

第二章

晶态固体材料中的界面

《材料科学基础》 第七章

前言

表面:

固/气之间的界面

界面:

同相界面: 相同化学成分和晶体结构的晶粒间界面，晶界、孪晶界、畴界和堆垛层错

异相界面: 不同化学成分和晶体结构的区域间界面，如同质异构体界面、异质异构体界面。同素异构体间的界面-相界（如 γ/α 界面）

材料性能，如摩擦磨损、腐蚀、氧化、催化、吸附、对光的吸收与发射等，均与表面或界面特性有关。

表面科学与界面工程

第一节

晶体表面

《材料科学基础》第七章第一节

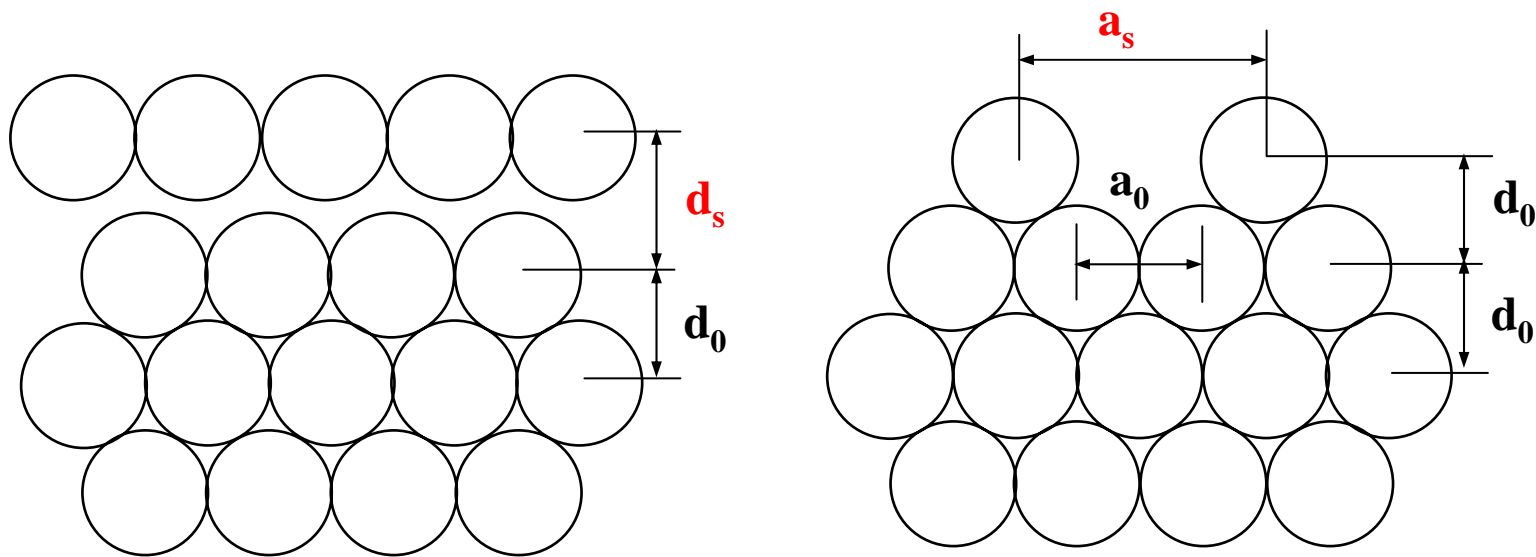
通常将一个相和蒸汽或真空接触的界面称表面。

一、表面结构（表面几个原子层范围内）

1. 表面弛豫：

指表面层晶体结构不变，但点阵常数有差异（法向弛豫）

$d_s > d_0$ ，膨胀； $d_s < d_0$ ，压缩

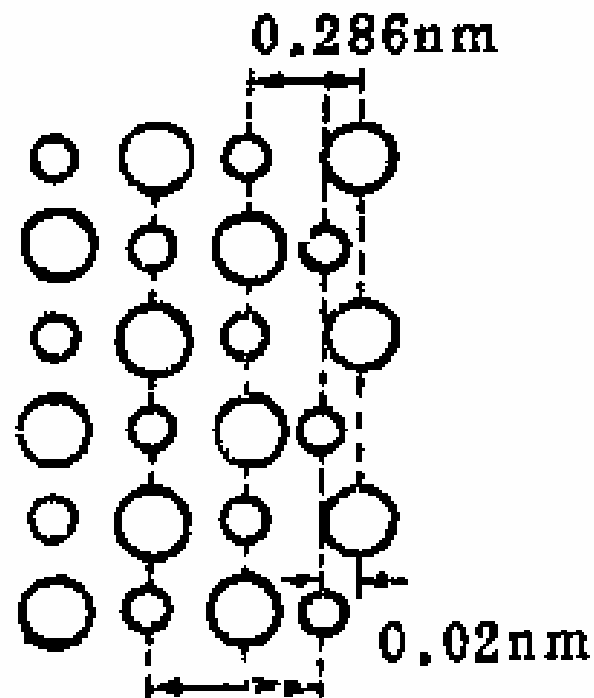


2. 表面重构：

表面层和内部晶体结构不同，主要为超结构，晶胞的基矢呈整数倍扩大（硅半导体中经常出现）

3. 离子晶体表面双电层:

在离子晶体表面上，作用力较大、极化率小的正离子处于稳定的晶格位置。为降低表面能，各离子周围的交互作用将尽量趋于对称，因而 M^+ 离子在周围质点作用下向晶体内靠拢，而易极化的 X^- 离子受诱导极化偶极子的排斥而被推向外侧形成表面双电层。



NaCl晶体(100)面表面双电层

二、 表面吸附与偏析

吸附: 异相原子或分子附着在固体表面上的现象

偏析: 固溶体中的溶质原子富集在表面层

表面发生吸附的物理原因:

表面形成偶电层——部分电子解脱束缚逸出到表面形成薄的电子云（负价），与相邻层（正价）构成偶电层

物理吸附与化学吸附的区别

三、 表面能与晶体的平衡外形

表面能: 增加单位表面所需做的可逆功，单位 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

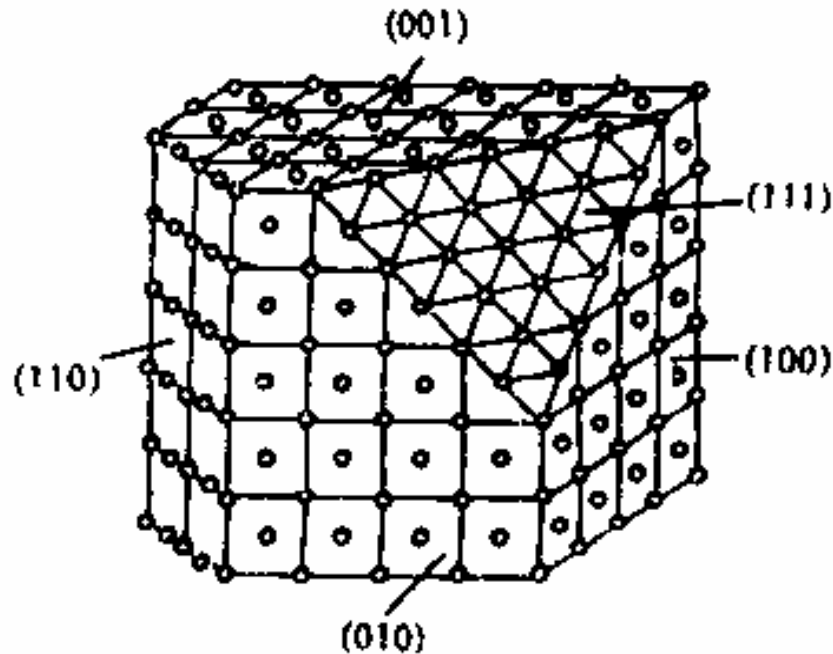
表面张力: 产生单位长度新表面所需的力，单位 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

比表面能: 增加单位表面积导致的自由能的增量，

$$\gamma = \Delta G / A = (\Delta E - T\Delta S) / A$$

表面配位数的变化

固体表面原子的近邻配位数比内部的原子少，如面心立方结构原子的近邻配位数为12。对(111)、(100)、(110)面，每个原子的近邻配位数分别减少了3、4和5，即最近邻数为9、8和7。



面心立方晶格的低指数面

1. 比表面能的计算:

比表面能的增量可表示为:

$$\gamma = (\Delta E - T\Delta S) / A$$

0K时 $T\Delta S$ 为零, 故可根据材料的摩尔升华热 L_s 来估算0K时的比表面能 γ 。

采用简单的键合模型 (只考虑最近邻的作用), 设每对原子键能为 ε , 晶体的配位数为 z , 阿伏加德罗数为 N_A , 则:

$$L_s = N_A z (\varepsilon / 2)$$



要产生两个表面, 需要断开其上的原子键。设形成一个表面原子所需断开的键数为 z_0 , 原子间距为 a , 则有:

$$a^2 \gamma_0 = z_0 (\varepsilon / 2)$$

因摩尔体积 $V_m = N_A a^3$ ，则根据上两式得出：

$$L_s = \alpha_1 \gamma_0 V_m^{\frac{2}{3}} \quad \alpha_1 = \left(\frac{z}{z_0} \right) N_A^{\frac{1}{3}}$$

高熔点金属具有较高的升华热，因此具有高的比表面能。

对于简单立方晶体 (100) 面， $z/z_0 = 6/1$ ；

对于面心立方结构的 (111) 面， $z/z_0 = 12/3$ 。

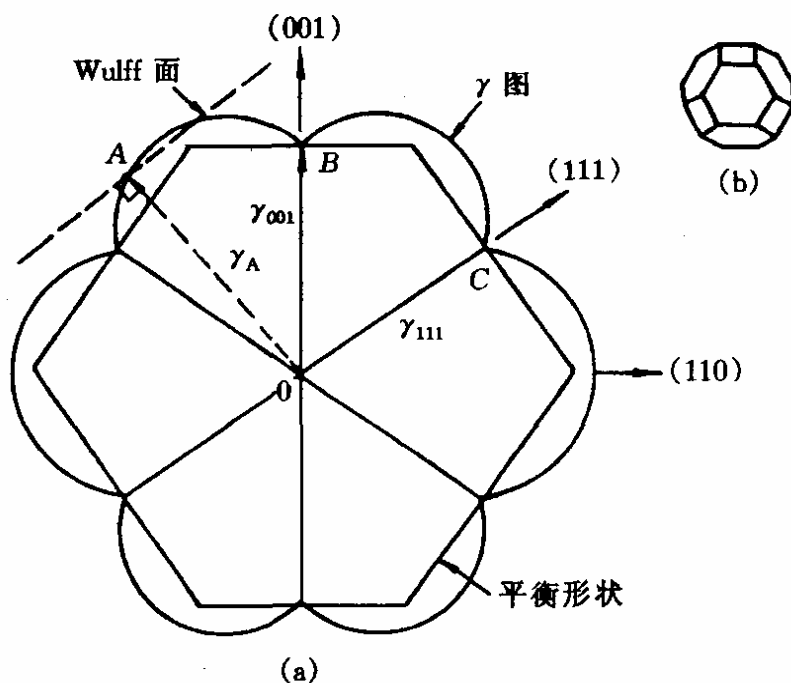
对某一晶体来说， z_0 越大的表面，越具有较高的比表面能。

在较高温度时要考虑表面熵，因熵值为正，故表面吉布斯自由能低于表面内能，即

$$\gamma < \frac{\Delta E}{A}$$

2. 表面能与晶体平衡形状

γ -图的绘制: 从一原点出发引矢径, 其长度正比于该晶面的表面能大小, 方向平行于该晶面法线, 连接诸矢径端点而围成的曲面。



面心立方晶体的 γ -图及其平衡形状
(a) (110) 截面 (b) 三维平衡形状

γ -图的应用与乌耳夫法则

根据表面能图可以粗略地预测晶体平衡形状：

总体表面能最低的形状

对孤立的单晶体，各面表面能分别为 $\gamma_1, \gamma_2, \dots$ ，相应面积分别为 A_1, A_2, \dots ，它的总表面能为 $A_1\gamma_1 + A_2\gamma_2 + \dots$ 。

平衡状态下，自由能极小的条件为：

$$\int \gamma \cdot dA = \text{极小值}$$

对各向同性的情况，平衡形态为球形，如液体。

对各向异性的晶体，按Wulff作图得出平衡形状。

在 γ -图上的各端点作垂直于矢径的平面，所围最小体积的多面体即是晶体的平衡形状。

乌耳夫法则：诸 γ_i 和原点至晶面的距离 h_i 之比为常数：

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_n}{h_n}$$