



中国科学技术  
经·典·文·库

# 固体材料界面研究的物理基础

闻立时 编著



科学出版社

中国科学技术经典文库

# 固体材料界面研究的物理基础

闻立时 编著

科学出版社

北 京

## 前 言

表面科学是当代蓬勃发展的一门边缘学科,而固体材料界面研究则是其重要分支. 70 年代末以来,为了满足新技术领域的需要,固体材料界面研究得到了迅速的发展. 新材料、新器件、新技术的发展,常常离不开异质或异相材料的复合. 其形式包括涂层、复合材料和复合结构. 但无论是哪一种复合形式,材料的界面状态都是关键性的问题.

许多材料制备工艺,如热喷涂、气相沉积、热压结合、粉末烧结、焊接、珐琅、电镀、粘接等,其实质就在于获得高结合强度的同种或异种材料的界面. 粉末制备、热处理、铸造等工艺,则在于获得所需材料的比表面积或界面形貌. 近年来,人们把获取理想的晶粒度、晶界相和界面形貌的技术称为晶界工程. 材料在储存和使用过程中,也存在一系列的界面问题,其中有的起因于材料内部的作用,有的则起因于材料和环境的交互作用,如氧化、腐蚀、磨损、断裂、粘连、催化等. 以上情况表明,固体材料界面研究对当前材料科学和材料工程的发展具有重要意义.

固体材料界面又是材料基础研究的重要对象. 从晶体几何学的观点看,界面是三维点阵按周期规律排列的不连续性分界面,因而是个几何面. 然而,材料科学所研究的界面,则是相邻两相之间的过渡区. 它不是厚度为无穷小的几何面,而是厚度小到了原子尺寸量级的二维相. 因此,界面表现出许多不同于三维块体相的特性,并对整个块体的性能有影响. 这就对物质结构和化学键理论提出了新课题.

界面研究的发展又与实验技术的进展有关. 60 年代以前,界面研究的方法局限于光学显微镜观察、放射性图像分析和 X 射线衍射,其空间分辨率难以满足界面显微结构研究的需要. 近代电子光学仪器和各种表面谱仪的进展,使人们的视野深入到了原子量级. 利用高分辨电子显微术和场离子显微术可以得到界面原子排列的直观图像;分析电子显微术能使界面元素组成、晶体结构和局域微观形貌统一起来;而各种电子能谱则提供了关于界面电子状态的信息. 上述实验技术的综合运用,使人们关于界面的认识在近 10 年间有了很大的发展.

直到 70 年代末,固体材料界面研究常常是在不同的领域中,针对各自特定的对象和问题分别进行的. 例如,40 年代关于金属晶界的研究,导致了位错模型的出现. 50 年代和 60 年代关于金属-珐琅界面的研究,产生了帕斯克(Pask)的界面过渡层模型. 在 70 年代的微电子学工艺研究中,则产生了柏尼(Bene)和瓦塞(Wals-er)的界面隔膜模型. 80 年代以来,低维材料和纳米结构(包括纳晶结构和纳米复合材料)研究的蓬勃发展,使得界面研究在深度和广度上都有了进一步的扩展,并

与材料的分子设计密切地结合起来. 这就向我们提出了一个紧迫要求, 即系统整理固体材料界面研究中已经积累的丰富的实验和理论研究成果. 本书是作者进行的一次尝试. 它是作者在给研究生讲课的讲稿基础上编撰而成的. 其内容是总结固体材料界面研究的理论基础、界面过程的主要类型及其实验和理论研究成果.

在本书编写过程中, 得到了中国科学院金属研究所侯堃、姜浩和吴承勋的热情支持和帮助, 夏非审阅了全书, 特在此表示衷心的感谢.

由于作者才疏学浅, 书中不足之处在所难免, 欢迎读者批评指正.

# 目 录

## 前言

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第一章 绪论                    | 1  |
| § 1-1 物理界面                | 1  |
| § 1-2 TLK 模型              | 3  |
| § 1-3 界面的晶体学类型            | 5  |
| § 1-4 材料界面                | 7  |
| 第二章 界面热力学                 | 9  |
| § 2-1 界面张力和界面自由能          | 9  |
| § 2-2 界面应力                | 12 |
| § 2-3 吉布斯界面热力学方法          | 15 |
| § 2-4 界面曲率                | 19 |
| § 2-5 多相共存界面              | 26 |
| § 2-6 界面能的各向异性            | 30 |
| 第三章 界面结构                  | 37 |
| § 3-1 晶界结构理论的发展           | 37 |
| § 3-2 位错模型                | 38 |
| § 3-3 晶界能公式               | 43 |
| § 3-4 位错模型的推广             | 46 |
| § 3-5 CSL 模型              | 51 |
| § 3-6 晶体界面几何理论的普遍模型——O 点阵 | 55 |
| § 3-7 界面的现代原子结构理论         | 62 |
| 第四章 界面电子状态                | 66 |
| § 4-1 基本概念                | 66 |
| § 4-2 表面势                 | 67 |
| § 4-3 计算方法                | 71 |
| § 4-4 表面态                 | 75 |
| § 4-5 界面态                 | 79 |
| 第五章 吸附和偏析                 | 88 |
| § 5-1 宏观唯象理论              | 88 |
| § 5-2 吸附和偏析的统计理论          | 90 |

---

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| § 5-3 二维相变 .....              | 98  |
| § 5-4 吸附的电子态理论 .....          | 103 |
| <b>第六章 界面扩散传质</b> .....       | 108 |
| § 6-1 扩散的基本方程和机理 .....        | 108 |
| § 6-2 表面扩散 .....              | 110 |
| § 6-3 界面扩散的板片模型 .....         | 117 |
| § 6-4 界面扩散的测量技术 .....         | 124 |
| § 6-5 界面扩散的管道模型 .....         | 127 |
| § 6-6 晶界迁移 .....              | 132 |
| <b>第七章 成核与生长</b> .....        | 137 |
| § 7-1 匀相成核理论 .....            | 137 |
| § 7-2 界面成核的热力学 .....          | 141 |
| § 7-3 界面成核的动力学 .....          | 145 |
| § 7-4 特殊情况的成核动力学 .....        | 149 |
| § 7-5 薄膜成核与生长的原子过程 .....      | 153 |
| § 7-6 薄膜的生长模式 .....           | 157 |
| § 7-7 外延生长界面 .....            | 160 |
| <b>第八章 界面化学反应</b> .....       | 164 |
| § 8-1 表面反应 .....              | 164 |
| § 8-2 荷能粒子和固体表面的交互作用 .....    | 171 |
| § 8-3 固态反应成核 .....            | 178 |
| § 8-4 界面结合机理和界面层 .....        | 183 |
| <b>第九章 材料科学中的界面问题</b> .....   | 187 |
| § 9-1 材料界面的类型 .....           | 187 |
| § 9-2 材料的表征 .....             | 189 |
| § 9-3 超细粉和超微粒子 .....          | 194 |
| § 9-4 材料制备、储存和使用过程的界面研究 ..... | 200 |
| § 9-5 复合材料界面 .....            | 202 |
| § 9-6 纳米复合材料 .....            | 209 |
| <b>参考文献</b> .....             | 215 |

# 第一章 绪 论

## § 1-1 物 理 界 面

从晶体几何学的观点看,界面是三维晶格周期性排列从一种规律转变为另一种规律的几何分界面.而在物理学中,则需考虑到原子势场的转变只能在一定的空间内完成,因而将界面定义为两个块体相之间的过渡区.这个过渡区可以是一个原子层或多个原子层,其厚度随材料的种类之不同而异(对于金属为1~3个原子层,对于半导体为4~6个原子层,而对于绝缘体则更多些).在此过渡区以外,原子排列和体内的差别就已小于 $0.1\text{\AA}$ ,因而可以忽略不计.因此,物理界面是不同于两块体相的第三相.

通常把凝聚相和气相之间的分界面称为表面,把凝聚相之间的分界面称为界面.不同凝聚相之间的分界面称为相界面,同一相晶粒之间的分界面称为晶粒间界,简称晶界.晶粒的大小通常在 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 范围内,偶尔也能有特大和特小的晶粒.晶粒度小到了微米以下数量级的晶粒,称为微晶;小到 $10\text{\AA}$ 数量级时,则远程有序消失,物质属于非晶态.这是从物质的状态来区分界面.

鉴于界面问题的复杂性,我们首先讨论一些简单情况.在表面物理中,提出了几种简化概念.

### 1. 理想表面

假设除了确定一套边界条件外,系统不发生任何变化,即半无限晶体中的原子位置和电子密度都和原来的无限晶体一样.这种理想的表面实际上不可能存在. $z$ 方向上原子排列呈周期性的变化,使表面附近的电子波函数发生畸变.动能高的电子,能够穿透表面势垒,形成表面过剩电子,并和表面下未补偿的正电荷构成表面偶极层(亦称双电层).电子穿透表面外的深度,可以用测不准关系式来估计

$$\Delta z \cdot \Delta p \sim h \quad (1-1)$$

式中 $\Delta z$ 和 $\Delta p$ 分别表示坐标和动量的不定量, $h$ 为表面外深度,故

$$\Delta z \sim \frac{h}{\Delta P} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad (1-2)$$

对于金属, $E \cong 5\text{eV}$ ,得到 $\Delta z \cong 1\text{\AA}$ .

除了电子弛豫外,表面区原子位置也会发生弛豫,例如,在 NaCl 晶体中,半径较大的  $\text{Cl}^-$  形成面心立方密堆积,而半径较小的  $\text{Na}^+$  分布在八面体的空隙中. 由于  $\text{Cl}^-$  之间的排斥作用,表面的  $\text{Cl}^-$  被推向体外,而  $\text{Na}^+$  则被拉向体内,形成表面偶极层. 在许多金属氧化物中,也都存在双电层,这对其吸附、润湿、腐蚀和烧结都有影响.

## 2. 清洁表面

清洁表面是相对于受环境气氛污染的表面而言的,其吸附物的表面浓度,应低于单分子覆盖层的百分之几. 这个定义并未确定其晶体结构的完整性,也不涉及表面自身的化学纯度,并且,关于表面吸附物浓度的具体数字,也是随着实验技术的改进而变化的. 清洁表面只有用特殊的方法,例如,高温热处理、离子轰击加退火、真空解理、真空沉积、场致蒸发等才能得到,同时,它还必须保持在  $10^{-12} \text{Torr}^{\text{①}}$  的超高真空中.

在原子清洁的表面上,可以发生多种与体内不同的结构和成分变化,如弛豫、重构、台阶化、偏析和吸附(图 1-1). 所谓弛豫就是表面附近的点阵常数发生明显的变化,这通常发生在离子晶体中,特别是在正负离子半径差别较大的情况下. 所谓重构就是表面原子重新排列,形成不同于体内的晶面. 至于偏析,则是指化学组分在表面区的变化. 这里,要注意区别偏析(亦称偏聚或分凝)和析出,虽然这两种情况都有化学组分在界面区的变化,但前者结构不变,而后者则伴随有新相的形成.

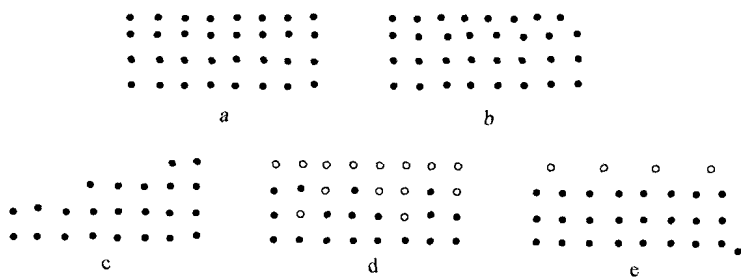


图 1-1 固体材料表面上的结构变化和成分变化

a. 弛豫; b. 重构; c. 台阶化; d. 偏析; e. 吸附

## 3. 吸附表面

外来原子在固体表面上形成吸附层. 如果吸附作用由范德瓦尔斯键引起,则此

<sup>①</sup>  $1 \text{Torr} = 133.332 \text{Pa}$ . 下同.

吸附称为物理吸附,其特点是吸附热低,约为  $4.2\text{kJ/mol}$ ,一般在较低温度下才有可能发生,无激活能,对于不同的物质无选择性.如果吸附作用由表面化学键引起,则该吸附称为化学吸附,其特点是吸附热较高,通常达  $21\sim 42\text{kJ/mol}$ ,有激活能,对不同物质有选择性.

吸附原子可以形成无序的或有序的覆盖层.覆盖层可以具有和衬底相同的结构,也可以形成重构表面层.当吸附原子和衬底原子之间相互作用很强时,则能形成表面合金或表面化合物.覆盖层结构中也存在缺陷,如空位、杂质原子为点缺陷,原子台阶或畴边界为线缺陷.覆盖层的结构也随温度发生变化.

## § 1-2 TLK 模型

吸附层以下的表面区具有其独特的晶体结构和缺陷.表面层结构的一个常用的原子模型是硬球模型,它以经典的中心力场模型来表明原子间的交互作用,并且通常忽略热运动以及热运动所能引起的结构缺陷.

任意晶面的表面原子排列,都可以用沿该晶面的想像平面切割原子点阵来得到.著名的 TLK(Terrace-Ledge-Kink)模型就是由此得出的.其基本思想是,晶体表面是由低指数晶面的平台和一定密度的单原子台阶所构成,这些台阶自身又包含了一定密度的扭折(图 1-2),这些扭折对于形成表面缺陷或体积缺陷有着重要的作用.

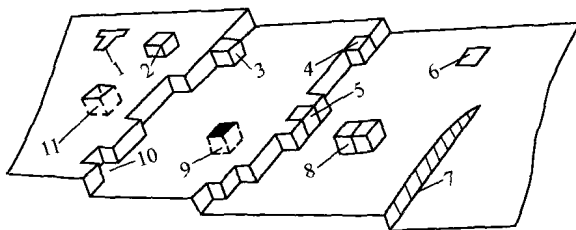


图 1-2 按照 TLK 模型得到的面心立方  $\{111\}$  晶面的表面原子结构

1. 刃型位错露头; 2. 吸附原子,  $N=3$ ; 3. 台阶上的吸附原子,  $N=5$ ; 4. 扭折处的原子,  $N=6$ ;
5. 台阶内的原子,  $N=7$ ; 6. 平台中的原子,  $N=9$ ; 7. 螺型位错露头; 8. 吸附原子对,  $N=4$ ; 9. 杂质原子; 10. 台阶中的空位; 11. 平台中的空位或表面空位

表面区的每个原子都可以用其最近邻数  $N$  来描述.如果平台为面心立方的  $\{111\}$  面,则平台上吸附原子的  $N$  为 3,吸附原子对所具有的  $N$  为 4,台阶上的吸附原子数  $N$  为 5,台阶扭折处原子的  $N$  为 6,台阶内原子的  $N$  为 7,处于平台内原子的  $N$  为 9.

根据 TLK 模型,台阶一般是比较光滑的.随着温度的升高,其中的扭折数会

增加(图 1-3). 扭折间距  $\lambda_0$  和温度  $T$  及晶面指数  $k$  有关, 它可由以下关系式来描述:

$$\lambda_0 = \frac{a}{2} \exp\left(\frac{E_L}{kT}\right) \quad (1-3)$$

式中  $a$  为原子间距,  $E_L$  为台阶的生成能. 格古津(Гегузин)<sup>[1]</sup> 得到面心立方晶体(111)面上台阶[11]的  $\lambda_0$  约为  $4a$ , 而简单立方晶体(100)晶面上台阶[10]的  $\lambda_0$  约为  $30a$ .

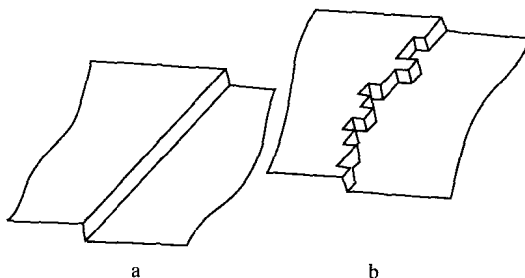


图 1-3 台阶结构

a. 低温; b. 高温

我们来考虑低指数晶面平台上的吸附原子. 在低温下, 这些吸附原子将会局域化, 其生成自由能  $\Delta F_f$  包括键能和熵两部分, 后者同弛豫频率有关. 由于吸附原子的局域化, 它在阵点上分布的混合熵遵守费米-狄拉克统计.  $n_a$  个吸附原子在  $N$  个表面位置上分布方式的数目为

$$W = \exp\left(\frac{S}{k}\right) = \frac{N!}{n_a!(N-n_a)!} \quad (1-4)$$

式中  $S$  为体系的熵. 形成  $n_a$  个吸附原子时, 体系的总的自由能变化为

$$F = n_a \Delta F_f - kT \ln W \quad (1-5)$$

将(1-4)式代入(1-5)式, 并利用斯特林公式化简, 得到

$$F = n_a \Delta F_f + kT [-N \ln N + n_a \ln n_a + (N - n_a) \ln (N - n_a)] \quad (1-6)$$

在平衡条件下

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_a}\right) = 0$$

故(1-6)式给出

$$n_a = (N - n_a) \exp\left(-\frac{\Delta F_f}{kT}\right) \quad (1-7)$$

将  $\Delta F_f$  表示为振动配分函数和吸附原子的生成能  $\Delta E_f$ , 得到

$$\frac{n_a}{N - n_a} = \prod_i \left\{ \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E_f}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hv_i}{kT}\right)\right]}{1 - \exp\left(-\frac{hv_i^*}{kT}\right)} \right\} \quad (1-8)$$

式中  $v_i^*$  和  $v_i$  分别为吸附原子的弛豫振动频率和正常的晶格振动频率。

在高温下,非局域化的吸附原子成为二维气体,(1-4)式简化为

$$W = \frac{1}{n_a} \quad (1-9)$$

并且吸附原子的两个振动自由度为两个平移自由度所取代,得到

$$n_a = \frac{\frac{2\pi mkT}{h^2} A \prod_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hv_i}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{\Delta E_f}{kT}\right)}{\prod_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hv_i^*}{kT}\right)\right]} \quad (1-10)$$

而在中等温度范围内,局域化和非局域化的两种吸附原子将会并存。

除了台阶、扭折和吸附原子外,实际表面上还存在大量各种类型的缺陷,如原子空位、位错露头 and 晶界痕迹等为物理缺陷;材料组分和杂质原子偏析为化学缺陷。它们对于固体材料的表面状态和表面形成过程都有影响,如吸附原子和表面空位的高浓度导致表面的粗糙化,从而使界面能极图上的尖峰变圆。缺陷的浓度直接影响表面扩散速率,因而也影响了二维成核和晶体生长过程。吸附单分子层和多分子层的转动自由度和平移自由度的活化,对于解释表面扩散系数与在高温下的反常温度系数的关系是十分重要的。而表面的化学缺陷则对金属的氧化有较大的影响。

### § 1-3 界面的晶体学类型

从以上的讨论中可以看到,低指数晶面在形成界面中的重要作用,而这种作用是由界面能所决定的,因此,可以按照界面能来划分界面的类型。大量的实验事实表明,界面能和其晶面指数有关,这种关系常用三维极坐标图来描述。由原点到曲面上任意点的矢量半径长度和垂直该矢量半径的界面能成正比,这样得到的  $\gamma(n)$  轨迹是三维空间中的封闭曲面,称为  $\gamma$  极图。 $\gamma$  极图的二维截面称为  $\gamma$  曲线(图 1-4)。我们利用  $\gamma$  曲线可以将界面能和晶体学取向的关系

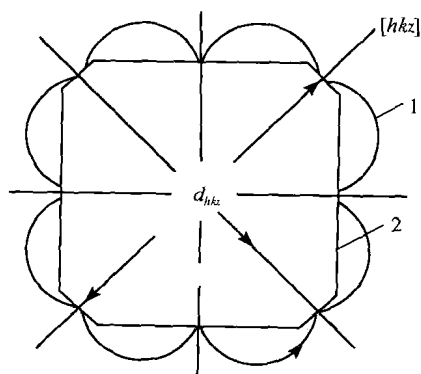


图 1-4 界面能和晶面的结晶学取向的关系  
1.  $\gamma$  曲线; 2. 晶体的平衡形状

直观地表示出来。

在给出了界面能极图后,我们就可以按它来划分界面的类型。 $\gamma$  曲线上的最低点(尖峰)处,界面能的微商不连续,数学上将这种点称为奇异点。因此,在界面研究中,将对应于奇异点的界面能最低的晶面称为奇异面。一般说来,奇异面是低指数面,也是密排面,例如,简单立方晶体的 $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面和 $\{111\}$ 面,面心立方晶体的 $\{111\}$ 面和 $\{100\}$ 面,体心立方晶体的 $\{110\}$ 面和 $\{112\}$ 面。

奇异面的特点是具有原子尺度的光滑性,没有台阶,因而对可见光具有良好的镜面反射特性。由于其界面自由能低,它在热力学上比较稳定。理论分析表明,奇异面对于台阶化直到熔点都是稳定的。

取向和奇异面接近的面,称为邻位面。我们来分析邻位面的原子结构和能量的关系。如果邻位面上的原子全部准确地坐落在由该面晶体学指数所规定的几何平面上,则由此引起的晶格畸变很大,使体系的界面能和体系总能量提高。反之,如果界面由与该邻位面相近的奇异面的平台和低指数晶面台阶构成,则避免了过分的晶格畸变,但界面的总面积增加了,界面能和体系的总能量反而会减少。因此,邻位面通常是台阶化的。低能电子衍射(LEED)研究证明了这一点<sup>[2]</sup>。

图 1-5 给出了邻位面的示意图,它满足

$$l \gg h \quad (1-11)$$

式中  $l$  为台阶长度,  $h$  为台阶高度。邻位面的比界面自由能可表示为

$$F_{\theta} = F_0 + mE_L \quad (1-12)$$

式中  $\theta$  为邻位面和奇异面间夹角,  $F_{\theta}$  为夹角为  $\theta$  的邻位面比界面自由能,  $F_0$  为奇异面的比界面自由能,  $m$  为单位长度奇异面上的台阶数,  $E_L$  为台阶生成能。由于

$$m = \frac{1}{l} = \frac{1}{h} \tan \theta \quad (1-13)$$

代入(1-12)式得到

$$F_{\theta} = F_0 + \frac{E_L}{h} \tan \theta \quad (1-14)$$

当  $\theta$  很小时,  $F_{\theta}$  应当和  $F_0$  十分接近。这表明从能量的观点考虑,邻位面也应是相当稳定的。

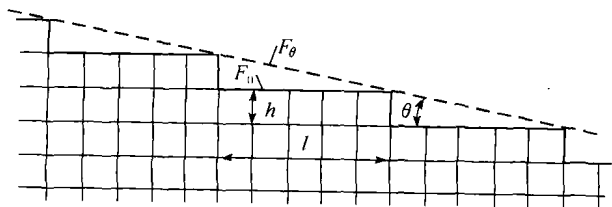


图 1-5 邻位面几何关系示意图

尽管邻位面并不是理想平滑的,但它仍然具有镜面反射能力.除台阶外,邻位面粗糙化的因素还有扭折.(1-3)式表明,在绝对零度下,扭折间距 $\lambda_0$ 趋于无穷大,即台阶变成平滑的.随着温度的升高,在台阶上生成凸出或凹进的扭折,形成较为复杂的结构.这些扭折并不稳定,其随时间的起伏遵守统计分配律.

与奇异面交角 $\theta$ 足够大的界面称为非奇异面,其特点是台阶高度 $h$ 和台阶长度 $l$ 相近

$$h \approx l \quad (1-15)$$

因而台阶的密度很高.实际上这类界面的界面自由能保持常量.

当晶体具有各向异性时,界面能的最小值并不对应于界面总面积的最小值.如果对于相应的表面重构分子作用机制,界面的温度足够地高,则在晶体任意切面的界面上,应当布满各种台阶.对于非奇异面,这个临界转变温度比熔点低得多.这一点对于各种表面物理和化学作用是十分重要的.在实际的三维晶体上,非奇异面的起伏单元为棱形台阶或锥形突起,形成具有天然粗糙度的表面.

## § 1-4 材料界面

物理学所研究的界面,通常限于表面以下两三个原子层及其上的吸附层.而材料科学所研究的界面则包括了各种界面作用和过程所涉及的区域,其空间尺度决定于作用影响范围的大小,其状态决定于材料和环境条件特性.按照形成途径划分,最常见的材料界面类型有下面几种.

### (1) 机械作用界面

机械作用界面是固体材料表面受到其他固体或流体的机械作用而形成的界面.常见的机械作用有切削、磨削、研磨、抛光、喷丸、喷砂、变形、磨蚀、磨损等.图 1-6 给出了抛光金属的表面组织.在距离表面几微米范围内,其显微组织有较大的变化.在离表面约  $50\text{\AA}$  的区域内,点阵强烈畸变,接近非晶态,通常称为比尔比(Beilby)层.直到离表面  $3000\text{\AA}$  处,由于强烈的形变和再结晶,晶粒尺寸及形貌的变化还是十分显著的.在表面之上,则还有在各种机械作用过程中残留的污物.由于多数机械作用在空气中进行,金属表面常会发生氧化,也可能伴随其他的化学反应.

### (2) 化学作用界面

化学作用界面是由于表面反应、粘连、氧化、

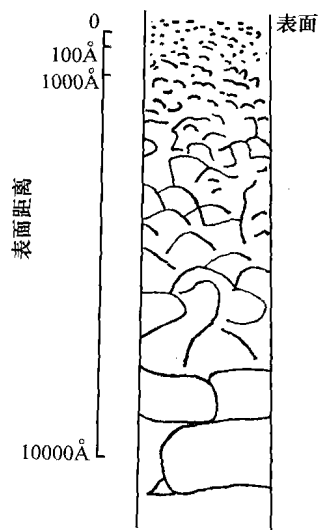


图 1-6 抛光金属表面的显微组织

腐蚀等化学作用而形成的界面. 图 1-7 给出了不同温度下铁表面氧化层的结构.

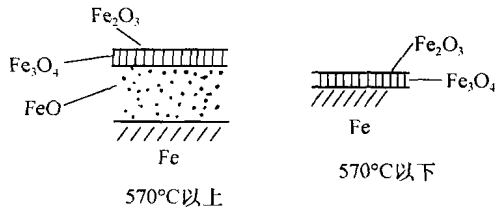


图 1-7 铁表面氧化层的结构

### (3) 熔焊界面

熔焊界面的特点是在固体表面造成熔体相,两者在凝固过程中形成冶金结合.

### (4) 固态结合界面

固态结合界面是指两个固体相直接接触,通过真空、加热、加压、界面扩散和反应等途径所形成的结合界面.

### (5) 液相和气相沉积界面

物质以原子尺寸形态从液相或气相析出,在固体表面成核和生长,形成膜层或块体.

### (6) 凝固共生界面

凝固共生界面是指两个固相同时从液相中凝固析出,并且共同生长所形成的界面. 由于多数材料是多晶多相的,因而这种界面相当普通.

### (7) 粉末冶金界面

粉末冶金界面是指通过热压、热锻、热等静压、烧结、热喷涂等粉末工艺,将粉末材料转变为块体所形成的界面.

### (8) 粘接界面

粘接界面是指用无机或有机粘接剂使两个固体相之间结合而形成的界面,其特点是分子键起主要作用.

我们也可以从材料的类型来区分界面,例如,金属-金属、金属-陶瓷、金属-半导体、陶瓷-半导体等. 显然,不同的界面上的化学键的性质是不相同的.

## 第二章 界面热力学

在作了关于固体材料界面的一般性介绍后,我们现在深入研究其内容. 首先,我们介绍界面研究的理论基础,其中包括界面热力学、界面结构和界面电子态.

界面热力学的任务,是以热力学基本定律和实验事实为依据,研究固体材料界面的宏观平衡和能量转化规律、界面状态和各种热力学参数的关系,以及各种界面过程的规律.

### § 2-1 界面张力和界面自由能

根据热力学第一和第二定律,当体系从一个平衡状态转化为另一个平衡状态时,其内能的变化由热力学联合方程给出

$$dU = TdS + \sum_i X_i dx_i \quad (2-1)$$

式中  $U$  为体系的内能,  $T$  为体系的温度,  $S$  为体系的熵,  $X_i$  为广义热力学力,  $x_i$  为广义热力学坐标. 当不存在其他外力场,而只考虑机械功和化学转化时,体系的内能可表示为

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-2)$$

式中  $P$  为体系的压强,  $V$  为体系的体积,  $\mu_i$  为体系中  $i$  组元的化学势,而  $n_i$  为  $i$  组元的摩尔数.

与内能的表达式类似,体系的亥姆霍兹自由能(即等温等容势)和吉布斯自由能(即等温等压势或热力学势)的表达式分别为

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-3)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-4)$$

上述各式只有当界面作用不显著时才能严格成立. 对于实际体系,界面的作用常常是十分重要的,因而有必要引入新的状态参数.

凝聚相界面上的原子所受微观势场的作用不同于凝聚相体内的原子,前者常处于较高的能量状态(图 2-1). 根据热力学平衡准则,界面能应为极小. 这一结果反映到许多实验现象上,例如,在没有明显外力作用下,液体表面会自行收缩到最小的表面积. 悬浮的液滴会收缩成球状,以达到最小的比表面值.

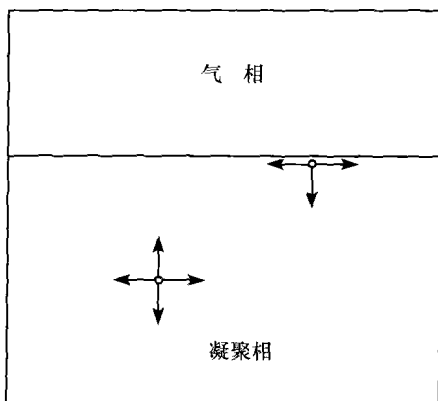


图 2-1 凝聚相体内部和表面上的原子的受力状态

描述界面这种特性的主要热力学参数,是恒温、恒容和恒化学势条件下形成单位面积界面的可逆功,通常简称为界面能

$$\gamma = \frac{W_\gamma^\sigma}{A} \quad (2-5)$$

式中  $W_\gamma^\sigma$  为总界面可逆功,  $A$  为界面面积. 在一般情况下,其微分表达式为

$$\gamma = \frac{dW_\gamma^\sigma}{dA} \quad (2-6)$$

故有

$$dW_\gamma^\sigma = \gamma dA \quad (2-7)$$

这样得到的界面能  $\gamma$  的量纲为  $\text{erg}^\text{①}/\text{cm}^2$ .

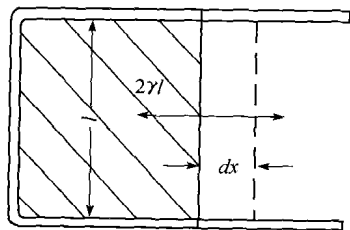


图 2-2 液膜反抗表面张力做功

$\gamma$  也可以理解为界面所具有的收缩力. 当增加界面面积时,就要反抗这种力做功. 以张力 U 形金属丝上的液膜(图 2-2)为例,我们有

$$dW_\gamma^\sigma = F dx$$

式中  $F$  为拉力. 考虑到(2-7)式,上式变为

$$F = \frac{dW_\gamma^\sigma}{dx} = \frac{\gamma dA}{dx} \quad (2-8)$$

液膜具有两面,故在  $F$  作用下得到的面积增量为

$$dA = 2l dx$$

代入(2-8)式,得到

①  $1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$ . 下同.

$$F = 2\gamma l$$

或

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (2-9)$$

即  $\gamma$  (界面能或比界面功) 在数值上等于为扩展界面而做功时, 作用于单位长度界面上的力, 其量纲为  $\text{dyn}^{\text{①}}/\text{cm}$ , 这与前面得到的  $\text{erg}/\text{cm}^2$  是一致的, 因此  $\gamma$  又称为界面张力。

当考虑到界面作用时, 应当将造成体系中所存在的界面的可逆功, 作为 (2-1) 式右侧广义功的一种, 因此, 内能表达式 (2-2) 应当改写为

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-10)$$

亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能表达式 (2-3) 和 (2-4) 也相应地变为

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-11)$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-12)$$

(2-10) 至 (2-12) 式没有考虑界面曲率对于  $\gamma$  的影响, 因而只适用于平面界面体系。

由 (2-10) 至 (2-12) 式得到

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (2-13)$$

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \quad (2-14)$$

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (2-15)$$

(2-13) 至 (2-15) 式给出了界面张力  $\gamma$  和内能  $U$ 、亥姆霍兹自由能  $F$  及吉布斯自由能  $G$  的关系。  $\gamma$  等于恒温、恒容和恒定  $n_i$  条件下的比界面亥姆霍兹自由能或恒温、恒压和恒定  $n_i$  条件下的比界面吉布斯自由能。这就是说, 在上述两种条件下,  $\gamma$  给出的是比界面自由能。

前面已经提到, 物理学上的界面应当是一过渡区, 如写出其吉布斯自由能表达式, 则有

$$dG^{\sigma} = -S^{\sigma}dT + V^{\sigma}dP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{\sigma} \quad (2-16)$$

但如果界面是厚度很小的区域, 与其他微分前的因子相比,  $V^{\sigma}$  实际上为无穷小, 即

①  $1\text{dyn} = 10^{-5}\text{N}$ . 下同。