

固体材料界面基础

颜莹 编著



東北大學出版社
Northeastern University Press

固体材料界面基础

颜 莹 编著

东北大学出版社

• 沈 阳 •

© 颜 莹 2008

图书在版编目 (CIP) 数据

固体材料界面基础 / 颜莹编著. —沈阳: 东北大学出版社,
2008.2

ISBN 978-7-81102-588-0

I. 固… II. 颜… III. 固体—材料—界面 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 108872 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: // www. neupress. com

印 刷 者: 铁岭新华印刷有限公司

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 140mm × 203mm

印 张: 7

字 数: 188 千字

出版时间: 2008 年 2 月第 1 版

印刷时间: 2008 年 2 月第 1 次印刷

责任编辑: 刘乃义

责任校对: 孙 锋

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

ISBN 978-7-81102-588-0

定 价: 15.00 元

前 言

固体材料界面是材料基础研究的重要对象。材料科学所研究的界面是相邻两相的过渡区，它不是厚度为无穷小的几何面，而是厚度小到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，但对整个块体的性能有重要影响。

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、电镀等，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。材料在储存和使用过程中，也存在一系列的界面问题，有的起因于内部作用，有的起因于材料与环境的交互作用，如氧化、腐蚀、断裂、黏结、催化等。以上情况表明，固体材料界面研究对材料科学与工程的发展具有重要意义。

20 世纪 70 年代前，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。20 世纪 80 年代以来，低维材料和纳米结构研究的蓬勃发展，使得界面研究在深度和广度上都有进一步的发展，但对于界面研究的基础很少有人从理论上进行系统整理。因此，系统整理固体材料界面研究中已经积累的实验和理论研究成果实属必要，以便能为材料科学与工程以及其他有关学科提供参考。

全书内容共分六章。前三章着重讲解界面研究的基础，即界面热力学、界面结构和界面电子态，后三章简单介绍界面的一些基本过程，如吸附和偏析、界面扩散以及界面形核与长大。

在编写过程中，本书参考和引用了一些文献和资料，在此谨向这些作者表示深深的感谢。

由于编者学识水平所限，加之时间仓促，书中缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2008年1月

目 录

第 1 章 界面热力学	1
1.1 界面能	1
1.2 界面区的物质特性	3
1.3 界面弯曲时两相平衡的热力学条件	6
1.4 多相共存体系的平衡及其显微组织	13
1.5 界面能的各向异性	17
1.5.1 γ 能极图和 Wulff 结构	18
1.5.2 温度对平衡形状 Wulff 结构的影响	21
1.5.3 界面能各向异性对界面稳定性的影响	22
附录 1-1 蒸汽相饱和蒸汽压和界面曲率关系	23
附录 1-2 溶质饱和浓度和界面曲率关系	24
第 2 章 界面结构	27
2.1 晶界模型	29
2.1.1 小角晶界的位错模型	30
2.1.2 大角晶界的晶体学几何模型	41
2.1.3 大角晶界结构的描述	50
2.1.4 晶界能	59
2.2 相界面	61
2.2.1 fcc/bcc 相界面模型	62
2.2.2 相界面能	67
附录 2-1 简单立方和面心立方晶格小角晶界的结构	71

附录 2-2 立方晶系一些不同 Σ 值的 CSL 转换矩阵	77
第 3 章 界面电子态	79
3.1 表面电子态	79
3.1.1 表面电子态的产生和特征	79
3.1.2 表面电子态的模型和理论	81
3.1.3 表面态种类	86
3.1.4 清洁表面的电子结构	89
3.1.5 表面空间电荷层的形成及表面能带的弯曲	94
3.2 界面态	96
3.2.1 金属-半导体界面	96
3.2.2 半导体-半导体界面	102
3.2.3 绝缘体-半导体界面	113
第 4 章 界面吸附和偏析	120
4.1 气固吸附和晶界偏析的基本概况	120
4.1.1 气固吸附	120
4.1.2 晶界偏析	123
4.2 宏观唯象理论	124
4.3 吸附的电子态理论	125
4.3.1 Lennard-Jones 模型	126
4.3.2 吸附物诱导的功函数变化	128
4.3.3 吸附力能学	129
4.3.4 吸附动力学	130
4.4 吸附的统计理论	133
4.5 界面偏析	139
4.5.1 单推动力的晶界平衡偏析方程	139
4.5.2 多推动力的偏析	140

第 5 章 界面扩散	143
5.1 扩散的基本方程和机理	143
5.1.1 扩散的基本方程	143
5.1.2 扩散机理	145
5.2 表面扩散	147
5.2.1 表面扩散的主要特征和种类	147
5.2.2 表面扩散系数方程	149
5.3 晶界扩散	153
5.3.1 晶界扩散的板片模型	153
5.3.2 晶界扩散的管道模型	160
5.4 晶界的运动	164
5.4.1 晶界的滑动	164
5.4.2 晶界的移动	167
5.4.3 溶质对晶界运动的影响	172
5.5 界面扩散的测量技术	179
第 6 章 界面形核与长大	183
6.1 界面的扩散形核	183
6.1.1 均匀形核	183
6.1.2 非均匀形核	184
6.2 沉淀相的长大	197
6.2.1 Zener-Hiltner 扩散长大方程	197
6.2.2 台阶的形成及其长大机制	200
6.2.3 晶界析出相的长大	204
主要参考文献	210

第 1 章 界面热力学

固体材料界面是材料基础研究的重要对象之一。从物质的状态来分,通常把凝聚相与气相之间的分界面称为表面,凝聚相之间的分界面称为界面。材料科学研究的界面则是相邻两相间的过渡区,它是厚度小到原子尺寸量级的二维相。界面表现出许多不同于三维块体相的特性,但对整个块体的性能有重要影响。

本章首先介绍描述界面特性的主要热力学参数——界面能,然后讨论界面状态与各种热力学参数的关系、界面曲率对两相平衡时一些参量的影响,以及单相或多相平衡体系中显微组织的特点。

1.1 界面能

根据热力学第一定律和第二定律,对于纯物质单相或多种物质组成不变的封闭体系,当从一个平衡状态转变为另一个平衡状态时,其内能的变化

$$dU = dQ - dW = TdS - dW \quad (1-1)$$

式中: dU 为体系内能的增量; dQ 为环境给体系的热量; dW 为体系对环境做的功; T 为体系的温度; S 为体系的熵。

当体系组成可变,且只考虑体积功时,体系内能变化

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-2)$$

式中: μ_i 为 i 组元的化学势; n_i 为 i 组元的摩尔数。

根据体系状态函数内能 U 、焓 H 、熵 S 、自由能 F 、自由焓 G 和可直接测量的压力 P 、体积 V 、热力学温度 T 之间的关系

$$\left. \begin{aligned} H &= U + PV \\ F &= U - TS \\ G &= H - TS \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

体系自由能和自由焓的表达式分别写为

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-4)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-5)$$

上述各式并未考虑界面的作用。对于实际的体系，界面的作用常常是十分重要的，因此，必须引入新的热力学参量来描述界面的特性，这就是恒温、恒容和恒化学势下形成单位界面面积自由能的增量，即界面能(或比界面能)

$$\gamma = \frac{dF}{dA} \quad (1-6)$$

式中： F 为总界面自由能； A 为界面面积；界面能 γ 单位为 J/m^2 。

当考虑到界面作用时，式(1-2)、(1-4)、(1-5)应当改写为

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-7)$$

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-8)$$

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-9)$$

根据体系状态函数 F 和 G 的定义(式 1-3)，可得出它们之间的关系

$$G = F + PV \quad (1-10)$$

因此，在界面区，有

$$G^I = F^I + PV^I \quad (1-11)$$

物理学上的界面是一厚度很小的过渡区， V^I 很小，因而在式(1-11)中， PV^I 项可以忽略不计。因此，在界面研究中，对界面自由能和界面自由焓不加以区别。

界面能一般多以界面张力表示。界面张力 σ 定义为在恒温、

恒容和恒化学势条件下, 形成单位面积新界面所需做的功, 即

$$\sigma = \frac{dW^I}{dA} \quad (1-12)$$

根据热力学第一定律和第二定律, $dU = dQ + dW$, $dQ_{\text{可逆}} = TdS$, 有

$$dU = TdS + \sigma dA \quad (1-13)$$

等温、等容下体系自由能的变化为

$$dF = dU - TdS$$

将式(1-13)代入上式, 整理后得

$$\sigma = \frac{dF}{dA} \quad (1-14)$$

因此, 界面张力等于单位面积的界面自由能, 即等于界面能(或比界面能)。界面张力单位为 N/m, 这与 J/m² 是一致的。

1.2 界面区的物质特性

在两个块体相之间存在一个很薄的过渡区, 即界面。在这个过渡区内, 物质的特性在垂直界面的方向上随空间坐标发生变化。因为实际的界面并无明显确定的边界, 但为了热力学处理方便, 人为引入一个无厚度的数学分界面, 界面两侧的 α 和 β 相在其存在的整个空间范围内保持均匀, 在界面处产生的性能数值差作为界面特性, 这就是吉布斯界面热力学方法。

根据广延量的性质, 体系的内能、熵、物质的量等均是两个块体相 α , β 和一个界面相 I 3 个相应物理量的总和, 即对任一个参量 Q , 可表示为

$$Q = Q^I + Q^\alpha + Q^\beta \quad (1-15)$$

式中: Q^I 为界面的特性; Q^α , Q^β 分别为 Q 在 α 和 β 相中的数值。所以

$$Q^I = Q - (Q^\alpha + Q^\beta) \quad (1-16)$$

根据式(1-16), 可以得到界面的各种热力学参量值, 如 U^I , S^I , F^I , G^I 和 n^I 。

上式两边同时除以界面的面积 A , 得到

$$q^I = \frac{Q^I}{A} = \frac{1}{A} [Q - (Q^\alpha + Q^\beta)] \quad (1-17)$$

式(1-17)表示在厚度极小的界面区, 各种热力学参量在单位面积上的过剩量。

各种界面过剩量的数值, 可以是正的, 也可以是负的。如偏析有正偏析, 也有负偏析。界面自由能的值也有正有负。对于两相共存且无第三相的体系, 若界面自由能为正, 由于 $Q > Q^\alpha + Q^\beta$, 界面两侧的 α 和 β 相处于稳定状态, 所以形成的界面为稳定的界面; 若界面自由能为负或零, 由于 $Q \leq Q^\alpha + Q^\beta$, 界面两侧的 α 和 β 相处于不稳定状态, 所以界面的偶然起伏必将导致界面区的扩展, 最后一相完全分散到另一相中。

根据式(1-7), 可以推导出吉布斯吸附方程和吉布斯表面张力方程, 具体过程如下。

对于界面区, 内能的增量可以写成

$$dU^I = TdS^I - PdV^I + \gamma dA + \sum_i \mu_i^I dn_i^I \quad (1-18)$$

由于界面区的 V^I 很小, 因而 PV^I 项可以忽略不计。在恒温、恒压和恒化学势条件下, 对上式积分, 得

$$U^I = TS^I + \gamma A + \sum_i \mu_i^I n_i^I \quad (1-19)$$

再对式(1-19)微分, 得

$$dU^I = TdS^I + S^I dT + \gamma dA + A d\gamma + \sum_i n_i^I d\mu_i^I + \sum_i \mu_i^I dn_i^I \quad (1-20)$$

由式(1-18)和式(1-20)右边相等, 得

$$S^I dT + A d\gamma + \sum_i n_i^I d\mu_i^I = 0 \quad (1-21)$$

上式两边同时除以界面面积 A , 得

$$d\gamma = -s^I dT - \sum_i \Gamma_i^I d\mu_i^I \quad (1-22)$$

式中: $s^I = \frac{S^I}{A}$, 即熵的界面过剩量; $\Gamma_i^I = \frac{n_i^I}{A}$, 即单位面积界面所具有的 i 组元摩尔数。

式(1-22)即为吉布斯吸附方程。在推导式(1-22)时, 对所研究的组分和界面并未附加限制条件, 所以在原则上适用于各种界面。

对于恒温、恒压条件, 式(1-22)变为

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^I d\mu_i^I \quad (1-23)$$

式(1-23)称为吉布斯表面张力方程, 这是界面热力学的主要公式之一。

按吉布斯界面热力学方法得到的界面过剩量数值, 与选定的分界面位置有关。对于恒温、恒压下的二元系, 根据吉布斯表面张力方程, 得

$$d\gamma = -\Gamma_1^I d\mu_1^I - \Gamma_2^I d\mu_2^I \quad (1-24)$$

式中: Γ_1^I 和 Γ_2^I 分别表示溶剂和溶质两组分在任意分界面上的表面过剩量。为简单起见, 取 $\Gamma_1^I = 0$ 的面作为分界面, 在这个位置上, 组分 1(溶剂)像在纯溶剂液体中一样, 表面吸附为零, 则所有其他溶质的组分在此界面上的吸附就是对组分 1 的相对吸附。因此式(1-24)就变为

$$\Gamma_2^I = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2^I} \right)_T \quad (1-25)$$

式中: Γ_2^I 表示在溶剂的过剩 $\Gamma_1^I = 0$ 的分界面上溶质的表面过剩量。在此表面上溶剂的过剩量为零, 即溶剂的浓度与本体相相同。

从吉布斯吸附方程可得到表面张力和温度的关系。对于单组元

体系, $\Gamma_1^I = 0$, 则式(1-22)变为 $\frac{\partial \gamma}{\partial T} = -s^I$, 随着温度的升高, 平面界面会变粗糙, 即 $s^I > 0$, 所以界面的 γ 具有负的温度关系。

对于双组元固溶体的内界面上

$$d\gamma = -s^I dT - (\Gamma_1^I d\mu_1^I + \Gamma_2^I d\mu_2^I) \quad (1-26)$$

选择 $\Gamma_1^I = 0$ 的面作为分界面, 则

$$d\gamma = -s_2^I dT - \Gamma_2^I d\mu_2^I \quad (1-27)$$

上式变为

$$\frac{d\gamma}{dT} = -s_2^I - \Gamma_2^I \frac{d\mu_2^I}{dT} \quad (1-28)$$

由于在温度、压力和其他组元保持不变时, i 组元的化学势等于该组元的偏摩尔自由焐, 即

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1-29)$$

又根据式(1-5), 在恒压和体系组成不变时, 有

$$\frac{d\mu_2^I}{dT} = \frac{d\bar{G}_2^I}{dT} = -s_2^I \quad (1-30)$$

将式(1-30)代入式(1-28), 得

$$\frac{d\gamma}{dT} = -s_2^I (1 - \Gamma_2^I) \quad (1-31)$$

随着温度的升高, 组元 2 在晶粒内的溶解度增大, 无论 Γ_2^I 是大于零还是小于零, s_2^I 总是小于零。因此, 从式(1-31)可见, 界面的 γ 具有正的温度关系。

对于多组元体系, 界面的 γ 温度关系比较复杂, 正负值都可能出现。

1.3 界面弯曲时两相平衡的热力学条件

以上所讨论的界面曲率都为零, 即讨论的都是平界面。对于平

的界面, 当两相平衡时, 下面各式成立:

热平衡条件

$$T^\alpha = T^\beta = T^I = T \quad (1-32)$$

力学平衡条件

$$P^\alpha = P^\beta \quad (1-33)$$

相间物质迁移平衡条件

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1-34)$$

对于弯曲的界面, 式(1-32)的热平衡条件仍成立, 但式(1-33)和(1-34)的力学平衡和相间物质迁移平衡条件将不成立。下面分别讨论界面曲率对力学平衡和相间物质迁移平衡条件的影响。

首先求界面弯曲时的力学平衡条件。界面弯曲时, 由于界面张力的作用, 界面两侧的两相压力不等。

图 1-1 为由 α , β 及界面相 I 组成的平衡体系中任意弯曲界面的小截面, 该界面具有 2 个主曲率半径 r_1 和 r_2 。假定 α 和 β 相的组成及体系总体积不变, 则有

$$dV = dV^\alpha + dV^\beta = 0 \quad (1-35)$$

α , β 及界面相 I 的自由能表达式分别为

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha - P^\alpha dV^\alpha \quad (1-36)$$

$$dF^\beta = -S^\beta dT^\beta - P^\beta dV^\beta \quad (1-37)$$

$$dF^I = -S^I dT^I + \gamma dA \quad (1-38)$$

当体系处在恒温时, 体系总的自由能

$$dF = dF^\alpha + dF^\beta + dF^I = -(P^\alpha - P^\beta) dV^\alpha + \gamma dA \quad (1-39)$$

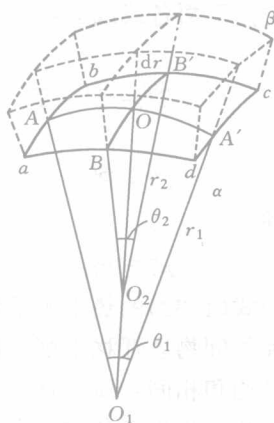
在恒温、恒容条件下, 体系平衡判据为 $dF = 0$, 代入式(1-39), 得

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{\gamma dA}{dV^\alpha} \quad (1-40)$$

在弯曲界面上任取一点 O , 其面元 $abcd$ 的面积

$$A_1 = r_1 \theta_1 r_2 \theta_2$$

该面元沿通过 O 点的法线向 β 相中移动 dr , 则面元面积

图 1-1 弯曲界面的 $abcd$ 面元

$$A_2 = (r_1 + dr)\theta_1(r_2 + dr)\theta_2$$

因此, 面元的面积增量

$$dA = A_2 - A_1 = (r_1 + r_2)\theta_1\theta_2 dr = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) A dr \quad (1-41)$$

面元的体积增量

$$dV^a = A dr \quad (1-42)$$

将式(1-41)和(1-42)代入式(1-40), 得

$$\Delta P = P^a - P^b = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1-43)$$

此式即为杨-拉普拉斯方程, 它是界面热力学的一个基本公式。

当 $r_1 = r_2 = r$, 即曲面为球面时

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-44)$$

这是毛细现象的基本公式。

式(1-44)表明, 当两相平衡时, 如果界面是弯曲的, 由于界面张力产生垂直界面的分量, 使界面两侧产生压力差, 此差值与界面

的曲率半径成反比。

对于弯曲界面相间物质迁移平衡条件的推导,假定系统的总摩尔数和总体积不变,即

$$\left. \begin{aligned} dn^{\alpha} + dn^{\beta} &= 0 \\ dV^{\alpha} + dV^{\beta} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-45)$$

在恒温条件下, α , β 和界面相 I 的自由能变化分别为

$$dF^{\alpha} = -P^{\alpha}dV^{\alpha} + \sum \mu^{\alpha}dn^{\alpha} \quad (1-46)$$

$$dF^{\beta} = -P^{\beta}dV^{\beta} + \sum \mu^{\beta}dn^{\beta} \quad (1-47)$$

$$dF^I = \gamma dA \quad (1-48)$$

因此,系统总的自由能变化为

$$\begin{aligned} dF &= dF^{\alpha} + dF^{\beta} + dF^I \\ &= -P^{\alpha}dV^{\alpha} - P^{\beta}dV^{\beta} + \gamma dA + \sum \mu^{\alpha}dn^{\alpha} + \sum \mu^{\beta}dn^{\beta} \end{aligned}$$

将式(1-45)代入上式,得

$$dF = -(P^{\alpha} - P^{\beta})dV^{\alpha} + \gamma dA + \sum (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta})dn^{\alpha} \quad (1-49)$$

将式(1-40)代入上式,并利用系统处于平衡的条件 $dF = 0$, 得

$$\sum (\mu^{\alpha} - \mu^{\beta})dn^{\alpha} = 0$$

即

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad (1-50)$$

上述结果表明,弯曲界面相间物质迁移平衡的条件,仍然是两相的化学势相等。然而,应当指出的是,式(1-50)两边的化学势是在不同压强下的函数值。从这个意义上来讲,它的物理意义与式(1-34)是有区别的。

利用式(1-43)和(1-50),可以推导出界面曲率对固相和溶体平衡参量熔点、固相和蒸汽相平衡时蒸汽相的饱和蒸汽压,以及溶质在固相和溶液中平衡时的饱和浓度等的影响。

首先推导界面曲率对固相和熔体平衡参量熔点的影响。由式(1-50)可以写出相平衡的条件为