

材料科学与工程测试技术丛书

固体材料界面研究的 物理基础

闻立时 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了固体材料界面研究的基本概念、界面形成机理及其应用。全书共九章。第一至四章主要介绍固体材料界面的基本概念,并从界面热力学、原子结构和电子状态三方面论述固体材料界面的形成机理。第五至九章详细阐述固体材料界面的吸附和偏析,界面的扩散传质、成核与生长等,并介绍了国内外固体材料界面研究的最新进展及所取得的成果。

本书可供材料、冶金、机械、化工、电子等部门的科技人员及高等院校有关专业师生参考。

材料科学及测试技术丛书

固体材料界面研究的物理基础

闻立时 编 著

责任编辑 童安齐

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991 年 5 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1991 年 5 月第一次印刷 印张: 10 7/8

印数: 0001—1 150 字数: 244 000

ISBN 7-03-002205-X/TB·68

定 价: 10.50 元

材料科学及测试技术丛书

编辑委员会

主 编: 严东生

副 主 编: 柯 俊 颜鸣皋

编辑委员: 冯 端 刘嘉禾 孙珍宝 师昌绪

许顺生 肖纪美 沈华生 李恒德

吴人洁 范 棠 柯 成 徐祖耀

钱人元 殷之文 郭可信 郭慕孙

章守华 葛庭燧 程继健

材料科学及测试技术丛书

出版说明

材料科学是现代科学技术的基础,是属于全局性的重要科学技术领域。由于许多材料的局限性会影响国民经济和国防现代化的进程,因此,为了提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平,为各个部门提供充足和优质的材料,我们出版了这套材料科学及测试技术丛书。本丛书分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论;测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术,也介绍有关性能测试和过程机理。我们力求本丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就,以及他们在发展材料科学与技术方面的见解,同时也反映国外的最新经验和成果。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及高等院校的有关专业师生。

我们不仅期望本丛书能对我国的材料科学与技术的发展起到一定的推动作用,并且希望它对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发,从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著,以满足广大读者的需要。

材料科学及测试技术
丛书编辑委员会

科学出版社

材料科学及测试技术丛书 (已出版)

金属材料热力学	徐祖耀著	1.80 元
电子衍射图在晶体学中的应用	郭可信等编著	2.55 元
马氏体相变与马氏体	徐祖耀著	2.30 元
现代功能材料导论	温树林编著	2.00 元
钢中的非金属夹杂物	李代钟编著	1.95 元
高分辨电子显微学在固体科学 中的应用	郭可信等主编	3.60 元
X 射线衍射学进展	许顺生主编	2.70 元
金属的超塑性	何景素等编著	2.45 元
高空间分辨分析电子显微学	朱静等编著	3.10 元
陶瓷材料的力学性能	张清纯编著	4.40 元
金属高温疲劳	何晋瑞主编	2.80 元
材料结构科学 上册	温树林编著	3.70 元
材料结构科学 下册	温树林编著	9.30 元

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 and 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(Walser)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。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

第一章 绪论.....	1
§ 1-1 物理界面	1
§ 1-2 TLK 模型	4
§ 1-3 界面的晶体学类型	7
§ 1-4 材料界面	10
第二章 界面热力学.....	13
§ 2-1 界面张力和界面自由能	13
§ 2-2 界面应力	17
§ 2-3 吉布斯界面热力学方法	21
§ 2-4 界面曲率	28
§ 2-5 多相共存界面	37
§ 2-6 界面能的各向异性	44
第三章 界面结构.....	53
§ 3-1 晶界结构理论的发展	53
§ 3-2 位错模型	56
§ 3-3 晶界能公式	62
§ 3-4 位错模型的推广	67
§ 3-5 CSL 模型	75
§ 3-6 晶体界面几何理论的普遍模型——O 点阵	80
§ 3-7 界面的现代原子结构理论	89
第四章 界面电子状态.....	95
§ 4-1 基本概念	95
§ 4-2 表面势	97
§ 4-3 计算方法	102
§ 4-4 表面态	109

§ 4-5 界面态	114
第五章 吸附和偏析	129
§ 5-1 宏观唯象理论	130
§ 5-2 吸附和偏析的统计理论	132
§ 5-3 二维相变	144
§ 5-4 吸附的电子态理论	150
第六章 界面扩散传质	158
§ 6-1 扩散的基本方程和机理	158
§ 6-2 表面扩散	162
§ 6-3 界面扩散的板片模型	172
§ 6-4 界面扩散的测量技术	184
§ 6-5 界面扩散的管道模型	189
§ 6-6 晶界迁移	197
第七章 成核与生长	205
§ 7-1 匀相成核理论	205
§ 7-2 界面成核的热力学	211
§ 7-3 界面成核的动力学	217
§ 7-4 特殊情况的成核动力学	223
§ 7-5 薄膜成核与生长的原子过程	228
§ 7-6 薄膜的生长模式	233
§ 7-7 外延生长界面	238
第八章 界面化学反应	244
§ 8-1 表面反应	244
§ 8-2 荷能粒子和固体表面的交互作用	255
§ 8-3 固态反应成核	267
§ 8-4 界面结合机理和界面层	274
第九章 材料科学中的界面问题	280
§ 9-1 材料界面的类型	280
§ 9-2 材料的表征	283
§ 9-3 超细粉和超微粒子	292

§ 9-4 材料制备、储存和使用过程的界面研究.....	301
§ 9-5 复合材料界面	304
§ 9-6 纳米复合材料	315
参考文献.....	324

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，同一相的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 $0.1\text{--}100\mu\text{m}$ 范围内，偶而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)。电子穿透到表面外的深度,可以用测不准关系式来估计

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

式中 Δz 和 Δp 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 Cl^- 形成面心立方密堆积,而半径较小的 Na^+ 分布在八面体的空隙中。由于 Cl^- 之间的排斥作用,表面的 Cl^- 被推向体外,而 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 $10^{-12}\text{Torr}^{1)}$ 的超高真空下。

¹⁾ $1\text{Torr} = 133.332\text{Pa}$ 。下同。

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。

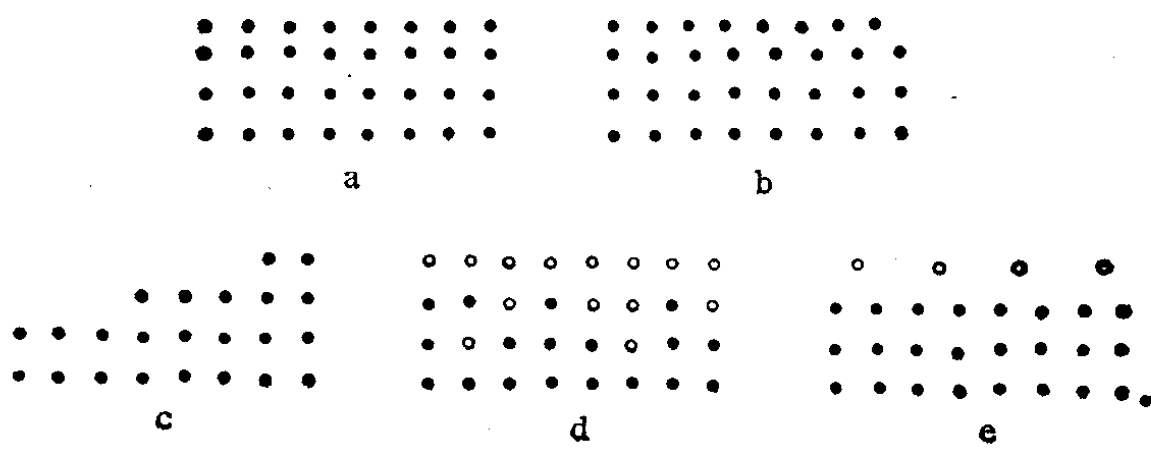


图 1-1 固体材料表面上的结构变化和成分变化。a. 弛豫； b. 重构； c. 台阶化； d. 偏析； e. 吸附

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，则此吸附称为物理吸附，其特点是吸附热低，约为 4.2kJ/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 $21\text{—}42\text{kJ/mol}$ ，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。

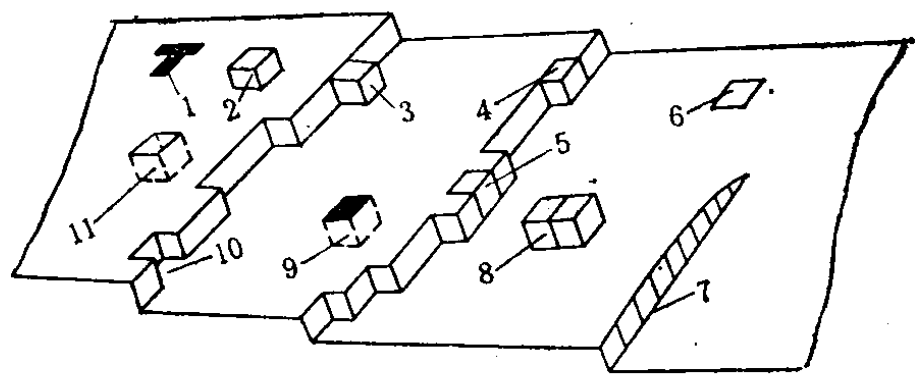


图 1-2 按照 TLK 模型得到的面心立方{111}晶面的表面原子结构。
 1.刃型位错露头; 2.吸附原子, $N = 3$; 3.台阶上的吸附原子, $N = 5$; 4.扭折处的原子, $N = 6$; 5.台阶内的原子, $N = 7$; 6.平台中的原子, $N = 9$; 7.螺型位错露头; 8.吸附原子对, $N = 4$; 9.杂质原子; 10.台阶中的空位; 11.平台中的空位或表面空位。

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 λ_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)^[1] 得到面心立方晶体(111)面上台阶[11]的 λ_0 约为 $4a$, 而简单立方晶体(100)晶面上台阶[10]的 λ_0 约为 $30a$ 。

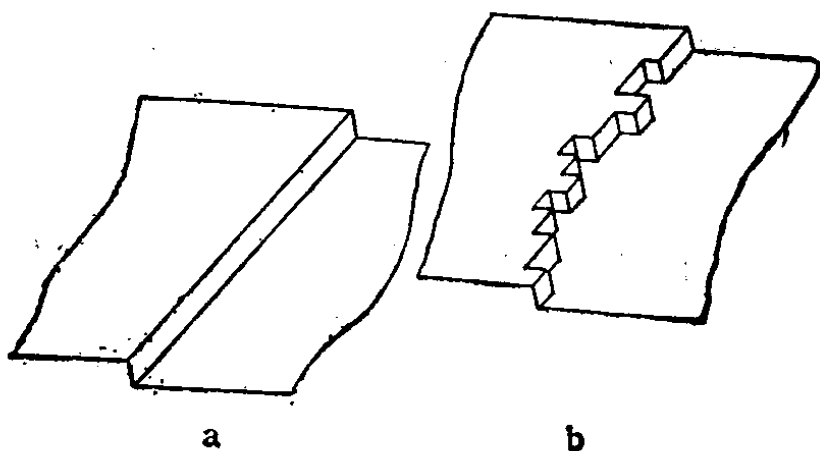


图 1-3 台阶结构。a. 低温; b. 高温

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 ΔF , 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_s 个吸附原子在 N 个表面位置上分布方式的数目为

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

式中 $\bar{S}$ 为体系的熵。形成 n_s 个吸附原子时，体系的总的自由能变化为

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

将(1-4)式代入(1-5)式，并利用斯特林公式化简，得到

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

在平衡条件下

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

故(1-6)式给出

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

将 ΔF_f 表示为振动配分函数和吸附原子的生成能 ΔE_f ，得到

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

式中 ν_i^* 和 ν_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

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

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

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

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 γ 极图。 γ 极图的二维截面称为 γ 曲线(图1-4)。我们利用 γ 曲线可以将界面能和晶体学取向的关系直观地表示出来。