵点可以存在 14 种不同的布喇菲点阵, 32 种点群, 230 个空间群。与此相应, 二维阵点可存在 5 种布喇菲点阵 (图 1.5), 10 种点群和 17 种二维空间群 (表 1.1)。表 1.1 中 m 表示镜面反映; g 表示滑移对称操作, 它是由沿某一镜面线的反映加上沿此线平移重复距离的二分之一而组成的对称操作。空间群

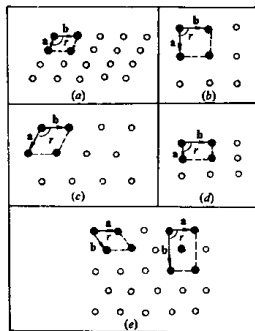


图 1.5 五种二维布喇菲格子
(a) 斜方, $|a| \neq |b|$, $\gamma = 90^\circ$; (b) 正方 $|a| = |b|$, $\gamma = 90^\circ$;
(c) 六角, $|a| = |b|$, $\gamma = 120^\circ$; (d) 长方, $|a| \neq |b|$,
 $\gamma = 90^\circ$; (e) 中心长方 $|a| \neq |b|$, $\gamma = 90^\circ$

符号的第一个字母 P 或 G 分别表示简单点阵或有心点阵。第二个阿拉伯数字 n 表示 n 次旋转对称, 例如 n=4, 必定是方形晶格, n=3 或 6 为六角晶格。空间群符号中第一个 m 表示垂直 x 轴 (例如可取沿着指向最近邻原子的基矢方向为 x 轴) 的镜像线以及由相应旋转操作所产生的一组等价镜像线。显然 n=1 的旋转不会产生其它镜像线。第二个 m 表示由偶次旋转操作和第一组镜像线结合起来而产生的其它镜像线。

表 1.1 二维点阵、点群和空间群

点阵系统和符号	点群	空间群符号		空间群的序号
		全符	短符	
斜交形 P(原始形)	1	P1	P1	1
	2	P211	P2	2
正交形 P 和有心正交形 C	m	P1m1	Pm	3
		P1g1	Pg	4
		C1m1	Cm	5
	2mm	P2mm	Pmm	6
		P2mg	Pmg	7
		P2gg C2mm	Pgg Cmm	8 9
正方形 P	4	P4	P4	10
	4mm	P4gm	P4m	11
		P4g	P4g	12
正六角形 P	3	P3	P3	13
	6	P3m1	P3m1	14
		P31m	P31m	15
		P6	P6	16
6mm	P6mm	P6m	17	

5. 再构表面的描述

再构的二维点阵是由理想解离面演变而成。因此可以取与表面平行的衬底结构作为参考点阵来描述再构表面或吸附在表面上外来原子的结构。常用的是 Wood¹⁶ 提出的方法。设衬底网格的基矢为 \mathbf{a} 和 \mathbf{b}^* 、表面网格的基矢为 \mathbf{a}_s 和 \mathbf{b}_s 。在简单情况下 $\mathbf{a}_s = p\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}_s = q\mathbf{b}$ 、(p, q 为整数), 这时用以下简化符号表示表面网格:

$$R\{hkl\}p \times q - D$$

R 是衬底材料的化学元素符号, $\{hkl\}$ 是衬底平面的密勒指数, D 是覆盖层或沉积层的化学元素符号。在一般情况下,

$$\mathbf{a}_s = p_1 \mathbf{a} + q_1 \mathbf{b}; \quad \mathbf{b}_s = p_2 \mathbf{a} + q_2 \mathbf{b}$$

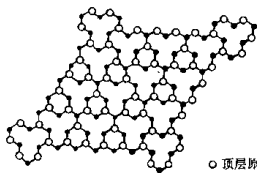
如果 \mathbf{a}_s 和 \mathbf{a} 间的夹角等于 \mathbf{b}_s 与 \mathbf{b} 间的夹角 α , 那么再构表面用下式表示:

* 本书一律用外文黑体字表示矢量

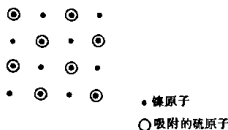
$$R\{hkl\} \frac{a_s}{a} \times \frac{b_s}{b} \rightarrow \alpha \rightarrow D$$

图 1.6 为硅单晶清洁(111)面上衬底原子和再构后的顶层原子的排列, 再构网格的周期是原来 Si(111)面上周期的 7 倍, 即 $a_s = 7a$, 且衬底基矢与表面网格基矢互相平行, $\alpha = 0$ 。这样的再构表面可表示成:

$$\text{Si}\{111\}7 \times 7 \rightarrow 0$$



○ 顶层原子
● 第二层原子



● 镍原子
○ 吸附的硫原子

图 1.6 硅(111)晶面上(7×7)表面再构 图 1.7 镍(001)表面上硫覆盖层的结构

图 1.7 表示在 Ni(001) 晶面上吸附一层硫后, 硫原子形成正方形点阵, 边长为衬底 Ni(001) 面上基矢的 $\sqrt{2}$ 倍, 而且两个点阵相对旋转了 45° 。这种结构记为 $\text{Ni}\{001\}\sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^\circ - \text{S}$, 这种表面结构看上去像是中心正方点阵, 所以文献上常采用另一种符号 $\text{C}(2 \times 2)$ 表示。

二、表面原子的动态结构

上节讨论的表面原子静态结构, 相当于 0K 时的情况。表面原子层都是一个理想平面, 其中的原子作完整二维周期性排列, 且不存在缺陷和杂质, 这样的平面称完整突变光滑平面。温度从 0K 升高到 TK 时, 由于原子热运动, 可以出现图 1.8 所示的表面晶体缺陷, 称 TLK 模型。这个模型是由 Kossel^[7]及 Stranski^[8]提出的, 即在表面形成低晶面指数的平台 (Terrace)、单分子或单原子高度的突壁 (ledge) 以及单分子或单原

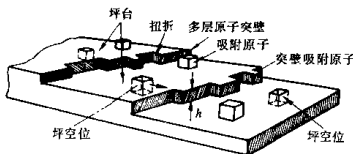


图 1.8 单晶表面的 TLK 模型

子尺度的扭折 (*Kink*)。此外还有表面吸附的单原子 (*A*) 以及表面空位 (*V*)。图 1.8 为单晶表面的 TLK 模型。

图 1.9 为不同温度下达到平衡时表面结构的示意图。每个小方块代表一个原子，每个分图左下方数字为 $\frac{kT}{\varepsilon_V}$ 的取值， ε_V 为形成一个表面空位的激活能。温度越高， $\frac{kT}{\varepsilon_V}$ 的值越大。表面温度较低时， $kT/\varepsilon_V < 0.6$ ，表面只形成少量空位，而激发出来的单吸附原子分散在其它表面原子上面。当 $\frac{kT}{\varepsilon_V} \sim 0.6$ 时，一些分散的单吸附原子聚集在一起形成“坪台”，一些单空位合并成“空位团”。这时，在沿表面法线方向上，只有表面两层是不完整的，所以称**双层结构**或 **Jackson 结构**。当 $kT/\varepsilon_V > 0.6$ 时，表面原子的热能更大，可能在大坪台上形成小坪台，大空位团下形成小空位团。这时的表面结构称为**多层结构**或 **Temkin 结构**。可以用统计热力学的方法得到图 1.9 所示的结果（见后面第四部分）。为了用统计热力学处理表面问题，先要简要介绍表面热力学的一些有关结果。

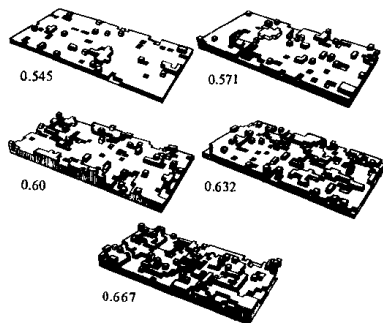


图 1.9 不同 kT/ε_V 值时表面结构示意图^[10]

三、表面热力学^[10, 11]

如前所述，可以把表面看作是一个相，它包括从晶体体内相到与晶体平衡的蒸汽体内相的整个过渡区。其实，这样定义表面相并不十分严格，因为热力学中关于“相”的定义为：“相是系统中任一均匀的部分”。但在表层范围内并不都是均匀的。例如，再构表面与衬底表面的二维结构是不同的，表面弛豫后各层间距也不相同，动态表面的多层结

构情况更为复杂。处理这种非均匀性的一种方法是，把非均匀的表面相分成许多均匀的小区域，对各个均匀小区域可定义热力学状态函数，然后按权重求平均值。但实际上无法知道各小区域中的状态函数及其权重，这种方法难以实现。

Gibbs 巧妙地避开了这种困难，从表面相和体内相的关系来定义表面相的状态函数，因而可以在不涉及表面结构的情况下用热力学处理一些表面问题。设体系由晶体相及其平衡的蒸汽相组成，这两部分被一个位于界面上的数学表面分开，这个面的一侧是晶体，另一侧是汽相，这个面上的点都处于相似的近邻关系。热力学广延量是指与体系中粒子数目有关的状态函数，如内能 U 、熵 S 、自由能 F 和粒子数 N 等。如果晶体的广延量 B_c 和相应蒸汽的广延量 B_v 在到分界面之前都保持均匀的话，那么整个体系的广延量 B 为：

$$B = B_c + B_v + B_s$$

或

$$B_s = B - B_v - B_c \quad (1.2)$$

广延量 B_s 实际上是体系中由于出现了表面相而产生的附加量。考虑三个具有相同形状和相同体积 V 的体系。体系 I 包含晶体相和蒸汽相，且两者的体积相同，图 1.10 中画出了分界面。体系 II 和 III 分别为均匀的晶体相和蒸汽相，它们和体系 I 具有相同的温度 T 、压强 p 和化学势 μ ，并且都用一个数学分界面把体系分为上、下相同的两部分，分界面的位置均与体系 I 的相同。如果体系 I 中晶体相和蒸汽相在达到分界面之前都保持均匀，那么体系 I 中晶体相的广延量 $B_c(I)$ 和蒸汽相的广延量 $B_v(I)$ 分别为：

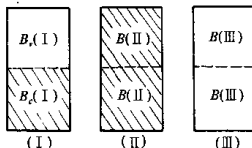


图 1.10 两相体系 (I) 和相应的均匀晶体相 (II) 和蒸汽相 (III)。

在达到分界面之前都保持均匀，那么体系 I 中晶体相的广延量 $B_c(I)$ 和蒸汽相的广延量 $B_v(I)$ 分别为：

$$B_c(I) = \frac{1}{2} B(II)$$

$$B_v(I) = \frac{1}{2} B(III) \quad (1.3)$$

由(1.2)和(1.3)可得

$$B_s = B(I) - \frac{1}{2} B(II) - \frac{1}{2} B(III) \quad (1.4)$$

上式表示了表面相广延量与体内相广延量的关系，通过对三个体系 I、II、III 的计算或实验测量，就可得到有关表面相的热力学参数。

我们看一下作为广延量的体积 V 和粒子数 N 。由 (1.3) 可得表面相的体积 V_s

$$V_s = V(I) - \frac{1}{2} V(II) - \frac{1}{2} V(III) = 0$$

而表面相的原子数 N_s 则与分界面的位置有关。按照 Gibbs, 取分界面上的 N_s 为零, 这样定义的分界面称 Gibbs 等摩尔面。如果体系 I 是开放系, 则由热力学第一、二定律可得:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sigma dA + \mu dN \\ dF &= -SdT - pdV + \sigma dA + \mu dN \end{aligned} \quad (1.5)$$

式中 μ 为化学位, σ 是表面张力, dA 是表面积的增量。 U 和 F 分别为内能和自由能。对广延量熵 S 、体积 V 和粒子数 N 有:

$$\begin{aligned} F &= F_s + F_v + F_c \\ S &= S_s + S_v + S_c \\ V &= V_c + V_v \\ N &= N_c + N_v \end{aligned}$$

下标 s 、 v 、 c 分别表示表面、蒸汽相和晶相。把以上四式代入 (1.5) 式, 整理后可看到, 相应于表面相的自由能变化为:

$$dF_s = -S_s dT + \sigma dA \quad (1.6)$$

因而

$$\sigma = \left(\frac{\partial F_s}{\partial A} \right)_T$$

恒温下积分, 并考虑到 $A=0$ 时 $F_s=0$ 可得:

$$F_s = \sigma A \quad (1.7)$$

由(1.6)和(1.7)可得表面相的熵与表面张力间的关系:

$$S_s = - \left(- \frac{\partial F_s}{\partial T} \right)_A = -A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A \quad (1.8)$$

由相应的热力学关系和(1.7)、(1.8)式可得表面相内能:

$$U_s = F_s + TS_s = \sigma A - TA \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A$$

定义了表面相的各种状态函数后, 就可求得表面相的响应函数, 如表面相的定容热容为:

$$(C_v)_s = T \left(\frac{\partial S_s}{\partial T} \right)_v = -TA \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v,A}$$

以上关于表面热力学的讨论并未区分晶体表面和非晶态表面。如果 σ 与表面取向无关, 即是各向同性的, 那么在体积恒定的条件下, 为使表面积最小, 系统应保持球形。晶体的表面张力 σ 一般与表面取向 (hkl) 有关。Gibbs 首先提出, 晶体体积恒定且无体作用力时, 晶体的几何外形使总的表面能 $\oint \sigma dA$ 最小。Wulff 定理具体给出了确定晶体几何外形的方法。表面张力 σ 本身是标量, 但它与表面取向 (hkl) 有关。如果以球坐标原点 O 为中心画矢量, 矢量的模正比于 σ , 矢量方向平行于所研究表面 (h,k,l) 的外法线方向, 那么代表晶体各种可能出现的表面张力矢量的顶点构成一个曲面

$\sigma(h, k, l)$, 称表面张力曲面或 Wulff 曲面。立方晶体的 Wulff 曲面一般如图 1.11 所示, 局部的极小值对应于低密勒指数表面。在 Wulff 曲面上每一点画出垂直于从原点 O 出发的相应矢量的平面(图 1.11), 所有这些平面的内包迹就是晶体与其液相或蒸汽相

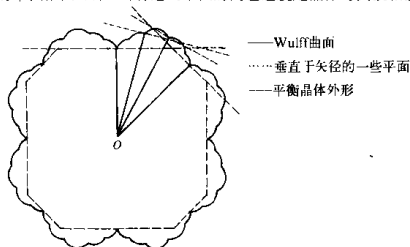


图 1.11 表面张力曲面及 Wulff 作图法的示意图, 垂直于矢径的平面称 Wulff 平面

达到平衡时的形状, 这就是 Wulff 定理。由于测量上的困难, 目前 Wulff 曲面的实验数据还很少, 有些晶体的数据也不全。有关晶体 Wulff 曲面与其平衡形状之间关系的文献评述可参阅文献[12]。

固态中原子迁移速率很小, 因而只有很小体积的晶体才能达到平衡形状。不少文献集中研究了宏观上是平整的表面平衡形状的细节。例如, 与其蒸汽相平衡的晶体, 其表面往往并不是一个严格的平面, 而是由许多小平面对构成(图 1.12), 虽然总表面积增加了, 但由于各个小平面对均是表面张力较低的小平面, 总的表面能还是下降了。

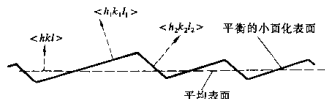


图 1.12 表面的二维截面示意图。法线方向为 $\langle hkl \rangle$ 的平表面, 演变为很多个小平面对, 它们的法线方向为 $\langle h_1k_1l_1 \rangle$ 和 $\langle h_2k_2l_2 \rangle$, 其宏观平均取向仍为 $\langle hkl \rangle$ 。

对一些面心立方金属(如 Cu, Ni 和 Pt)的研究表明, 清洁表面 σ 值随取向的变化只有 10%, 而在吸附杂质原子后, σ 值随取向的变化变大, 从而促使平表面的小平面对化。可以推测, 离子键晶体和结合键具有方向性的共价键晶体的表面张力随取向的变化幅度会比金属键晶体更大。

按照 Gibbs 的观点, 表面相(即 Gibbs 等摩尔面)只是一个数学上的分界面, 既没有原子($N_s=0$), 也没有体积($V_s=0$), 但却有内能、熵和自由能。实验证明, 表面相确有定容热容($C_{V,s}$)。实际上, 用热力学处理问题时, 人们把体系看作是连续体,