

材料的表面与界面

主讲：刘晓芳

Email: liuxf05@buaa.edu.cn

办公地点：科研1号楼610

课程内容

第一章：晶体表面结构

表面原子结构

表面二维结构表示法

第二章：晶体表面结构分析

低能电子衍射（LEED）

反射式高能电子衍射（RHEED）

第三章：晶界结构模型

晶界结构理论

晶界能及晶界偏析

晶界迁移

相界面及多相组织平衡

课程内容

第四章：聚合物基复合材料的界面

第五章：金属基复合材料的界面

第六章：陶瓷基复合材料的界面

第七章：纳米材料的表面

课程内容

参考书：

1. 材料表面与界面， 胡福增， 华东理工大学出版社
2. 材料表面科学， 曹立礼， 清华大学出版社



课程内容

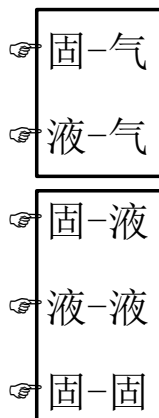
课程成绩：

1. 平时成绩：30%

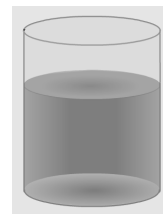
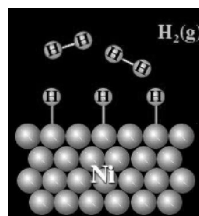
2. 期末考试：70%，闭卷，最后一堂课考试

前言

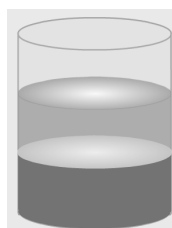
- ❖ 表界面的定义——表界面是多相体系中相与相之间的过渡区域。
- ❖ 表界面研究的对象是不均匀的多相体系。
- ❖ 稳定状态下，自然界的物质通常以气、液、固三相存在。任何两相或两相以上物质共存时，形成多相界面：



表面



界面



前言

- ❖ 表面和界面的结构、性质不同于晶粒内部，对晶体的物理化学过程和整体性能都具有重要影响。
- ❖ 表面的重要性：
 - ❖ 晶体生长、外延生长
 - ❖ 吸附、催化、摩擦、润滑、磨蚀、扩散
 - ❖ 各种表面的热粘附
 - ❖ 光吸收和反射
 - ❖ 热电子和光电子的吸收和反射等。

和表面微观结构有
直接关系

前言

- ❖ 界面的重要性：
 - ❖ 界面迁移
 - ❖ 异类原子在晶界的偏析
 - ❖ 界面的扩散
 - ❖ 材料的力学和物理性能等。
- ❖ 薄膜/多层膜、超点阵、超细微粒与纳米材料等新型材料，表面与界面的作用尤为突出。
- ❖ **是现代材料学中一个活跃的课题**

和界面微观结构有
直接关系

表面现象研究发展史

历史上对表面现象的研究是从力学开始的

- 1805年，托马斯·杨(T.Young)最早提出表面张力概念，并将表面张力概念推广应用于有固体的体系，导出了联系气-液、固-液、固-气表面张力与接触角关系的杨氏方程。
- 1806年，拉普拉斯(P.S.Laplace)导出了弯曲液面两边附加压力与表面张力和曲率半径的关系。可用该公式解释毛细管现象。
- 1859年，开尔文(Kelvin)将表面扩展时伴随的热效应与表面张力随温度的变化联系起来。后来，他又导出蒸汽压随表面曲率变化的方程即著名的开尔文方程。
- 1869年达普里(A.Dapre)研究了润湿和粘附现象，将粘附功与表面张力联系起来。

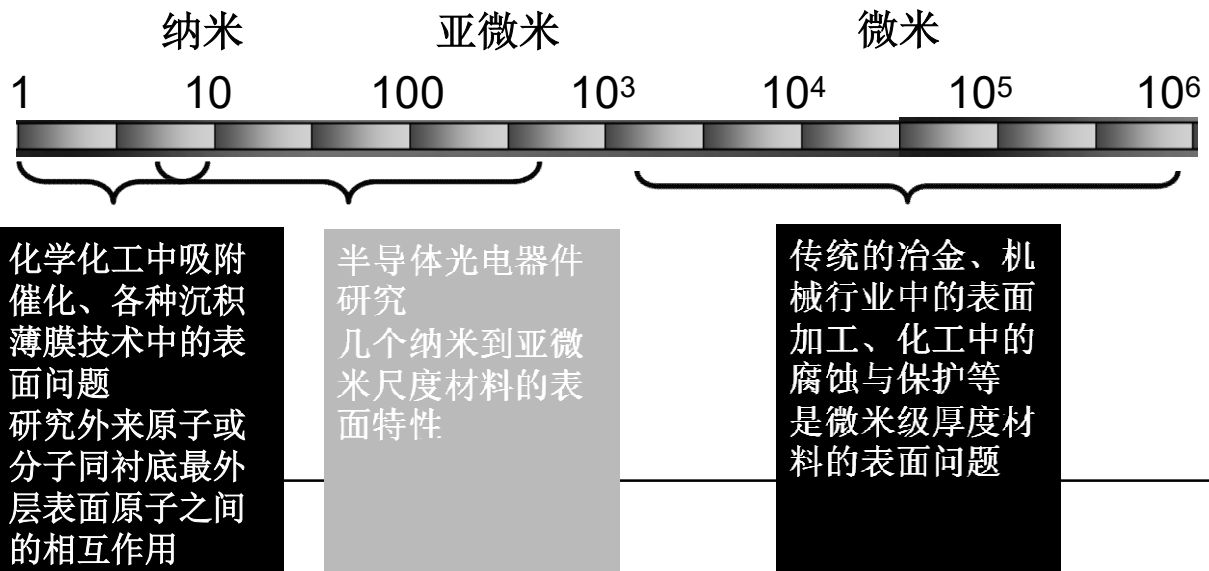
表面现象研究发展史

- 1878年，表面热力学的奠基人吉布斯（Gibbs）提出了表面相厚度为零的吉布斯界面模型，他还导出了著名的吉布斯吸附等温式。
- 1893年，范德华开始应用统计力学研究表面化学，开启了用统计力学研究界面现象的前奏。
- 1913-1942年期间，美国科学家郎格缪（Langmuir）对蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等表面现象的研究尤为突出。为此他于1932年荣获诺贝尔奖，并被誉为表面化学的先驱者、新领域的开拓者。
- 1950年以后，随着电子及航天科技的发展，新的表面测试技术应运而生，如低能电子衍射、俄歇电子能谱等不断出现，超高真空设备不断完善，可制备足够清洁的表面及复制表面。表面科学进入从微观水平上研究表面现象的阶段，成为了一门独立的学科。
- 目前，科学家可在优于 10^{-7} Pa的超高真空下，从分子或原子水平上研究表面现象。不少科学家致力于催化剂和多相催化过程、有关表面的组成、结构和吸附态对表面反应的影响及表面机理的研究，从而寻找有实用价值的高效催化剂。
- 2007年，德国科学家Gerhard Ertl因“固-气界面基本分子的过程的研究”获得诺贝尔化学奖。

材料的表面

材料表面的厚度？

在不同的技术学科中，人们对材料表面的尺度往往有不同的划分和理解。

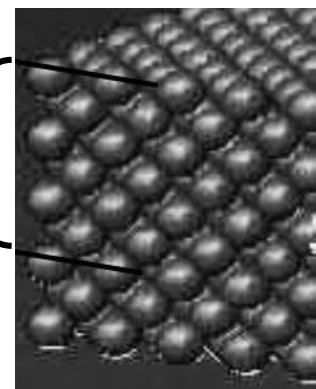


材料的表面

从结晶学和固体物理学考虑

- ❖ 表面是指晶体三维周期结构同真空之间的过渡区，它包括不具备三维周期结构特征的最外原子层
- ❖ Honig将表面定义为“键合在固体最外面的原子层”
- ❖ Vickerman进一步将其指定为
固体外表约1~10个单原子层

surface



第一章 晶体表面结构

一、表面原子静态结构

表面原子的静态结构：无热激活，表面原子静止地处在平衡位置。

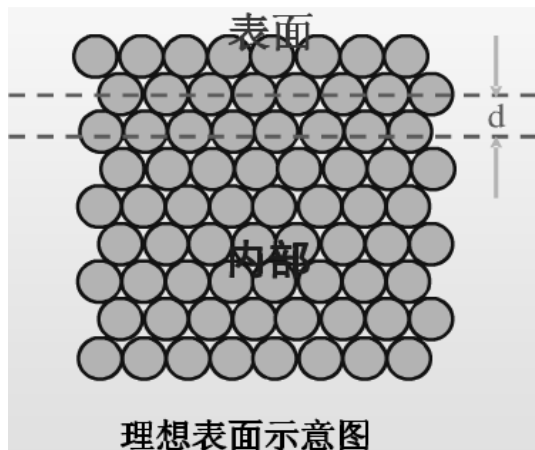
❖ 晶体表面

- ☞ 理想表面
- ☞ 清洁表面
- ☞ 吸附表面
- ☞ 偏聚表面
- ☞ 实际表面



1 理想表面

理论上的结构完整的二维点阵平面，即体内的晶体结构无改变地延续到表面层



理论前提

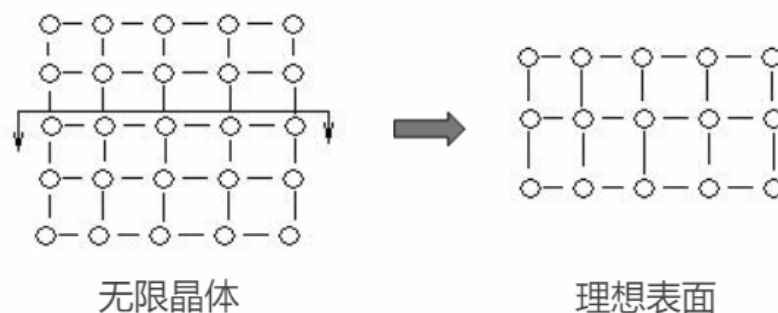
- 忽略晶体表面周期性势场在晶体中断的影响
- 忽略表面原子的热运动、热扩散、热缺陷等
- 忽略外界环境对表面的化学作用等



1 理想表面

理想表面的获得

高真空 (10^{-10}Torr) 环境中，用机械方法把晶体沿设定晶面解理，刚解理后的晶面，除了形成与真空相邻的边界外，其表面上的原子仍保持解理前的三维周期结构。



2 清洁表面

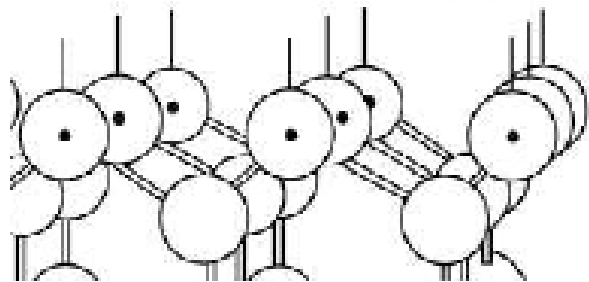
指不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理化学效应的表面。

- ❖ 表面的化学组成与体内相同，但结构可以不同于体内。
- ❖ 通常，清洁表面必须在大约 10^{-10} Torr及以下的超真空室内采用：高温热处理、离子轰击退火、真空解理、真空沉积、外延等方法才能实现。

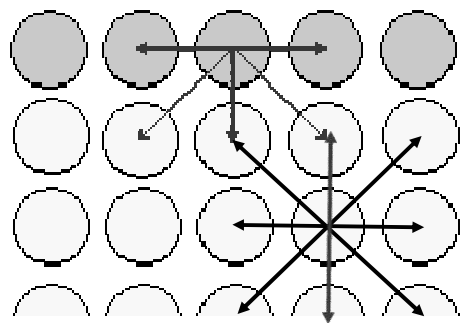
2 清洁表面

表面特征

(1) 三维周期结构中，原子配位数减少，结合键被破坏，形成悬挂键。



(2) 表面原子受力不平衡，将偏离点阵的平衡位置。

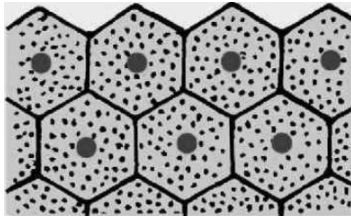


2 清洁表面

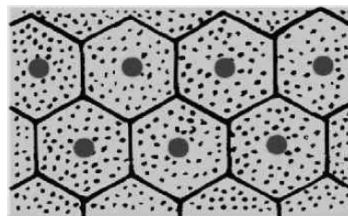
(3) 形成表面偶电层

金属：垂直表面方向三维平移对称性被破坏，表面附近的电子波函数发生变化，形成新的电子态，结果形成表面偶电层。

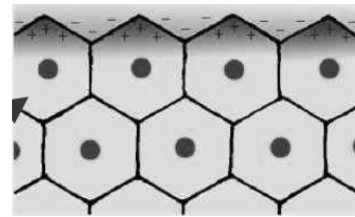
大红点：原子中心位置，六边形：每个原子的原胞，小黑点：自由电子对时间的平均密度



A: 若无表面影响，则电子云密度是均匀的。



B: 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，在临近表面的金属外有稀疏的电子云。



C: 临近表面的金属内的电子云密度有所降低，因而形成偶电层。
表面偶电层向真空深入 $\sim 0.1\text{nm}$ 。

2 清洁表面

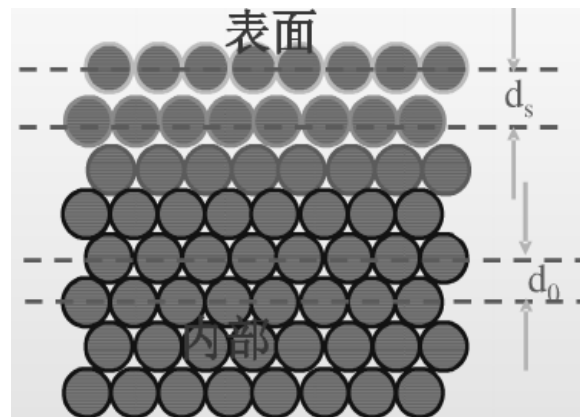
(4) 表面原子处于能量较高的状态，形成附加表面能为减小表面能，使系统稳定，表面原子必须进行自行调整

☞ 表面弛豫

☞ 表面重构

2.1 弛豫表面

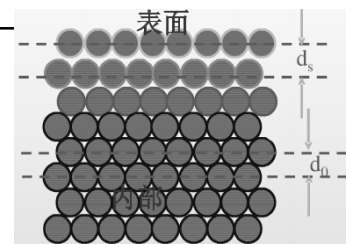
表面层之间以及表面和体内原子层之间的垂直距离 d_s 和体内原子层间距 d_0 相比有所膨胀和压缩的现象。



2.1 弛豫表面

弛豫表面特点

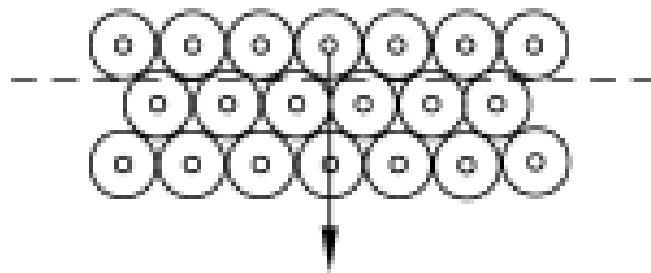
- (1) 改变了垂直于表面方向原子间距
- (2) 保留了平行于表面的原子排列对称性
- (3) 弛豫可以持续几层原子面，偏离幅度越来越小
- (4) 原子间距的变化由材料的特征和晶向决定
 - 压缩效应
 - 弛张效应
 - 起伏效应
 - 双电荷效应



2.1 弛豫表面

① 压缩效应——表面层间距缩短

表面原子失去空间方向的相邻原子后，体内原子对表面原子的作用，产生了个指向体内的合力，导致表面原子向体内的纵向弛豫。



2.1 弛豫表面

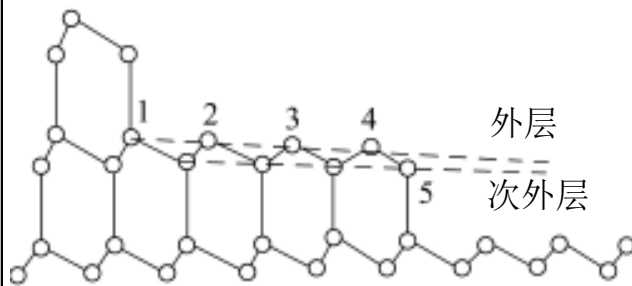
在金属晶体表面比较常见，其弛豫一般不超过晶格常数的5-15%

低能电子衍射研究表明

- ❖ Al、Ni、Cu、Au的{001}表面面间距与晶内面间距相差不超过2.5-5%
- ❖ Ni{111}表面层约有等于或少于2%的收缩
- ❖ Mo的{100}表面层收缩约11-12%

2.1 弛豫表面

压缩效应有时并不是均匀发生的，例如在Ge台阶台面上一般发生非均匀弛豫。



Ge(111)台面原子的纵向弛豫

图：Ge台面的非均匀弛豫

1号原子：无纵向弛豫

2号原子：向体内弛豫 <0.22

3号原子：向体内弛豫 0.22

4号原子：向体内弛豫 0.46

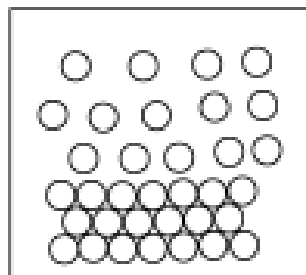
次外层5号原子：向体内弛豫 0.15

2.1 弛豫表面

② 弛张效应

表面层间距增加，晶体在某一方向膨胀

- ❖ 在少数晶体表面出现
- ❖ 由于内层原子对表层原子的外推作用
- ❖ 有时也由于表面的松散结构所致



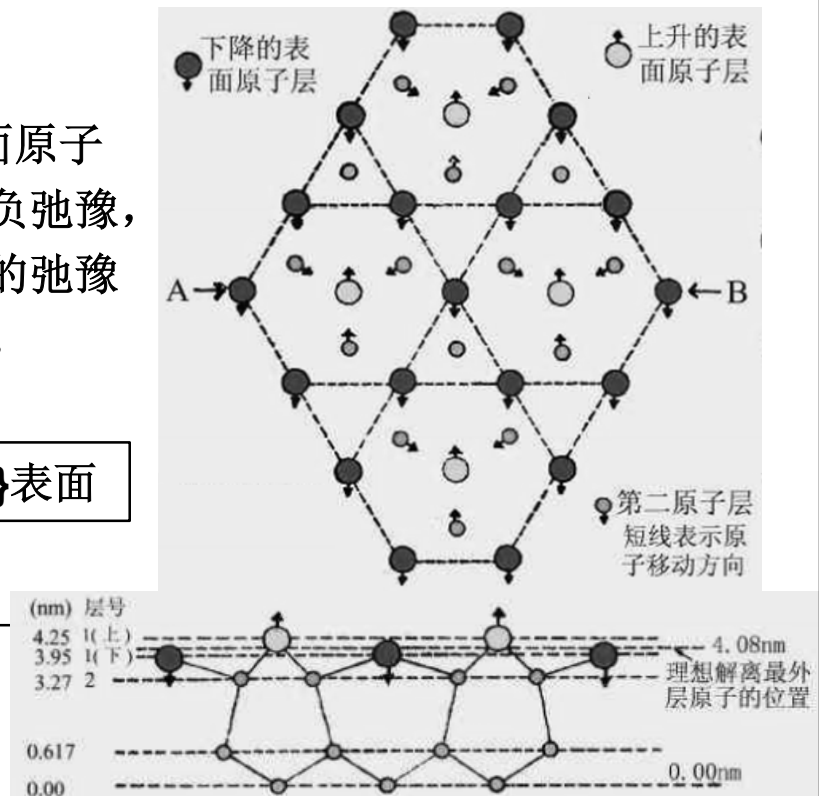
LEED分析表明：Al的{111}表面有约2%的正弛豫

2.1 弛豫表面

③ 起伏效应

某些晶体的表面原子同时存在正弛豫和负弛豫，且这两种相反方向的弛豫有规律的间隔出现。

金刚石结构Ge {111}表面

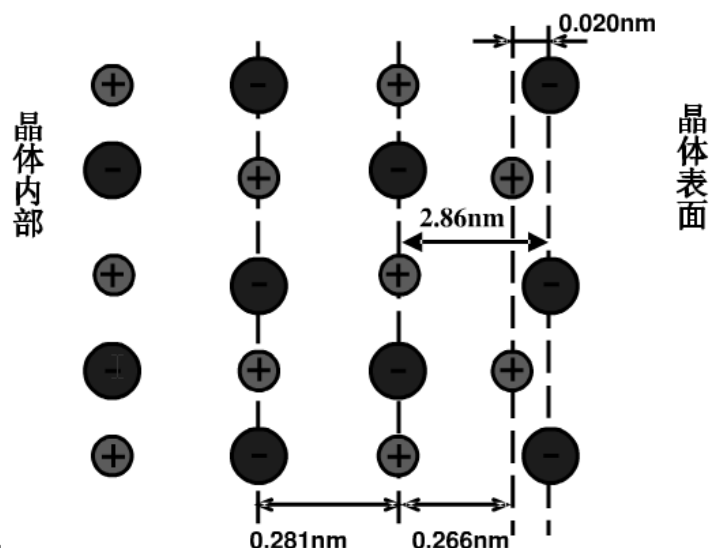


2.1 弛豫表面

④ 双电荷层效应

对离子晶体而言，正负离子分别产生负弛豫和正弛豫后，在表面附加形成双电荷层。

在LiF及NaCl晶体表面均明显出现双电层结构

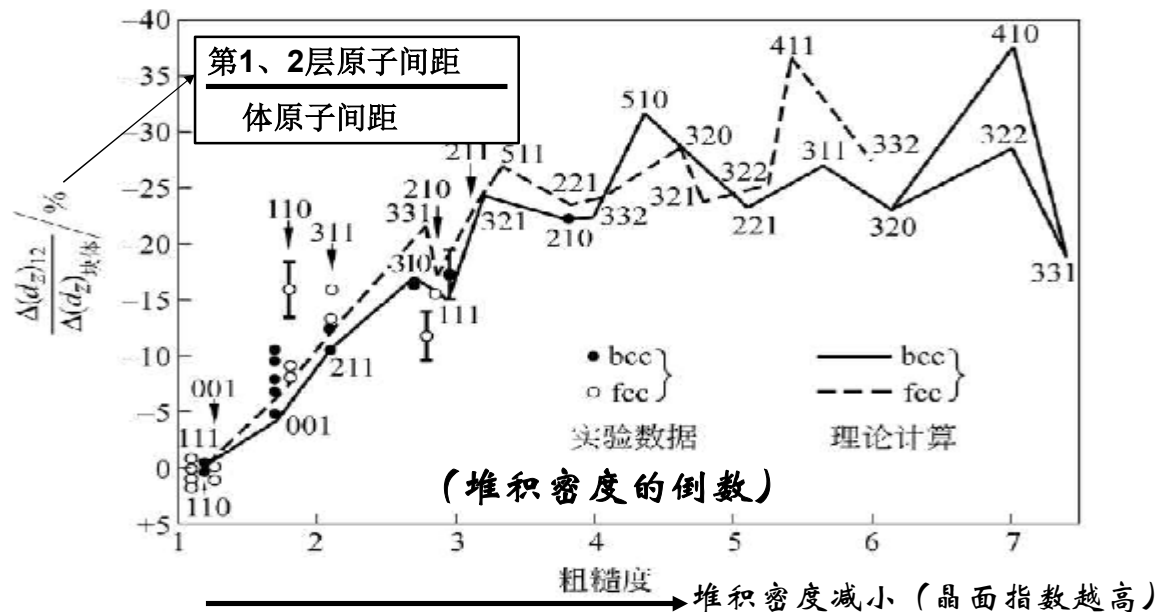


NaCl表面层中Na⁺向里；Cl⁻向外移动，并形成双电层

2.1 弛豫表面

❖ 弛豫与晶面指数的关系(以负弛豫为例)

晶面指数越大，即表面原子的堆积密度越低，负弛豫越明显

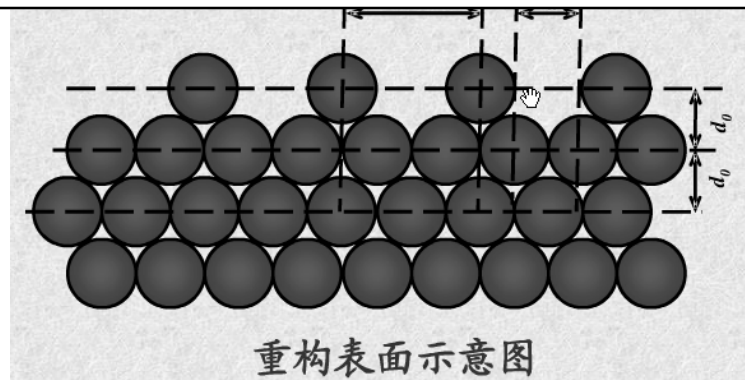


2.2 重构表面

❖ 重构是指表面层原子在水平方向上的周期性不同于体内，二维点阵结构发生变化。

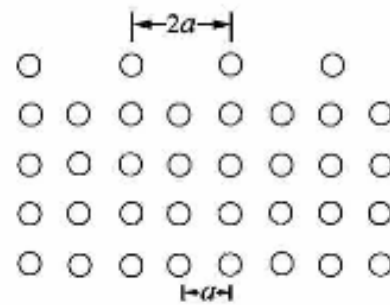
❖ 在降低表面能方面比表面弛豫更为有效。

❖ 最常见的重构有缺列型重构和重组型重构

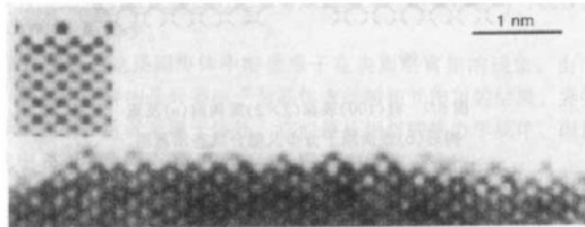


2.2 重构表面

☞ 缺列型：表面周期性地缺失原子列造成的超结构（表面超结构是指表面层二维晶胞基矢整数倍扩大的结构状态）



☞ 例：面心立方金属金、铂、铱、钯等的{110}表面是缺列型重构，这时晶体{110}表面上的原子列每隔一列即缺失一列。

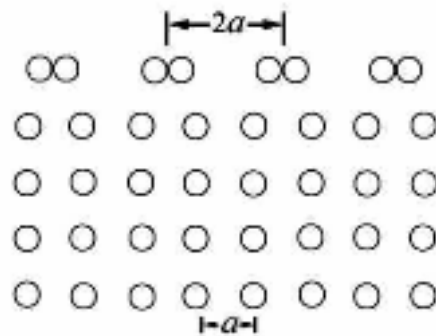


金(110)表面(1×2)重构的高分辨电子显微像

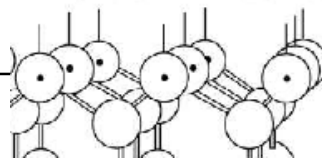
2.2 重构表面

☞ 重组型：并不减少表面原子数，但却显著改变表面原子排列方式。

☞ 常出现在共价键晶体/有较强共价键的混合键晶体中。



☞ 共价键有很强的方向性，被断开的悬挂键极不稳定，它们重新排成减小悬挂键的新表面结构，这种新结构是具有较大周期的超结构。



☞ 重组型重构常伴有表面弛豫来进一步降低表面能。

2.2 重构表面

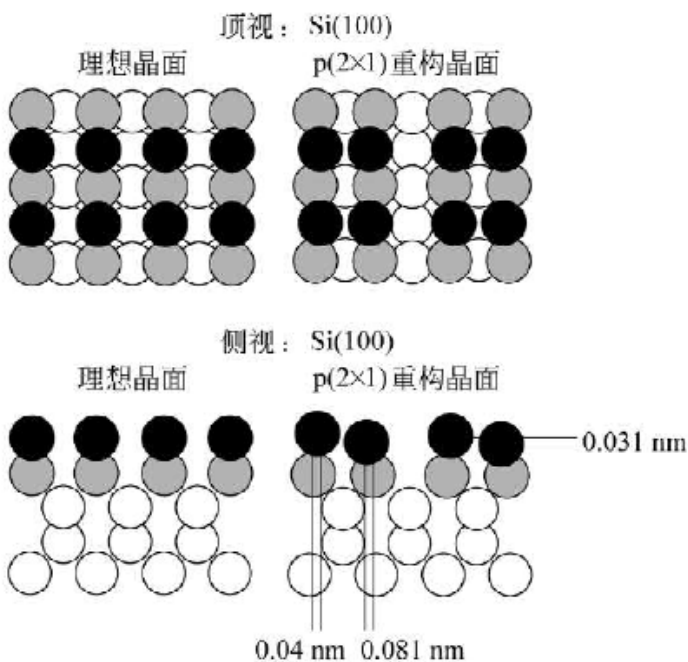


图 2-3 由 LEED 测得的 Si(100)晶面重构图示^[10]

(p(2×1)为 Si(100)面最初重构符号)

对于半导体如Si、Ge、GaAs等，原子间为共价键结合，解理后表面的悬挂键在无外来原子相互作用时，它必须依靠表面原子自身的重构才能实现饱和。低能电子衍射(LEED)探测Si(100)晶面的原子排列情况

3 吸附表面

❖ 气体的吸收与吸附

- 当气体或蒸汽与干净的固体接触时，一部分气体被固体捕获
 - 若气体体积恒定，则压力下降；
 - 若压力恒定，则气体体积减小。
 - 从气相中消失的气体分子或进入固体内部，或附着于固体表面。前者被称为吸收(**absorption**)，后者被称为吸附(**adsorption**)。
- 多孔固体因毛细凝结而引起的吸着作用也称为吸附作用。



3 吸附表面

- ❖ 吸附表面：在清洁表面上有来自表面周围空间吸附在表面上的质点所构成的表面。
 - (1) 吸附可以降低表面能
 - (2) 引起组分和结构变化、表面物理、化学及力学性能的变化。
- ❖ 分类：根据吸附力的本质，可将固体表面的吸附作用区分为物理吸附和化学吸附。



3 吸附表面

物理吸附与化学吸附的差别

吸附性质	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德瓦耳斯力	化学键力
吸附热	小，近于液化热 $<40\text{kJ/mol}$	大，近于反应热 $80\text{-}400\text{kJ/mol}$
选择性	无	有
吸附层	单或多分子层	单分子层
吸附速度	快，不需活化能	慢，需活化能
可逆性	可逆	不可逆
发生吸附的温度	低于吸附质临界温度	远高于吸附质沸点

3 吸附表面

固体的表面有吸附气体分子的能力，吸附量的多少可用单位面积上吸附气体的物质的量或体积来表示，也可以用单位质量吸附剂所吸附气体的物质的量或体积来表示。

$$q=x/m$$

或 $q'=V/m$

q 或 q' 为吸附量, x 为被吸附气体的物质的量, V 为被吸附气体的体积, m 为吸附剂的质量。

平衡时，吸附量与吸附剂、被吸附气体的性质、及温度和气体的压力有关。在吸附剂和吸附质选定的体系中，平衡吸附量取决于温度 T 和气体的压力 P ，即：

$$q=f(T,p)$$

3 吸附表面

$$q=f(T,p)$$

公式中有**3**个变量，为找出它们的规律性，常常固定一个变量，然后求出其它两个变量之间的关系。

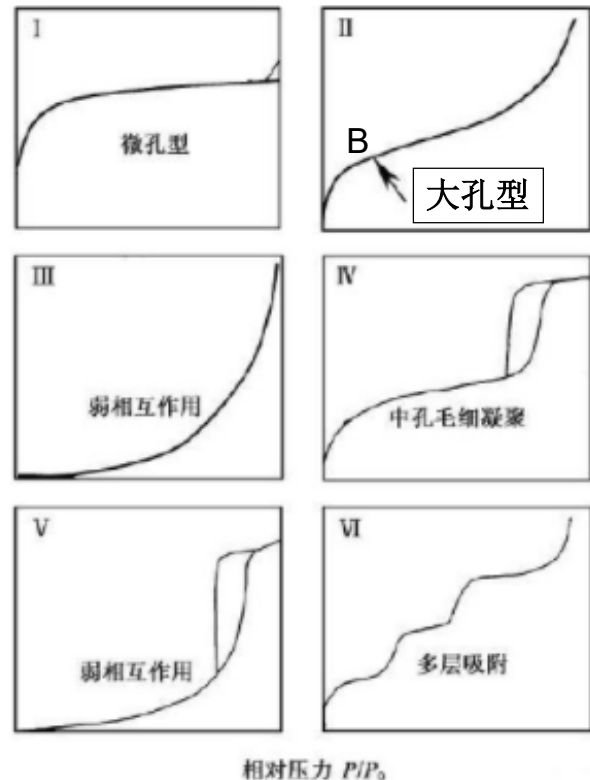
恒温下： $q=f(p)$ 吸附等温式 最常用

恒压下： $q=f(T)$ 吸附等压式

恒 q 下： $p=f(T)$ 吸附等量式

3 吸附表面

- IV型** ❖ 第一阶段：先形成单层吸附，拐点B指示单分子层饱和吸附量
- ❖ 第二阶段：多层吸附
- ❖ 第三阶段：毛细凝聚。滞后环的始点表示最小毛细孔开始凝聚；滞后环的终点表示最大的孔被凝聚液充满。
- ❖ 滞后环后出现平台，表示整个体系被凝聚液充满，吸附量不再增加

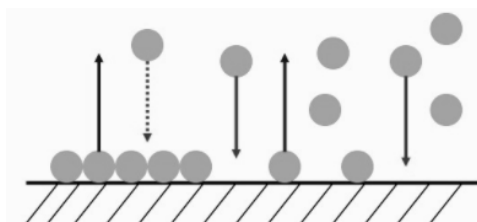


3 吸附表面

◆ Langmuir吸附等温式

Langmuir用动力学的观点研究了吸附等温线，这个理论的基本假设是：

1. 固体表面存在一定数量的活化位置，每个活化位置只可吸附一个分子；
2. 固体表面是均匀的，表面各个位置发生吸附时吸附热都相等，被吸附分子间没有相互作用力；
3. 已吸附在固体表面上的气体分子，当其热运动足够大时，又可重新回到气相，吸附与脱附速度相等，达到动态平衡。



3 吸附表面

假定固体表面有 s 个吸附位，已被气体分子占据了 s_1 个，尚空余 $s_0=s-s_1$ 个，则 $\theta=s_1/s$ 表示表面已被吸附的面积分数； $1-\theta=s_0/s$ ，表示表面未被占据，即空位面积分数。

气体的吸附速度 v_1 ?

应与气体的压力 p 和空位面积分数 $(1-\theta)$ 成正比：

$$v_1 = k_1 p (1 - \theta)$$

被吸附分子的脱附速率 v_2 已被吸附的面积分数 θ 成正比，

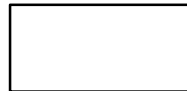
$$v_2 = k_2 \theta$$

到平衡时有 $v_1 = v_2$

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2 \theta$$



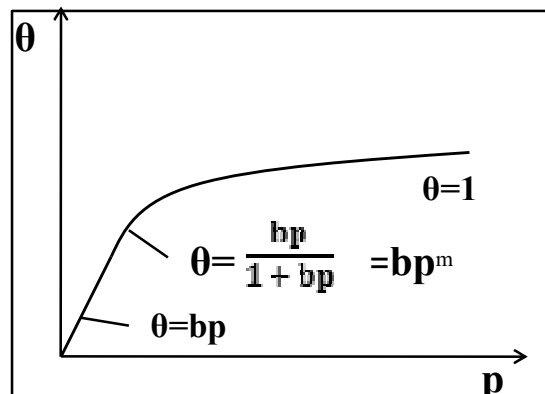
令 $k_1/k_2 = b$ (吸附系数) 则



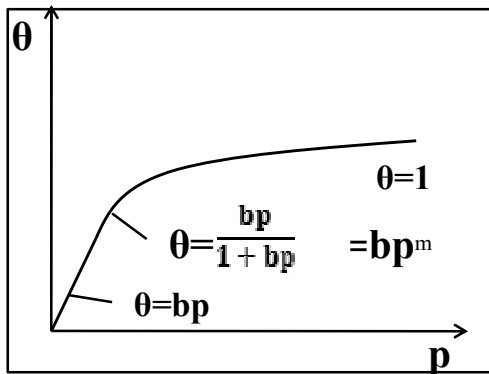
(Langmuir 吸附等温式)

3 吸附表面

- ❖ 当压力足够低时， $bp \ll 1$ ，则 $\theta = bp$ ，即 θ 与 p 成直线关系，符合亨利定律（气体在液体中的溶解度与它的气压成正比）。
- ❖ 当压力足够高时， $bp \gg 1$ ，则 $\theta \approx 1$ ，即 θ 与 p 无关，吸附达到单分子层饱和。
- ❖ 当压力适中时， θ 与 p 是曲线关系， $\theta \propto p^m$ ， m 介于 0-1 之间。



3 吸附表面



Langmuir等温线具有 I 型曲线形状

若以 V_m 表示表面上吸满单分子层气体时的吸附量， V 代表压力为 p 时的实际吸附量，则：

⇒

以 p/V 对 p 作图，可得一直线，从直线斜率和截距可以求出 V_m 和 b 。

固体的表面积：

(A_0 为一个吸附位的面积， V_0 为标准状态下气体的摩尔体积)

3 吸附表面

吸附系数 b 随温度和吸附热而变化，其关系式为：

Q 为吸附热。对放热吸附来说，当温度上升时，吸附系数 b 变小，吸附量相应减少。

3 吸附表面

❖ BET多分子层吸附理论

实验证明，大多数固体对气体分子的吸附并不是单分子层吸附，对于物理吸附，往往都是多分子层吸附，因此，Langmuir吸附等温式不能适用。1938年，Teller等在Langmuir模型的基础上提出了多分子层的理论。

- ① 已吸附了单分子层的表面还可以通过分子间力再吸附第二层、第三层.....即吸附是多分子层的，但并不一定等一层完全吸附后才开始吸附下一层；
- ② 各相邻吸附层之间存在着动态平衡，达到平衡时，各分子层的覆盖面积保持一定；
- ③ 第一层吸附是固体表面与气体分子之间的相互作用，其吸附热为 Q_1 ，第二层以上的吸附都是吸附质分子之间的相互作用，吸附热接近于被吸附分子的凝聚热 Q_L ，因此，第二层以上的吸附热是相同的，而第一层与其他各层的吸附热是不同的。

3 吸附表面

❖ 如图所示的BET模型，
设裸露的固体表面积为 S_0 ，
吸附了单分子层的表面
积为 S_1 ，双分子层面积为
 S_2

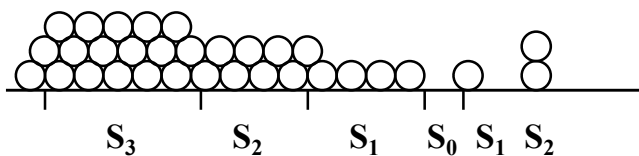


图 BET模型

- ❖ S_0 吸附了气体分子则成为单分子层， S_1 层吸附的气体分子脱附则又成为裸露表面，平衡时裸露表面的吸附速度和单分子层的脱附速度相等
- ❖ 以此类推.....假定吸附层为无限层，经数学处理后可得到BET吸附等温式：

3 吸附表面

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad \text{二常数公式}$$

$$\Rightarrow \theta = \frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1+Cx-x)} \quad x=p/p_0, \text{ 为相对压力}$$

式中, p : 吸附质在气相中的平衡分压;

P_0 : 吸附温度下吸附质的饱和蒸汽压;

V : 被吸附气体的体积;

V_m : 吸附剂被覆盖满一层时吸附气体在标态下的体积;

C : 与吸附热有关的常数。

3 吸附表面

➤ BET 公式的应用

BET模型常用来测定固体的比表面积。

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

以 $p/V(p-p_0)$ 对 p/p_0 作图, 当 p/p_0 在 **0.05-0.35** 时得一条直线。

斜率: $(C-1)/V_m C = H$,

截距: $1/V_m C = K$

由 **H**、**K** 可计算出固体表面被单层覆盖时所需的气体体积 V_m :

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}}$$

3 吸附表面

设单分子层中每一个被吸附的分子所占的面积为 w ，吸附剂质量为 W 。则比表面积 A_s (m^2/g)

$$A_s = \frac{V_m N_0 w}{V_0 W}$$

V_0 : 标准状态下的气体摩尔体积, N_0 : 阿伏加德罗常数。

比表面积测定时常用的吸附质是 N_2 和 Ar 。通常 N_2 的 $w = 0.162 \text{ nm}^2$, Ar 的 $w = 0.138 \text{ nm}^2$, 则从实验数据 V_m 可求出固体比表面积。

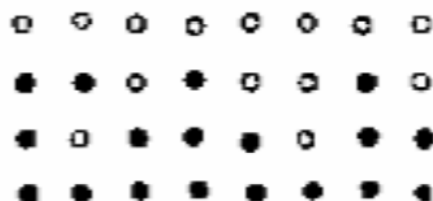
4 表面偏聚

偏聚及其驱动力

❖ 多组份材料体系的表面, 无论表面进行多么严格的清洁处理, 总有一些杂质由体内偏析到表面上, 从而使固体表面组成与体内不同, 这种现象成为表面偏聚。

❖ 表面偏聚三种情况:

- ☞ 溶质原子表面富集 (一般说偏聚多指这种情况)
- ☞ 表面溶质原子减少 (反偏聚)
- ☞ 有些合金表面可能发生第二相析出。



4 表面偏聚

偏聚及其驱动力

❖ 偏聚的驱动力——降低体系的**Gibbs**自由能

将偏聚与表面能联系起来： $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, T, P}$

- (1) 两种组份**1**和**2**，对应的表面能分别为 γ_1 和 γ_2 ；
- (2) 若 $\gamma_1 < \gamma_2$ ，表面能小的组份**1**将在表面上偏聚，表面能大的组份**2**将在体内富集
- (3) 若 $\gamma_1 = \gamma_2$ ，不存在表面偏聚

4 表面偏聚

偏聚对材料性能的影响

- ◆ 偏聚往往引起表面改性
- ◆ 偏聚对材料性能的主要影响有：
表面硬度、腐蚀性、蠕变、附着力、表面扩散、固相反应、电磁光物理性能（表面态、界面态、陷阱和复合中心、表面电导、超导临界温度等。）

4 表面偏聚

固体表面的成分偏聚

偏聚原子的分布与结构

☞ 由于表面各向异性，不同取向表面附近的溶质原子的结合能不同，因此溶质原子在不同取向表面附近的浓度分布不同。

当考虑某一表面附近的溶质原子浓度时：

- ☞ 置换式固溶体中越靠近表面，偏聚的溶质原子浓度越高。
- ☞ 间隙式固溶体表面附近溶质原子分布一般不会有太大变化。

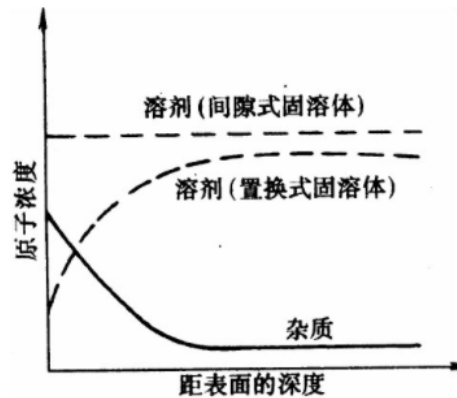


图 1-13 二元合金中，表面成分变化示意图

4 表面偏聚

- 通常，合金元素的偏聚是不可逆的，但在个别合金系中存在可逆的元素偏聚现象。Fe-Si合金加热，那么Si将偏聚在表面；当该合金冷却至室温时，硅又回到体内。
- 元素在多元合金中偏聚研究的较少。由于多元合金元素间的交互作用，偏聚情况会更加复杂。有研究认为，有强烈偏聚倾向的元素，如硫、氮、钙、硅等，当它们存在于二元合金中时，很可能对溶质原子的偏聚产生影响。

5 实际表面

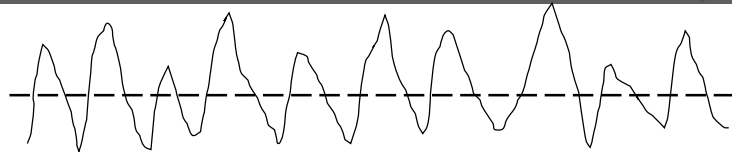
◆ 实际表面：暴露在未加控制的大气环境中的固体表面，或者经过一定加工处理（切割、研磨、抛光等），保持在常温和常压（也可能在低真空或高温）下的表面。

◆ 实际表面中主要关心的是nm~ μ m级范围内原子排列形成的表面结构特征：

- 表面粗糙度
- 表面组织
- 表面化学成分

5 实际表面

5.1 表面粗糙度



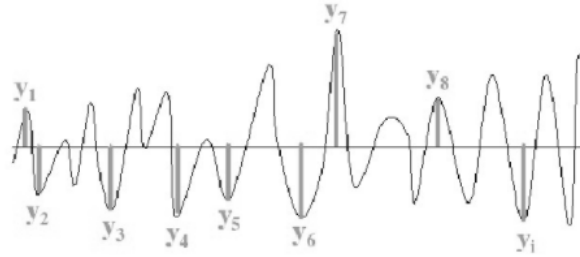
衡量表面平整程度时，当波距小于1mm时，表面出现的不平整性称为表面粗糙度。

(1) 表面粗糙度定量值

◆ 当比较不同表面粗糙程度大小时，需要有定量或测量粗糙度的方法。

◆ 测量方法：选用一条轮廓中线，中线是一条理想的线，在此线上粗糙度为零。

5 实际表面



(a) 轮廓算术平均偏差 R_a

在取样长度 l 内，测量表面上一些点距中线 m 的距离 $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ ，取其绝对值的算术平均值。

$$\text{公式表示为: } R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx$$

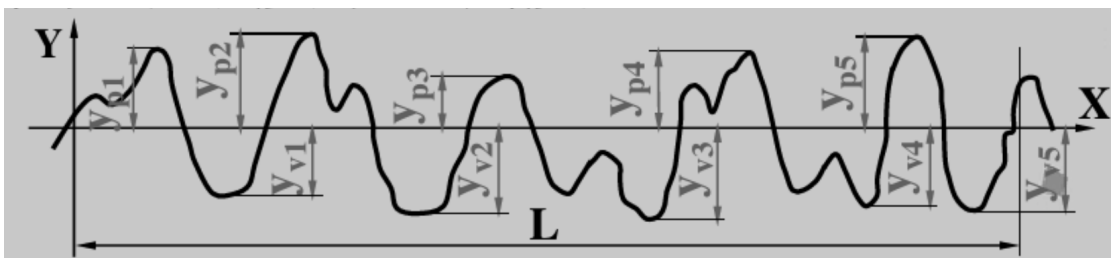
$$\text{近似表达式: } R_a = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i|}{n}$$

5 实际表面

(b) 微观不平度十点高度 R_z

在取样长度内，从平行于中线的任何一条线起，到被测量轮廓的五个最高峰（ $y_{p1}, y_{p2}, \dots, y_{p5}$ ）与五个最低谷（ $y_{v1}, y_{v2}, \dots, y_{v5}$ ）平均值之和。

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y|_{p_i} + \sum_{i=1}^5 |y|_{v_i}}{5}$$

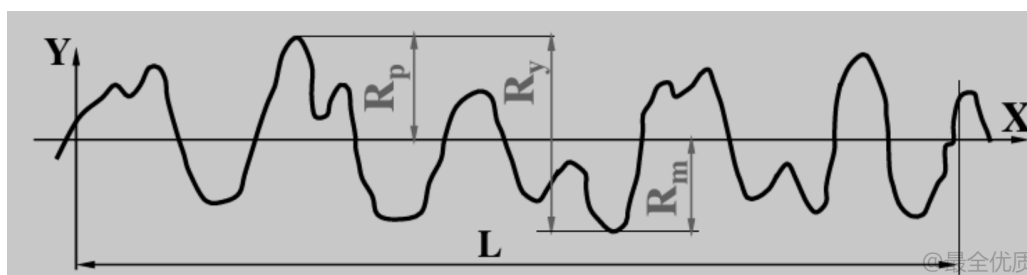


5 实际表面

(c) 轮廓最大高度 R_y

在取样长度内，除去个别明显的偏离值之后，过最高峰和最低谷，分别作平行于中线的平行线，这两条平行线间的距离称轮廓最大高度，以 R_y 表示。

$$R_y = R_p + R_m$$



5 实际表面

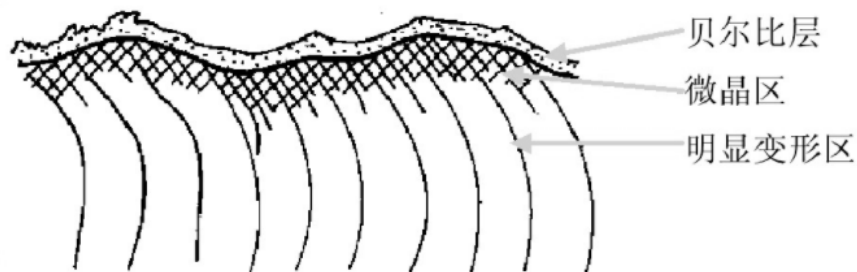
(2) 粗糙度对材料或应用的影响

- ①处于粗糙区域的原子比具有正常原子有更高的能量，具有更高的表面自由能和表面流动性。
- ②影响金属表面间的实际接触面积和接触性质。金属表面的接触，实际上是微凸体间的接触，此接触可为弹性接触，也可为塑性接触。
- ③金属实际表面积大于表观表面积，增加了与介质的实际接触面积，降低了抗蚀性能。
- ④粗糙金属表面常具有与内部不同的成分及组织，由机械加工时的高应力、高温度和金属间摩擦造成。

5 实际表面

5.2 表面组织（微观结构）

- ❖ 固体材料加工后，在几微米至几十微米的表层中可能发生组织的剧烈变化。
- ❖ 在距表面 $1\ \mu\text{m}$ 内，晶粒尺寸与体内显著不同。
- ❖ 离表面 $0.3\ \mu\text{m}$ 的范围，晶粒尺寸很细，在最表面层为以非晶态存在→贝尔比层（ $5\sim 100\text{nm}$ ）。
- ❖ 材料经各种加工、处理后，普遍存在各种残余应力。



5 实际表面

- ❖ 金属贝尔比层形成与作用：
 - ❖ 抛光时抛光剂磨去表面层原子，下面一层在瞬间内保持熔化，由于金属有高的热导率，表面层又迅速地凝固成 5nm 左右的非晶态层。
 - ❖ 其成分是金属和它的氧化物的混合物。
 - ❖ 贝尔比层具有较高的耐磨性和耐蚀性，在机械制造时可以利用。
 - ❖ 但在许多场合，贝尔比层是有害的。例如在硅片上进行外延、氧化和扩散之前要用腐蚀法除去贝尔比层，因为它会感生出位错、层错等缺陷严重影响器件性能。

5 实际表面

5.3 表面的成分

(1) 纯金属表面成分

- ❖ 一般特征：“金属/过渡层/空气”，“金属/空气”极为少见。
- ❖ 过渡层常由氧化物、氮化物、硫化物、尘埃、油脂、吸附气体（氢、氮、水汽等）所组成。
- ❖ 过渡层为氧化物最为常见。由于一些金属元素的氧化态可变，因此，在氧化层中也包含不同氧化态的氧化物。

5 实际表面

金属的氧化： 气相/高价氧化物/低价氧化物/金属



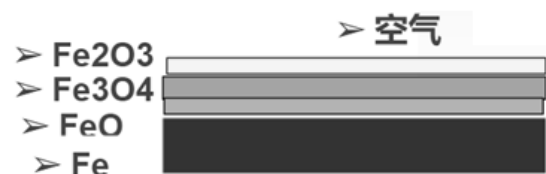
> <1000℃



> >1000℃



> <570℃



> >570℃

5 实际表面

(2) 合金表面成分

- ❖ 一般特征：“金属/过渡层/空气”，其过渡层更为复杂。
- ❖ 过渡层常为氧化物，但可能出现硫化物和碳化物等。氧化物的组成与合金成分有关。

✓ Fe-Cr合金(1200°C以下)，表面氧化物成分随成分Cr含量的变化：

5% Cr：气相/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / FeO / $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}$

10% Cr：气相/ Fe_2O_3 / Fe_3O_4 / $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}+\text{Cr}$

25% Cr：气相/ Cr_2O_3 / $\text{Fe}+\text{Cr}$

Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 不致密， Cr_2O_3 致密、硬，可对材料起到保护作用，使氧化反应不会继续进行，达到不生锈的作用。

5 实际表面

(3) 氧化物表面成分

- ❖ 一般特征：空气/非化学计量层/氧化物。
- ❖ 非化学计量层形成：表面缺陷形成比较容易，如氧空位。

✓ Al_2O_3 表面： Al_2O 、 AlO

✓ TiO_2 表面： TiO 、 Ti_2O_3

- ❖ 氧化物表面易具有电偶极矩，即有极性。
- ❖ 初生氧化物表面通常有相当活泼的化学反应能力，特别会吸附水分子，并解离成羟基 OH^- ，而使表面的物化性能发生显著变化。

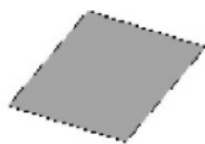
二、表面原子动态结构

- ◆ 以上提到的是表面原子静态结构。相当于**0K**时的情况。
- ◆ 温度从**0k**升高到**T**时，由于原子热运动，表面存在各种缺陷。
- ◆ 描述晶体结构的物理模型著名的是单晶表面的**TLK**模型：
台面-台阶-扭折（**Terrace-Ledge-Kink**）

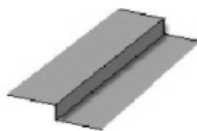
表面的TLK模型

台面-台阶-扭折（**Terrace-Ledge-Kink**）

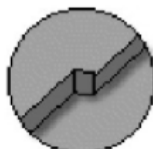
表面的几种结构和缺陷



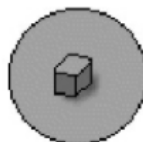
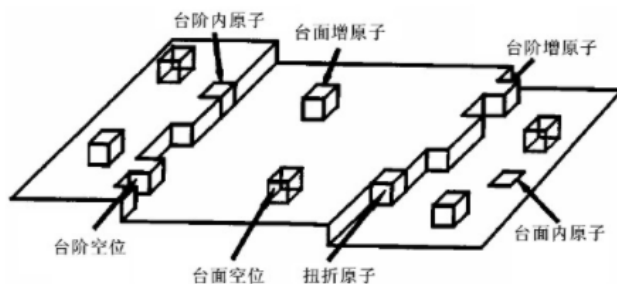
• 台面是表面的完整部分



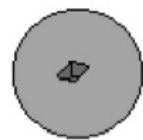
• 台阶是台面之间的交界



• 扭折是台阶上形成的缺陷



• 增原子是台面上的单原子

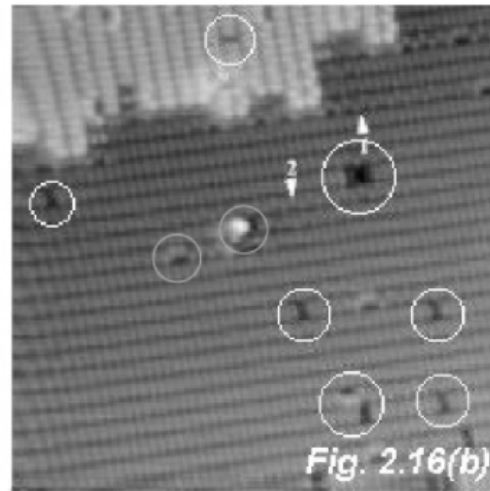
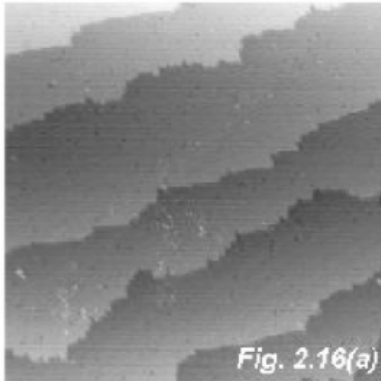


• 空位是台面上缺乏的单原子

表面的TLK模型

TLK模型的STM图像

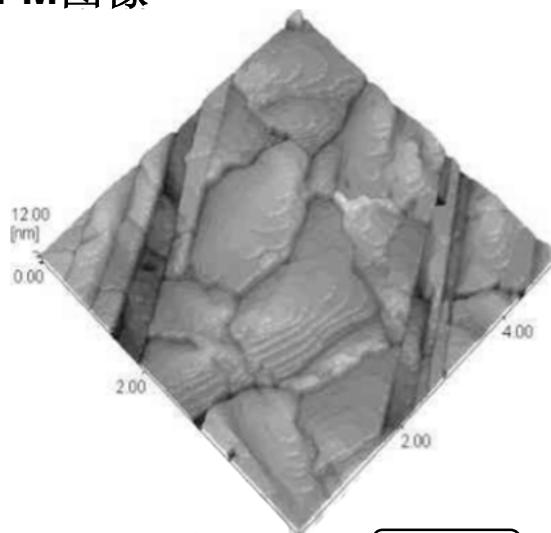
Si(100)表面. 6个台阶 (150 nm x 150 nm)



表面的增原子和原子空位

表面的TLK模型

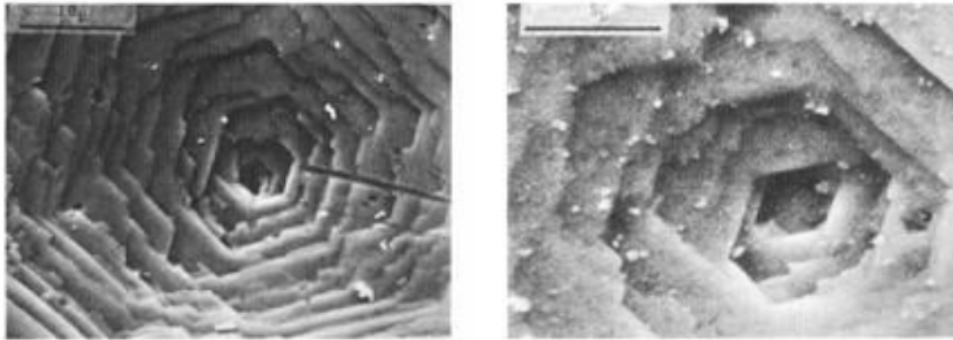
TLK模型的AFM图像



原子力显微镜观察石墨表面上外延生长的有机薄膜，层状成长明显。清晰地观察到约**0.3nm**生长阶梯。

表面的TLK模型

TLK模型的SEM图像

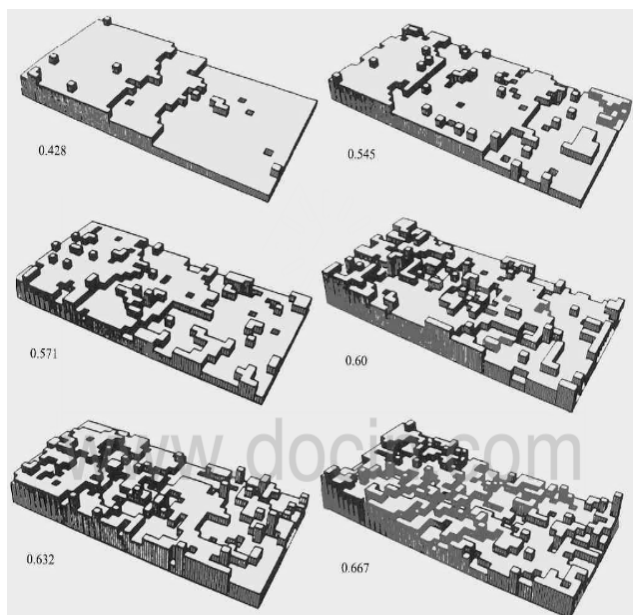


Zn晶体表面用扫描电镜放大10万倍图



表面的TLK模型

- ❖ 台阶数、弯结数和空位数主要是同晶面指数和热涨落有关。
- ❖ 对于确定的晶面，缺陷浓度只是温度的函数，可用统计热力学方法计算。
- ❖ 任何真实表面上，弯结、台阶和平台都有很高的平衡浓度，对于粗糙表面，有10%~20%原子位于台阶处，弯结处约有5%原子。



不同 $k_B T/u$ 值时表面结构示意图



表面的TLK模型

- ❖ 平台增原子和平台空位与相邻表面的键合强度要低于其他缺陷类型，因此这两种缺陷易于形成，并成为表面原子迁移和扩散的主要通道。
- ❖ 不同表面缺陷对外来分子表现出不同的化学吸附和反应能力。
- ❖ 在光电器件制造中，基体表面缺陷的存在会影响薄膜的成核和生长。