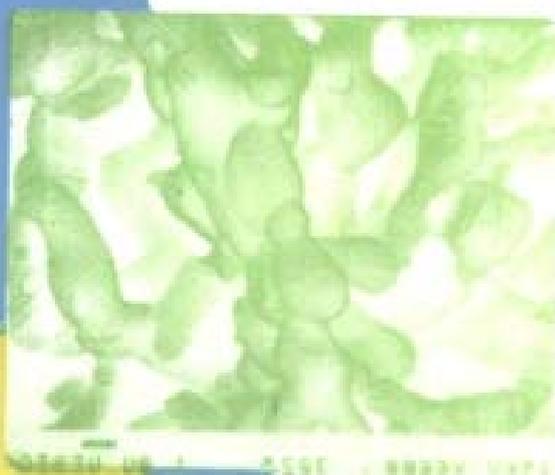




**GH**

高等电子类 学校规划教材  
工科电 子 类 规 划 教 材



**BIAOMIANYUJIEMIANWULI**

# 表面与界面物理

恽正中 主编

电子科技大学出版社



0485  
Y99

441760

高等学校教材

# 表面与界面物理

恽正中 王恩信 完利祥



00441760

电子科技大学出版社

• 1993 •



[川] 新登字 016 号

01184/33 52

## 表面与界面物理

恽正中 王恩信 完利祥 编

电子科技大学出版社出版

(成都建设北路二段四号)邮编 610054

电子科技大学出版社激光照排中心照排

四川省棉麻公司印刷厂胶印

四川省新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 14.25 字数 340 千字  
版次 1993 年 11 月第一版 印次 1993 年 11 月第一次印刷  
印数 1—1000 册

中国标准书号 ISBN 7-81016-518-6/TN·135

定价:9.80 元

## 出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我公司承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978~1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,以“全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我公司所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991~1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划,列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处,希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业总公司教材办公室

## 前 言

本书系由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《电子材料与元器件》编审小组审定并推荐出版。

本书由电子科技大学恽正中(主编)、王恩信和完利祥编写,华中理工大学李标荣教授主审。编审者都是依据《电子材料与元器件》编审小组审定的大纲进行编写与审定的。

表面界面物理课程是电子材料与元器件专业的研究生课程,也可供高年级本科生作为选修课。参考教学时数为60学时。本书由表面分析概述、表面界面的原子结构、表面界面的电子过程和表面界面现象等四章组成。书中叙述了目前常用的表面分析方法的原理和特点;介绍了表面的原子排列,表面的组成,晶界和交界面的原子组态和性质,表面界面的电子态,电子的输送、复合等理论;对于与电子材料和元器件关系密切的吸附、偏析、表面扩散和氧化等表面界面现象也作了较为深入的讨论。在定稿时,还增加了表面力、分形、逾渗和有效媒质等与表面界面有关的新内容。

本书是根据主编者恽正中1983年以来,在电子科技大学为研究生开设的《固体表面与界面物理》课程的讲稿和1987年出版的《固体表面与界面物理》为基础,经修改、补充而成的。王恩信负责编写第二章§2.2、§2.3和第四章§4.1、§4.2、§4.3,完利祥负责编写第一章,其余部份为恽正中编写。最后由恽正中定稿,王恩信对全书进行统编。

在编写时,考虑到工科院校的特点,尽可能使之与实际相联系,既要有一定的理论深度又要避免过多的数学推导。

曲霖新教授在本书的编写中给予了很大的关心和支持;李标荣教授在审阅本书时,提出了许多宝贵、有益的建议和意见;本书出版过程中,还得到电子科技大学出版社的大力支持和帮助。在此向他们表示衷心的感谢。编写本书时,还参考了若干有关表面界面的书籍和论文,得到许多启发和教益。限于篇幅,不能一一列举,在此仅向本书所引用和参考过的书籍和论文的作者表示深切的谢意。

由于我们水平所限,在取材和教材内容上一定还有疏漏甚至错误之处,殷切希望读者给予批评、指正。

编 者

1992.12

# 目 录

---

绪论	1
<b>第一章 表面分析概述</b>	
§ 1.1 表面分析的目的、步骤和原理	4
1.1.1 表面分析的目的	4
1.1.2 材料的表面分析	4
1.1.3 表面信息的获得和重要的表面分析技术	6
§ 1.2 电子束技术和电子能谱	8
1.2.1 电子束获取表面信息的特点	8
1.2.2 电子衍射	8
1.2.3 光电子能谱	10
1.2.4 俄歇电子能谱	14
1.2.5 其它电子能谱技术	18
§ 1.3 离子束技术	19
1.3.1 离子束获取表面信息的特点	19
1.3.2 离子散射谱	20
1.3.3 二次离子质谱	23
1.3.4 其它离子束技术	25
§ 1.4 其它表面分析技术	28
1.4.1 红外吸收谱	28
1.4.2 偏偏光测量	28
1.4.3 核磁共振谱	29
1.4.4 电子顺磁共振谱	30
1.4.5 几种表面分析新技术	30
<b>第二章 表面与界面的原子结构</b>	
§ 2.1 清洁表面	32
2.1.1 描述清洁表面的符号	32
2.1.2 清洁表面的原子排列	34
2.1.3 清洁表面的缺陷	39
§ 2.2 实际表面	41
2.2.1 表面的外形和表面粗糙度	41
2.2.2 表面的组织	43
2.2.3 表面的成份	45
2.2.4 高温下实际固体表面和薄膜	48
2.2.5 粉体	51

2.2.6	超微粒子与纳米材料	54
2.2.7	实际表面对电子元器件性能的影响	55
§ 2.3	晶粒间界	57
2.3.1	晶界的主要模型	57
2.3.2	相界	63
2.3.3	单晶中的层错	65
2.3.4	多晶体中的晶粒分布和晶界	66
§ 2.4	分界面	71
2.4.1	Si-SiO <sub>2</sub> 分界面	71
2.4.2	硅-金属的分界面	72
2.4.3	金属薄膜间的分界面	73
2.4.4	金属-非金属分界面	75
2.4.5	金属-聚合物分界面	79

### 第三章 表面与界面的电子过程

§ 3.1	晶体电子的表面势	81
3.1.1	表面势的主要成份	81
3.1.2	$V_m$ 、 $V_{sc}$ 和 $V_{ms}$ 对总表面势的贡献	84
§ 3.2	表面态	85
3.2.1	表面态的产生原因和特征	85
3.2.2	Tamm 态和 Shockley 态	87
3.2.3	悬挂键表面态和 Madelung 势法	90
3.2.4	表面态的种类	92
§ 3.3	清洁表面的电子结构	94
3.3.1	金属清洁表面的电子结构	94
3.3.2	半导体清洁表面的电子结构	96
3.3.3	氧化物表面的电子结构	97
§ 3.4	表面空间电荷层	103
3.4.1	表面空间电荷的形成及表面能带的弯曲	104
3.4.2	能带图和载流子密度	106
3.4.3	电场、电荷和电势的分布	110
§ 3.5	表面电导	112
3.5.1	关于电导的讨论	112
3.5.2	表面态电导	115
3.5.3	表面空间电荷层电导	118
§ 3.6	表面复合	120
3.6.1	过剩载流子和准 Fermi 能级	120
3.6.2	表面态的复合作用	123
3.6.3	电子和空穴在表面的复合	125
§ 3.7	界面和晶界的电子过程	125
3.7.1	金属-半导体界面	126
3.7.2	氧化物-半导体界面	128
3.7.3	晶界的电学性质	132

## 第四章 表面与界面现象

§ 4.1 吸附与偏析 .....	142
4.1.1 吸附现象和偏析现象 .....	142
4.1.2 吸附类型和吸附能曲线 .....	143
4.1.3 吸附曲线和吸附公式 .....	149
4.1.4 吸附的微观描述 .....	153
4.1.5 偏析 .....	162
§ 4.2 表面扩散和界面扩散 .....	168
4.2.1 扩散规律和机理 .....	168
4.2.2 表面扩散 .....	170
4.2.3 晶界扩散 .....	173
4.2.4 界面扩散 .....	174
§ 4.3 金属和合金的氧化 .....	176
4.3.1 氧化作用 .....	176
4.3.2 金属的氧化 .....	177
4.3.3 合金的氧化 .....	184
4.3.4 III-V 族化合物半导体的热氧化 .....	185
§ 4.4 表面力 .....	186
4.4.1 表面力及其主要类型 .....	186
4.4.2 影响表面力的主要因素 .....	190
4.4.3 表面力对材料工程的影响 .....	191
§ 4.5 分形、逾渗和有效媒质理论 .....	193
4.5.1 分形的概念 .....	193
4.5.2 分维 .....	193
4.5.3 表面分形 .....	195
4.5.4 逾渗 .....	199
4.5.5 有效媒质理论 .....	205
§ 4.6 电迁移 .....	209
4.6.1 电迁移现象和规律 .....	209
4.6.2 电迁移的机理 .....	210
4.6.3 平均失效时间 MTF .....	212
4.6.4 增强抗电迁移能力的主要措施 .....	213
参考文献 .....	215

## 绪 论

两种不同相的交界区称表面(surface),习惯上“表面”这一术语主要用来描述固相-气相、固相-液相或液相-气相等交界区的。两个固相凝集相的交界地区称界面(boundary)或分界面(interface)。表面与界面物理主要是研究表面和界面区的物理现象,是表面科学的一个重要分支。

表面科学是七十年代才形成的一门新兴的综合性的科学,它主要由表面物理、表面化学和表面分析技术三个方面所组成,是当前材料科学的前沿。

表面与界面这个概念很早就提出来,因为它们除了与人们日常生活有关外,还与很多物理、化学、冶金和地质等现象有关。吉布斯(Gibbs)早在1877年在研究物理化学时,从理论的角度提出了表面相;塔姆(Tamm)和肖克莱(Shockley)在1932年和1939年分别提出了表面态的概念。二十世纪初,人们在研究多相催化(heterogeneous catalysis)时就认识到表面的重要性。但是系统地研究表面,将表面作为一门学科来对待,是本世纪六十年代才开始的。随着半导体和电子元器件的发展,元器件和电路的尺寸愈来愈小,于是表面和界面的作用就愈来愈明显。人们从不重视表面到“避开”表面(如一些台面器件和平面型器件),进一步又发展到利用表面(如MOS器件和一些传感器)。为了能达到这些目的,必须对表面加以研究。从技术上来看,到六十年代中期,超高真空技术和电子测量技术发展得比较成熟,并研制出众多的表面分析仪,可以对表面及微区进行定性定量分析,这样才使表面物理成为一门学科。一般认为表面物理的发展与半导体表面的研究是密切相联的,它大致可以分为三个阶段。

1. 1947年以后(点接触二极管于1946年发明),人们开始意识到半导体表面的重要性,研究了干燥空气、湿空气、含臭氧(O<sub>3</sub>)空气等对锗表面的影响。经过这段时间的研究,证实了表面态的存在,但对它的来源仍不清楚。为了避开表面对半导体器件的影响,发展了保护半导体表面的台面工艺和平面工艺等。

2. 1957年左右,超高真空技术发展到可以获得 $10^{-9}$ 托<sup>①</sup>左右的真空度,通过解理、离子轰击、场致蒸发等方法,可以得到一个清洁的表面。人们的注意力集中在清洁表面的原子排列,发现在表面原子存在重构或弛豫,这个时期还用物理方法测量了表面的光、电、磁等特性,发现与体性质有明显区别,但总的来说仍处于唯象的阶段。

3. 1968年Harris发现Auger电子能谱(AES)可以用来确定表面原子的化学态和成份。随后光电子能谱(XPS)、二次离子质谱(SIMS)等表面分析技术的相继出现,使人们可以了解表面几十个原子范围和微区(1 $\mu$ m或更小)的成份和它们的化学态。六十年代末期以来,随着计算机、电子测量技术和超高真空技术的发展,表面科学也以极其迅猛的速度发展。

表面与界面物理与晶体学、冶金金属学、电化学、半导体技术、低温技术、石油化工技术、

① 1托(Torr)=133.332帕(Pa)

## 绪 论

两种不同相的交界区称表面(surface),习惯上“表面”这一术语主要用来描述固相-气相、固相-液相或液相-气相等交界区的。两个固相凝集相的交界地区称界面(boundary)或分界面(interface)。表面与界面物理主要是研究表面和界面区的物理现象,是表面科学的一个重要分支。

表面科学是七十年代才形成的一门新兴的综合性的科学,它主要由表面物理、表面化学和表面分析技术三个方面所组成,是当前材料科学的前沿。

表面与界面这个概念很早就提出来,因为它们除了与人们日常生活有关外,还与很多物理、化学、冶金和地质等现象有关。吉布斯(Gibbs)早在1877年在研究物理化学时,从理论的角度提出了表面相;塔姆(Tamm)和肖克莱(Shockley)在1932年和1939年分别提出了表面态的概念。二十世纪初,人们在研究多相催化(heterogeneous catalysis)时就认识到表面的重要性。但是系统地研究表面,将表面作为一门学科来对待,是本世纪六十年代才开始的。随着半导体和电子元器件的发展,元器件和电路的尺寸愈来愈小,于是表面和界面的作用就愈来愈明显。人们从不重视表面到“避开”表面(如一些台面器件和平面型器件),进一步又发展到利用表面(如MOS器件和一些传感器)。为了能达到这些目的,必须对表面加以研究。从技术上来看,到六十年代中期,超高真空技术和电子测量技术发展得比较成熟,并研制出众多的表面分析仪,可以对表面及微区进行定性定量分析,这样才使表面物理成为一门学科。一般认为表面物理的发展与半导体表面的研究是密切相联的,它大致可以分为三个阶段。

1. 1947年以后(点接触二极管于1946年发明),人们开始意识到半导体表面的重要性,研究了干燥空气、湿空气、含臭氧(O<sub>3</sub>)空气等对锗表面的影响。经过这段时间的研究,证实了表面态的存在,但对它的来源仍不清楚。为了避开表面对半导体器件的影响,发展了保护半导体表面的台面工艺和平面工艺等。

2. 1957年左右,超高真空技术发展到可以获得 $10^{-9}$ 托<sup>①</sup>左右的真空度,通过解理、离子轰击、场致蒸发等方法,可以得到一个清洁的表面。人们的注意力集中在清洁表面的原子排列,发现在表面原子存在重构或弛豫,这个时期还用物理方法测量了表面的光、电、磁等特性,发现与体性质有明显区别,但总的来说仍处于唯象的阶段。

3. 1968年Harris发现Auger电子能谱(AES)可以用来确定表面原子的化学态和成份。随后光电子能谱(XPS)、二次离子质谱(SIMS)等表面分析技术的相继出现,使人们可以了解表面几十个原子范围和微区(1 $\mu$ m或更小)的成份和它们的化学态。六十年代末期以来,随着计算机、电子测量技术和超高真空技术的发展,表面科学也以极其迅猛的速度发展。

表面与界面物理与晶体学、冶金金属学、电化学、半导体技术、低温技术、石油化工技术、

① 1托(Torr)=133.332帕(Pa)

催化、生物医学等有紧密的联系,特别对电子材料和电子元器件有非常密切的关系。

当前的表面科学研究的对象极为广泛,它包括各种固体材料的表面,表面吸附和分凝层,晶界相界,内表面、固态微粒、超微粒纳米材料及各种薄膜等。它的主要领域如下图所示。由图可见,目前表面研究的领域分为以下四个方面:

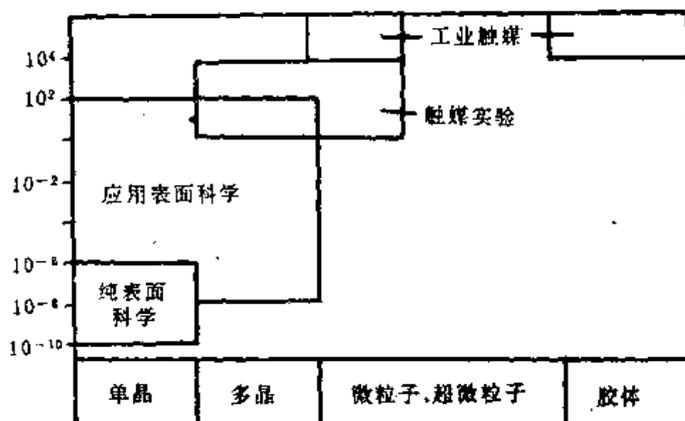


图1 当前表面研究的主要领域

### 1. 纯表面科学

在  $10^{-10} \sim 10^{-6}$  托真空度下研究单晶平滑晶面,单晶台阶面。主要是对 Ge、Si、GaAs 等半导体材料和 Pt、W 等金属材料的清洁表面进行研究。这个领域的主要目的是发现清洁表面的特征,核实理论研究结果的正确程度。

### 2. 应用表面科学

在  $10^{-6} \sim 10^2$  托真空度范围内研究单晶、多晶、非晶材料的表面,其主要目的是分析怎样得到洁净表面或工业清洁表面,使产品的性能好,重复性好,成品率高,可靠性高。多晶材料的相界或晶粒间界的结构及特征以及纳米材料、梯度材料和各种复合材料等也属于这个领域。晶界和相界同许多结构材料、敏感材料与传感器有关。两种不同材料的接触效应、吸附、氧化、外延、扩散、烧结、电迁移等也属应用表面科学研究的范围。

### 3. 触媒实验

在  $10^2 \sim 10^7$  托真空度下,用多晶、非晶和超微粒子来研究吸附和催化的机理,然后用于工业生产和医药制造产生实际效应。

#### 1. 工业触媒反应

在  $10^3 \sim 10^6$  托压力下,用微粒子,超微粒子(如海绵状 Pt)和胶体等作触媒,进行高温高压下的化工生产、石油裂变、制造人造金刚石和超硬合金等方面的研究。在目前来看,这方面的工作主要靠实际经验来进行,理论远落后于实践。

由上图可见,表面科学还有很多领域有待发展。

最近几十年来,表面科学发展非常迅速,人们进行了大量的理论研究和分析测量,国际上定期举行表面界面科学学术会议,交流表面研究的成果。人们普遍认为超大规模集成电路发展到如此高的水平是与表面科学的进步直接有关的。目前的表面科学虽然对 Si、Ge、GaAs 等单晶材料研究得比较彻底,在理论上取得了较大进展;但是对多晶材料(特别是氧化物材料)表面的研究还刚刚开始;对非晶表面的研究基本上还是空白。从总的来说人们对于表面

的认识还很初步,有待进一步去研究和开发。

随着现代科学技术的进步,微电子技术和计算机技术的进展,新的有效的测量技术和更精确的理论计算方法不断出现,将使人们对表面的认识继续扩展和深化,以更好地控制表面、界面的性质,更多地应用和开发新材料、新器件,促进科技和工农业的发展。表面科学本身也将得到更大的发展,并造福于人类。

# 第一章 表面分析概述

## § 1.1 表面分析的目的、步骤和原理

### 1.1.1 表面分析的目的

通过对表面的分析,一般可获取以下四个方面的信息:

#### 1. 表面结构(*surface atomic arrangement*)

表面原子的密度为  $10^{15}$ atoms/cm<sup>2</sup>,而体原子密度为  $10^{23}$ atoms/cm<sup>3</sup>。表面结构着重从原子排列的角度来研究表面区晶胞(原胞)与体内的异同、晶格常数的差别;表面的晶向、键长、键合几何学(键合位置和键角);台阶和其它表面缺陷,吸附(偏析)原子的位置及其排列,以及表面非晶态和表面畴结构等。

#### 2. 表面组分(*surface atomic composition*)

研究原子在表面上和表面区的分布,表面的化学成分,化合态等。分析吸附、偏析、氧化层、污染物等在表面区的浓度、化学态和元素分布等。此外也研究由内表面(*interface*)间的互扩散而生成的固溶体或金属间化合物的成分。

#### 3. 表面的电子结构(*surface electronic structure*)

主要研究表面的电子状态,原子间的键合关系,表面能级,表面能带,陷阱,复合中心,表面势垒和表面空间电荷层等。

#### 4. 表面原子动态和受激态(*dynamic of surface excitations state*)

主要研究表面扩散,外延生长,吸附和催化,氧化过程,表面声子谱,表声波,表面激子和等离子区以及表面磁子等。

### 1.1.2 材料的表面分析

从材料科学来讲,特别是对于电子材料与元器件,材料的表面(界面)性质是至关重要的。它们同新材料的研究与开发,制造工艺的制定与修改以及元器件的老化、退化和失效等关系非常密切。表 1-1 列出了材料科学中与表面分析有关的几个方面。从材料的研究、开发和应用的角度来看,材料与元器件工作者既要了解材料的大面积内的性质,又要知道材料的细节(即微区)的特性。对材料进行表面分析,主要是了解它的成分、组织和形貌,然后再进一步研究它的物化性能和在元器件中的作用。通常在对材料进行表面分析前应该进行必要的物性(力、光、电、磁等)测量,这样才能对表面分析的结果有正确和合理的解释。材料分析的一般步骤如下:

表 1-1 材料科学研究中与表面分析有关的几个方面

表 面	界 面	薄 膜
偏析	偏析	剖面分布
扩散	扩散	内扩散
吸附	晶界裂缝	离子注入
氧化	内晶粒腐蚀	反应层(氧化,钝化层等)
磨损	烧结	
催化	附着	淀积层
污染	晶界成分	微电子器件结构

### 1. 性能测试和取样

要对所研究的材料进行力学、光学、电学、磁学等性质的测量,从中找出典型的试样进行表面分析。取样时应注意到“自相似”(self-similarity)。有的表面分析结果,若没有物性测量的数据来补充,是无法得到正确解释的。如陶瓷材料表面区的气孔和玻璃相,只有通过电测,才能将它们区分开来。

### 2. 成分分析

(1)如果材料量较多而且可以破坏,采用发射光谱作定量分析较为经济。若材料较少,则可用微区发射光谱或微区激光分析。发射光谱主要用来分析微量元素的含量;X射线荧光分析含量较高的元素的含量;原子吸收光谱能分析的含量,则在两者之间。微区光谱分析的最小尺寸约 $30\mu\text{m}$ 。

(2)当材料量少或元件尺寸小同时又不宜作破坏性的分析时,则可用电子探针或带有能谱仪的扫描电镜或透射电镜来进行分析。对于粉末样品和有镀层、渗层、涂层或氧化层的样品,则可在X射线仪、AES、XPS、SIMS上进行。

(3)电子探针能进行定性和定量分析,分析的范围为 $1\mu\text{m}$ 。对 $\text{Be}^1$ 到 $\text{U}^{92}$ 之间的元素可以进行定量分析。对轻元素和元素浓度较小时,误差为5%,对于含量较大而又非轻元素,误差可小于2%。带有能谱的扫描电镜和透射电镜能分析元素的范围与探针的波谱相当,分析的区域也是 $1\mu\text{m}$ 。

### 3. 显微组织分析

采用不同工艺或经热处理后,会在材料或元器件表面的显微组织上留下痕迹,形成不同的金相组织。因此采用显微组织分析手段可以检查工艺的合理性,研究热处理产生的影响。从元器件的解剖显微组织图上,可以推测元器件加工情况,也可寻找其失效机理。因此显微组织分析是一种非常有效的方法。

显微组织可以用X射线形貌图观察,也可在扫描电镜或透射电镜上观察。扫描电镜可以很方便地观察20倍到几万倍的形貌图形,景深长,有立体感,目前已用作显微组织分析的主要工具。但从经济和快速的角度上看,不能轻视金相显微镜在显微组织分析上的作用。

金相显微镜一般用可见光作光源,特殊场合用红外光或紫外光。用可见光源时,其分辨率为 $2500\sim 5000\text{\AA}$ ,可放大5~2000倍。可采用明场、暗场、偏振光、透射光、干涉、相衬、显微硬度等方法进行观察。例如可观察材料的表面形貌、表面损伤、平整度、表面硬度、晶粒度等级以及再结晶、固溶情况等;也可对粉体进行粒度测定。

高温金相显微镜的放大倍数为80~800,可以用来研究从室温到 $1600\text{C}$ (有的可达 $2300\text{C}$ )的表面。配合目前较为普及的录象技术,能将升温(降温)保温期间材料表面的变化

记录下来。这是研究烧结、热处理和高温固相反应的一个十分有效的方法。

严格说来,上面我们介绍的有些方法不能用于表面分析(如光谱分析),但对了解材料的全面性质却是很必要的。虽然目前元器件越来越小,但对材料的要求是整体上的均匀性和一致性。只有对材料进行大面积的检测,找出其典型区或典型样品后,再进行下面要进一步介绍的 XPS、AES、SIMS 等表面分析,其结果才有真实意义。

### 1.1.3 表面信息的获得和重要的表面分析技术

可以由光子、电子、离子、声、热、电场、磁场等与表面作用,来获得表面的种种信息。这些作用物一般称为“探针”(probe)。

目前表面分析技术中,用荷能的电子、离子、光子作“探针”。如图 1-1 所示,根据入射粒子和出射粒子间的类型转换、能量变化、粒子的分布等关系,可以获取表面的信息,从而得到多种表面分析方法。

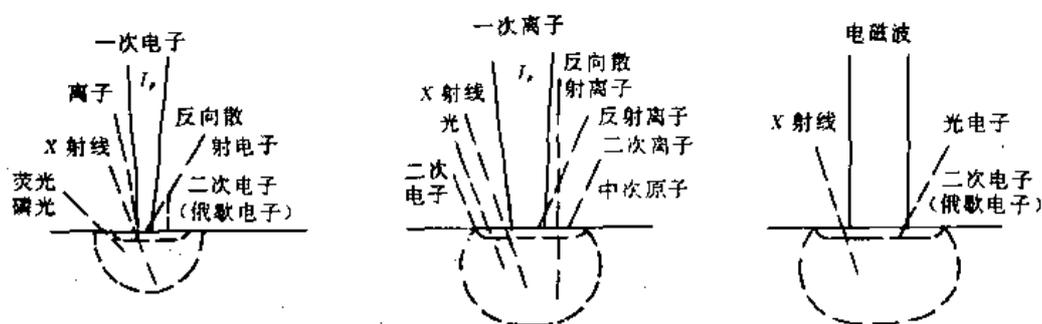


图 1-1 荷能电子、离子和光子(电磁波)与固体表面的作用

如上图所示,若以荷能电子作探针,当电子与表面作用后,能从表面激发出电子、离子和光子。可以采用不同的仪器来测量这些激发粒子的能量分布和角度分布,然后,推算出表面的原子排列、成分、缺陷、原子价态等信息。这就是目前各类表面分析仪的主要依据。我们将在 § 1.2、§ 1.3 中介绍目前在表面分析中广泛使用的电子能谱仪和离子谱仪。

表 1-2 列出了一些表面分析技术的中英文名称及其缩写。这些分析技术是八十年代先进的表面分析实验室中所使用的,其中有少数还处于实验室阶段。带有\*的分析厚度大于 1 $\mu$ m。

表面分析是一种专门的技术,作为一般的材料科学与元器件工作者,应该了解表面分析技术的基本原理和方法特点;了解对样品的要求和分析的条件;具有初步的读谱和识别图象的能力,即要求博而不是精。本章我们就是按照这一设想来编写的。有兴趣对表面分析作进一步了解的读者可参阅本书的参考文献。

表 1-2 常用表面分析技术的中英文名称及缩写

AEAPS	俄歇电子出现电势谱(Auger electron appearance potential spectroscopy)
AES	俄歇电子谱(Auger electron spectroscopy)
APFIM	原子探针式场离子显微镜(Atom-probe field ion microscope)
APS	出现电势谱(Appearance-potential spectroscopy)

ARPES	角分辨光电子谱(Angular resolved photoemission electron spectroscopy)
ARUPS	角分辨紫外光电子谱(Angular resolved UPS)
DAPS	消隐电势谱(Disappearance potential spectroscopy)
EDAX	(见 EPMA)
EELS	电子能量损失谱(Electron energy loss spectroscopy)
ELL	椭圆偏振术(Ellipsometry)
EPMA*	电子探针微区分析(Electron probe micro-analysis), 亦称 EDAX (Electron dispersion X-ray analysis)
ESCA	(见 XPS)
ESD	电子致脱附(Electron-stimulated desorption)
EXAFS	扩展 X 射线吸收精细结构(Extended X-ray absorption fine structure)
FDS	场致脱附谱(Field-desorption spectroscopy)
FEM	场发射显微镜(Field-emission microscope)
FIM	场离子显微镜(Field ion microscope)
HREELS	高分辨率电子能量损失谱(High-resolution electron energy loss spectroscopy)
IEAES	离子激发俄歇电子谱(Ion-excited Auger electron Spectroscopy)
ILS	电离损失谱(Ionization loss spectroscopy)
IMMA*	离子微探针质量分析器(Ion microprobe mass analyzer)
INS	离子中和谱(Ion neutralization spectroscopy)
IPES	反光电发射谱(Inverse photoemission spectroscopy)
IRAS	红外反射吸收谱(Infrared reflection-absorption spectroscopy)
ISS	离子散射谱(Ion scattering spectroscopy)
LEED	低能电子衍射(Low energy electron diffraction)
LEELS	低能电子能量损失谱(Low energy electron loss spectroscopy)
LEIS	低能离子散射(Low energy ion scattering)
MEED	中能电子衍射(Medium energy electron diffraction)
NIIR	中性粒子及离子轰击辐射(Neutral and ion impact radiation)
NEXAFS	X 射线吸收近边精细结构(Near edge X-ray absorption fine structure)
PDMS	光子解附质谱(Photon-desorped mass spectroscopy)
PIAES	质子感生俄歇电子谱(Proton-induced Auger electron spectroscopy)
PIXE*	质子感生 X 射线发射(Proton-induced X-ray emission)
PYS	光电子产额谱(Photoelectron yield spectroscopy)
RBS*	卢瑟福背散射(Rutherford backscattering)

RHEED	反射高能电子衍射(Reflective high-energy electron diffraction)
RPAPS	共振光电子出现电势谱(Resonance photoelectron appearance potential spectroscopy)
SAM	扫描俄歇微探针(Scanning Auger microprobe)
SEELFS	表面广延能量损失精细结构(Surface extended energy loss fine structure)
SIMS	二次离子质谱(Secondary ion mass spectroscopy)
SNMS	溅射中性粒子质谱(Sputtered neutrals mass spectroscopy)
STM	扫描隧道显微镜(Scanning tunneling microscopy)
SXAPS	软 X 射线出现电势谱(Soft X-ray appearance potential spectroscopy)
UPS	紫外光电子谱(Ultraviolet photoelectron spectroscopy)
XPAPS	X 射线光电子出现电势谱(X-ray photoelectron appearance potential spectroscopy)
XPS	X 射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy) 亦称 ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis)

## § 1.2 电子束技术和电子能谱

### 1.2.1 电子束获取表面信息的特点

电子束与表面作用后,将产生丰富的信息,如电子、光子或离子的发射等。它们都可以作为表面分析的依据。电子束获取表面信息的特点可以概括为以下几点:

1. 电子束的能量可以由加速电压精确地控制。通过电磁透镜,可以将电子束很好地聚焦,因此它可用于微区分析(几微米到几十埃)。

2. 在固体材料中,由于原子对电子的非弹性散射很大,对于  $10\sim 500\text{eV}$  的电子,其平均自由程只有几埃至几十个埃,因此电子束特别适合于表面分析。电子平均自由程与入射电子的能量有关,而电子的能量可以通过加速电压来控制,这样电子束的探测深度便可以控制。一般来说,电子的平均自由程对于金属为  $5\sim 20\text{\AA}$ ,氧化物  $15\sim 40\text{\AA}$ ,而有机聚合物为  $40\sim 100\text{\AA}$ 。

3. 电子束能有效地被各种仪器检测和计量。采用现代电子技术和电子计算机,很容易收集和分析由电子束探测到的表面(或微区)的信息。

4. 通过电子透镜和偏转系统,可以较容易地测量出电子束的角度分布和能量分布。

5. 当电子束经过各种收集仪接收、分析后,它在真空中以电流形式消失,不会遗留下任何残留物(如离子)或其它放射性物质。

6. 电子束分析设备比离子束简单,价格也较便宜。目前电子束分析设备已逐渐成为常规设备。

### 1.2.2 电子衍射

早在 1927 年, Davisson 和 Germer 就用低能电子衍射首先证实了德布罗依(De Broglie)

关于物质波的假说。由德布罗依关系,电子的波长与其加速电压有如下关系:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{V}} \quad (\text{\AA}) \quad (1-1)$$

当电子的加速电压为 150V 时,其波长  $\lambda$  为 1.1 $\text{\AA}$ ,这与晶格常数同数量级。和 X 射线一样,电子束在晶体中运动时,必然产生衍射(或布拉格反射)。由得到的衍射图样,可以对材料的结构进行分析。

### 1. 低能电子衍射(Low Energy Electron Diffraction——LEED)

#### (1)分析原理

低能电子衍射是利用 10~500eV(波长为 0.5~4 $\text{\AA}$ )的电子入射,通过弹性散射,电子波间的相互干涉产生衍射图样。由于晶体中的原子对电子有很大的散射截面,因此参与衍射的只限于 2~3 层原子。LEED 是目前研究固体表面晶体结构的主要技术。

LEED 实际上是一种二维衍射。首先考虑由散射质点构成的一维周期性点阵(单位平移矢量  $a$ ),波长为  $\lambda$  的电子波的垂直入射,如图 1-2 所示。在与入射方向成交  $\varphi$  角的背散射方向上,将得到相互加强的散射波,其衍射条件为:

$$a \sin \varphi = h \lambda \quad (1-2)$$

式中  $h$  为整数。如果考虑二维情况,其平移矢量分别为  $a$  和  $b$ (如图 1-2 所示),则衍射条件还需满足:

$$b \sin \varphi' = k \lambda \quad (k \text{ 为整数}) \quad (1-3)$$

此时衍射方向为以入射方向为轴,半顶角为  $\varphi$  和  $\varphi'$  的两个圆锥面的交线,这就是熟知的二维劳厄条件。

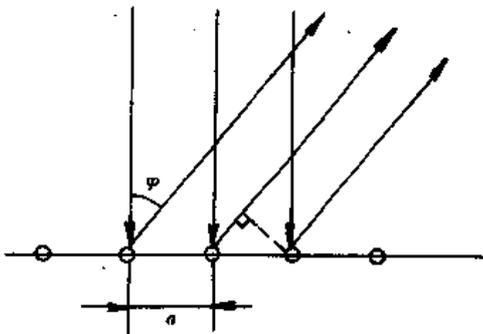


图 1-2 垂直入射的一维点阵的衍射

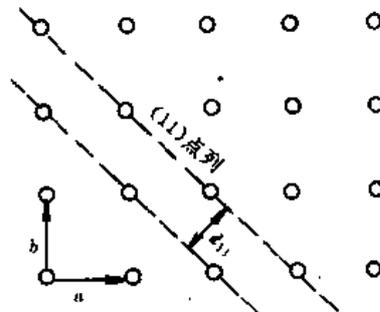


图 1-3 二维点阵示意

LEED 图样是与二维晶体结构相对应的二维倒易点阵的直接投影,因此,LEED 特别适用于清洁晶体表面和有序吸附层等的结构分析。

#### (2)LEED 的应用

LEED 可从两个方面获取表面的信息。根据衍射图样是点、环或模糊图案等,可以了解表面是单晶、多晶还是非晶态。由衍射点的具体图案,可以了解表面分析区晶胞的形状和尺寸。另外,通过对衍射强度的分析,还可以了解多晶表面是否有择优取向(结构)。

LEED 还可用来研究表面覆盖层小于一个原子层的吸附,可以了解吸附层的形成和吸附位置。对电子束来说,如果表面有台阶,则由各台阶衍射之间会发生干涉现象。规则的台阶使一些衍射斑点分裂成双重的,如果台阶是不规则的排列,则使一些衍射点弥散,一些斑

点保持明锐。如果表面很粗糙,那么衍射图将模糊,且 LEED 荧光屏上的弥散背影强度也将增加。LEED 斑点强度与背景强度之比可用作检查表面质量(平整度、清洁度)的一种重要标准。此外,由 LEED 衍射图还可以推算出台阶高度和台阶密度。

## 2. 高能电子衍射(High Energy Electron Diffraction——HEED)

根据电子波的原理,高能电子(能量大于 10keV)也会产生衍射,它也可用来分析表面。但由于高能电子有较大的穿透力,其平均自由程为 20~100 Å,为了分析表面,宜用掠入射,而不象 LEED 采用垂直入射。低能电子的散射因子在很大程度上与能量和方向有关,在理论计算上受到限制;而高能电子的散射因子较易计算。

图 1-4 是反射式高能电子衍射示意图。电子枪(它的阴极工作电压相对于接地样品为 -V)射出的聚焦电子束,经微小的孔径(例如 50μm)抵达细心放置的样品表面,并在荧光屏上显示出反射电子图样。

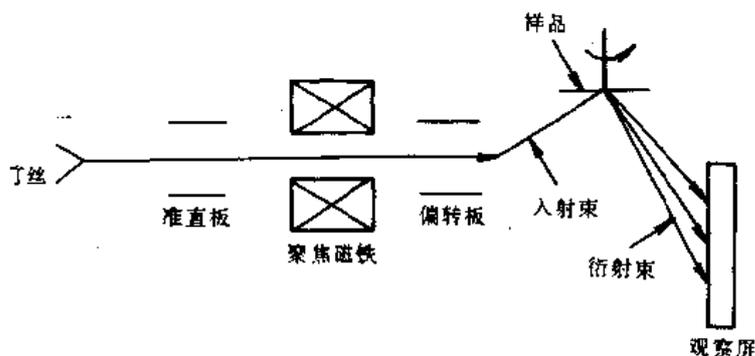


图 1-4 反射式高能电子衍射(RHEED)示意图

由于 HEED 采用了近掠入射,才使这种方法对表面形貌的不规则性更加敏感。高能入射电子束比低能电子束能更好聚焦,但是在进行掠射时,入射束会覆盖约 1cm 长的表面。如果表面不很平整,入射电子束就会透过小的突起部位,并使这些小丘和类似物产生透射衍射图样。所以 LEED 和反射式高能电子衍射(RHEED)在技术上和应用中都有明显的差别。

如果表面是不平整的,则掠射电子束就会贯穿表面的突起部分,呈现透射衍射图样。因此 RHEED 适合于研究平整表面的生长物。Sewell 等人曾用 RHEED 研究了固体晶体的二维表面结构,但衍射图样不清晰。八十年代以来,日本东北大学研制成高性能的 RHEED 仪,对 Si、Ge、Au 等表面进行了研究,得到了大量表面信息的清晰图样。他们声称,用 LEED 法观察到的表面结构现象,用 RHEED 几乎完全可以看得到。

高能电子束强度高,平行度好,能获得非常明亮、清晰的衍射图样,可用来详细研究晶体的表面结构。用 LEED 法研究高温状态下发生的现象,精密地分析倒易晶格,研究晶体生长等都有一定困难,这方面 RHEED 则可以弥补其不足。在 LEED 中,因样品和荧光屏的位置关系,样品温度升到 500°C 以上时,就观察不到衍射图样。而在 RHEED 中,温度高达 1300°C 时也能观察到衍射图,因此它可以用来研究外延过程中材料表面的变化,分析微晶体的结构方位、大小等,还能研究晶体的生长扩散和氧化等过程。

### 1.2.3 光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy)

光电子能谱就是利用光子与固体表面的光电效应。分析发射出的光电子的能量分布和

角度分布,进而分析表面的成分和价态。

显然,从固体表面逸出的光电子的能量与它原来在原子中所处的状态有关,还与和它作用的光子能量有关。为了能精确地分析表面的成分和价态,要求光子的能量一定,即要用单色光源。目前一般用 X 射线和紫外线作为光源,分别称之为 X 射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS)。我们重点讨论 X 射线光电子能谱。

### 1. X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy——XPS)

XPS 是用 X 射线激发内壳层电子(芯电子),然后分析这些芯电子的能量分布,从而进行元素的定性分析和化学状态分析。XPS 又称化学分析用电子能谱(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis——ESCA)。

#### (1) 分析原理

XPS 的分析原理是基于爱因斯坦的光电理论,图 1-5 表示了光电子发射过程的能量关系。图中  $E_k$  为光电子动能,  $h\nu$  为光子能量,  $E_b$  为电子结合能,  $\phi_{\text{sample}}$  为样品功函数,  $\phi_{\text{spec}}$  为谱仪材料的功函数,  $E_f$  为费米能级。因此,光电子的功能可用下式表示:

$$E_k = h\nu - (E_b + q\phi_{\text{spec}}) \quad (1-4)$$

可见,对于给定的分析仪器来说,  $\phi_{\text{spec}}$  为常数,因此光电子动能只取决于结合能  $E_b$ 。对于不同的元素,其电子结合能差异很大,故 XPS 可用于元素定性分析。

#### (2) 化学位移(Chemical Shift)

原子的某个内壳层电子的结合能受到核内电荷和核外电荷分布的影响,任何引起这些电荷分布变化的因素,都可能使原子内壳层电子的结合能发生变化,在光电子能谱图上可以看到光电子能谱峰的位移,这种现象称为电子结合能位移。由于原子处于不同化学环境而引起结合能的位移称为化学位移;由物理因素而引起的结合能位移称为物理位移。

对于离子化合物,可对化学位移进行定性讨论。一个原子的内壳层电子受到原子核的场引力和其它电子的斥力。从另一个角度来看,斥力可理解为一个电磁屏蔽效应。若价电子移去,电子云密度减小,则对内壳层电子的屏蔽效应也减小,从而内壳层电子的结合能就增大,反之也一样。价壳层电子密度变化愈大,结合能的变化也愈大,光电子谱峰的位移也愈大。

#### (3) XPS 的应用

##### ① 元素定性分析

周期表中每个元素的电子层结构是不相同的,每个元素可以用它的电子结合能来表征。不同元素具有不同的电子结合能,根据光电子能谱峰的位置,就能鉴别样品中某元素的存在。因此,根据 X 射线光电子能谱,首先可以获得关于化合物元素组成的信息。

表 1-3 列出了一些元素的 K 层电子结合能。可见结合能随原子序数的增加而增加,一般相邻元素之间的结合能相差很大,为此很容易将它们区分开来。

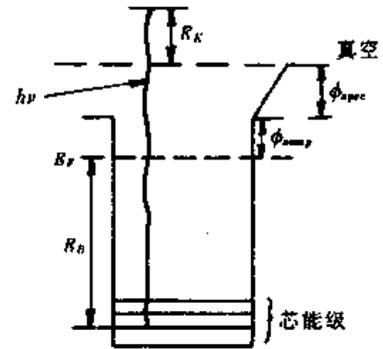


图 1-5 光电过程的能量关系

表 1-3 第 2~3 周期元素的 K 层电子结合能

元素	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
结合能(eV)	55	111	188	285	399	532	686	867	1072	1305	1560	1839	2149	2472	2823	3203

图 1-6 为化合物  $(C_3H_7)_4N^+S_2PF_2^-$  的 XPS 谱图, 可见, 除氢以外的其它元素的光电子谱线在图中清晰可见。

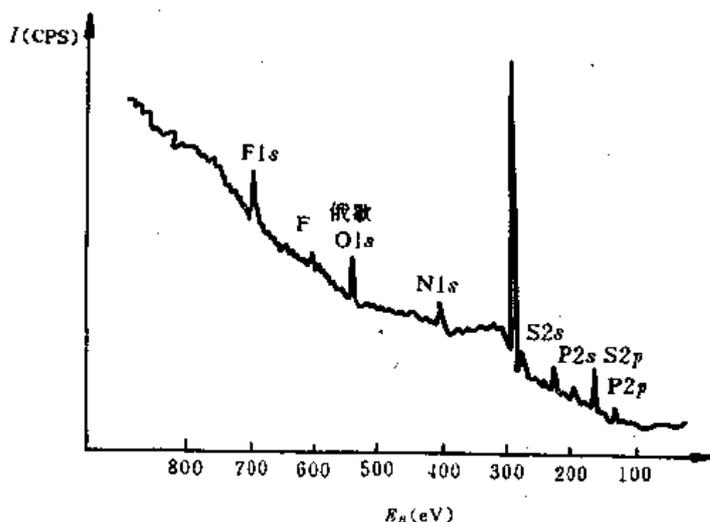


图 1-6  $(C_3H_7)_4N^+S_2PF_2^-$  的 XPS 谱图

### ② 定量分析

XPS 定量分析的依据是测量光电子谱线的强度, 在谱图中它就是光电子峰的面积, 由记录到的谱线强度反映原子的含量或相对浓度。XPS 的谱线强度可用下式表示:

$$I_i = AfQn_i\sigma_i\lambda(E_i)T(E_i) \quad (1-5)$$

其中  $A$  为样品有效截面,  $f$  为入射到样品的 X 射线通量,  $n_i$  为  $i$  元素在样品中的浓度,  $Q$  为待测谱线对应轨道的电离截面,  $\sigma_i$  为光电子截面(光致激发几率),  $\lambda$  为电子的自由程,  $T$  为分析器的传输效率。

如果样品中有  $i$  和  $j$  两种元素, 则:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{n_i\sigma_i\lambda(E_i)T(E_i)}{n_j\sigma_j\lambda(E_j)T(E_j)}$$

定义  $S = \sigma\lambda(E)T(E)$ ,  $S$  称为原子灵敏度, 则:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i/S_i}{I_j/S_j} \quad (1-6)$$

如果元素的灵敏因子  $S$  已知, 则根据上式, 由 XPS 的信号强度, 可求得同一样品中各元素的相对浓度。

### (4) 表面氧化和吸附研究

金属表面氧化后, XPS 谱线将发生化学位移。例如把金属铍在  $10^{-5}$  托的气压下蒸发到铝基片上, 然后用  $AlK_{\alpha}$  射线照射样品, 测量其光电子能谱, 所得的谱线如图 1-7 所示。由于氧化, 使金属铍的  $1s$  电子结合能向高能量方面移动了  $2.9eV$ 。

当固体表面有不同的吸附物时, XPS 谱线也要发生变化。例如, 让清洁的铂薄膜暴露于

一氧化碳的气氛中(CO 气体的压力大约是  $10^{-1}$  托), 在暴露时用电子束轰击样品表面, 使铂表面吸附的 CO 分子分解成一层碳, 然后在  $10^{-1}$  托的 CO 气体中冷却至室温, 接着在真空中冷却到 110K 并让样品暴露于  $10^{-6}$  托的  $\text{CO}_2$  气体中。经过这些处理以后的铂表面显然会存在 C、CO 和  $\text{CO}_2$  三种分子。用 XPS 分析表明, 这三种分子中的 C1s 光电子谱可以清楚地分开, 如图 1-8 所示。

#### (5) 深度剖面分析

用 XPS 与溅射剥离技术相结合, 可以对表面进行逐层分析。首先确定溅射速率, 然后逐层观察元素的主光电子峰及其强度随溅射时间的变化, 就可以了解元素沿深度方向的分布。

### 2. 紫外光电子能谱 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy——UPS)

UPS 的分析原理基本上和 XPS 相仿, 不过紫外光光子的能量比 X 射线小, 一般为 20~40eV。这种能量的电子进入表面的深度约为 5~20 Å。由于其能量低, 只能激发外壳层电子和价电子。

#### (1) UPS 的分析原理

最初紫外光电子能谱主要用来研究气体分子, 近年来已越来越多地用于研究固体表面。由于紫外光光子的能量较小, 只能电离结合能不大于紫外光能量的外壳层能级, 因此对于气体分子, 还必须考虑它被电离后生成的离子的状态。

紫外光电子能谱测量与分子轨道能量的实验参数——电离电位 ( $IP$  或  $I$ ) 紧密相关。原子或分子的第一电离电位通常定义为从最高的填满轨道能级激发出一个电子所需的最小能量; 第二电离电位定义为从次高的已填满的中性分子的轨道能级激发一个电子所需的能量。

能量为  $h\nu$  的入射光子从分子中激发出一个电子以后, 留下一个离子, 这个离子可以振动、转动或以其它激发态存在。如果激发出来的光电子的动能为  $E$ , 则:

$$E = h\nu - I - E_v - E_r \quad (1-7)$$

其中  $I$  是电离电位,  $E_v$  是分子(离子)的振动能,  $E_r$  是转动能。  $E_v$  的能量范围大约是 0.05~0.5eV;  $E_r$  的能量更小, 至多只有千分之几电子伏。目前用高分辨紫外光电子谱仪(分辨率约为 10~25meV), 容易观察到振动精细结构。

#### (2) UPS 的应用

与 XPS 的原理相似, 利用紫外光电子谱的“指纹”特性, 可进行定性和定量分析, 但在表面物理中主要用 UPS 来研究吸附和解吸。首先对清洁表面测量 UPS 谱, 然后引入吸附物, 并再次测量表面的 UPS 谱, 对二种谱线进行比较, 就可以鉴别吸附物是否分解, 并可区分是物理吸附还是化学吸附。

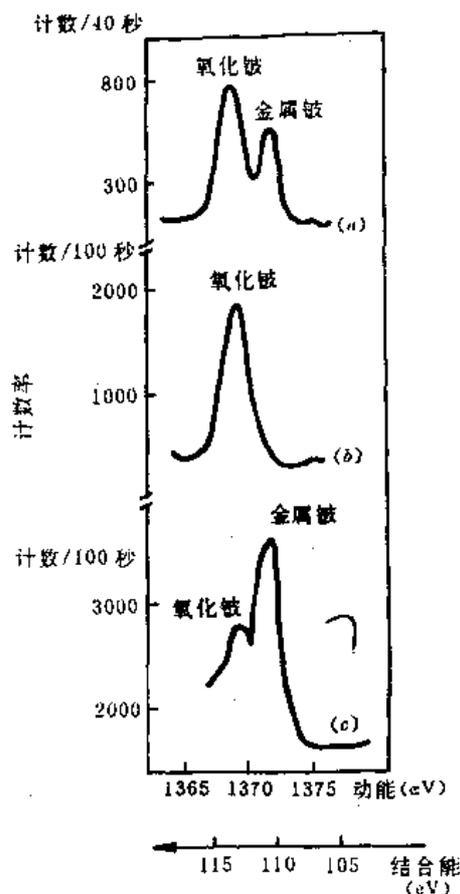


图 1-7 Be 的 1s 电子的光电子能谱 (a)表面氧化 (b)完全氧化 (c)部分还原

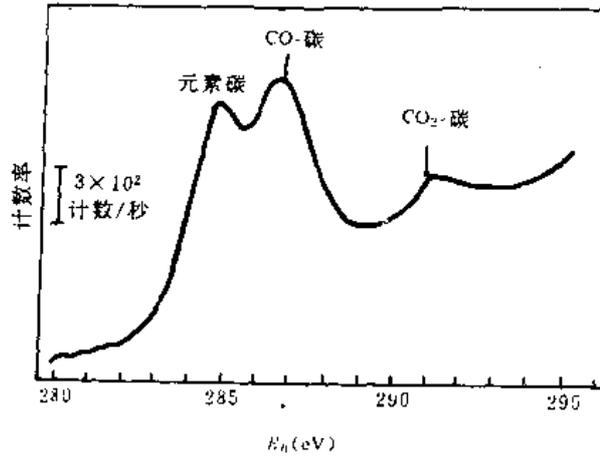


图 1-8 吸附在铂上的 C、CO 和 CO<sub>2</sub> 的 XPS 谱图

UPS 还可以用来研究固体表面的电子结构和表面能带。例如研究洁净硅表面，晶体在  $10^{-11} \sim 10^{-12}$  托超高真空下劈开，然后用紫外光电子能谱测量新解理面。测得的 UPS 谱表明，除了有体内结构外（它们的初态和终态能量随光子能量的不同而不同），还观察到一个宽达 1.8eV 的表面能带，在费米能级以下 1.1eV 和 0.5eV 处有两个峰（它们的初态能量不改变）。这个表面带的密度估算表明，带内每平方厘米大约包含  $8 \times 10^{14}$  个电子/cm<sup>2</sup>，也就是说，大概每一个表面原子一个电子。

UPS 的实际探测深度是 10 埃至几十埃。光电子能谱产生的荷电效应（受激后表面带电）与入射光子能量有关。当光子能量低于 50eV 时，荷电效应基本上可以不计，故紫外光电子能谱用来分析半导体、绝缘体非常有效。

#### 1. 2. 4 俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy——AES)

AES 是利用原子（分子）产生俄歇电子来进行分析的。俄歇电子是在 1925 年，俄歇 (Auger) 在威尔逊 (Wilson) 云室内观察到的，他正确地解释了这种电子的来源。但直到 1953 年，Lander 才首次从二次电子能量分布曲线中第一次辨认出俄歇电子能谱。由于俄歇电子信息强度小（其典型值是入射电子的  $10^{-5}$  倍），无法从本底区分开来。到 1967 年，Harris 采用电子能量分布微分法 ( $dN/dE \sim E$ )，使二次电子能量分布曲线上的俄歇峰同本底区分开来。从此 AES 成为一种有效的表面分析方法。七十年代以来，AES 已迅速地发展成为一种强有力的固体表面分析方法。

X 射线、高速运动电子、高能离子与表面作用后，都能使原子离子受激，当它们以无辐射方式去激时，就发射俄歇电子。因 X 射线聚焦困难，离子束技术复杂、成本高，所以目前 AES 仪都是由电子束激发的。

##### 1. AES 分析原理

在 AES 中，俄歇电子是由能量为 1~8keV 的电子束与表面作用产生的。具有这样能量的电子可深入样品的深度为 1~2 $\mu$ m。在这个区域内会产生俄歇电子。但能离开表面的俄歇电子由其平均自由程来决定，只有在平均自由程范围内的俄歇电子，才能逸出表面而被检测。

俄歇电子的发射是一种双电子三能级过程。图 1-9 是单电子离化的硅原子中俄歇电子发射的示意图。图的右边表示的是价带的能态密度。

一个内层的  $K$  电子,被激发或电离后,留下了空位(空穴)。当较高能级( $L_1$ )上的电子去占据这个空穴时,将发出光子,其能量为  $h\nu_{L_1 \rightarrow K}$ 。如果产生无辐射激发,将同一能级( $L_1$ )或较高能级( $L_{2,3}$ )的电子电离,这种电子称俄歇电子,这个过程称俄歇过程。

俄歇电子是一种受激原子的无辐射去激时发射的电子,具有  $50 \sim 1500\text{eV}$  的能量,随不同元素和不同跃迁过程而异。在以下讨论中我们用  $E_x$  表示俄歇电子的能量。

常用  $KL_1L_{2,3}$ ,  $C_1C_2C_3$  和  $WXY$  等符号来描述俄歇过程。当  $X=Y$  时,称为  $WXX$  过程;如果跃迁包括价电子在内,第二和第三能级是相同的,称  $WVV$  过程。

一般结合能以费米能级为标准。对一个  $WXY$  俄歇电子

$$E_{A(WXY)} = (E_w - E_x) - E_y - \phi \quad (1-8)$$

式中  $\phi$  为材料的功函数。显然第一周期的元素氢和氦不能产生俄歇电子。由(1-7)式可见,俄歇电子的能量与入射粒子的能量无关。

俄歇过程以后,原子变成双电荷离子,所以必须对(1-8)式加以修正。对于一个原子序数为  $Z$  的原子  $A(Z)$ ,俄歇电子的能量可近似地表示为

$$E_{wxy}(Z) = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y(Z+A) - \phi_A \quad (1-9)$$

上式中  $A$  表示核电荷的增加,其值约为 1,实验中发现  $\frac{1}{2} < A < \frac{3}{2}$ 。从理论上讲,上式中的各项能量可以根据量子力学来计算。

由于能级间可能的结合相当复杂,这就使得材料的俄歇谱线非常复杂,一般比 UPS 或 XPS 要多得多。观察到的谱线相当于  $X, Y=V+1$ 。这可认为是俄歇过程的“选择规则”。

## 2. 俄歇信号和谱线的命名

图 1-10 是一个具有  $1000\text{eV}$  电子源产生的碰撞能谱示意图。在  $1000\text{eV}$  侧,有一条很高的谱线,这相当于大部分电子的弹性散射。在此附近有几个小峰,这是非弹性散射。它们对应于等离子(plasmon)、多能级激发或离子化等过程。该图的右上角为接近  $1000\text{eV}$  处的等离子激发峰区( $Y$ 区),图中的  $B$  区为多能级激发等能量损耗峰区。

一般元素的俄歇电子的能谱在  $0 \sim 400\text{eV}$  范围,  $WVV$  ( $CVV$ ) 过程的俄歇电子比  $WXX$  ( $CCC$ ) 出现在更高的能区,因为从芯能级激发所需的能量比价带高。由图可见,俄歇峰在能谱上仅是几个小峰,这表示对次级电子来说,它的数目较少,很难进行识别。在俄歇能谱中,若对信号微分,则可把次级电子形成的背景除掉,这样就突出了俄歇峰。我们用  $dN(E)/dE$  来描述俄歇过程的特征。

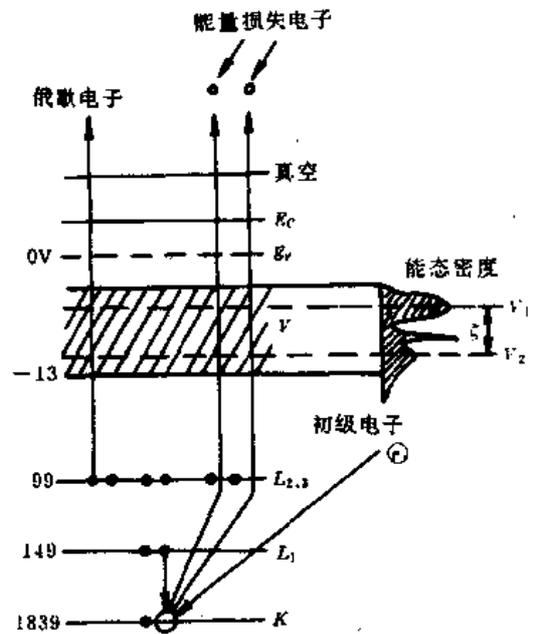


图 1-9 单电子离子化的硅原子( $KL_1L_{2,3}$ )

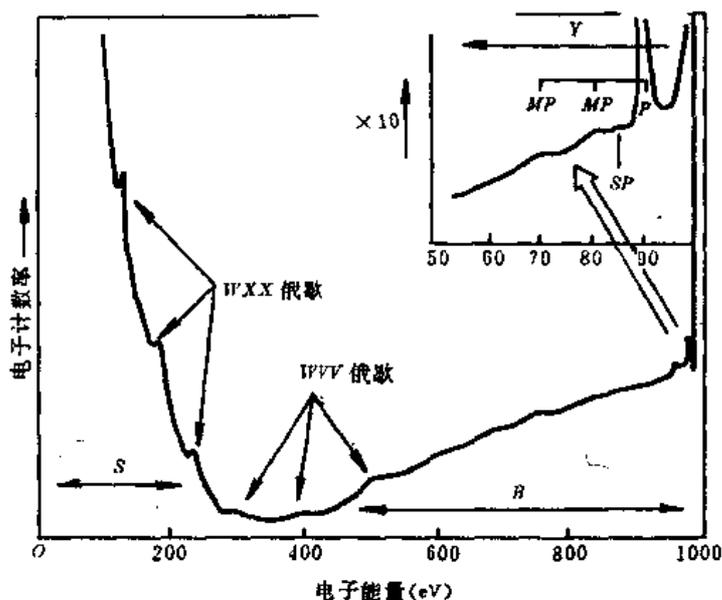


图 1-10 电子激发的俄歇谱

图 1-11 是个典型的以  $dN(E)/dE[N'(E)]$  形式表示的俄歇峰。大多数俄歇峰是不对称的,而且负值(向下)部分通常较尖锐并且可重复性较高,通常将负峰的位置作为俄歇电子的能量。

俄歇峰对各种元素来说具有“指纹”的特征,而且不同元素的俄歇峰分离较远,所以很容易区别。与 XPS 一样,俄歇峰也受到环境干扰,产生化学位移或物理位移,但要仔细解释俄歇谱,有时较为困难。

前面我们曾用 WXY 来表示俄歇过程。在具体工作中,一般要用 X 射线能级来表示。如对于简单的 KLL 族跃迁, X 射线对应的能级为 K,  $L_1, L_2, L_3$ , WXY 方法给出 6 个不同的跃迁:  $KL_1L_1, KL_1L_2, KL_1L_3, KL_2L_3, KL_3L_3$ 。实验中发现,除了原子序数 Z 为低值或高值时,才是 6 条谱线,原子序数 Z 为中间值的元素有 9 条俄歇谱线。关于俄歇谱的具体标识,可参阅有关资料。

### 3. 化学位移

俄歇电子发射常涉及到价电子变化和内层结合能有关的问题。与光电子一样,俄歇电子谱的线形和出现几率最大的能量受化学环境等的强烈影响。如果两个或几个原子形成很强的化学键(如离子键),则内层电子的能级可能移动几个电子伏。在离子键中,由于纯粹的电荷转移,当负电性元素的电子能态向低结合能方向移动时,正电性元素的电子能态则向高结合能方向移动,从而观察到相应的化学位移。当价带电子的状态密度随化学环境变化时,就能观察到由价电子跃迁造成的俄歇峰的形状变化。

X 射线光电子能谱的化学位移与原子的电荷变化直接有关,这种化学位移只涉及一个

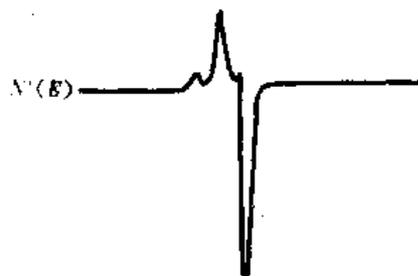


图 1-11 一次微分的俄歇信号

能级,因此比较简单。俄歇电子能谱的化学位移比较复杂,它涉及俄歇跃迁的三个能级。对于 WXY 俄歇跃迁来说,其化学位移是:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_W - E_X - E_Y - (E_W + \Delta W - E_X - \Delta X - E_Y - \Delta Y) \\ &= -\Delta X + \Delta Y + \Delta Z \end{aligned} \quad (1-10)$$

其中  $\Delta W$ 、 $\Delta X$  和  $\Delta Y$  分别表示能级 W、X 和 Y 中的位移,通常这些位移并不相等。一般测得的俄歇位移为 1~20eV 以上。

虽然用微分形式测定俄歇谱有容易观察化学键合效应和判断谱线位置的优点,但这将使化学效应的信息大为减少,如峰形状变化,峰的低能侧形状变化等。

#### 4. AES 的应用

##### (1) 定性分析

俄歇电子具有明确的能量,该能量可根据跃迁涉及到的能级进行估算。在实验中,通常把俄歇电子能谱的负峰的最小值定义为该元素的特征能量。AES 对于表面微量元素有很高的灵敏度,理论上可探测的最小面浓度极限达 0.01% 单原子层。俄歇电子能谱的分析速度比 XPS 快,因此它可以跟踪快的变化。图 1-12 为 304# 不锈钢的俄歇电子能谱图。

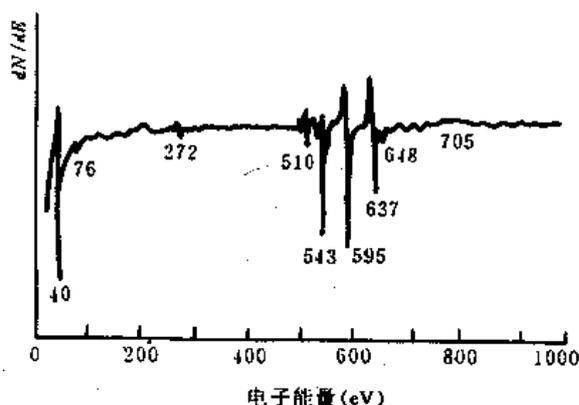


图 1-12 304# 不锈钢的 AES 谱图

##### (2) 定量分析

目前,利用俄歇电子能谱仪进行表面成分的定量分析,精度还比较低,基本上只是半定量的水平。常规情况下,相对精度仅为 30% 左右。如果能对俄歇电子的有效发射深度估计得较为正确,并充分考虑到表面以下基底材料的背散射对俄歇电子产额的影响,精度可能提高到与电子探针相近,即约 5%。

显然,微分俄歇能谱曲线的峰-峰幅值  $S_1 S_2$  的大小,应是有效激发体积内元素浓度的标志。为了把测量到的峰-峰幅值  $I_A$  ( $A$  为某元素符号) 换算成它的原子百分浓度  $C_A$ , 需要采用特定的纯元素标样——银, 并通过下式计算

$$C_A = I_A / I_{Ag}^0 S_A D_A \quad (1-11)$$

其中  $I_{Ag}^0$  是纯银标样的峰-峰幅值,  $S_A$  是元素  $A$  的相对灵敏度因子,  $D_A$  为一标度因数, 当  $I_A$  和  $I_{Ag}^0$  的测量条件完全相同时,  $D_A = 1$ 。

##### (3) 深度剖面分析

AES 的分析深度一般为 5~20 Å, 因此将它与离子刻蚀技术相结合, 可以对材料进行深度剖面分析, 这对于分析固体材料的表面氧化过程和内表面的特性是十分有效的。

#### (4) 化学状态分析

当原子的化学环境发生改变时,俄歇电子能谱也能观察到化学位移。根据化学位移可以判断原子的化学环境、分析元素存在的状态。例如对于金属钒及其各种氧化物的研究。当钒被氧化时,电子从钒原子转移到电负性更大的氧原子上,使钒原子的内层电子结合能变到较高的数值。这种位移可以从  $L_1, M_{1,2}, M_{3,4}$  的俄歇电子能量中得到反映。对于  $V^{2+}, V^{3+}$  和  $V^{4+}$  原子来说,每一个氧化数引起的俄歇位移分别是 0.52, 0.58 和 0.64eV。同一研究中还发现  $O(Δ1V)$  俄歇电子对于  $V(L_1, M_{1,2}, V)$  俄歇电子峰的相对强度比随着 V 氧化态增加而增加。利用俄歇位移和氧与钒的俄歇峰强度比可以判断表面的氧化物种类,跟踪表面上钒原子的氧化作用。

#### 5. 扫描俄歇电子显微镜(Scanning Auger Electron Microscope—SAEM)

近来, AES 仪利用扫描技术,制成了扫描俄歇电子显微镜。与扫描电镜的原理一样,用一电子束在试样表面扫描,收集表面发射出的俄歇电子。由于不同元素的俄歇电子能量不同,这样不仅可以得到各种元素在表面上分布的图样,而且还可以了解形貌。这种扫描俄歇电子显微镜分辨率较扫描电镜低,大概是几百埃。根据显微图象上浓淡色调对比,还可以对表面原子分布作半定量估计。

虽然扫描俄歇电子显微镜出现得较晚,但很快就在半导体、冶金、催化和许多固体材料的表面分析中获得重要应用。它可以方便地用来研究固体表面的元素分布、表面氧化、腐蚀、表面或晶界分凝、表面污染、薄层间扩散等。

#### 1.2.5 其它电子能谱技术

作为表面分析的电子能谱,目前应用最广泛的是 XPS 和 AES,人们往往将它们安装在同一设备上。除以上两种电子能谱外,我们还要简要介绍几种电子能谱技术。

##### 1. 出现电势谱(Appearance Potential Spectroscopy—APS)

出现电势谱又称软 X 射线出现电势谱(SXAPS)。在分析时,将试样作为阴极靶,改变阴极电位,当轰击靶的电子达到一定值时,样品上出现带有特征的 X 射线荧光。把阴极电位(电子束的势能)和 X 射线的强度作成图谱即得到 APS。

图 1-13 表示出现电势与电子结合能的关系。由阴极发射的电子经加速与表面作用后,如果它的能量不足以把芯电子撞出来,但它把芯电子撞到导带中距费米能级为  $e_2$  的某一空态处,而自己也被束缚在距费米能级为  $e_1$  的空态处,则下式成立:

$$qV + q\phi_{cat} = E_B + e_1 + e_2 \quad (1-12)$$

其中  $E_B$  为电子结合能,  $V$  为阴极电势,  $\phi_{cat}$  为阴极功函数。当芯电子与电子束电子都处在费米能级时,  $e_1 = e_2 = 0$ , 这时仍有 X 射线发射, 对应的加速电压为  $V_{crit}$ , 则得到:

$$qV_{crit} + q\phi_{cat} = E_B \quad (1-13)$$

或

$$qV_{crit} = E_B - q\phi_{cat}$$

式中  $V_{crit}$  为临界电压, 当  $V < V_{crit}$  时, 就不会有 X 射线出现。故临界电压与原子的结合能直接有关。

为了消去背底噪声,通常采用电势调制技术。实际上的 APS 谱是软 X 射线强度的二阶导数与外加电压的关系。目前已观察到出现电势的元素有铍、硼、氮、镁、铅、硫等三十多种。APS 可以确定靶材料的表面组分,测定束缚能、空带能态密度和表面原子的电子结构等。

APS 设备较简单、成本低,目前它已成为研究金属或合金偏析、氧化、腐蚀、催化等物理化学过程的有力工具之一。

## 2. 软 X 射线发射谱 (Soft X-ray Emission Spectroscopy—SXES)

软 X 射线习惯上又称 X 射线荧光。它是用入射电子束将芯能级上的电子打掉,其它壳层上的电子跳到芯能级上而发射出的 X 射线。由于各种元素有自己的特征壳层结构,因此能够发射出特征 X 射线荧光谱。X 射线荧光分析法很久以来就是一种常规的分析方法。由于材料本身对 X 射线的自吸收,使发射出的 X 射线强度减小。对于块状材料来说,分析灵敏度会降低;而对于表面分析来说,这到是一个优点。

X 射线荧光主要是将内壳层电子打掉而发射出来的。因此,对于轻元素,X 射线荧光是较弱的;而对于较重元素,X 射线荧光强度较强,故它适用于分析重元素。俄歇电子发射几率随着原子序数增加而减小,因此把 AES 和 SXES 结合起来,几乎可以分析周期表中的所有元素。

对于轻元素,软 X 射线发射谱的灵敏度比 AES 小一个数量级。由于 X 射线有较大的穿透性,为了分析表面,电子束应采用掠入射法。这样有一部分未发生非弹性散射的高能电子形成衍射图(RHEED),可提供表面结构的信息,而 SXES 则提供表面成分的信息。X 射线荧光目前已作为一个附件装在电镜上,又称电子探针。

## 3. 电子能量损失谱 (Electron Energy Loss Spectroscopy—EELS)

电子能量损失谱的分析原理是,用一束电子碰撞样品,电子与表面原子(分子)作用,使它们进入较高的轨道,入射电子损失一部分能量  $\Delta E = E_1 - E_2$ ,  $E_1$  为入射电子能量,  $E_2$  为散射电子能量,若  $E_1$  不变,只要测出  $E_2$  就可以显示被测分子的激发能。这种能量的损失与电子激发声子、体内等离子体振荡及表面等离子体有关。从能量损失谱,可以获得各种元素激发的信息,了解表面的电子态。它的信息深度为  $0 \sim 10 \text{ \AA}$ ,灵敏度为 0.1 单层。

# § 1.3 离子束技术

## 1.3.1 离子束获取表面信息的特点

离子比光子、电子都重,它轰击表面时产生的效应非常明显。离子不仅具有电荷,而且还有电子结构和原子结构。当离子与表面原子接近时,除有静电场和接触电势差等作用外,它本身还可处于不同的激发电离态。离子还可以和表面产生各种化学反应。总之,离子与表面作用后,提供的信息非常丰富,但有相当一部分现象还没有得到很好的解释。概括地说,离子束分析技术有如下特点:

### 1. 可以得到最表面的信息

由于离子比电子、光子大,不易进入固体内部,用低能离子束可以得到表面的单层信息。

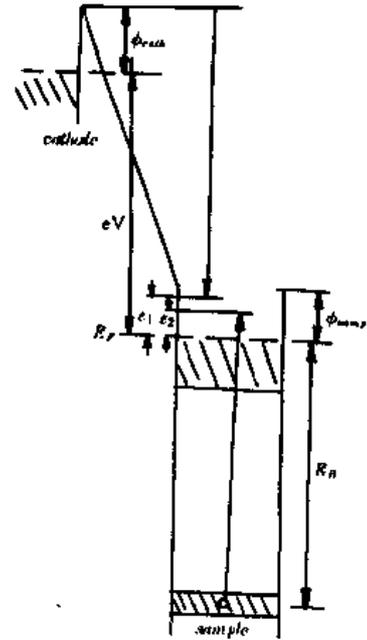


图 1-13 出现电势与电子结合能的关系

离子散射谱和静态二次离子质谱均是用低能离子束获取最表面的信息。

## 2. 可以得到很高的检测灵敏度

在 XPS 和 AES 分析中,信息由激发的光电子和俄歇电子提供。而入射电子和其它二次电子也可能进入收集系统,故信噪比较小,这就限制了这些设备的痕量杂质分析能力。

二次离子是直接来自表面的,只有试样表面有这种成分,才能成为二次离子而被检测到,因此二次离子质谱的信噪比很高。二次离子谱检测表面的成分含量可达 ppm( $10^{-6}$ ),甚至可达 ppb( $10^{-12}$ )数量级,比 XPS 和 AES 至少高两个数量级。

## 3. 可以得到丰富的表面信息

XPS 和 AES 都无法分析氢、氮等轻元素,也无法分析同位素,而二次离子质谱可以分析所有的元素,且可以分析同位素和化合物。用离子轰击表面可以获得正离子、负离子、离子碎片、多电荷离子等丰富的信息,从中可以得到有关化合物、原子结构等多方面的信息。

## 4. 离子束使表面状态不稳定

在离子束的轰击下,表面会受到明显的辐射损伤。如二次离子质谱就是建立在离子溅射的基础上,因此这是一种破坏性分析。在分析过程中,试样表面的几何形状和成分都会不断地变化。

## 5. 识谱困难

因为离子与表面相互作用的过程很复杂,要完满地解释一些谱图较为困难。如 SIMS 中的一些谱图,至今还不能解释得很清楚。近年来,由于计算机的普遍采用,这些困难正逐步得到克服。

## 6. 会出现基体效应

在 SIMS 中,由于某一成分的存在,使另一成分的二次离子产额发生显著变化。例如,氧会使大部分金属的正二次离子产额增加 2~3 个数量级,从而给定量分析带来很大困难。

### 1.3.2 离子散射谱(Ion Scattering Spectroscopy——ISS)

入射离子与固体表面作用后,会使离子发生散射。分析散射离子的能量及其分布,可以得到表面的许多信息。

#### 1. 低能离子散射谱(Low Energy Ion Scattering Spectroscopy——LEISS)

低能离子散射谱是利用 0.1~10keV 的单能平行离子束打在靶面上,然后在某一特定角度测量散射离子的能量分布,即可得到离子能量谱。在能谱上,根据峰的位置和高度,就能了解表面原子的质量、化学成分或原子数目。对于单晶靶,随着入射和反射角的变化,会产生不同的峰位和相对高度,由此得到表面结构的信息。

#### (1)分析原理

1967 年,Smith 首先提出了这种表面分析方法。他用 0.5~3.0keV 的  $\text{He}^+$ 、 $\text{Ne}^+$ 、 $\text{Ar}^+$  等离子轰击多晶铂和镍靶。这一过程可以认为是简单的二元弹性碰撞,应满足能量守恒和动量守恒。实际上,轰击表面的离子使表面原子处于受激状态,甚至发射电子,这样二元碰撞时能量就不再守恒了。但一般情况下,这种能量的偏差很小,可以看作一个微扰项。因此,离子与表面原子的作用,基本上满足能量和动量守恒关系。图 1-14 为入射离子与样品中的原子发生碰撞的示意图,其中  $M_0$  为入射离子的质量, $M_T$  为靶原子的质量, $\theta$  为散射角。根据能量和动量守恒关系得到:

$$\frac{P_0^2}{2M_0} = \frac{P_s^2}{2M_0} + \frac{P_T^2}{2M_T} \quad (1-14)$$

$$P_0 = P_s + P_T$$

式中  $P_0$  为入射离子的动量,  $P_s$  和  $P_T$  分别为碰撞后散射离子和靶原子的动量。当散射角  $\theta$  为  $90^\circ$  时, 得到下式:

$$\frac{P_s^2}{P_0^2} = \frac{E_s}{E_0} = \frac{M_T - M_0}{M_T + M_0} \quad (1-15)$$

其中  $E_s$  和  $E_0$  分别为散射离子和入射离子的能量。从 (1-14) 式得到散射离子的能量为:

$$E_s = E_0 \frac{M_T - M_0}{M_T + M_0} = f(M_T) \quad (1-16)$$

可见, 当  $E_0$  和  $M_0$  一定时,  $E_s$  仅与靶原子质量  $M_T$  有关。对于不同的  $M_T$ ,  $E_s$  在不同的地方出现峰值。因此, 由低能离子散射谱峰的位置可以进行元素定性分析, 而由峰的强度可进行定量分析。散射离子束流  $I_s$  由下式决定:

$$I_s = K\sigma(M_T, M_0, E_0, \theta)[1 - P_n(v_s)] \cdot G(E_0) \quad (1-17)$$

式中  $K$  是一个固有常数, 与离子流有关;  $\sigma$  为散射截面;  $P_n$  为中性化几率;  $G$  是几何因子,  $v_s$  为散射离子的速度。

离子未到达表面, 在一定的距离内, 价带内的电子可以通过隧道效应, 使离子成为中性。这时虽然与表面碰撞后, 能量的分布也遵守以上公式, 但它们呈中性, 无法检测。一般情况下,  $(1 - P_n)$  约为  $10^{-3}$  数量级, 故散射离子流比较小。

离子散射截面与原子序数有关, 如图 1-15 所示, 其数量级为  $10^{-17} \sim 10^{-19} \text{cm}^2$ 。为了对表面进行定量分析,  $P_n$  和  $\sigma$  是二个非常重要的量。一般用标准样品和其它方法比较后将它们确定, 然后进行定量分析。

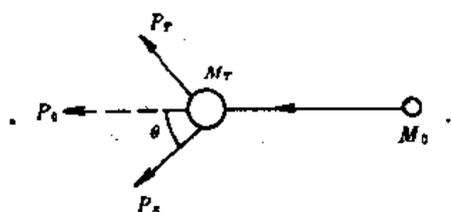


图 1-14 离子弹性碰撞过程

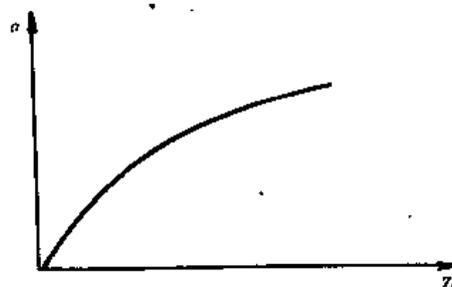


图 1-15 散射截面( $\sigma$ )与原子序数的关系

## (2) LEISS 的应用

低能离子散射谱可以用来作表面元素的定性和定量分析。因为离子只能进入表面  $1 \sim 2$  原子层, 故获得的信息是真正来自表面的。当然 LEISS 的离子也可能进入更深的表面区域, 但这些离子很快就为表面原子的电子(价带电子)中和, 反射出来的是中性粒子, 不会被仪器检测到。另外, 利用低能离子散射谱还可以对表面进行结构分析。

## 2. 高能离子散射谱(High Energy Ion Scattering Spectroscopy——HEISS)

高能离子散射谱又称卢瑟福(Rutherford)背散射谱(Rutherford Back Scattering——RBS)它是利用 MeV 数量级的高能离子与表面作用, 产生卢瑟福背散射而形成的离子谱, 可以用来分析表面成分。这种分析方法是在 1957 年, 由 Rubin, Passell 和 Bailey 三人首次提出的。

### (1) RBS 的分析原理

RBS 是用 1~30MeV 的离子束(通常用 He<sup>+</sup>)与固体相互作用,离子束的宽度为 10μm 到 1mm。在发生背散射时,因 He<sup>+</sup> 离子半径较小,可进入原子芯与原子核相互作用,一般可以近似认为是弹性碰撞。

图 1-16 为高能离子散射示意图。散射离子损失一部分能量,其能量从 E<sub>0</sub> 变到 KE<sub>0</sub>,K 称为运动反冲因子,与入射离子质量、靶材料表面原子质量以及入射角度有关,可用下式表示:

$$K = \frac{E}{E_0} = \left[ \frac{(M_2 - M_1 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (1-18)$$

其中 M<sub>1</sub> 为入射离子质量, M<sub>2</sub> 为表面原子质量, θ 为散射角。在分析过程中,各种元素的 K 值都是事先已知的,因此从 E = E<sub>0</sub>K 就可以鉴别出不同的元素及同位素。

由于高能离子会进入样品一定的深度,这些进入样品的散射离子的能量损失 ΔE 随进入距离的增加而增大,即:

$$\Delta E = KE_t - E_i = [\varepsilon] N A t \quad (1-19)$$

其中 [ε] 称为阻止截面因子, N 为样品中的原子密度,上式也可写成:

$$\Delta E = [S] A t \quad (1-20)$$

[S] 称为阻止因子。当厚度 At 小于 0.5 μm 时,可以认为能量损失 ΔE 与厚度成正比,即 [S] 为常数。如果元素的阻止因子 [S] 为已知,则可以从 ΔE 中计算出该元素的分布厚度。

### (2) RBS 的应用

根据 RBS 谱线的位置和强度,可以进行元素或同位素的定性和定量分析。从 RBS 谱各平台区的最大能量 KE<sub>0</sub>, 可以确定样品中有哪些元素。由背散射离子的总数,还可以确定元素的含量。RBS 定量分析不用制标样,因此应用十分方便。图 1-17 为 Si-Au 体系的 RBS 谱图,由于高能离子的散截面与 E<sub>0</sub><sup>2</sup> 成反比,因此谱线的低能端比高能端高些。

设离子的入射深度为 t(又称射程),在散射角 θ 处探测器接收的立体角为 Ω,则探测到的离子总数为

$$H = \sigma \Omega Q N t \quad (1-21)$$

式中 σ 为散射截面,可由实验测定,也可由理论计算得到, N 为欲分析元素的密度, Q 为入射离子总数,则:

$$N = \frac{H}{\sigma \Omega Q t} \quad (1-22)$$

对于 A、B 两种元素,可以得到:

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \frac{N_A}{N_B} \quad (1-23)$$

其中 σ<sub>A</sub>、σ<sub>B</sub> 都可由查表得到, H<sub>A</sub>/H<sub>B</sub> 由测量谱中的高度确定,这样就可以得到二种原子的相对浓度 N<sub>A</sub>/N<sub>B</sub>。HEISS 要用高能离子源,一般要用加速器或高能离子注入设备,故分析费用

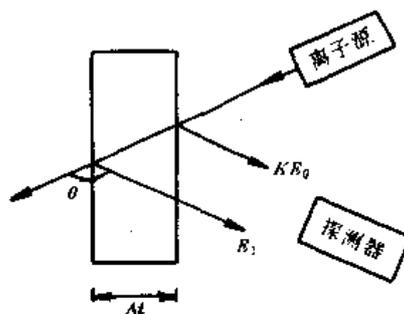


图 1-16 RBS 散射示意图

较为昂贵。

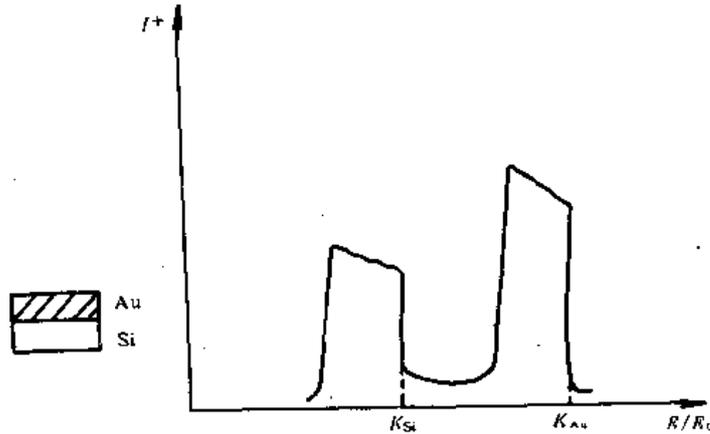


图 1-17 Si-Au 体系的 RBS 谱图

### 1.3.3 二次离子质谱(Second Ion Mass Spectroscopy——SIMS)

近二十年来,出现的一些固体表面分析仪,如 LEED 只能测定单晶表面原子的几何排列,而不能测定固体表面的化学组成。低能离子散射虽然能探测表面原子层的化学组成和原子排列等细节,但不能识别表面原子的键合态,故不能探测化合物。

SIMS 探测信息的深度在单层范围,可直接探测化合物,特别是对轻元素(如氢及其化合物)非常灵敏,并能分辨同位素。它对许多元素和化合物均有很高的灵敏度,探测极限达  $10^{-6}$  原子单层,或  $10^{-14}$ g 以下。目前 SIMS 已成为分析固体表面化学组成和键合态的一种有力工具。

#### 1. SIMS 的分析原理

SIMS 是用能量为几千电子伏至 20keV 的离子束与表面作用,溅射出二次离子,通过四级质谱仪分析出二次离子的成分,从而获得表面的信息。SIMS 的分析区域可降低到  $1\sim 2\mu\text{m}$  的直径,分析深度小于  $50\text{\AA}$ 。目前,常用的离子源有  $\text{Ar}^+$ 、 $\text{O}_2^+$ 、 $\text{Ne}^+$  和  $\text{O}^-$  等。

能量为几千电子伏的离子轰击固体表面,在固体的表面区内将发生能量交换和电子转移等极为复杂的过程,结果从表面溅射出正负离子、离子团、中性原子、原子团等。对带电荷的离子或离子团,可以用质谱的办法将它们分开。

#### 2. 二次离子及其形成机理

##### (1) 二次离子产额

二次离子产额是指每个入射离子产生的二次离子数。样品中元素 A 的正负二次离子产额  $S_A^\pm$  可以表示为

$$S_A^\pm = \gamma_A^\pm C_A S \quad (1-24)$$

其中  $\gamma_A^\pm$  是溅射元素 A 中的二次离子与中性粒子与带电粒子的总和之比,  $C_A$  是样品中元素 A 的原子浓度,  $S$  是基体的总溅射原子产额(每个入射离子产生的原子数)。  $\gamma_A^\pm$  和  $S$  与样品的基体成分有很大关系,  $\gamma_A^\pm$  对表面的电性质很敏感,而  $S$  在很大程度上由元素的结合能决定。

关于二次离子的产生的解释是一个相当复杂的问题。它涉及处于基态和激发态的原子、

分子同周围固体表面电子态的相互作用。对二次离子发射有具体贡献的过程有：从基体发射出的激发态原子，通过某种去激而电离；由表面化合物的分子解体而引起的电子重新分布电离以及表面离化等。下面对正负离子的溅出过程作简要说明。

### (2) 正离子溅出过程

正离子的溅出过程有两种说法，一种是动力学过程，另一种是化学电离过程。动力学过程是指一次离子轰击样品表面后，表面原子受激，并产生级联碰撞过程。电离的离子跑到表面，当它一离开表面，导带电子通过隧道效应将其中和，最后被发射出去。但是，这些中性离子处于受激状态，可能发射俄歇电子而变成正离子。化学电离过程是指离子轰击表面后，在表面产生化学反应，并发生电子交换过程，这样导带电子数将大大减少，导带电子的隧道效应对正离子逸出的影响将减小。化学电离过程产生的正离子数远比动力学过程多。

对于纯金属，由于导带中有大量自由电子，这时溅射主要是动力学过程，故正离子产额较小。若金属表面吸附一部分氧，个别区域生成了氧化物膜，由于氧化物是不良导体，这时化学电离过程占主要地位，这样正离子的溅射率就会大大增加。

### (3) 负离子溅出过程

产生二次负离子的机理和二次正离子发射的条件几乎相反，这时溅射粒子最初激发的情况并非主要因素。负离子的生成几率基本上受基态结构的电子亲和力和表面态电子结合能控制的低能共振过程所支配。

根据以上模式，如果某些原子团具有吸引电子的能力，则形成二次负离子。在实验中发现的负离子有  $C_2^-$ 、 $BO^-$ 、 $SO^-$ 、 $AgSO_4^-$  等，而 O、S、Ce、C、Si、As 等元素也经常是以负离子发射出来的。

负二次离子谱常可与正二次离子谱相互补充，特别是在分析有机化合物、生物样品、氢和氢化物、氧化物时，负二次离子谱常能提供很清楚的表面信息。

## 3. 静态二次离子谱

二次离子谱是一种破坏性的分析方法。因为在离子轰击过程中，样品表面不断受到溅射剥离。在通常采用的入射离子流密度 ( $\sim 10^{-1} A/cm^2$ ) 轰击下，不到 1 秒钟的时间内就会有一原子单层被剥离。这种大剂量的边溅射剥离边进行分析的方法称为动态二次离子质谱法。它只适用于作体内材料的元素分析和薄膜的深度成分分析，而不能用于固体最表面的单层分析。

静态二次离子谱是 1970 年左右由德国人 Benninghoven 提出的。这种方法具有以下四个特点：①入射离子的能量小于 3keV，以减小表面的损伤区（但能量也不能太小，否则溅射产额太小，以致无法分析）；②适当增大倾角（70°左右），这样入射离子与表面作用时，垂直方向的分量减小，可以减少联射；③用低的离子束流密度  $10^{-9} \sim 10^{-10} A/cm^2$ ，这样可使表面一个单层的平均寿命为  $10^4$  秒以上；④为了保证设备的灵敏度，使轰击的靶面积增大到  $0.1 cm^2$ 。

## 4. SIMS 的应用

### (1) 定性分析

二次离子质谱是直接表面的原子或离子溅射出来的，所以如出现某种离子，则表面上就存在这种离子所对应的原子，这是非常直接的定性分析方法。另外，由溅射出的离子碎片 (cluster) 还可以得到表面原子键合的特征。图 1-18 为  $AgNO_3$  的二次离子质谱图。

### (2) 定量分析

从原则上讲,通过测量典型灵敏的二次离子电流可以确定元素的含量。某种元素的离子电流  $I_A$  与其浓度的关系为:

$$I_A = I_p S_A^{\pm} C_A f \quad (1-25)$$

其中  $I_p$  为初始一次离子电流,  $S_A^{\pm}$  为二次离子产额,  $C_A$  是待测元素的浓度,  $f$  是谱仪的传输系数。因为二次离子产额对表面状态、基体和一次离子束都非常敏感,即使是同一试样,其不同点的  $S_A^{\pm}$  也可能会有显著差别。因此, SIMS 不适合用来作定量分析。

### (3) 深度剖面分析

SIMS 本身就是一种溅射蚀刻,因此用它作深度剖面分析最为合适。这时只要选取欲分析元素的主要灵敏谱线,观察它们随时间的变化,如果溅射蚀速率已知,就可以求出元素的深度分布。

### 1.3.4 其它离子束技术

#### 1. 离子中和谱 (Ion Neutralization Spectroscopy——INS)

离子中和谱 (INS) 是利用低能 (5~10keV) 的  $\text{He}^+$ 、 $\text{Ne}^+$ 、 $\text{Ar}^+$  离子轰击表面,当离子运动到金属或半导体表面附近,金属或半导体表面的电子(导带电子)可以通过隧道效应将离子中和。如果这一过程是非辐射的复合,多余的能量可将半导体或金属中的电子激发到真空中。通过测量逸出电子的能量分布,可以了解半导体或金属表面吸附物中的电子占有态分布。因此,INS 能探测吸附在表面的原子电子态,且具有很高的灵敏度。

#### 2. 场离子显微镜 (Field Ion Microscopy——FIM)

E. W. Müller 在五十年代开创了场离子显微镜及其有关技术。它能清晰地显示样品表层的原子排列和缺陷。在此基础上发展了利用原子探针 (AP) 鉴定其中单个原子的元素类别的方法。

##### (1) FIM 的基本原理

图 1-19 为 FIM 的结构示意图。它是由一个玻璃真空容器组成,平整的一端内侧涂有荧光粉,用于显示图象。样品一般采用单晶细丝,可通过电解抛光得到曲率半径为 1000 Å 左右的尖端。以液氮、液氢或液氦冷却至深低温,减小原子的热振动,使原子的图象稳定可辨。样品接 10~40kV 正高压作阳极,而容器内壁(包括观察荧光屏)通过导电镀层接地。氧化锡是常用的导电层,因为氧化锡是透明的。

仪器工作时,首先将容器抽到  $10^{-8}$  mmHg 的真空度,然后通入压力约  $10^{-3}$  mmHg 的成象气体(惰性气体常用作成象气体)。在样品上加上足够高的电压时,气体原子发生极化和电离,荧光屏上即可显示尖端表层原子的清晰图象。FIM 的放大倍数为  $10^5 \sim 10^6$  倍,分辨率为 2~3 Å。形成这种象的机理有两种:

##### ① 场离化现象

由于尖端 (tip) 带正电,在强电场下,当成象气体原子由于热运动而接近带正电荷样品时,它们首先被极化,然后被迅速拉向尖端表面。在这个过程中,成象气体原子很可能被离

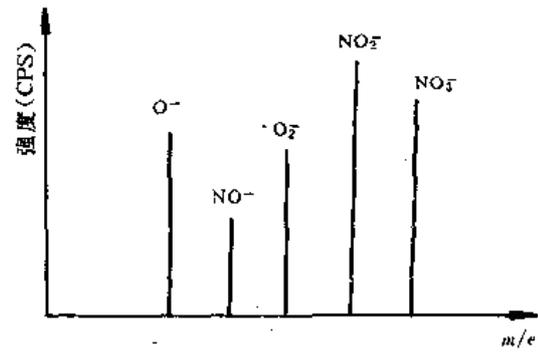


图 1-18  $\text{AgNO}_3$  的二次离子质谱

化。由于它们的运动速度相当大,通过表面附近的强电场的渡越时间很短,离化几率很小,大多数气体分子被弹了回去。这些气体分子是被极化了的,所以它们又被拉回去,这时热运动速度就比刚来时小。成象气体不断在尖端附近来回跳跃,减少其能量。这些场吸附粒子距表面为  $4\sim 5\text{ \AA}$  时,发生隧道效应,气体原子上的电子转移到金属的费米能级附近,它本身成为正离子。于是,它们在  $10^6\text{V/cm}$  的强电场下被加速后到达荧光屏上,形成亮点。

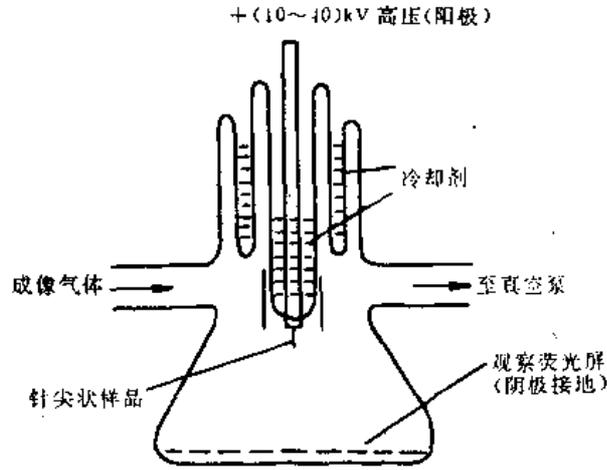


图 1-19 场离子显微镜结构示意图

显然,在突出部分的高场区域内,极化原子最易发生电离,由这一区域径向地投射到观察屏的“锥管”内集中了射出的大量气体离子,因此图象中出现的每一个亮点对应着样品尖端表面的一个突出原子,如图 1-20 所示。

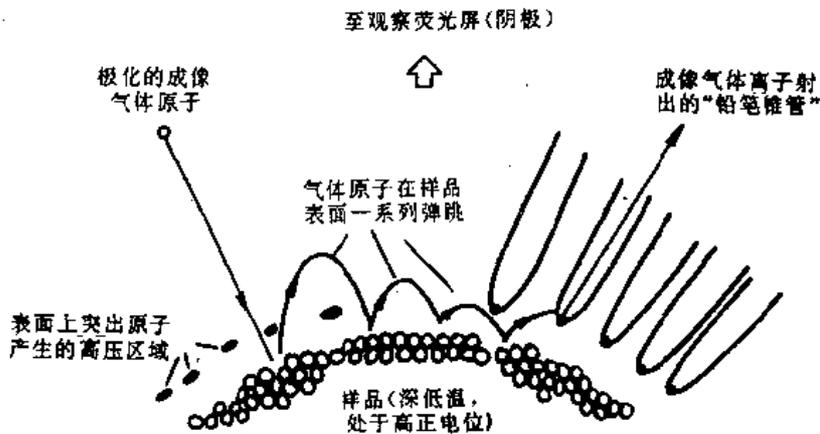


图 1-20 场致电离表面上突出原子象亮点的形成

## ②场致蒸发

场致蒸发现象是 1956 年发现的。当样品冷却到液氮温度,加上成象电压,在荧光屏上开始出现一些不规则分布的闪烁亮点,电压增加,则亮点数目增加。亮点反映出表面吸附杂质被电场致脱附。可以认为在一定强场下,表面吸附物质将逐步被“蒸发”。如果电压足够高,则样品自身的原子也不断离开尖端,这种现象称为场蒸发或场发射。经过场蒸发,能得到原子级平滑的表面,这时再加入成象气体就可得到原子级清洁表面的形貌了。

## (2)原子探针(Atom Probe)

场致蒸发现象的另一应用是所谓“原子探针”，可以用来鉴别样品表面单个原子的元素类别，其工作原理如图 1-21 所示。

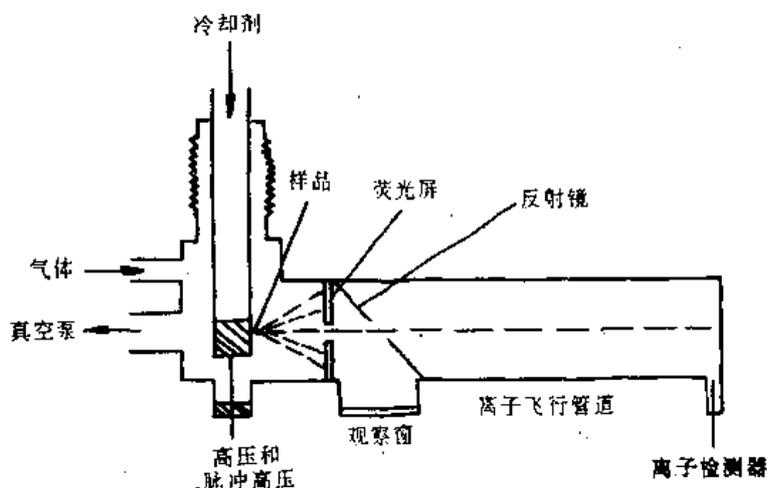


图 1-21 原子探针结构示意图

首先在低于  $E_c$  (临界场致蒸发场强) 的成象条件下获得样品表面的场离子图象。通过观察窗监视样品位置的调节，使欲分析的某一原子象对准荧光屏的小孔，它可以是偏析的溶质原子或细小沉淀物相等等。当样品被加上一个高于蒸发场强的脉冲高压时，该原子的离子可能被蒸发而穿过小孔到达飞行管道的终端而被高灵敏度的离子检测器所检测。若离子的价数为  $n$ ，质量为  $M$ ，则其动能为：

$$E_k = nqU = \frac{1}{2} Mv^2 \quad (1-26)$$

其中  $U$  为脉冲高压，可见离子的飞行速度取决于离子的质量。如测得其飞行时间，而样品到检测器的距离为  $s$  (通常长达 1~2m)，则我们有：

$$t \approx \frac{s}{v} = s \sqrt{\frac{2nqU}{M}} \quad (1-27)$$

由此可以计算出离子的质量，从而达到原子分辨水平的化学成分分析的目的。

### 3. 场离子显微镜和原子探针的应用

FIM 主要用于点缺陷的观察、研究扩散、合金的有序-无序相变，后来又用于研究不同温度下表面原子的重构和超晶格。

FIM 用来研究吸附是很有意义的。当尖端部分功函数低时，容易使成象原子电离，因此在荧光屏上对应的是亮点。当针尖端发生化学吸附时，表面功函数发生变化，针尖端各种裸露晶面上吸附的行为将以功函数的变化反映在荧光屏上。如因化学吸附而导致较高的功函数，则图象的强度降低。因此，在不同晶面上吸附的相对速率可以从荧光屏上的强度来确定。

原子探针(AP)的出现，使 FIM 从单纯“原子象”观察进入了对微区中观察原子的定性解释，还可以知道这些原子的化学状态。例如氧吸附在铁针上时，发射的离子是  $\text{FeO}^+$ 、 $\text{FeO}_2^+$ 、 $\text{FeO}^{2+}$  和  $\text{FeOH}^{2+}$ ，这表明在表面形成了一层氧化物。

FIM 和 AP 是一门先进技术，它们的不足之处是，要求样品做出 500~2000 Å 的尖，且要

求导电性很好,因此只能用来研究金属、合金和某些元素半导体。

## § 1.4 其它表面分析技术

除了前面介绍过的电子能谱和离子质谱等表面分析技术外,还有许多其它表面分析技术。它们往往比电子能谱和离子质谱仪简单,分析费用比较便宜,但它们能够提供有效的表面信息。本节将介绍一些常用的其它表面分析技术和几种新的表面分析技术。

功函数、表面电导、表面电容、表面光生伏特等光电测试法和霍尔效应、磁阻等磁学测量方法也是很有用的表面分析方法,由于篇幅的限制,就不再逐一介绍。

### 1.4.1 红外吸收谱

表面原子或原子团具有一定的振动频率,对应的振动频率处于红外光范围。用一定波段的红外光(波长为  $2.0 \sim 15.0 \mu\text{m}$ )与样品作用,若其中某波长与表面某些原子或原子团的振动频率一致,则发生红外吸收,得到如图 1-22 所示的红外吸收谱。因此可以用红外吸收谱来研究表面原子、原子团的成分。红外吸收谱线的标准数据一般存储在磁盘里,供分析时查阅对比。

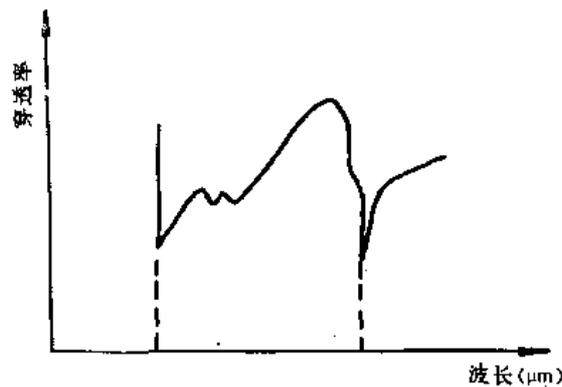


图 1-22 红外吸收谱

红外光谱法是研究表面吸收、催化过程的一种有效手段。对于许多金属氧化物(它们是电子陶瓷和敏感材料的主要成分),表面羟基(OH)对材料的性质有很大的影响,通常可用红外吸收谱来研究羟基在表面的浓度及其所处的位置。

### 1.4.2 椭圆偏光测量

椭圆偏光法是用椭圆偏振光(简称椭圆偏光)投射到样品表面,观察反射光偏振状态的变化,从而确定出样品上薄膜的厚度和折射率。图 1-23 为椭圆偏光仪的光路示意图,其工作原理如下:激光管发出自然光,经起偏器后变成线偏振光,线偏振光的偏振方向由起偏器的偏振轴决定。转动起偏器(即改变起偏器的方位角  $P$ )能改变线偏振光的偏振方向。线偏振光经  $\frac{1}{4}$  波长片后,一般情况下将变成椭圆偏振光。椭圆偏光的长短轴由  $\frac{1}{4}$  波长片的快慢轴决定,即为  $45^\circ$  和  $135^\circ$  位置。椭圆率由入射线偏振光的偏振方向决定。椭圆偏光经样品反射后,一般仍为椭圆偏光,但椭圆率和长短轴的方位会改变。对于一定厚度的某种薄膜(如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等透明或

半透明薄膜)在某起偏器方位角  $P$  下,可找到消光状态使没有光束通过检偏器。在消光状态下,一定的薄膜厚度对应于一定的  $P$  和  $A$ ,  $A$  为检偏器方位角,即薄膜厚度  $D$  和折射率  $n$  是  $P$  和  $A$  的函数。如果已知该函数关系,就可以从椭偏光仪的读数  $P$  和  $A$  来求出  $D$  和  $n$ 。现在可用计算机来求出  $(P, A) \sim (D, n)$  关系。

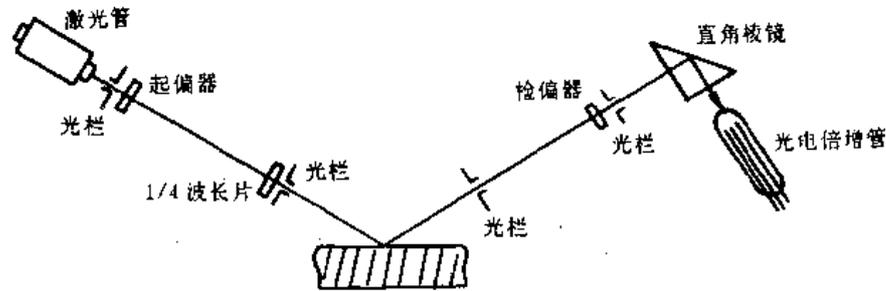


图 1-23 椭偏光仪光路图

椭偏光法不仅用于测量透明或半透明薄膜的厚度和折射率,还可用于检验膜层的均匀性,帮助鉴别膜层的组分。通过测量物质的折射率和消光系数,还可以研究表面氧化、腐蚀、吸附和催化等过程。

#### 1.4.3 核磁共振谱(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

1946年,人们发现了核磁共振现象(简称NMR)。核的运动并不是孤立的,它与核外电子,周围的原子和分子均有不同程度的相互作用。原子核是带电荷的粒子,它和原子核的外层电子类似,也有自转现象,并有核磁矩  $\mu_i$ 。

当原子核被置于磁场  $H_0$  中时,其磁矩  $\mu_i$  与  $H_0$  间的相互作用将产生不同的能级,这些能级都是量子化的。

在磁场  $H_0$  中的原子核,受到  $h\nu$  的电磁波辐照,如果满足关系

$$\Delta E = h\nu = g_i H_0 \beta_n \quad (1-28)$$

则产生吸收跃迁。式(1-28)中  $g_i$  为朗德因子,  $\beta_n$  为核磁子。质子(氢核)的  $g_i$  为 5.586,故当含 H' 的样品被置于磁场强度为 14092Gs 的磁场中时,在 60MHz 时,将发生核磁共振吸收。

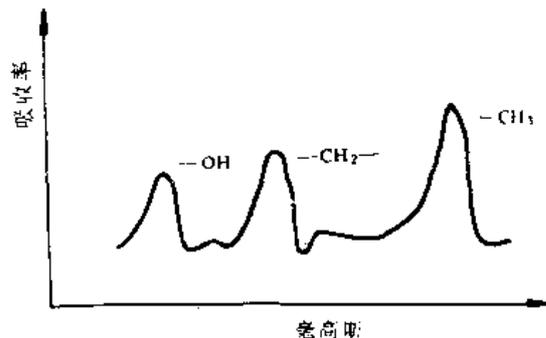


图 1-24 乙醇的核磁共振谱

并非所有的原子核都具有核自旋,质子数和原子序数为偶数时,  $I=0$ 。大多数有机化合物含有 C、H、O 三种元素,而核自旋量子数  $I=0$  的  $C^{12}$  和  $O^{16}$  不会产生核磁共振,通常所讨论

的核磁共振是指  $H'$  核的核磁共振。如果  $H'$  的配位情况清楚了,该化合物的结构也就清楚了。图 1-24 为乙醇的核磁共振谱,其中三个吸收峰对应三个不同的氢位置,因此核磁共振特别适于分析有机化合物的结构。

NMR 还可用来研究固体表面上的质子,如用它来观测硅胶、氧化铝、氧化钒和氧化镁等表面上吸附的羟基、醇、酸和酮等吸附物。

#### 1.4.4 电子顺磁共振谱(Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy)

当物质中含有未成对电子时,则有净的电子自旋和相应的磁矩。电子磁矩在外磁场中可以导致电子磁共振,这种现象称为电子顺磁共振(EPR)或电子自旋共振(ESR)。

在外磁场作用之下,电子磁矩与之作用,并有相应的量子能级。如果在与磁场  $H$  垂直的方向加一固定频率为  $\nu$  的交变电磁场,同时改变磁场强度  $H$  的数值,在符合共振条件

$$h\nu = gH\beta \quad (1-29)$$

时,发生磁能级的跃迁。在吸收强度与磁场强度的关系曲线上,在  $H_0$  处产生一个明显的峰值。上式中  $g$  为光谱分裂因子, $\beta$  为玻尔磁子。

顺磁共振的实验技术在原则上和核磁共振类似,但由于电子的质量  $m_e$  只是原子核质量  $m$  的千分之一,因此所用的电磁波频率也约大三个数量级,即落在雷达或微波区域。

电子顺磁共振是由未配对电子产生的,所以用来研究锗、硅之类的元素半导体很有效。ESR 广泛用于研究有机自由基、过渡元素化合物、半导体和金属中的某些点缺陷。此外电子顺磁共振技术还用来研究具有未成对电子的各种吸附态。由这种技术,发现氧吸附在氧化物表面有  $O^-$ 、 $O_2^-$  和  $O_3^-$  三种吸附态。由 ESR 谱还确认了  $O^-$  很容易同 CO 和  $C_2H_2$  反应,其生成物分别为  $CO_2^-$  和  $C_2H_4O^-$ 。

#### 1.4.5 几种表面分析新技术

随着表面科学的发展,人们对表面的研究越来越深入,对表面分析的要求也越来越高,目前尚没有一种表面分析仪能比较全面而详细地提供所需要的信息,有很多新方法在不断的探索之中。下面介绍三种八十年代发展起来的表面分析新技术。

##### 1. 溅射中性粒子质谱(SNMS)

溅射中性粒子质谱(Sputtered Neutrals Mass Spectrometry—SNMS),是一种与 SIMS 有相似功能的离子束技术,它能定量分析表面成分,也能作深度剖析。

SNMS 同 SIMS 一样,都是用离子束轰击样品表面,用质谱法检测由样品表面溅射出来的粒子。SIMS 检测的是正负离子或离子团;而 SNMS 则可检测溅射出的原子、分子等中性粒子。

我们在 § 1.3 中已经指出,溅射时二次离子的形成过程相当复杂。它要受原子间电位(interatomic potential)、电离截面等参数的影响,不会因表面处的化学环境的不同而变(基体效应)。这就是使 SIMS 测得的信号难以同表面组分建立定量关系的主要原因。溅射过程中,由表面区溅射出来的粒子,有 90% 左右都是中性粒子。它们与样品的成分有简单关系,不受基体影响。这些中性粒子直接来自表面区,正确地提供表面的信息。

SNMS 仪中有设法使中性粒子电离成离子的装置,以便让质谱仪来检测这些粒子。最早的 SNMS 设备中用等离子体激发的电离装置(后电离室)。目前在一些先进的 SNMS 中,采用高

能激光束来电离中性分子和原子。

SNMS 既具有 SIMS 所有的优点,如能够对轻元素和各种同位素进行检测,检测灵敏度可达 ppm( $10^{-6}$ )单原子层,对各种元素都有相同的检测灵敏度,而且能准确地进行定量分析。

### 2. 电子致脱附离子角分布(ESPIAD)

研究吸附在固体表面的原子时,可以逐步将固体加热,用四极质谱仪检测吸附原子(分子)的种类和数量,这称热脱附谱(Thermal Desorption Spectroscopy——TDS)。这是目前较广泛地用于研究吸附热、表面覆盖度、吸附态和吸附动力学的一种方法。类似地可以采用电子或光子轰击表面而产生脱附。这些现象分别称为电子致脱附(Electron Stimulated Desorption——ESD)和光子致脱附(Photon Stimulated Desorption——PSD)。

从表面脱附出来的粒子,可能有正离子、负离子和中性粒子(包括受激的亚稳态粒子)以及表面裂解的分子碎片。实验中发现,电子和光子都能使分子裂解,而且断裂的方向只与键角方向有关,与轰击电子(光子)的能量无关。若测得电致脱附后碎片(离子)的角分布,就能测定键角,由此可确定分子在固体表面的吸附状态。以上称电子致脱附离子角分布(Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution——ESPIAD)。这种技术已广泛用来研究 CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 等简单分子在各种衬底上的吸附态。对催化、表面固相反应、气敏材料的敏感机理等研究来说,这是一种很有用的技术。

### 3. 扫描隧道显微镜(STM)

扫描隧道显微镜(Scanning Tunnelling Microscope——STM)用一个微小的针尖在样品表面约 10 Å 的距离上进行扫描,测量隧道电流后即可得显微图象。实际上扫描隧道显微镜用不到电子光学系统,所以能得到很高的放大率而且没有象差,它的结构比扫描电镜要简单。

对于一个金属-绝缘体-金属(MIS)结构,当绝缘层足够薄时,能产生隧道效应。流过的隧道电流( $I$ )由外加电压( $V$ )、隧道距离( $s$ )和所包含的电子态等参数决定。如果外加电压远小于势垒高度( $V \ll \phi$ ),通过一平面势垒的自由电子隧道效应的电流密度( $j$ )为

$$j = \frac{q^2}{h} \frac{K_0}{4\pi^2 S} V e^{-2K_0 s} \quad (1-30)$$

式中, $K_0$ 为表面功函数密度的逆衰减长度(inverse decay length), $2K_0 = 1.025 \sqrt{\phi}$ , $\phi$ 称有效势垒高度,以 eV 为单位。实际上在针尖附近的隧道电流是不均匀的,大约距离每差 1 Å,电流小一个数量级。电流的流径随针尖面积而异,如针尖只有一个原子,则电流也就是原子量级的了。

扫描隧道显微镜的图谱是调节针尖的位置,使电流保持恒定的恒电流轮廓图。当表面的电子性质一致时,就得到一个较规则的形貌图象。如果表面电子的性质不一致时(如局部氧化或外来杂质、缺陷),隧道电流的变化不但由形貌决定,还由局域电子结构决定。

目前除由 STM 提供电子或化学信息外,还采用一种在保持电流恒定条件下,记录  $dI/dV$ ,以求局域态密度(LDOS)或局部逸出功的办法来观察和研究表面。以上方法称描述隧道谱(Scanning Tunnelling Spectroscopy——STS)。一般说来 STS 的形貌比 STM 要来得明显,可以比较清晰地反映出表面特征。

STM 可以在多种条件下(如从液氮到高温,或用于大气或液体)测量不同物质,能测定单个表面原子的位置,还具有三维的分辨率。STM 的垂直精度已达 1 Å,横向精度可以优于 2 Å。关于 STM 的更详细介绍,请参阅有关资料。

## 第二章 表面与界面的原子结构

### § 2-1 清洁表面

所谓清洁表面是指经过特殊处理(如离子轰击加退火热处理、解理、外延、热蚀、场效应蒸发等)后,保持在  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  托超高真空下的表面。离子轰击加退火热处理是目前最常用的获得清洁表面(大部分是单晶表面)的方法。一般认为由场效应蒸发(*field evaporation*)得到的表面完整性最高,但这种方法受到材料性能和样品尺寸等方面的限制,所以不能普遍采用。

清洁表面(*cleaned surface*)是可以获得的,因此也是客观存在的,但对某种材料表面的清洁程度则由处理方法和超高真空获得的情况来决定。即使在  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  托超高真空下,清洁表面仍吸附了一薄层外来原子。

有很多证据表明,表面原子的排列与内部有较为明显的差别。这是由于表面处原子周期性排列突然中断,形成了附加的表面能。为了减小表面能,原子排列必须作相应的调整。对晶体而言,经过 4~6 层之后,原子的排列与体内已相当接近(如晶格常数差小于  $0.1 \text{ \AA}$ ),这个距离也可以看作是实际清洁表面的范围。

#### 2.1.1 描述清洁表面的符号

表面原子的排列方式虽然与体内有差别,但为了降低系统的自由能,提高稳定程度,表面的原子通常仍作对称和周期性的排列。因此固体物理中有关结晶学的概念在研究表面结构时仍适用(当然是二维情况)。可以应用的概念有:晶格、基矢、简式格子、复式格子、倒格子、点群、空间群和面间距等。二维结晶学共有四个点群、十七个空间群和五种布拉伐(*Bravir*)格子。

##### 1. 伍德(Wood)标记法

为了描述表面原子(离子)排列的情况,应该有一个比较的标准,通常与内部原子相比较。体内原子的排列称衬底晶格(*substrate structure lattice*)。衬底晶格可表示为

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (2-1)$$

式中  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  为基矢,  $n_1, n_2$  为任意整数。

表面晶格为

$$\mathbf{T}_s = n'_1 \mathbf{a}_{s1} + n'_2 \mathbf{a}_{s2} \quad (2-2)$$

式中  $\mathbf{a}_{s1}, \mathbf{a}_{s2}$  为表面基矢,  $n'_1, n'_2$  为任意整数。

一般来说  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  与  $\mathbf{a}_{s1}, \mathbf{a}_{s2}$  之间有一定的关系,如果它们满足

$$\mathbf{a}_{s1} = p \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{a}_{s2} = q \mathbf{a}_2 \quad (2-3)$$

则表示表面晶格的基矢与衬底的基矢平行。表面晶格可表示为

$$\mathbf{R}(hkl) p \times q - \mathbf{D} \quad (2-4)$$

式中 R 表示衬底材料的符号, (hkl) 为衬底平面的密勒指数 (Miller index), D 是表面覆盖层或淀积物质的化学符号。这种表示方法称 Wood 简式符号 (Wood's short hand notation)。例如:

$$\text{Si}(111)7 \times 7 - \text{Si}$$

则表示硅 (Si) 单晶表面上原子排列的晶格常数是体内 (111) 面上的七倍。如果讨论的表面原子与内部相同, 则表面层的符号 D 可以略去, 即:

$$\text{Si}(111)7 \times 7 - \text{Si} = \text{Si}(111)7 \times 7$$

如果  $a_{s1}$  和  $a_{s2}$  间的夹角同  $a_1$  和  $a_2$  的夹角一样, 表面原子的排列形式转过一个角度  $\alpha$ , 则 Wood 简式符号的表示为

$$R(hkl) \frac{|a_{s1}|}{|a_1|} \times \frac{|a_{s2}|}{|a_2|} \cdot \alpha - D \quad (2-5)$$

这时两种晶胞基矢之比为  $|a_{s1}|/|a_1|$  和  $|a_{s2}|/|a_2|$ 。如

$$\text{Ni}(001) \sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^\circ - \text{S}$$

表示在 Ni(001) 表面上吸附了硫 (S) 原子。硫原子排列的晶格常数为 Ni 的  $\sqrt{2}$  倍, 整个晶格对衬底 Ni 来讲, 转动了  $45^\circ$ 。图 2-1 就是硫原子在 Ni 表面吸附的排列。

衬底与表面原子晶格基矢间的更一般关系为

$$a_{s1} = p_1 a_1 + q_1 a_2, \quad a_{s2} = p_2 a_1 + q_2 a_2 \quad (2-6)$$

上式表示表面晶格的形状和大小都与衬底 (体内) 不同。这种表面无法用 Wood 符号来表示。

## 2. 矩阵 (Matrix) 标记法

设衬底的正格矢为  $a_1, a_2$ , 倒格矢为  $a_1^*, a_2^*$ 。正格矢与倒格矢间有以下关系:

$$\begin{aligned} a_1^* \cdot a_1 &= 2\pi, & a_2^* \cdot a_1 &= 0 \\ a_1^* \cdot a_2 &= 0, & a_2^* \cdot a_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2-7)$$

$$a_1^* = 2\pi \frac{a_2 \times z}{a_1 \cdot a_2 \times z}, \quad a_2^* = 2\pi \frac{a_1 \times z}{a_1 \cdot a_2 \times z} \quad (2-8)$$

上式中  $z$  为垂直  $a_1, a_2$  平面的单位矢量。

倒点阵可表示为

$$T^* = n_1^* a_1^* + n_2^* a_2^* \quad (2-9)$$

在衍射图 (LEED) 上可以得到的是与倒易点阵对应的照片。表面的倒格矢为  $a_1^{*s}$  和  $a_2^{*s}$ , 它们与衬底的关系可表示为

$$\begin{aligned} a_1^{*s} &= m_{11}^* a_1^* + m_{12}^* a_2^* \\ a_2^{*s} &= m_{21}^* a_1^* + m_{22}^* a_2^* \end{aligned} \quad (2-10)$$

$a_1^{*s}, a_2^{*s}$  前的系数用矩阵表示

$$M^* = \begin{bmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{bmatrix} \quad (2-11)$$

$a_1^*, a_2^*$  与  $a_1^{*s}, a_2^{*s}$  间的关系, 可以从衍射图中得到, 所以求起来比较方便。

同样, 在正格子空间中, 衬底  $a_1, a_2$  与表面  $a_1^s, a_2^s$  之间也有类似关系

$$a_1^s = m_{11} a_1 + m_{12} a_2$$

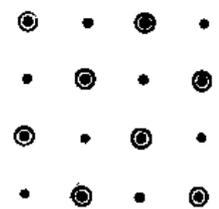


图 2-1 镍 (001) 表面上硫覆盖层的结构

(●代表吸附的硫原子)

$$\mathbf{a}_2' = m_{21}\mathbf{a}_1 + m_{22}\mathbf{a}_2 \quad (2-12)$$

矩阵标记法用正点阵中表面与衬底间的(2-12)式,表示表面原子的排列特征

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (2-13)$$

由 LEED 衍射图可测得  $M'$ , 经转换后即可求得  $M$ 。它们间的关系为

$$\begin{aligned} m_{11} &= \frac{m_{22}'}{m_{11}'m_{22}' - m_{21}'m_{12}'} \\ m_{12} &= \frac{-m_{21}'}{m_{11}'m_{22}' - m_{21}'m_{12}'} \\ m_{21} &= \frac{-m_{12}'}{m_{11}'m_{22}' - m_{21}'m_{12}'} \\ m_{22} &= \frac{m_{11}'}{m_{11}'m_{22}' - m_{21}'m_{12}'} \end{aligned} \quad (2-14)$$

例如对于

$$M' = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

的表面,由上式得

$$m_{11} = 2, \quad m_{12} = m_{21} = 0, \quad m_{22} = 0$$

故

$$M = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

对应正点阵关系为

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1' &= 2\mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2' &= 2\mathbf{a}_2 \end{aligned}$$

用 Wood 法表示为(2×2)。Pt(111)表面的原子就是这样排列的。

Wood's notation Pt(111)-(2×2)

Matrix notation Pt(111)- $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$

对于以下的表面

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1' &= 2\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_2' &= -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 \end{aligned}$$

用 Matrix notation 为  $\begin{bmatrix} 2 & 2 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$ , 而用 Wood's notation 则为  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 。显然矩阵表示法要来得简单。

由图 2-1 可见,表面硫原子的晶格也可以看作 Ni 晶格常数扩大一倍的面心晶格,故有的资料也用 C(2×2)表示。

### 2.1.2 清洁表面的原子排列

由于表面处原子排列突然发生中断,如果在该处原子仍按照内部方式排列,则势必增大

系统的自由能(主要是弹性能)。为此,表面附近原子的排列必须进行调整。调整的方式有两种:(1)自行调整,表面处原子排列与内部有明显不同;(2)靠外来因素,如吸附杂质,生成新相等。从热力学角度来看,调整之后能减小表面能,使系统稳定。几种清洁表面结构示意图如图 2-2 所示。

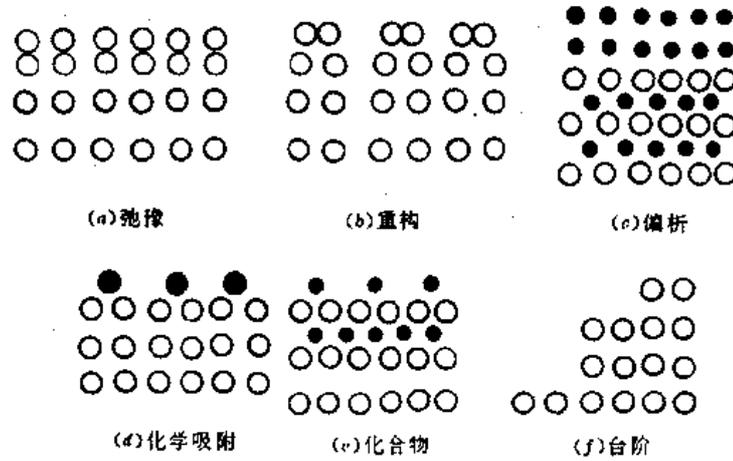


图 2-2 几种清洁表面结构示意图

### 1. 弛豫

表面区原子(或离子)间的距离偏离体内的晶格常数,而晶胞结构基本不变,这种情况称弛豫(*relaxation*),如图 2-2(a)所示。

离子晶体的主要作用力是库仑静电力,这是一种长程作用,故表面容易发生弛豫。我们用 NaCl 晶体说明弛豫的特征。从原子堆积角度来看,NaCl 晶体是由离子半径大的  $\text{Cl}^-$  离子作密堆积, $\text{Na}^+$  离子分布在八面体空隙中,靠正负离子间的库仑作用,构成了稳定的 NaCl 晶体。

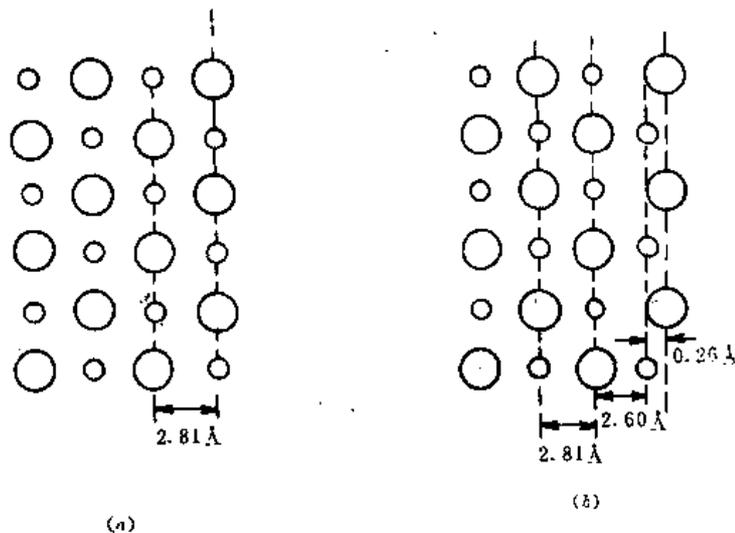


图 2-3 NaCl 的理想结构与弛豫结构

(a)理想表面结构 (b)表面弛豫结构

在表面处,离子排列发生中断,这样体积大的负离子间的排斥作用,使负离子( $\text{Cl}^-$ )往外部移动,而体积小的正离子( $\text{Na}^+$ )则被“拉”向内部,同时负离子易被极化,屏蔽正离子电场外露而往外移。这样一来,就使得在理想情况(同体内排列那样)同处在一层的  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$ , 分成两个亚层,它们之间相距约  $0.26 \text{ \AA}$ ,这样就形成了弛豫,有表面电矩存在。

弛豫主要发生在垂直表面方向,故又称纵向弛豫。弛豫时晶格常数可能增大,也可能减小,视材料的特征和晶向而定。值得注意的是弛豫并非只存在于表面一层,而是会延伸到一定范围。本森(Benson)等人计算了  $\text{NaCl}(100)$  面的离子极化引起的弛豫,发现距表面 5 层的离子都发生不同程度的位移。

许多金属氧化物都可看作氧离子构成密堆积,金属离子分布在四面体或八面体空隙中,因此它们的表面都容易发生弛豫而使表面带负电,并且有表面电矩。例如,  $\text{ZnO}$  在  $(0001)$  面上晶格常数收缩约  $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}$ ,但在  $(1010)$  面上则晶格常数与体内一样;  $\text{MgO}(111)$  面上阴离子向外延伸 3%,阳离子收缩 1%。当金属氧化物以粉体形式存在时,如果颗粒尺寸为亚微米级超细粉体,则表面占有可观的比例。由于弛豫产生的表面电荷彼此相互排斥,要使这些粉体紧密接触会相当困难,从而带来粉体成型工艺的困难。

面心(fcc)结构的  $\text{Al}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$  等金属的  $(001)$  面,表面上最外层原子与次内层原子间晶格常数收缩  $2.5 \sim 5\%$ ,这种情况称理想结构(*ideal structure*)。fcc 金属的  $(111)$  面也是理想结构。 $(110)$  面就存在较大的纵向弛豫,例如  $\text{Al}$  的  $(110)$  面,晶格偏离度达  $5 \sim 15\%$ 。

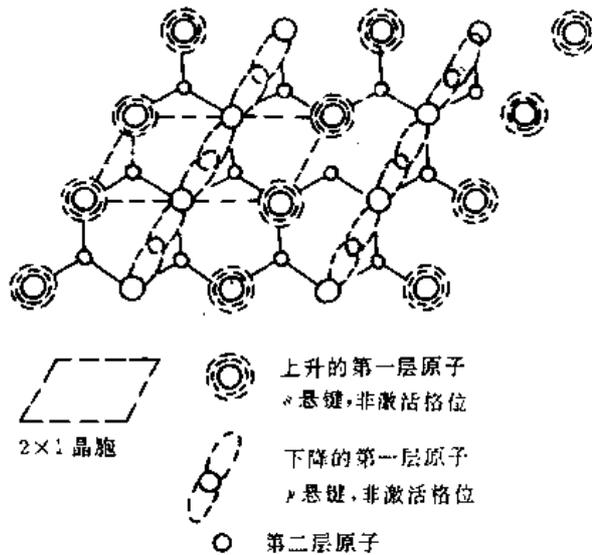


图 2-4  $\text{Si}(111)2 \times 1$  重构

对于象金刚石、锗、硅之类的共价晶体,由于表面杂化键的退化,除发生下面要讨论的重构外,也可能有纵向弛豫。近年来在超高真空中对 III-V 族化合物半导体  $(110)$  面进行低能电子衍射 (LEED) 研究表明,对于大多数半导体,表面原子有不同程度的弛豫。V 族元素原子向外移动,III 族元素原子向内移动。这种弛豫会使键角发生旋转(如  $\text{GaAs}$  转动  $27^\circ$ ),而且对表面态有影响。

## 2. 重构

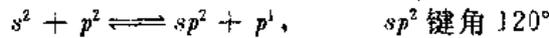
许多半导体(包括化合物半导体)和少数金属的表面,原子排列比较复杂。在平行衬底的表面上,原子的平移对称性与体内有明显不同,原子作了较大幅度的调整,这种表面结构称

重构(reconstruction)。重构在有的资料中译作再构。

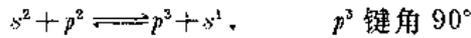
重构有两类情况:(1)表面晶面与体内完全不一样,如 Au、Pt 的(001)面的重构是一个与(111)面相接近的密堆积面,这种情况有的资料上称超晶格(super lattice),或称超结构(super structure)。(2)表面原胞的尺寸大于体内,即晶格常数增大,如下面要介绍的 Si(111)2×1 重构即为一例。

发生重构的原因是价键在表面处发生了畸变(如退杂化等),情况比较复杂,目前尚不能从理论上给予很好的解释。对于 Si(111)2×1 重构可以从退杂化的角度来说明。

在体内, Si 原子间由  $sp^3$  杂化而键合,原子以四面体型连结,成为金刚石结构。在理想的(111)面上,硅有一根没有电子配对的  $sp^3$  键,这根键称为悬挂键(dangling bond)。在表面,周期性势场发生了中断,在那里的原子比较接近孤立原子,所以在该处的原子具有的悬挂键必将恢复成纯  $p$  键或纯  $s$  键,这种情况称退杂化。如果表面的悬挂键退化为纯  $p$  键,则硅的下面三根键为  $sp^2$  杂化:



另一种悬挂键退杂化为  $s$  键,则形成



体内硅间的键合是  $sp^3$  杂化键



因为  $sp^2$  键合夹角为  $120^\circ$ ,比  $sp^3$  键角  $109^\circ$  大,这将把表面硅原子往下拉  $0.11 \text{ \AA}$ ;  $p^3$  夹角  $90^\circ$  比  $sp^3$  键角小,使表面原子上升  $0.18 \text{ \AA}$ ,于是在硅表面有两组原子( $sp^2p$  和  $p^3s$ ),这样晶胞的尺寸在  $x$  方向就比原来大两倍,所以形成了 Si(111)2×1 重构。

现在已发现的硅重构有: Si(111)2×1, Si(111)7×7, Si(111)5×5, Si(111)3×3, Si(111)(19)<sup>1/2</sup>×(19)<sup>1/2</sup> 等,其中以 Si(111)7×7 最为稳定,此外尚有 Si(100)2×2, Si(100)4×4, Si(110)5×1, Si(110)2×1, Si(110)4×1 和 Si(110)5×2 等。

对于 III-V 族化合物半导体,习惯上将 III 族原子所在的面标记为(111),把 V 族原子所在的面标记为( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )。III 族原子的悬挂轨道 90% 以上是  $p$  轨道。在理想情况下,III 族原子的  $3/4$  个电子与 V 族原子的  $5/4$  个电子配对。因此 III-V 族化合物半导体表面重构与元素半导体不一样。已发现的 GaAs 重构如下:

衬底	表面重构
(100)	$c(2 \times 8), c(8 \times 2), c(16 \times 4)$ $c(6 \times 1), c(4 \times 1), c(3 \times 1)$
(111)Ga	(2×2)
( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )As	(2×2), (3×3), ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )

GaAs(100)面上每个原子有两根悬挂键,而在(111)上则只有一根,故(100)比(111)或( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )更不稳定,而形成较多的重构。其它的 III-V 族化合物表面重构也是很复杂的。

Au(100)面具有 5×1 结构,经 800°C 高温退火之后就变为 1×1。有人认为是表面有 Fe 或 K 等杂质才形成 5×1 结构的。Pt(100)面也是 5×1 结构,从 25°C 到 Pt 的熔点,这种 Pt(100)5×1 结构是稳定的。这可能与表面吸附的氧有关,因为当 Pt 表面吸附碳或碳氢化合物之后,表面又呈(1×1)结构了。

大部分离子晶体的表面是  $1 \times 1$  的,但是通常是弛豫的。除  $\text{MgO}(111)$  有弛豫外,  $\text{ZnO}$  的  $(0001)$ -Zn 表面的 Zn 原子弛豫  $0.2 \text{ \AA}$ ;  $(10\bar{1}0)$  面 Zn 弛豫  $0.45 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , 而氧原子为  $0.05 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ;  $(000\bar{1})$ -O 面, 和  $(11\bar{2}0)$  表面结构与内部一样。但也有报导  $\text{ZnO}$  的极性面  $(000\bar{1})$ 、 $(0001)$  和非极性面上有重构。 $\text{NiO}$  的  $(001)$  是  $2 \times 1$ 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的  $(0001)$ 、 $(\bar{1}012)$ 、 $(11\bar{2}3)$  分别为  $\sqrt{3} \times 9$ 、 $2 \times 1$ 、 $4 \times 5$ 。 $\text{TiO}_2$  的  $(110)$  在所有温度下都是稳定的;  $(100)$  有三种重构, 与退火温度的关系为:  $1 \times 3(900\text{K})$ 、 $1 \times 5(1100\text{K})$ 、 $1 \times 7(1500\text{K})$ 。关于氧化物清洁表面结构的数据还不很完全。这主要是由于氧化物结构复杂, 单晶制备困难, 它的表面很难满足化学计量 (*stoichiometry*), 往往还会出现一些体内不存在的低价氧化物, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面出现  $\text{Al}_2\text{O}$ 、 $\text{AlO}$  等氧化物。氧化物解理性不太好, 不能用高真空下解理的办法来获取清洁表面。 $\text{ZnO}$  表面经离子轰击后, 往往把表面的氧轰掉一部分而且形成损伤层; 如果在大于  $750\text{K}$  温度下热处理, 则表面还会氧升华 (*sublimation*), 造成表面区附近氧耗尽。电子轰击  $\text{ZnO}$  一般不改变表面成分。 $\text{SiO}_2$  受离子轰击后表面成分不变, 但电子轰击会强烈改变表面成分——氧耗尽。许多过渡金属氧化物和钙钛矿结构, 在电子轰击下 (如使用 AES 或能量损失谱, 电子束能量为  $1 \sim 5\text{keV}$ , 电流  $10 \sim 50\text{mA/cm}^2$  时), 也会使表面的氧逃逸而形成非化学计量 (*non-stoichiometry*) 表面。以上这些是造成金属氧化物清洁表面数据不完整而且还存在矛盾的原因。除了在制备清洁氧化物表面时, 必须要考虑到清洁方法产生的后果外, 用能谱研究清洁氧化物表面时也应该注意。一般来说用 UPS 比较保险, 它不会造成明显的表面损伤。

### 3. 迭层

当有其它的原子进入表面而出现体内不存在的表面结构时称迭层 (*over layer*)。这种表面也称覆盖表面。外表原子可以来自外部, 如周围环境气氛, 接触物的污染等。作为清洁表面, 由于是处在超高真空之中, 外来原子主要为吸附气体 (如氧、氮等)。吸附有化学吸附与物理吸附两种。表面的外来原子也可以从内部分凝出来, 这种现象又称偏析 (*segregation*)。我们将在 § 4-1 中专门讨论吸附与偏析。外来原子可以有序或无规则地吸附在晶体表面的顶层上, 也可以外延生长在晶体的表面顶层上 (形成重构或超结构), 甚至可以进入表面, 与表面原子发生键合形成表面合金或化合物。

在研究清洁表面时, 把原来的晶体表面称为衬底, 迭层就覆盖在这层衬底表面上。如吸附在表面的外来原子是范德华 (*Van der Waals*) 力引起的物理吸附时 (如  $\text{Ar}$ 、 $\text{Xe}$ 、 $\text{Kr}$  在  $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$  等上的吸附;  $\text{Xe}$  在  $\text{Ir}$  上的吸附), 这种吸附层可能是多层的也可能是单层的。惰性气体吸附在表面时就形成紧密堆积式迭层。化学吸附一般是单层的, 而且有固定位置。当表面生成合金或化合物等新相时, 外来原子会进入晶体内一定的深度, 这种清洁表面的结构会是随着深度具有扩散特征的复杂结构。目前对这种情况尚研究得不很深入。

前面我们讨论的重构中的一些结构与迭层有密切的关系。如  $\text{Si}$  的  $(111)7 \times 7$  结构, 在  $10^{-10}$  托的超高真空下放置一天, 在室温下,  $\text{RHHD}$  (反射高能电子衍射) 衍射图样没有什么变化。若将样品加热到  $500^\circ\text{C}$ , 则  $7 \times 7$  结构消失, 出现  $1 \times 1$  结构, 这时将样品降温到室温仍保持  $1 \times 1$  结构。若把样品升温到  $1000^\circ\text{C}$ , 表面上会出现少量  $\text{SiC}$  微晶; 将温度升到  $1200^\circ\text{C}$  时,  $\text{SiC}$  消失, 再冷却到  $830^\circ\text{C}$  以下, 再次出现  $7 \times 7$  结构。对以上转变的一种解释是认为  $\text{Si}$  在  $10^{-10}$  托下放置一天后, 样品表面吸附了碳 (或含碳物质)。这些碳作无规则的排列, 所以不影响  $7 \times 7$  结构。在  $500^\circ\text{C}$  温度下, 碳在  $\text{Si}$  表面作有序排列, 阻止它生成  $7 \times 7$  结构。样品在  $1200^\circ\text{C}$  时, 表面吸附的碳生成了碳化硅化合物, 因此大部分地区又恢复到  $7 \times 7$  结构。类似的

例子还有 Si(111) 表面蒸一层 Ag 后, 升温时生成  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $3 \times 1$  等结构, 冷却到 220°C 以下, 突然出现  $6 \times 1$  等结构。Si(111) 面蒸 Au 后, 观察到  $5 \times 1$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $6 \times 6$  等结构; 蒸 In 后, 观察到  $4 \times 1$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  以及十分复杂的  $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$  结构。

表面迭层与化学吸附、物理吸收、重构、外延生长、氧化、固相反应、催化等现象有十分密切的关系, 是目前人们非常关注的一个课题。

### 2.1.3 清洁表面的缺陷

前面讨论的清洁表面是一个原子级的平整表面, 称完整表面。与完整晶体一样, 从热力学上来分析, 完整表面的熵甚小, 不能使其自由能达到极小, 因此是一种热力学不稳定状态。换句话说, 清洁表面必然存在有各种类型的表面缺陷。

#### 1. TLK 表面模型

由 LEED 等表面分析结果证实, 许多单晶体的表面实际上不是原子级的平坦, 而是如图 2-5 所示的情形。

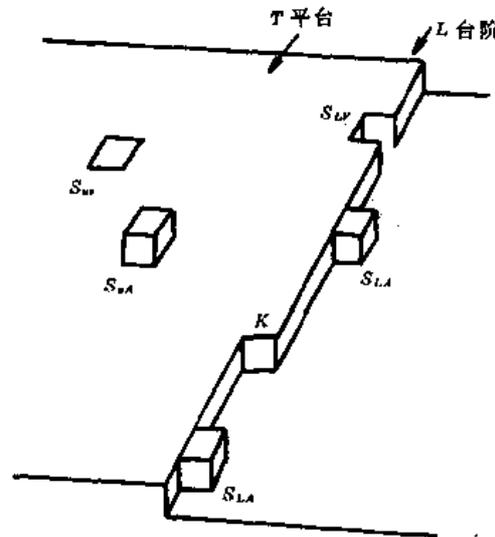


图 2-5 TLK 表面模型

L——台阶, T——平台, K——台阶处的扭折,

$S_m$ ——表面空位,  $S_{LA}$ ——台阶处空位,

$S_{nA}$ ——表面上自吸附原子,  $S_{LA}$ ——台阶处自吸附原子

由图可见, 表面上有平台 (Terrace), 台阶 (Ledge) 和扭折 (Kink)。TKL 就是 Terrace、Ledge 和 Kink 三个词第一个字母的组合。台阶又称梯阶 (Step), 有的资料以字母 S 表示。

电子束从不同台阶反射时会产生相位差。如果台阶密度较高, 各个台阶的衍射线之间发生相干效应。要是台阶的分布是规则的, 则表面的 LEED 斑点分裂成双重的; 台阶若是不规则分布, 则使一些斑点弥散, 另一些斑点明锐, 因此可以用 LEED 测量台阶的高度和密度。台阶有时还可以用扫描电镜或透射电镜来直接观测。

已经在实验中观察到, 解理面上有台阶, 退火后的清洁表面也有台阶。例如完整解理的云母表面存在着  $20 \sim 1000 \text{ \AA}$ , 甚至  $2000 \text{ \AA}$  的不同高度的台阶。

有一些米勒 (Miller) 指数大的面, 实际上是由平台台阶和扭折所组成, 所以称它们是梯阶 (stepped) 表面。如对于 fcc 晶体的 (775) 面, 是由 (111) 平台 (大约 6 个原子宽) 和 1 个原子

高度的(111)台阶所组成。Miller 指数大的面又称高 Miller 指数面。

Lang 和 Somarajar 用下列符号来表示高 Miller 指数面

$$W(h,k,l) \times (h,k,l) \quad (2-15)$$

$h,k,l$  和  $h,k,l$  分别为平台面和台阶的 Miller 指数,  $W$  是平台的宽度(以原子为单位)。

按照以上规定,(775)面可表示为(775)=7(111)×(111)。因为(111)是{111}面族中的一个,所以(775)面也可以表示成(775)=7(111)×(111)。

对于一个梯阶面,若它的台阶 Miller 指数较高,则此面称为扭折面(*kinked surface*)。Van Hove 和 Somarjar 提出一种微观平面表示法(*microface notation*),认为任何一个高 Miller 指数的扭折面,可以用三组线性无关的(111)、(110)和(100)面来组成。对于(10,8,7)面可表示为:

$$\text{fcc}(10,8,7) = \text{fcc}[7_{11}(111) + 1_1(110) + 2_2(100)].$$

上式表示面心立方的(10,8,7)面由 14 个(111)面(7 个原子宽),1 个(110)面(1 个原子宽)和 2 个(100)面(2 个原子宽)组成。

通过以上讨论,我们可以很清楚地看到,高 Miller 指数的表面,从原子尺度看是不平整的,它们有比低 Miller 指数的面更多的缺陷,因而具有较高的表面能,活动性大,稳定性差。

根据 TLK 模型,台阶一般是比较光滑的。由于台阶处原子的活动能力大,所以当温度升高时,台阶上的扭折数会增加。扭折间距  $\lambda_0$  和温度  $T$  满足以下关系:

$$\lambda_0 = \frac{a}{2} \exp\left(\frac{E_L}{kT}\right) \quad (2-16)$$

式中  $a$  为原子间距,  $E_L$  为台阶的生成能,它与晶面的 Miller 指数有关。

在 TLK 模型中,不同位置原子的配位数(最近邻数)  $N$  是不同的。若平台为面心立方的{111}面,则平台上的吸附原子  $N$  为 3,吸附原子对的  $N$  为 4,台阶上吸附原子的  $N$  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。

TLK 表面的台阶和扭折对晶体生长、气体吸附和反应速度等影响极大。实验中发现,在硅的解理面上,台阶密度高时,粘附系数(每个碰撞到表面上的分子被粘附的几率)明显增加。在台阶上,有时局部电场强度能达到  $0.3 \sim 0.7 \text{V}/\text{\AA}$  ( $3 \sim 4 \times 10^7 \text{V}/\text{cm}$ )! 所以台阶和扭折是催化和固相反应的活化中心。台阶、扭折处的局部场会使其附近的分子极化,也可能使它们裂解。例如台阶能裂解 H—H 键和 C—H 键,而扭折处具有加成 C—C 键和裂解 C=O 键的能力。

## 2. 点缺陷

在平台上可能存在各种点缺陷,最为普遍的就是吸附(或偏析)的外来杂质原子。由于有表面能,表面原子的活动能力较体内大,形成点缺陷的能量小。例如在 MgO(100)面上,正离子空位和负离子空位的形成能是  $0.8 \text{eV}$ ,约为体缺陷形成能( $1.6 \text{eV}$ )的一半。因此表面上的热平衡点缺陷浓度远大于体内。

表面上的正负离子空位对、空位团簇(*cluster*)、杂质空位对(团)也是一种表面点缺陷。已经在 MgO、MnO、FeO、CoO 和 NiO 等氧化物表面观察到各种形式的点缺陷。

## 3. 线缺陷

位错往往要在表面露头,可以将它看作是直径为原子尺寸的一根管道,从体内通到表面。如果是螺位错,则在表面形成一个小台阶。

在金属和离子单晶表面上位错密度为  $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$  量级, 大多数绝缘体和半导体晶体表面则为  $10^4 \sim 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。表面的原子浓度约为  $10^{15} \text{cm}^{-2}$ , 对于一个  $10^6 \text{cm}^{-2}$  低位错密度(螺位错)的单晶表面, 由一个位错形成的一个台阶就含有  $10^{15}/10^6 = 10^9$  个原子。

对于多晶体, 表面由几组或几十组晶面随机的分布, 晶界在某种场合可以看作是由一系列的位错所组成, 因此预计表面也会出现位错线网络, 这可以采取利用位错能吸引杂质的原理进行装饰(*decorate*)的方法来观察。有人已用银饰法观察到 KCl 单晶表面(实际上还有体内)的位错网——它们由棱位错和螺位错组成。

表面位错网可以用透射电子显微镜来研究, 但研究表面缺陷最有效的工具是场离子显微镜, 它能直接观察到位错、位错网, 甚至可以观察点缺陷、螺位错引起的表面台阶。

## § 2.2 实际表面

实际表面是指经过一定加工处理(切割、研磨、抛光、清洗等), 保持在常温常压(也可能在低真空或高温)下的表面。这种表面可能是单晶、多晶, 也可能是粉体或非晶体。这是在日常工作和生产研制中经常遇到的表面, 又称真实表面。

### 2.2.1 表面的外形和表面粗糙度

对于一些经过研磨、抛光的固体表面, 用眼睛直接观察时好象光滑如镜, 十分平坦, 但是只要在放大倍数 50 倍左右的显微镜下观察, 情况就完全不一样了, 表面呈现出明显的起伏。如果在电子显微镜下观察, 则情况就更不同了。这时表面除了表现出不平整外, 还可能有裂缝和空洞。这种情况会随着放大倍数的增大而更为明显。图 2-6 是一个抛光后金属表面显微图形。由图可见, 其表面是相当不平整的。

一般认为表面的不平整程度(起伏的波形)的波距大于  $10 \text{mm}$  为形状误差;  $1 \sim 10 \text{mm}$  之间的波距为波纹度; 小于  $1 \text{mm}$  为表面粗糙度讨论的范围。

粗糙度是用来描述表面不平整程度的, 是按照表面几何形状误差的角度提出来的, 是提供测量、观察、比较的根据。表面的平整度以前称光洁度。实际上光洁度是从人们的视觉观点提出的, 包含一定的主观因素, 科学性不够。因为所有的表面实际上都是不光洁的, 所以我国有关表面平整度的国标 GB3505-83 中, 将国标 GB1031-68 中的表面光洁度改称为表面粗糙度(*surface roughness*)后, 就与国际标准化组织的文件 ISO/R468-1966 的提法较一致了。

#### 1. 表面粗糙度的主要参数

在测量表面粗糙度时, 要选用一条轮廓中线( $m$ ), 它是一条具有和被测表面几何形状一

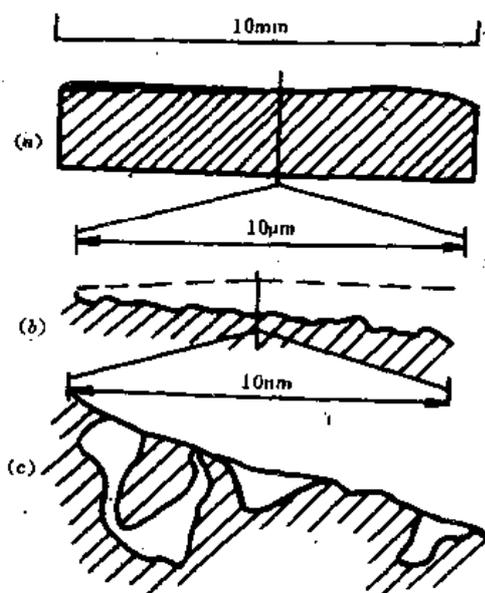


图 2-6 一个经抛光后的金属表面的显微图形  
(a)波纹度; (b)表面粗糙度;  
(c)表面的宏观空洞和微孔结构

致的几何轮廓形状,并将被测轮廓加以划分的线。中线是一条理想的线,在此线上粗糙度为零。

在测量和判别表面粗糙度时,要在一定的长度内进行,这个长度称取样长度,以  $l$  表示。一般来说,粗糙度不同,取样长度也不同。经过研磨加工的表面具有不同程度的不均匀性。为了能客观而充分地反映表面的粗糙程度,在评定检测时必须在一定长度  $L_n$  内测量,然后将取得的数据进行平均,作为表面粗糙度的表示。 $L_n$  称为评定长度。在实际测量时,评定长度大概等于五倍取样长度。表 2-1 是不同粗糙度时的取样长度和评定长度。

表 2-1 不同粗糙度的取样长度和评定长度

参数及数值( $\mu\text{m}$ )		$l$ (mm)	$L_n$ ( $L_n=5l$ )mm
$R_a$	$R_z$		
$\geq 0.008 \sim 0.02$	$\geq 0.025 \sim 0.1$	0.08	0.4
$> 0.02 \sim 0.1$	$> 0.1 \sim 0.5$	0.25	1.25
$> 0.1 \sim 2.0$	$> 0.5 \sim 10.0$	0.8	4.0
$> 2.0 \sim 10.0$	$> 10.0 \sim 50.0$	2.5	12.5
$> 10.0 \sim 80.0$	$> 50 \sim 320$	8.0	40.0

国家标准规定,表面粗糙度的评定参数主要有以下三个:轮廓算术平均偏差( $R_a$ ),微观不平度十点高度( $R_z$ )和轮廓最大高度( $R_v$ )。

(1) 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  $y_1, y_2, \dots, y_n$ , 取其绝对值的算术平均值,用公式表示为

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y| dx \quad (2-17)$$

其近似表达式为

$$R_a = \sum_{i=1}^n \frac{|y_i|}{n} \quad (2-18)$$

(2) 微观不平整十点高度  $R_z$

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

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 y_{pi} + \sum_{i=1}^5 y_{vi}}{5} \quad (2-19)$$

(3) 轮廓最大高度  $R_v$

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  $R_v$  表示。

国标 GB3505-83 中规定用轮廓算术平均偏差  $R_a$  和微观不平整十点高度  $R_z$  两个参数表示表面粗糙度。根据  $R_a$  和  $R_z$  的数值大小,将粗糙度划分为 14 个级别,以  $\nabla_1 \sim \nabla_{14}$  表示。对于 9~14 级的范围,每个级之间又细分为 a、b、c 三个小级。

2. 表面粗糙系数  $R$

对于一些多晶材料、薄膜材料以及有孔的材料,它们形状复杂,除了外表面外还有内表

面,一般采用粗糙系数(*roughness factor*) $R$ 来表示。 $R$ 定义为

$$R = A_s/A_g \quad (2-20)$$

式中  $A_g$  为几何表面,  $A_s$  为实际表面。  $A_s$  一般是通过吸附试验按照吸附公式计算出来的。如果表面不平整,而且有孔,  $A_s$  就大,  $R$  也就大。一些材料的比表面和粗糙系数如表 2-2 所示。

表 2-2 常用材料的比表面和粗糙系数

材 料	加工条件	测试气体	比表面 ( $m^2/g$ )	粗糙系数
纯铁	1000℃烧氢,210 金刚砂抛光,苯去脂 2号金刚砂抛光,苯去脂	$C_2H_6$		1.22
		$C_2H_4$		3.4
		Kr		3.8
铁膜		Kr	22.6	60
铝	箔 板材抛光 阳极氧化层,厚 20 $\mu m$	Kr		6
		Kr		1.6
		Kr		200~900
铂	箔,光亮 酸洗、火焰加热 镀铂	Kr		2.2
		Kr	6.5	3.3
		Kr		183
铂膜		Kr		7
镍	抛光,新 抛光,旧	Kr		9.7
镍膜		Kr	4.3	9
钴膜		Kr	4.9	10
钨膜		Kr	26.2	38
钨膜		Kr	39.2	40
钛膜		Kr	13.6	15

通过以上讨论可以看出,从原子的尺度来看,固体的表面是很不平整的。当两个表面相互接触时,真实的接触面积与表观的接触面积差别较大。表观面积是指表面本身的几何面积,真实接触面积是指相互接触承受负荷的所有表面凹凸的总面积。例如使表面和各为  $20cm^2$  的钢平面相互接触时,表观面积就是  $20cm^2$ ,它与加工方式和负荷无关。对于一般的钢材,当有 100kg 的负荷时,真实接触面积为表观面积的  $1/200$ ;如负荷为 2kg,则真实接触面积只是表观面积的  $1/100,000$ 。

表面的不平整性,对光刻、微细加工、磁记录、电位器噪声等方面有很大影响,与材料的润湿、磨擦、抗蚀、浸渍、接触电阻等也有非常密切的关系。

## 2.2.2 表面的组织

经过切、磨、挤压、抛光等机械加工过的表面,结构分析和金相分析的资料证实,在距表面相当宽的区域内,晶粒尺寸与体内有较大差别。实验中发现,一个经过研磨抛光的金属,在

距表面  $1\mu\text{m}$  内,晶粒尺寸与体内显著不同。特别在离表面  $0.3\mu\text{m}$  的范围,晶粒尺寸很细,而且具有非晶态存在(表面层上)。一般认为,因研磨、抛光过程中的局部温升,使该区域局部熔化,强烈变形和再结晶,致使晶粒变细。

### 1. 贝尔比(Beilby)层

研磨时,在中等摩擦速度下,金属表面的温度可达  $500^\circ\text{C}$  以上,有时甚至可到  $1000^\circ\text{C}$ 。由于表面的不平整,在摩擦时实际上是“点”接触,接触“点”温度可能远高于表面的平均温度,这些“点”称为“热点”。热点处的温度有时可达熔点。因为作用时间短,金属导热性好,该区域迅速冷却,原子来不及回到平衡位置,造成一定数量的晶格畸变。这个畸变区可能往表面下扩展几十微米。当然,在不同深度,原子的畸变程度并不一样。

经过机械研磨和抛光后的大部分材料的表面,都会产生一薄层与体内性质有明显差别的非晶态层,称 Beilby 层,其厚度为  $50\sim 1000\text{Å}$ ,具体尺寸视材料的性质和加工方式而定。

表面机械抛光的一般方法是将夹有细粉末(抛光粉)的表面互相摩擦,通过这个过程,具有明显凹凸不平的粗糙表面变得光亮平整。

赫谢尔(Herschel)和雷利(Rayleigh)认为抛光是一种打磨作用。Beilby 则认为抛光是一种表面张力效应,抛光剂“撕”(磨)去表面层原子,下面一层在瞬间内保持它的流动性,并且在凝固之前,由于表面张力的作用而变得平滑。

在抛光过程中,由于摩擦而产生的热,能使表面软化或熔融,所以不是简单的机械打磨。霍金斯(Hopkins)和科克伦(Cockrane)等人证明,在抛光时金属表面层被熔融,但由于衬底金属有高的热导率,表面层又迅速地凝固成  $20\text{Å}$  左右的非晶态层。科克伦还指出,表面层在放置过程中有可能重新结晶,因为非晶态总是不稳定的。

对于金属和合金来说,它们的抛光表面大都有一层 Beilby 层,其成分是金属和它的氧化物的混合物。有人认为,抛光了的金属表面之所以耐蚀,是由于表面覆盖了耐蚀和高强度的非晶层,同时还去掉了许多“活性点”。

非金属抛光表面的性质还决定于材料的硬度及其脆性。一般来讲,材料愈硬,表面形变就愈小,这时的抛光层的结构可能由非晶态、微晶和小晶块组成。对于一些能发生塑性流动的硬质材料,表面能够被剪切而不破坏其内聚力,这时的表面抛光层内常存在有极小的晶粒。非金属的抛光层往往还有空洞和微裂缝。

### 2. 加工方式对表面组织的影响

加工的方式对表面的组织和表面的损伤区有直接影响。这里的加工方式包括磨料的种类(如碳化硅,钻石粉)、颗粒度,磨、抛的速度以及冷却方式等。有资料报导,铜片经过 600 号碳化硅砂纸研磨后,在  $10\mu\text{m}$  范围内有明显的形变。如果加工条件一样,钻石粉产生的损伤区为最小。

经过机械加工的表面在离开表面  $1\sim 2\mu\text{m}$  范围,除了 Beilby 层外,就是严重的形变区。虽然晶格结构与内部差不多,但原子偏离平衡位置非常明显;在  $20\sim 50\mu\text{m}$  范围内则为微小形变区。图 2-7 是经过抛光加工后金属表面区附近组织示意图。

值得注意的是残留损伤区有时会达到  $100\mu\text{m}$ ,这确实是很惊人的,也是值得我们重视的。残留损伤区的范围由加工方式决定。

在残留损伤区存在着残余应力,残余应力可分为宏观应力(*macro stress*)和微观应力(*micro stress*)两种。

宏观残余应力是由物体受到外部的不均匀形变,热应力产生的塑性变形,相变或沉淀析出物体积变化以及化学变化等因素而产生的。宏观应力又称为体积应力(*body stress*)。

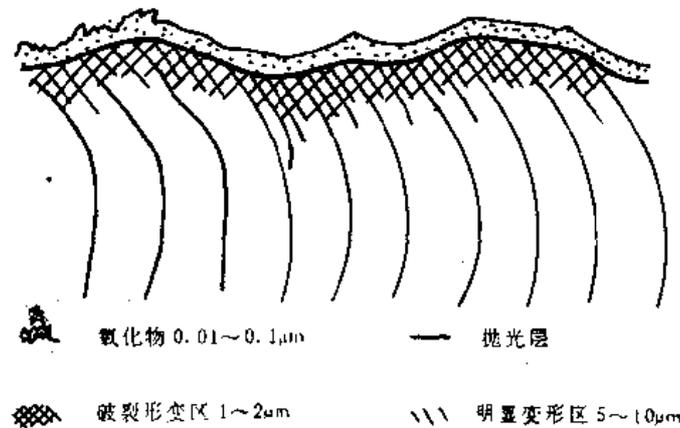


图 2-7 抛光金属表面附近的组织

微观残余应力产生的原因有:(1)由晶粒的热膨胀、弹性模量的各向异性以及晶粒方位差等引起;(2)晶粒内的塑性形变所造成;(3)晶界处夹杂物、沉淀相以及相变产生的第二相所造成。所以微观残余应力又叫织构应力(*textural stress*)。

残余应力可以通过热处理等方法来消除。

材料表面的结构是根据实际要求而进行设计加工的。例如一些金属或合金,采用抛光加工使它表面平整光亮,它的 Beilby 层为非晶态(含有一定数量的氧化物),具有耐磨、抗蚀的性能。汽车上发亮的金属和一些装饰用金属,常采用抛光的办法达到光亮、抗蚀的目的。

表面畸变区的原子处于高能不稳定状态,它们的活动性强,在固相反应和烧结过程中,是主要的反应活性中心。为此在陶瓷或粉末冶金等工艺中,常用球磨或振磨等方法,使粉体细化增加比表面,而且其表面形成一定厚度的表面畸变区,有助于加速烧结和固相反应的发生。

在另外的场合,表面畸变区又是不需要的。例如在集成电路中使用的硅片,要经过切割、研磨、抛光等工序。这些工序是为了除去切割时留下的损伤层。抛光后的硅片便于保存,但由抛光引起的 Beilby 层,很可能在外延、氧化和扩散等工序中感生出位错、层错等二次缺陷,严重影响器件的电气特性和成品率。为此在进行主要工序之前要把抛光硅片进行腐蚀,以除去 Beilby 层和明显畸变区。

### 2.2.3 表面的成分

由于表面张力、表面吸附以及表面与周围环境的相互作用,在表面一定深度之内,它的成分与体内有显著的区别。从表面组分的情况来说,它可能是均匀分布的,也可能有不均匀分布的表面。一个由 AB 两种原子组成的表面区原子的分布情况如图 2-8 所示。

#### 1. 金属的表面成分

当一块金属处于空气之中时,一般认为是一个金属-空气的界面问题。实际上这种情况极为少见。在金属与空气间有一相当宽的过渡区,由氧化物、氮化物、硫化物、尘埃、油脂、吸附气体(氧、氮、二氧化碳和水汽等),以及与表面接触过的各种物体的痕量所组成。这个区域

的成分与金属本身性质、环境以及清洗工艺等有关。尘埃、油脂和吸附气体等可以通过清洗和腐蚀等方法除去,但有时往往会在表面生成其它物质。例如用 60% 的硫酸在 70℃ 时,可清除钛表面的氧化物,但会在钛的表面留下比金属钛面积大十倍的氢(生成厚度为 0.1~0.2μm 的 TiH<sub>2</sub>)化合物,这就改变了钛表面的性质。所以在制订清洗工艺时,应充分考虑到清洗液与表面的相互作用,是否会产生与下道工艺不相容的“新”表面。

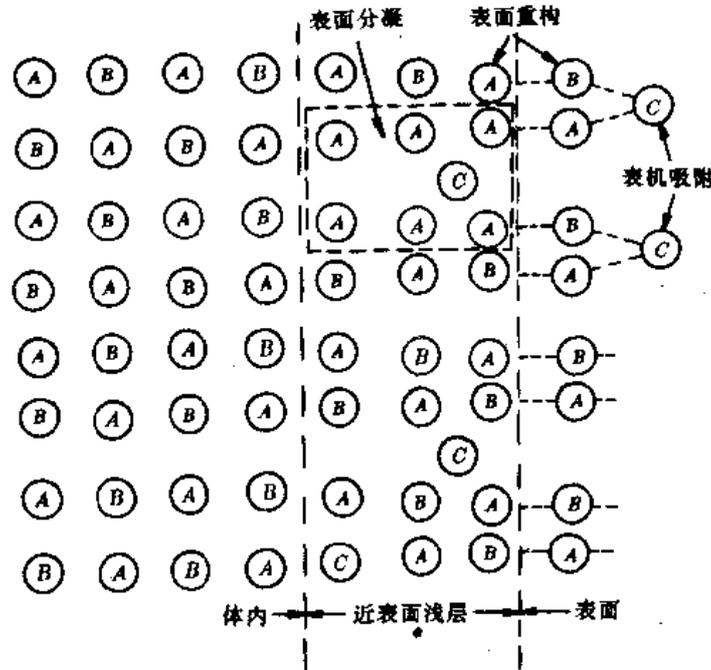


图 2-8 由 A、B 两种原子组成的固体表面附近的情况 (C 为外来原子)

金属表面的氧化层总是无法避免的,在研究金属表面时,应该注意到这些氧化物。例如:铜在 1000℃ 以下表面区的组分为:空气/CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu; 在 1000℃ 以上表面区组分为:空气/Cu<sub>2</sub>O/Cu。

铁在 570℃ 以下,表面区组分为:空气/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe; 570℃ 以上表面区组分为:空气/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO/Fe。

金属表面的氧化程度与环境温度、氧分压、湿度等因素有关。在氧分压较低时首先形成低价氧化物,随着氧吸附时间的增加逐步生成高价氧化物。一般金属表面的组成大致为:气相/高价氧化物/低价氧化物/金属。

严格地讲,在气相和金属间的过渡区内是这些氧化物固溶体混合物。

## 2. 合金表面的成分

与金属情况类似,合金表面也有氧化物、硫化物和碳化物等成分,而且更为复杂,例如经过清洁处理以后,对于 Fe-Cr 合金,在 1200℃ 以下,它们表面的氧化物成分随 Cr 含量而变:

- 5%Cr 气相/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO/FeO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe + Cr
- 10%Cr 气相/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe + Cr
- 25%Cr 气相/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe + Cr

合金材料的表面,即使在超高真空下,与体内也有所不同,往往出现比体内成分含量要高的富集元素。表 2-3 是有关二元合金系统表面的富集元素的资料。

表 2-3 二元合金表面的富集元素

合金	Au-Ag	Cu-Ni	Ag-Pd	In-Pb	Al-Cu	Ni-Pd	Au-Cu	Fe-Cr	Au-In	Pt-Sn	Au-Ni
富集元素	Ag	Cu	Ag	Pb	Al	Pd	Au	Cr	In	Sn	Au

不锈钢的主要成分是 Fe-Cr(当然还有微量添加元素)。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不致密, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 很硬、而且致密。由表 2-3 可见, Fe-Cr 二元合金表面的富集元素是 Cr。当它氧化生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后能起到保护作用,使不锈钢不生锈。ISS(离子散射谱)研究发现,在 Fe-Cr 系中,有两个界面(*interface*),一个空气/氧化物界面,另一个是氧化物/金属界面。在空气/氧化物界面, Cr 的含量不是最高,而是离开氧化膜几埃处 Cr 含量最高,然后逐步减小,直到氧化物/金属界面附近, Cr 含量接近体内值。

不锈钢表面的铬含量与加工方式有关。在干燥条件下抛光,用 HF 处理,或用 10% HNO<sub>3</sub> 处理均会使表面铬含量增加。CO 吸附在表面后,使铬含量减少,即使 CO 是 0.1 个单分子层(*monolayer*),也会使铬含量减少 20%。这可能是 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CO 发生了反应,生成不稳定的化合物的缘故。正因为如此,如果不锈钢中碳含量为 0.01~0.05,则不锈钢抗氧化能力会大大减弱。锆(Zr)的存在则能增大不锈钢抗氧化能力,即使有微量碳存在,由于有 Zr,不锈钢抗氧化能力仍旧明显。

以上例子告诉我们,合金的一些耐蚀、抗氧化以及焊接特性与它表面区附近的组分有关。微量的添加剂分布在晶界与表面,对合金的性能,会起到明显的改性作用。

### 3. 化合物的表面成分

#### (1) 化合物半导体

在单晶 GaAs 处延片的表面,能谱分析发现, Ga 和 As 化学位移为 4~5eV, 与 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 谱线对应。这表示 GaAs 表面有一层氧化层。经测量,其厚度约为 300 Å。用 AES 分析 GaAs 表面时在 272、503、1070、1228eV 处出现 C、O、Ga、As 的俄歇特征峰,这表明,一般清洗后的 GaAs 表面有氧和碳原子。

其它化合物半导体表面也有类似的情况。

#### (2) 氧化物

在 § 2.1 中已经指出,清洁氧化物表面有很多离子缺陷(主要是氧空位)和台阶等表面缺陷。由于氧空位带电(带正电),有些金属阳离子有几种电离态(特别是过渡金属离子,更容易变价),因此表面往往出现体内不存在的成分。例如在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的表面,发现有 Al<sub>2</sub>O 和 AlO 以及 TiO 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物。

氧化物表面带电的点缺陷,除了相互作用生成点缺陷外,还会发生明显的吸附效应。初生的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<sup>-</sup>),而使表面的物理化学性质发生显著的变化。

#### (3) 玻璃

二氧化硅石英玻璃及各种硼硅酸盐、钠玻璃和铝玻璃等在电子工业中有广泛应用。

刚制成的火球玻璃表面有分子级的光洁度,但是它在水溶液介质或水蒸汽中会被腐蚀,光洁度就变差并形成多孔性的表面。

与其它氧化物一样,玻璃表面也会吸附一定量的水,这类水以 OH<sup>-</sup> 基的形式与 Si<sup>4+</sup> 相结合,影响玻璃表面的结构。

维尔(Weyl)曾提出一个玻璃亚表面层结构的假说,认为距表面一薄层内,原子(离子)的排列完全没有对称性,即其中全部离子都处于不完全配位,具有缺陷结构的状态。越靠近表面,由于熵的变化越大,原子的对称性就越差。在亚表面层里,由于原子的大小不同,存在很多原子间隙,这就使玻璃的表面从微观角度来看是一种多孔的表面层。根据这个亚表面模型,可以解释玻璃能与  $H_2O$ 、 $HCl$  等发生反应,具有离子交换和封接流变性能等特性。

刚制成的  $SiO_2$  表面有很强的氧化性,因此新制备的玻璃粉,其活性很大。但是随着时间的增长,其作用变弱。刚制成玻璃(*freshly made glass*)的表面成分与体内一致。如果在潮湿的空气中或水溶液中,情况就有所不同。

有人对硅酸铝玻璃表面区  $0.3\mu m$  范围内,用电火花法让它蒸发,然后用质谱仪测量蒸气中各种原子的比例,其结果如下:

	Si/Na	Si/Ca	Si/K	Si/Al
“老”的表面	280	900	22	3
刚制成的表面	140	450	5	5

由上面数据可见,长期暴露在大气中的硅铝酸玻璃表面(“老”的表面),大概损失原有成分中一半的 Na、K 和 Ca 离子,表面的 Al 离子略多。玻璃的这一性质,在应用玻璃粉(这种材料中表面所占比例很大)应该引起注意。为了保证产品性能的一致性和提高成品率,应尽量采用新鲜刚制成的粉料。

## 2.2.4 高温下实际固体表面和薄膜

### 1. 高温下实际固体表面

对于单晶固体,由于表面原子的能量大,活动性高,熔融会首先在整个表面上发生。对多晶体而言,晶界和表面原子的能量和活动性较体内大,因此熔融会首先从表面和晶界处发生。多晶体中晶界的面积远大于它的表面积,因此可以说,多晶的熔融先从晶界开始。已从实验中证实,对于微小颗粒或极薄的膜,它们的熔点随晶粒尺寸或膜厚的减小而下降。

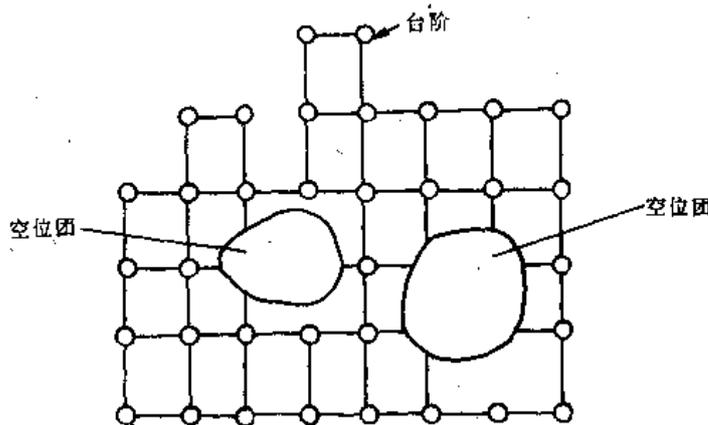


图 2-9 固体表面附近的原子排列

固体表面原子的振幅通常要大于体内好几倍,因此表面热导、热胀系数等都明显高于体内。X 射线形貌分析表明,在低于熔点时,由于表面附近原子的强烈热振动,会在表面及其附

近感生出很多的表面位错、空位凝聚团、滑移带,这些都表明表面区是高度形变的。此外还可能感生出微裂缝,使表面区分裂,出现小晶块。通过以上讨论,可以认为,高温时固体表面振幅大的原子离开平整表面,成为台阶,留下很多空位。从能量的观点来看,表面的很多空位,从分散状态成为凝聚态(几个空位合并成空位团)能使自由能降低,因此空位往往凝聚在一起,进一步会形成微观孔或微裂缝。图 2-9 表示固体表面附近的原子排列。

如前所述,晶界原子活动能力强,所以在不到熔点前已开始溶解。该处杂质的扩散系数也很大,它将向体内扩散。一般来说,扩散都是通过空位机构进行,所以晶界上会有空位的积累和凝聚,并进一步感生出位错、滑移带和微裂缝。当表面附近或晶界处形成了足够的空位团或微观空洞之后,在高温下,其周围晶格上的原子可能会“蒸发”到这些微观空洞上,成为“气”相或非晶态相。通常的非晶态相与晶态相的热胀系数差别很大,故在交界处会产生张应力,于是又进一步感生位错、滑移带、微裂缝等从而增大表面和晶界的畸变和活动能力。图 2-10 是一个在熔点附近的高温表面或晶界附近原子排列示意图。这个原子排列图,还可以用作未退火薄膜表面结构示意图。高温下实际固体表面(或界面)的原子排列模型是 80 年代才提出的。对高温固体表面的研究,有助于了解热处理、烧结、融体冷凝时缺陷的形成过程(如对大规模和超大规模集成电路影响很大的硅旋涡缺陷的形成)。

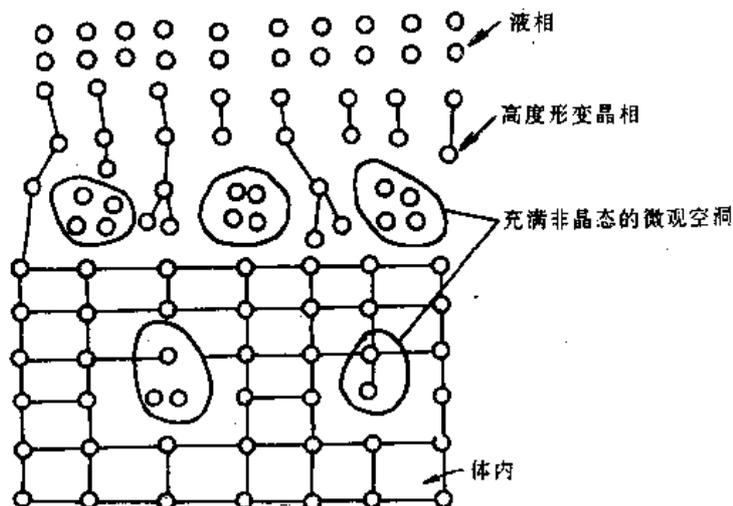


图 2-10 高温下固体表面原子排列示意图

## 2. 薄膜

薄膜表面的结构受到淀积条件、材料性质和衬底等因素的影响,对于膜厚大于 100nm 的连续膜来说,它是一种多晶聚合物。下面我们着重讨论金属薄膜。

在气相吸附实验中发现,金属膜的实际表面与几何表面之比  $R$  (表面粗糙系数) 超过 1。这是薄膜表面的不平整和晶粒间隙等因素造成的。一般来说薄膜具有如图 2-11 的多孔性结构。晶粒间隙的宽度大概是 2nm, 由于薄膜在生长初期会不断地产生晶核, 对于膜厚大于 100nm 连续膜来说, 它是一种多晶体。

淀积在玻璃衬底上的膜几乎总是多晶。在 273K 沉积在玻璃上的随机取向的多晶膜的一些典型参数列在表 2-4 中。金属熔点愈低, 晶粒宽度就愈大(且带有某些不规则性)。淀积时衬底温度愈高则晶粒宽度就愈大, 同时粗糙系数  $R$  的值也就较低, 这是由于晶体间隙消

失和整个膜表面光滑之故。



图 2-11 在 273K 淀积的多晶膜示意图

表 2-4 在  $10^{-4}$ Pa, 淀积在玻璃上的薄膜的平均粒度尺寸和膜空隙率

金属	单位面积的重量 ( $\mu\text{gmm}^{-2}$ )	衬底温度 (K)	平均粒度 (nm)	粗糙系数 ( $R$ )
钨	0.67	273	7	18.0
钨	0.69	673	11	6.3
铊	0.34	273	8	11.2
钨	0.22	273	16	3.4
钨	0.30	573	~300	~1.2
铂	0.34	273	18	4.7
铂	0.35	673	~120	~1.4
铁	0.37	273	24	10.9
镍	0.65	273	46	7.9
镍	0.65	673	~200	~1.3

关于低温下淀积的多晶膜到底是哪些晶面暴露在外这一问题,布伦南(Brennan)等人认为, fcc 金属表面由暴露程度相同的(111)、(100)和(110)晶面所组成; bcc 金属则为(110)、(100)和(211)晶面所组成。对于厚度范围为 100~200 Å 的低温多晶过渡金属膜来说,则还可能存在高指数晶面,而且愈耐高温的金属愈可能是这样。由于薄膜较薄,晶粒又细,用 X 射线衍射或电子衍射确定其表面晶向的分布是不方便的。但是不同晶面的光电子功函数不同,如镍(111)为 5.35eV, (100)为 5.22eV, (110)为 5.04eV, 所以通过对功函数的测定可确定薄膜表面各种晶面所占的比例。Baker 等人发现,在 77K 淀积的镍膜经 520K 热处理之后,根据功函数测定,各晶面在表面出现的百分比为:(111)占 28%, (100)占 67%, (111)占 5%。

对热衬底或经过热处理的薄膜,其  $R$  值往往降低,晶粒间隙有时可能完全消失,表面粗糙度大大降低,如图 2-12 所示。淀积后的退火温度愈高或淀积时衬底温度愈高,则淀积在



图 2-12 高温多晶膜示意图

玻璃等非晶衬底上的多晶膜的表面结晶不均匀性就愈低。

某些金属在云母上能获得高度单晶取向附生的晶粒,例如在云母上高温淀积并退火的银是具有(111)面取向的单晶膜。如果云母上的金属膜是没有颗粒边界和不相连的双晶边界,其中含有  $10^6 \sim 10^9 \text{mm}^{-2}$  的位错和  $40 \sim 300 \text{mm}^{-1}$  的层错反相连的双晶边界。如果在更低一点温度下制备,这些金属膜含有平行于载体(衬底)的李晶,它们的不相连边界将表面分割成沟纹和非理想取向的表面小斑。许多金属在单晶氯化钠衬底上淀积时也有类似的情况。

对于一些氧化物或其它化合物薄膜来说,情况就更为复杂,它们的表面往往有非化学计量的化合物、氧空位等存在。从原子级角度来讲,这些薄膜表面也是不平整的,而且有微裂缝和微孔。

### 2.2.5 粉体

粉体(*powder*)是指一些微细固体粉粒(*particle*)的集合体。粉体是粉末冶金和陶瓷工业的原料。对粉体的研究和制备,是当前高科技中的一个主要方面。如上所述,粉体是微细颗粒的集合体,在使用时并非是一个颗粒而是一批或一堆颗粒,所以既要研究其个性还要研究集体的性质。

#### 1. 粉体的一般特征

##### (1) 粉体的个性

这是从一个颗粒的角度来研究粉体,通常包括以下的几个方面。

①颗粒的大小。150~500 $\mu\text{m}$ 的颗粒称粗粉末,40~150 $\mu\text{m}$ 称中等粉末,10~40 $\mu\text{m}$ 称细粉末,0.5~10 $\mu\text{m}$ 称极细粉末,0.5 $\mu\text{m}$ 以下称超细粉末。目前也有人称微米粒度的粉末为微粉,几百纳米以下的粉体为超微粉。

②颗粒的形状。根据制备方法和加工方式,颗粒的形状有:针状、球状、水滴状、盘状、枝状、海绵状和碎片状等。

③颗粒的晶型。一个颗粒可能是单晶(或双晶),也可能是多晶或非晶。一般的中等或细的粉末,往往是多晶体。

④颗粒表面的电荷和畸变区等。

##### (2) 粉体的集体性质

粉体的集体性质有比表面、包装密度,粉体堆积角度,粒度分布曲线和颗粒的分形(*fractal*)等。

#### 2. 加工方式对粉体颗粒的影响

用还原法和电解法制得的粉末粒径可小于0.01 $\mu\text{m}$ ,也可制得大于几十微米(甚至几百微米)的粗颗粒粉末。由机械法(球磨、振磨)制得的粉体颗粒的尺寸为几个微米,其下限为0.5 $\mu\text{m}$ 。用化学共沉淀法能得到很细的超细粉体。就每个粉体颗粒来说,它可能是小单晶块,也可能是多晶块。

粉体的形状对它的工艺性能(如松装比重、流动性和压制性等)有很大影响。粉体的形状与其加工方法直接有关。常见的粉体形状有:①球形粉体(羰基铁粉),②液滴状和部分接近球状的粉体(雾化法或水冶法还原制得的粉体),③海绵状粉体(由还原法制得),④盘状粉体(由涡旋研磨得),⑤碎片状粉体(由球磨、振磨、研磨得)。

粉体在制备时不断地破碎,所以不断形成新的表面,显然这些表面都有畸变层。粒子愈

小,表面所占比例就愈大,在烧结时烧结温度就愈低。

对于石英粉体( $\text{SiO}_2$ ),如果用湿磨的话,因为在研磨过程中水分子吸收了一部分摩擦热,粉体的表面无明显的非晶层。如果用干磨,则表面很宽的范围成为非晶态。若颗粒度一样(表面积相同),在 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 时让 $\text{SiO}_2$ 与 $\text{CaCO}_3$ 发生固相反应,则表面有非晶态存在的 $\text{SiO}_2$ 粉体的反应速度比晶态的 $\text{SiO}_2$ 粉体高 $2\sim 6$ 倍。由X射线衍射和电子衍射实验测得的球磨石英粉体的非晶态层为 $0.03\sim 0.06\mu\text{m}$ 。粉体的表面性质,对烧结、固相反应等过程都有极大影响。

诸桥昭一(Shoichi Morohashi)等人发现,一种能将粉末颗粒尺寸磨到亚微米级的循环磨擦研磨法(*rotating friction mill*),除了使颗粒表面产生畸变外,还能使晶型发生变化。他们用X射线和电子显微镜对上述研磨法(又称沙磨)的粉体进行研究。发现滑石经沙磨后,表面形成一层很厚的非晶层;而在玛瑙研钵中研磨的,则是一些解理的粉体表面。方解石粉体在沙磨过程中产生的附加能量,能使它的晶型转变为文石(*aragon*)。据报导,研磨时粉体晶型变化的还有 $\text{PbO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等材料。

以前曾经注意到不同的粉碎(研磨)方法,会使颗粒的形状和畸变区有所不同,没有注意到晶型的转变。随着沙磨技术的逐步推广,应注意到晶型转变对烧结和固相反应的影响。

### 3. 比表面、颗粒形状和尺寸的关系

单位重量粉体具有的表面积,称比表面(*specific surface*),用 $A$ 表示。粉体的颗粒愈小, $A$ 就愈大。考虑 $1\text{cm}^3$ 的粉体材料,由 $n_1$ 个有效尺寸为 $x_1$ 的颗粒, $n_2$ 个 $x_2$ , $\dots$ , $n_i$ 个 $x_i$ 的颗粒组成。粉体的体密度为 $\rho$ 。有效尺寸为 $x_i$ 的颗粒的表面积表示为 $a_i x_i^2$ ,体积为 $\alpha_i x_i^3$ 。 $a_i$ 称表面形状因子(*surface shape factor*), $\alpha_i$ 称体积形状因子(*volume shape factor*)。故

$$\begin{aligned} v &= \alpha_i \sum n_i x_i^3 = 1 \\ \rho A &= a_i \sum n_i x_i^2 \end{aligned}$$

则

$$A = \frac{1}{\rho} \frac{a_i}{\alpha_i} \frac{\sum n_i x_i^2}{\sum n_i x_i^3} \quad (2-19)$$

对于某一个确定的样品,如果它组成的颗粒形状不规则, $a_i$ 、 $\alpha_i$ 由测量 $x_i$ 时所用的方法来决定。通常颗粒尺寸 $x_i$ 是用它的平均投影直径(*mean projected diameter*)来表示。在电子显微镜下测定颗粒截面的平均尺寸时,一般不考虑其厚度。

对于一个理想的情况,颗粒的尺寸和形状完全一样(如小立方体或球体),如果平均尺寸为 $l$ ,密度为 $\rho$ ,则很容易求得比表面为

$$A = \frac{6}{\rho l} \quad (2-20)$$

由上式可见, $l$ 愈小,比表面 $A$ 愈大。

对于任意形状的颗粒, $a_i$ 和 $\alpha_i$ 的物理意义是将一个不规则的粉体颗粒转换成立方体或球体,故称 $K = a_i/\alpha_i$ 为形状因子。对于立方体或球体颗粒, $K=6$ 。费尔(Fair)和哈奇(Hatch)在粉体研究时发现,圆形颗粒(*rounded particles*)的 $K$ 值是 $6.1$ ,磨过的颗粒(*worn particles*) $K$ 值是 $6.4$ ,尖锐的颗粒(*sharp particles*)的 $K$ 值是 $7.7$ 。卡特赖特(Cartwright)曾报导过,经过粉碎的石英粉体,其 $K$ 值在 $14$ 到 $18$ 之间。一般认为,粉体 $K$ 值明显大于 $6$ 的原因,除了反映

颗粒形状的不规则外,还与它存在空洞有关,这种颗粒有很大的内表面。

一般粉体的比表面都采用吸附法测量,有时也用压汞法。如果已知粉体的比表面  $A$  和平均密度  $\rho$ ,则可求得其平均尺寸  $d_v$ 。

$$d_v = \frac{6}{\rho A} \quad (2-21)$$

对于一般情况

$$\bar{d}_v = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2-22)$$

上式右边的  $\bar{d}_v$ ,由体积因次和表面因次而求得,故  $\bar{d}_v$ 称为粉体试样的体积-表面的平均尺寸 (*volume surface mean diameter of the sample*)。在研究粉体特性时, $\bar{d}_v$ 是一个有用的参数。

#### 4. 粉体的粒径分布

无论用球磨方法或是化学共沉淀方法得到的粉体,都不会是同一尺寸,而是一个范围。因此要用统计方法来处理,即测定一定数量粉体中的颗粒尺寸与数目,由此确定它们的分布。研究表明,粉体主要有二种分布:

(1) 正态分布 (*normal distribution*)

尺寸为  $l$  的颗粒(粒子)几率为

$$y = \frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(l - \bar{l})^2}{2\sigma_s^2}\right] \quad (2-23)$$

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{\sum (l - \bar{l})^2 n_i}{N}} \quad (2-24)$$

$$\frac{n_j}{N} = \frac{1}{\sigma_s \sqrt{2\pi}} \int_l^{l'} \exp\left[-\frac{(l - \bar{l})^2}{2\sigma_s^2}\right] dl \quad (2-25)$$

式中  $N$  为样品中颗粒总数, $y$  是几率密度, $l$  是粒子尺寸, $\bar{l}$  是所有样品中的粒子尺寸的算术平均值, $\sigma_s$  为标准偏差,尺寸  $l'$  与  $l''$  间的粒子数为  $n_j$ 。

正态分布又称 Gaussian 分布,是一种对称分布。峰的形状由  $\sigma_s$  决定。 $\sigma_s$  减小,峰值升高,宽度变窄,这就意味着粒子的分布更集中。气凝胶 (*aerosols*) 和脱溶物 (*precipitates*) 中的颗粒满足正态分布。

(2) 对数正态分布 (*log-normal distribution*)

这种分布将正态分布函数中的  $\sigma, l$  用对数代入

$$y = \frac{1}{\ln \sigma_s \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_s}\right] \quad (2-26)$$

式中  $l_g$  是粒子的几何平均值, $\sigma_s$  是  $\ln l$  的标准偏差。粒子尺寸在  $l'$  与  $l''$  的比例  $n_j/N$  为

$$\frac{n_j}{N} = \frac{1}{\ln \sigma_s \sqrt{2\pi}} \int_{l'/\ln \sigma_s}^{l''/\ln \sigma_s} \exp\left[-\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_s}\right] d \ln l$$

对数正态分布曲线不像正态分布那样对称,它的极大值偏向于小粒子方向。研磨 (*milling*)、球磨 (*grinding*) 和粉碎 (*crushing*) 等方法制备的粉体,接近于对数正态分布。

#### 5. 一次粉粒与二次粉粒

由于表面力的作用,粉体颗粒之间会相互作用而粘结在一起成新的颗粒。前者称一次颗粒 (*primary particles*) 或一次粉粒,后者称二次粉粒。如果连接两个一次粉粒的表面力较弱,二

次粉粒在较弱的外力作用下就能分开,则称聚集(*aggregate*);在高温下将粉粒加压,一次粉粒间粘结得很紧,此二次粉粒称附聚物或烧结体。

一次粉粒在外力作用下,只是靠近,而不能合并。如果粉粒尺寸都一样而且是球状,它有二种致密度:①松散填充密度(*loose random packing*)空间占有率约为60%,②紧密填充密度(*close random packing*),具有64%的占有率。如果有三种不同尺寸的球状粉体,理论上可达到83.2%占有率;有七种不同尺寸时,则理论上可达到95.1%的占有率。McGolry 经过计算机模拟得到的结论是,要得到致密的聚结体,粉体颗粒尺寸至少有10倍的尺寸偏差。

一般陶瓷粉体的松装密度仅达到理论密度的10~20%,经275MPa压力后,可达到40~65%。显然,颗粒聚集时会有许多孔洞或空隙。这些空隙的形状、大小和分布由颗粒形状,粒度分布和外加压力等因素而定。

粉体经造粒、压制烧结后的烧结体,一般有相当多的气孔(*pore*),能使烧结体的视在表面大为增加。气孔可分为开口气孔(*open pore*)和闭气孔(*close pore*)两种,前者孔洞(*cavity*)或通道(*channel*)从体内直通表面;后者气孔仅在内部,未与表面连通。小于20Å的气孔称微观孔(*micro pores*);在20~500Å间的气孔称亚宏观孔(*meso pores*);大于500Å的则称宏观孔(*macro pores*)。粉体颗粒间的空隙(*void*)通常比气孔小。陶瓷材料的气孔率是指材料开口气孔的体积与烧结体体积之比。

## 2.2.6 超微粒子与纳米材料

### 1. 超微粒子

当粒子(颗粒)的尺寸为亚微米到纳米的范围时,一般称团簇(*cluster*),小粒子,超微粒子。超微粒子是总称,目前通用分类如下表所示。

表 2-5 超微粒子的尺寸分类

类别	名称	原子数 $N$	尺寸(nm)
团簇	小团簇	$10^0 \sim 10^1$	0.35~0.57
	中团簇	$10^1 \sim 10^2$	0.57~1.20
	大团簇	$10^2 \sim 10^3$	1.20~2.50
粒子	细粒子	$10^3 \sim 10^5$	2.50~25.0
	大粒子	$10^5 \sim 10^9$	25.0~250

对于两个原子构成的团簇叫双子,三个原子构成的团簇叫叁子。

随着物体尺寸的减小,表面的作用就显得越为明显。当粒子尺寸为10nm(100Å),表面原子的比例可能达到50%左右。这种超微粒子已失去作为宏观物体的一些物性,成为低维材料。一般称超微粒子为零维材料。

电镜研究指出,1.5~2nm和20~30nm的粒子中存在多重双晶、层状双晶、多粒子(类似块材中的多晶体),以及立方八面体、十面体和二十面体等结构。超微粒子的表面原子有高度的活性,所以上面所提到的微观结构处于不停的变换之中。

强烈的表面效应,使超微粒子具有高度的活性。如将刚制成的金属超微粒子暴露在大气中,瞬时就会烧光(氧化);若在非超高真空环境,则不断吸附气体并发生反应。

目前制备超微粒子的主要方法是气相生长法,其中尤以真空蒸发用得较多。所得的超微

粒子可能处于三种状态:①生长在某种基体上;②分散在某种介质中;③不依附于其它物质而单独存在。

金属超微粒子的研究涉及结晶成核、外延生长等基本过程;在多相催化、太阳能利用、感光乳胶的显影、磁性等开发应用方面也有重要意义。氧化物超微粒子在敏感材料、灵巧(smurt)材料和传感器方面已有重要应用。超微粒子的尺寸正好介于原子和长程有序的晶态之间。所以在基础理论研究或开发应用方面,超微粒子都有异常广阔的领域。

## 2. 纳米材料

纳米材料(*nanometer-sized materials*)是由纳米级的粉体经过特殊加工制成。它可以是单一材料,也可以是复合材料。纳米材料是1981年联邦德国萨尔兰大学格莱特(H·Gleiter)等人首先制成。他们用气相冷凝法制得具有清洁表面的超微粒,在超高真空下加高压(5GPa)形成固体材料,纳米粒子在高压下成为纳米块状固体。

纳米材料由长程有序的小晶粒(超微粒子)和既无长程有序也无短程有序的界面组成,所以它的结构既非晶体,也不同于非晶体。在X射线衍射、正电子湮没谱、弹性模量、内耗、比热等测量中,纳米材料显示出一系列的性能反常现象。

纳米材料具有很大的晶界成分,这是在其形成过程中超细粒子的表面转变而来的。当超微粒子尺寸为5nm时,纳米材料中的晶界有 $10^9$ 个晶界/cm<sup>3</sup>,占总原子数50%的原子分布在界面上。一般认为纳米材料中的界面是完全无序的,H·Gleiter认为这类晶界有“类气体”结构,其很高的活性和可移动性。纳米材料的这些特点,使它具有很多新颖的性能。

实验中发现,6nm的纳米铁晶体的断裂强度较多晶体提高12倍,硬度提高2~3个数量级。纳米晶粒的TiO<sub>2</sub>在180℃和CaF<sub>2</sub>在80℃都能产生塑性变形。这一发现对改善陶瓷材料的韧性,有重要意义。

格莱特等还发现,某些纳米材料中,晶界扩散系数能提高三个数量级。纳米晶粒能降低烧结温度和增加晶粒均匀性。人们发现,纳米晶粒TiO<sub>2</sub>在室温下加压就能聚结(固结),在500℃下进行固结,其硬度能达到普通粒度TiO<sub>2</sub>粉末1100℃烧结才能得到的数值。纳米材料在一定温度范围有良好的稳定性。纳米TiO<sub>2</sub>在700℃以下,和纳米Fe在400℃以下,晶粒长大都不明显。

纳米材料和纳米复合材料具有很多可贵的性质,已在很多领域进行研究开发,并取得重大进展。然而纳米材料的普遍规律还有待深入研究,纳米材料是当代材料科学中的一个重要前沿。

### 2.2.7 实际表面对电子元器件性能的影响

随着微电子技术的迅速发展,集成化的程度越来越高,元器件的尺寸越来越小,这样表面(实际表面)的影响就越来越大。实际表面对元器件的成品率和可靠性有直接关系,要具体分析所涉及面很广。下面我们以实际表面对互连(*interconnect*)的影响为例进行讨论。

几乎所有的电子元器件和集成电路,都只有通过互连(欧姆接触型互连),才能正常地发挥其作用与功能。现在已经明确地认识到,元器件的失效在很大程度上是由于互连不好所引起。随着超大规模集成电路的发展,近年来,一些工业发达国家加强了对互连的研究。例如在半导体生产线上用俄歇能谱(AES)仪等来研究、检测互连的质量,互连前后表面界面的性质和老化失效间的关系。

在元器件和电路中对互连的要求有:低的接触电阻(欧姆型),低噪声,可焊接性,附着性好,老化性能好等。为了达到以上要求,首先要求得到一个“干净”表面(clean surface)。

通过前面的讨论,我们已清楚地看到,一个暴露在大气中的表面,会受到气体的污染而生成若干个表面层。对电子材料影响最大的气体是  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等工业污染气体和水汽。它们在材料的表面生成各种氮化物、硫化物、氧化物。这些生成物的厚度,由衬底材料、环境温度、气氛成分和浓度等因素决定。表面除生成化合物外,还有污染气体的化学吸附和物理吸附层,以及曾与表面接触过的各种物质的痕迹。

清洁表面的溶液(特别是水)对表面的性能有非常直接的影响。一般表面经清洗剂、洗液等处理后,最后用去离子水作彻底清洗,但有时去离子水并不能将水中的中性颗粒、细菌、病毒等除去。实践中已发现,用一般的去离子水清洗过的硅片,在氧化、扩散等高温处理过程中,硅的表面状态会发生变化(如形成反型层),生成多种痕量化合物,使硅的表面组分与结构无法控制,从而改变了材料的功函数、势垒高度、表面态和表面复合速度等性能。这就会直接影响半导体器件和电路的性能、成品率和可靠性。

正是由于人们认识到了表面的这种敏感性和重要性,在半导体工业中,对整个工序采取了超净(洁净)措施,并加强了各个工序的物理检测(如使用金相显微镜和 AES 等检测工具)和电检测。在制备去离子水时,采用除颗粒(过滤)、去离子(过滤膜)、离子交换、灭菌等有效措施。在半导体生产中,还应用 MOS 级超纯试剂和高纯气体等,使硅片表面清洁,质量可控,提高了半导体器件和大规模集成电路的性能和成品率,增加了可靠性。

图 2-13 是一个工业表面的示意图,由图可见,一个“清洁”的表面,在工业环境下,它的表面实际上总是被污染了的。

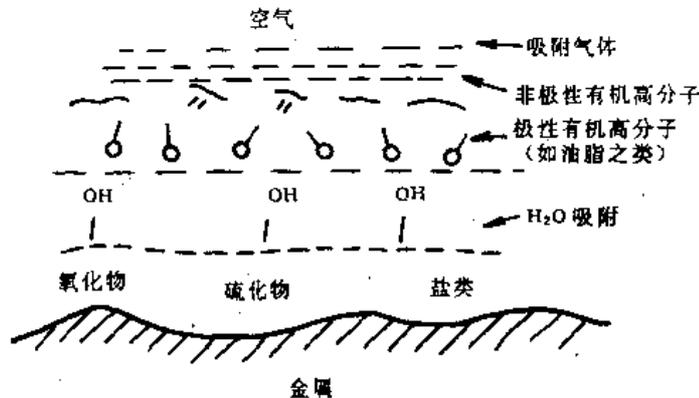


图 2-13 工业表面示意图

表面的有机物、盐类、吸附的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  等使互连金属与衬底接触不好,促使附着力明显减小,接触电阻增大,抗蚀性能变差等。AES 研究表明,表面的氧化物、氮化物和非导电性盐污染物,对导电带性能的退化起着关键性作用。值得指出的是,以上这些影响并不是立即表现出来,而是逐步地,主要在老化过程中才缓慢地表现出来。

对表面清洁程度的要求是相对的。例如在大规模集成电路中,导电带宽度为几个微米(目前已有亚微米的导电带),一个尘埃大概也是这样的尺寸。如果尘埃刚好在导电带的位置,在淀积导电带时便会阻挡蒸发的金属膜淀积到该区域从而影响互连,使集成电路失效。同样大小的尘埃对一个电极面积为  $\text{mm}^2$  数量级的陶瓷电容器来说,则不会产生太大的影

响。上面的例子说明,实际表面的性质(它与生产过程中的环境直接有关),对电子材料和固体器件来讲是很重要的,但对于不同的材料和元器件来说,它的重要程度并非完全一样。对超大规模集成电路来说,元器件十分小,表面的控制是关键性的,一旦表面控制不好(如洁净程度不够等)就根本生产不出器件和电路了。对混合集成电路或片式元件来说,虽然它的实际表面比硅表面复杂,但器件体积大,又用的是多晶材料,有些场合即使不用洁净工艺,还是能制造出电路和器件,当然器件的成品率和性能会受一定的影响。为此,在电子材料与元器件生产过程中,必须提倡文明生产,尽可能减少人体污染(如钠离子污染)和环境污染,采取控温、控湿等措施,这将会有效地提高元器件的质量和可靠性。

## § 2.3 晶粒间界

多晶材料中晶粒间的交界过渡区称晶粒间界(*Grain Boundary*),简称 GB。GB 对材料的力学、光学、磁学和电学性质影响很大。在薄膜型和陶瓷型的各种元器件中,GB 起着关键性的作用。在最近二十多年中,世界上各工业先进国家都很重视晶界的研究和开发应用。从电子学的角度来看,随着对晶界特征的进一步认识和控制,除了可以明显地改进材料和元器件的性能、提高成品率和可靠性外,还可设计出新型的元器件。

### 2.3.1 晶界的主要模型

#### 1. 堆垛层错

晶体是由原子(离子)按照一定的方式堆积而成,如从面心立方的[111]或六方密积的[0001]方向来看,晶体是由原子按照密堆积层  $ABCABC\cdots$  或  $AB\cdots$  的方式堆积起来的。

面心立方:  $\cdots ABCABCABC\cdots$  [111]方向

六方密堆:  $\cdots ABABAB\cdots$  [0001]方向

Nabarro 和 Frank 用符号  $\triangle\triangle\triangle$  代表层次按正常顺序排列的  $ABCABC\cdots$  堆积;用  $\nabla\nabla\nabla$  代表逆顺序排列  $CBA\cdots$  堆积。因此面心堆积可表示为:

$\cdots ABCABC\cdots \quad \triangle\triangle\triangle\triangle\triangle;$

六方密积可表示为:

$\cdots ABABAB \quad \triangle\nabla\triangle\nabla\triangle。$

图 2-14 表示了这些情况。

在作  $\cdots ABCABC\cdots$  堆积时,如果错堆了一层,成为  $\cdots ABCABACABCABC\cdots$  或  $\cdots ABCABCBCA\cdots$  (前者相当于多堆了一层 A;后者缺了一层 A)。用 Nabarro 和 Frank 符号表示为:

$\cdots ABCABACABCABC\cdots \quad \cdots \triangle\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\triangle\triangle\triangle\cdots$

$\cdots ABCABCBCABC\cdots \quad \cdots \triangle\triangle\triangle\triangle\nabla\triangle\triangle\triangle\cdots$

在以上表示中明显地可以看出有错排的层,这种缺陷称堆垛层错(*stacking faults*)简称层错,常用 SF 表示。

层错是堆积中原子排错了一层,但在该层上原子仍是密排的。从整体来看,这层上的原子只是作了一个整体的移动,到了另外一组平衡位置而已,因此密堆原子层的表面能没有多大变化。层错的畸变区约为一个原子的尺度,因此层错的交界区(晶界过渡区)很薄,界面能也较小。正因为如此,在一些由原子密堆积的晶体(如 Au、Al 等)中容易产生层错。

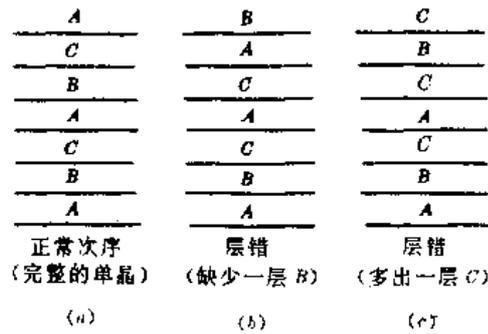


图 2-14 堆积和堆积层错

从原子堆积的角度来看,层错处原子排列有畸变,是一个高能区,为此可以用化学腐蚀(蚀坑)、X 射线衍射(出现连续的 Laue 的斑点,Debye-Scherrer 线增宽)或电子显微镜(呈现特有的干涉效应)等技术来观察。

多出一层或少掉一层的层错情况较简单,称本征层错。此外还可能有双重层错或非本征层错存在。下面为六方密积的两种层错:

简单层错       $\dots \nabla \Delta \nabla \nabla \Delta \nabla \dots$  或  $\dots ABA/CAC \dots$   
 双重层错       $\dots \nabla \Delta \nabla \nabla \nabla \Delta \nabla \dots$  或  $\dots ABA/C'BC' \dots$

在化合物材料中,因为化学计量的偏离,某种原子(离子)的空位发生凝集之后,会形成化学堆积层错。在高温冷却的  $Sb_2Te_3$  化合物中,曾观察到图 2-15 所示的那种化学堆积层错。当空位浓度很大时,空位凝集成层状结构,最终成为低能的堆积层错。与此相似,经中子辐照过的离子晶体中也发现存在有一个原子厚度的填隙式金属原子薄层。

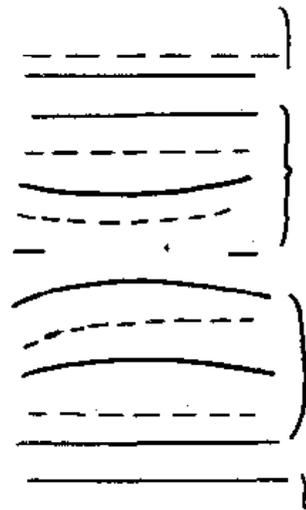


图 2-15  $Sb_2Te_3$  中 Te 空位产生的化学堆积层错  
 实线: Te 原子面  
 虚线: Sb 原子面

堆积层错在晶体生长、外延、相变以及冷加工等过程中形成、生长和长大。

不锈钢(Fe-Cr 合金)、 $\alpha$ -黄铜、金、银、铜、铝等都是面心立方结构,但不锈钢和  $\alpha$  黄铜中往往有大量层错;铝中一般不易发现;金、银、铜的层错数目则介于其间。这是因为这些材料的层错界面能不等之故。一般来说,界面能愈小,出现层错几率愈大。表 2-6 是几种金属和不锈钢的层错界面能。

表 2-6 金属和不锈钢的层错界面能

金 属	Au	Ag	Cu	Ni	Al	不锈钢
界面能 (ergs/cm <sup>2</sup> )	24~47	21~58	40	64~140	170~240	13

层错破坏了晶格的长程序,要散射电子,减小少数载流子的寿命,并引起附加噪声。在半导体单晶器件中,层错对器件性能影响很大。例如层错引起的 Frank 不全位错处杂质的沉积,使扩散增强,形成扩散管道,造成发射极-集电极短路,漏电流增加;层错还使 p-n 结击穿

电压降低, MOS 电容弛豫时间变短, 在 MOS 电容栅电极下, 会产生大量漏电流, 等等。因此在单晶材料中, 层错是一种必须重视的缺陷。

## 2. 双晶界面

在一些单晶体中存在着一些对称面, 使得单晶的一部分与另一部分互相对称, 类似于平面镜中物与象的关系, 这个对称面称双晶界面 (*twin boundary*), 又称孪生晶界。

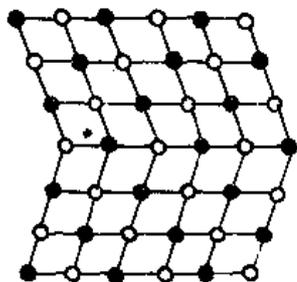


图 2-16 共格双晶界

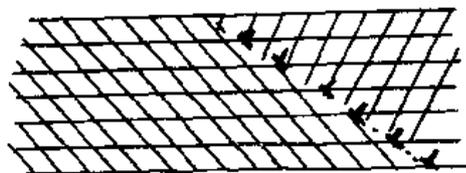


图 2-17 非共格双晶界

在形成双晶界面时, 两边的晶格常数一样, 称共格双晶, 如图 2-16 所示。沿面心立方  $[111]$  可以形成一种共格双晶, 为  $\dots ABC|AB|C|BAC|BAC\dots$ , 用符号表示为  $\dots \triangle\triangle\triangle|\nabla\nabla\nabla\dots$ 。还有一种是双晶界面, 两边的晶格常数不等, 其中安插着一系列的位错来匹配 (见图 2-17), 称非共格双晶。

晶体在沿双晶面生长时, 如果新晶体的结构不同于原先的晶体, 称为是外延生长的; 如果新晶体的结构与原先晶体相同, 仅取向不同, 则说是一个孪晶。

从 Nabarro 和 Frank 符号表示法中可以看出, 堆垛层错可看作是一对相邻平行的双晶界面  $B$  和  $C$ 。作为密堆积  $B$  面和  $C$  面的原子排布和电子云分布非常接近, 因此可以认为双晶界面能是堆垛层错能的一半, 其厚度也是层错界面的一半。六方密堆积中的双晶界面, 也可得出相同的结论。对于非共格双晶界面, 由于其中有一系列的位错存在, 因而其畸变区和界面能显著大于层错。

化合物的双晶界面原子排列比较复杂, 图 2-18 是  $\text{NaCl}$  或  $\text{MgO}$  中一种  $36.8^\circ$  的  $(310)$  倾斜晶界双晶。可以很明显地看出, 这时的晶界区由好几层原子 (离子) 组成。

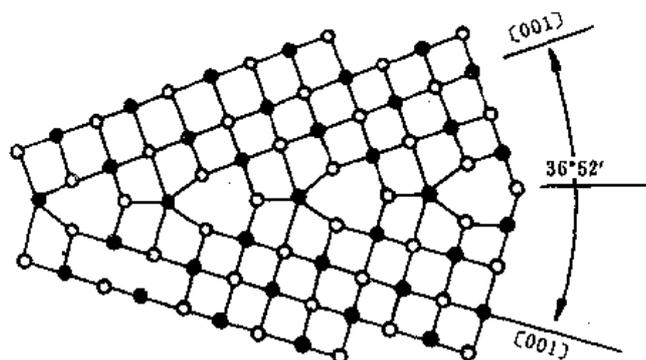


图 2-18  $\text{NaCl}$  或  $\text{MgO}$  中  $36.8^\circ$  倾斜晶界  $(310)$  双晶

不同晶面对光线或电子束的反射特性不同, 腐蚀速度也不一样。经过一定的腐蚀之后, 有的双晶面可以用肉眼观察到。一般是用光学显微镜、电子显微镜和 X 射线衍射仪等来观测和研究双晶的。

双晶可以在不同过程中产生,在形变中产生的称机械双晶;晶体生长时产生的称生长双晶;在退火中产生的称退火双晶。

双晶界面对单晶材料性能的影响与堆垛层错很相似。

不同结构经常出现的双晶面如下:

面心立方 $\{111\}$ ;六方密集 $\{10\bar{1}0\}$ ;体心 $\{112\}$ ;菱形 $\{001\}$ ;四角 $\{331\}$ 。

### 3. 小角度晶界

两个晶粒交界处晶向(如 $[111]$ 等)之间的夹角,称晶界角。如图 2-19 所示,箭头都表示 $[111]$ 方向,则晶界角 $\theta = \theta_1 + \theta_2$ 。若 $\theta_1 = \theta_2$ 称对称晶界; $\theta_1 \neq \theta_2$ 称非对称晶界。晶界角小于 $10^\circ$ 的晶界称小角度晶界(*small angle GB*),可以用位错模型来处理。有关这方面的理论,在固体物理或金属物理中已有过详细讨论,下面我们仅作简要介绍。

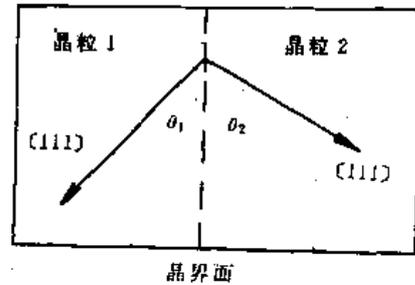


图 2-19 晶界角的表示

#### (1) 倾侧晶界

沿晶界区的范围内由棱位错交插而成的晶界称倾侧晶界(*tilt boundary*);由螺位错形成的晶界称扭曲晶界(*twist boundary*)。由于倾侧晶界处原子排列比较简单,下面我们主要讨论这类小角度晶界。

一个简单立方晶格,它的小角度晶界可看作是沿界面的中线各转过 $\theta/2$ 度,中间过渡区中可以安插一定数目的位错使它与晶格匹配,如图 2-20 所示。倾侧晶界也称倾斜晶界。

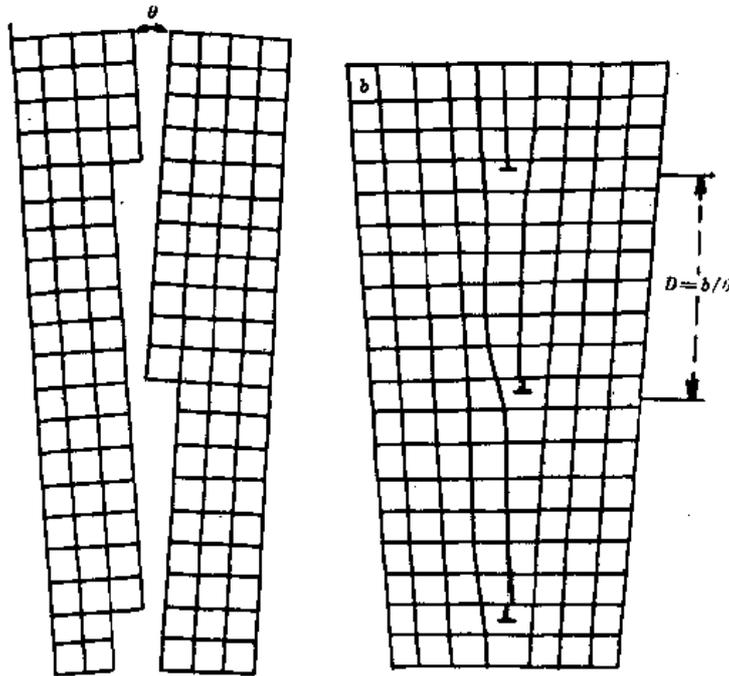


图 2-20 小角度倾侧晶界

上图的 $(100)$ 面的倾侧晶界是由一系列平行的柏格斯矢(Burgers 矢)为 $[100]$ 的刃型位错安插其中所组成。设 Burgers 矢为 $b$ ,则晶界角 $\theta$ 和位错间距 $D$ 以及 $b$ 之间有以下关系:

$$D = \frac{b}{2\sin \frac{\theta}{2}} \quad (2-28)$$

当  $\theta$  很小时, 上式简化为

$$D = \frac{b}{\theta}$$

以上这种晶界只要一个变量  $\theta$  就可以确定, 故称一自由度晶界。

如果倾侧晶界的界面不是  $(100)$  面而是  $(hk0)$  面, 这种晶面就是非对称晶界, 需要用 Burgers 矢量分别为  $[100]$  和  $[010]$  的两组平行的棱位错来表示。这种晶界称二自由度晶界。

### (2) 一般情况的小角度晶界

晶界也可能有这样的模型: 它的旋转轴和界面垂直, 这种晶界称扭曲晶界, 由二组螺位错组成。

更为一般的情况的小角度晶界是一个曲面, 它由纯粹的倾侧晶界和扭曲晶界所组成。确定这种晶界要有五个参数: 两个参数确定界面法线矢量  $\mathbf{n}$ ; 两个参数确定沿旋转轴的单位矢量  $\mathbf{u}$ ; 还有一个参数用来确定旋转角  $\theta$ 。一般小角度晶界有五个自由度。

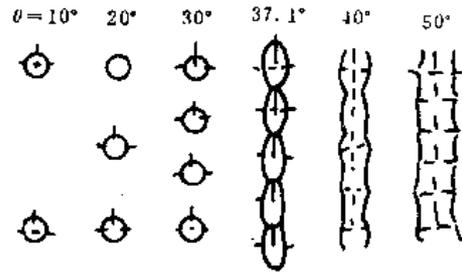


图 2-21 Li 提出的位错芯模型

### 4. 大角度晶界

晶界角大于  $10^\circ$  以上的晶界称大角度晶界 (*large-angle GB*), 有人企图用位错模型来描述这种晶界, 但没有成功。由式 (2-28) 可估算出, 当  $\theta = 30^\circ$ , 位错间距  $D \approx 1.936b$ , 这个尺寸不到两个原子间距离, “位错”靠得非常近, 已基本失去了线缺陷位错的意义。Li 在 1961 年用位错芯 (*dislocation core*) 结构来描述过倾侧晶界。图 2-21 就是 Li 的位错芯模型。

从肥皂泡模拟的大角度晶界照片上观察到“晶界”处大部分小泡 (与原子相对应) 排得较乱, 也较稀松, 但是也有排列得较为整齐的区域。由于大角度晶界处的复杂性, 很难用一个数学模型来进行处理。下面介绍几种可以用来解释晶界现象的大角度晶界的模型。

#### (1) 过冷液体模型

过冷液体模型是认为晶界中原子排列是长程无序、短程有序, 具有过冷液体 (非晶态) 特征。根据这个模型, 晶界是各向同性的, 在应力作用下会发生粘滞运动, 由此可以解释我国著名金属学家葛庭燧发现的晶界滑移引起的内耗。为了使定量上与实验结果相符, 要求晶界厚度很薄, 一般不超过 2~3 个原子, 这种情况看来比较适合金属与合金。过冷液体晶界模型提出得较早, 后来在实验中发现晶界扩散在有些场合下是各向异性的。利用光学显微镜、电子显微镜和场离子显微镜等近代分析手段, 已证明这个模型适用的场合较少, 曾经一度不再采用。近期的研究表明, 在某些多成分陶瓷和烧结颗粒中, 过冷液体模型仍有实用价值。

#### (2) 小岛模型

Mott 根据场离子显微镜对大角度晶界的观察结果提出了晶界的小岛模型。Mott 认为晶界区中存在有原子排列匹配良好的“岛” (具有晶态特征), 岛散布在原子排列匹配不好的区域 (非晶态区域, 有的资料上形象化地称为“海”)。小岛尺寸约几个到几十个原子距。在场离子显微镜 (FIM) 下, 岛可与照片上见到的突起物相联系, 突起物好像是结晶学上两个“晶粒”, 可以发生连续的位移; 匹配较差的“海”对应于松弛了的空位通道。小岛模型可以解释大

角度晶界扩散时出现的各向异性。

葛庭燧也提出过大角度晶界的无序群模型,该模型认为晶界区中有排列比较整齐的区域,也有比较疏松的区域。葛庭燧称这种疏松而杂乱区域为无序群,类似于非晶态,它们具有较大的流动性。这个模型与 Mott 小岛模型有些类似,但 Mott 的着眼点在小岛及其结构,而葛庭燧则是无序群(即 Mott 模型中的“海”)的分布。

前苏联学者斯莫留乔夫斯基(R. Smoluchowshi)根据沿晶界扩散各向异性的实验结果,对小岛模型进行了补充,他认为在大角度晶界处位错结构仍有某种程度的残留。残留的多少随晶界角  $\theta$  而变。 $\theta$  小时,位错模型可用; $\theta$  接近  $45^\circ$  时,晶界各向异性逐渐消失,接近小岛模型。斯莫留乔夫斯基模型如图 2-22 所示。

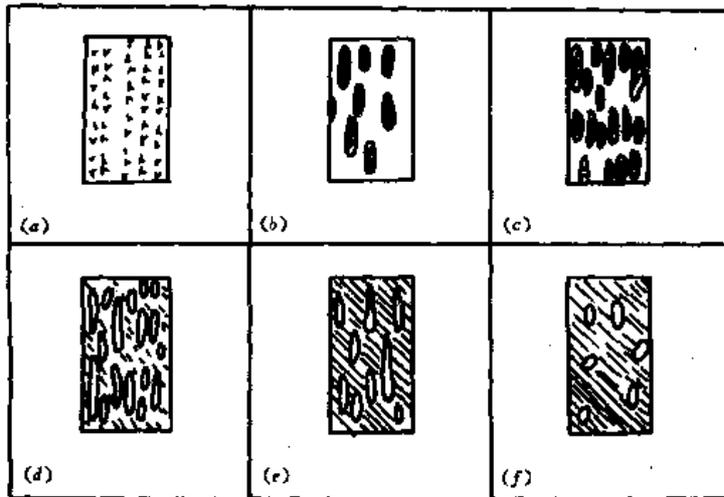


图 2-22 Smoluchowshi 晶界模型

(a)  $0 < \theta < 7^\circ$ , (b) 及 (c)  $7^\circ < \theta < 25^\circ$ , (d) 及 (e)  $25^\circ < \theta < 40^\circ$ , (f)  $\theta = 45^\circ$

### (3) 重合模型

1964 年 Brandon 等人提出了一个重合模型,认为晶界是由晶体绕某些特殊轴旋转一定的角度之后而成。转动前后晶格上一些原子位于一个比原点阵为大的“超点阵”上,这种较大的点阵称为重合位置点阵(coincedence site lattice——CSL)。对于一定转轴和转角,其重合位置的分数叫重迭数。表 2-7 是立方晶系中转轴-转角对应的重迭数。

表 2-7 立方晶系中转轴-转角对和对应的重迭数

转 轴	重迭数	最小转角	转 轴	重迭数	最小转角	转 轴	重迭数	最小转角
[100]	5	$36.9^\circ$	[111]	3	$60^\circ$	[311]	9	$67.1^\circ$
[100]	13	$22.6^\circ$	[111]	7	$38.2^\circ$	[311]	11	$180^\circ$
[100]	17	$28.1^\circ$	[111]	13	$27.8^\circ$	[311]	15	$50.7^\circ$
			[111]	19	$46.8^\circ$	[311]	15	$117.9^\circ$

重迭模型认为,在组成的晶界中如果其中的原子与原先点阵重迭愈多,这样的晶界的界面能就愈低,也就愈稳定,出现的可能性就愈大。从结构周期性上来看,重合模型中有相当一部分原子是处于晶格畸变状态,因此晶界原子是易动的,活性也较大。

在重合模型(CSL)的基础上,又发展出 O 点阵(O-lattice)模型和全同位移点阵(displace

ment shift complete lattice, 缩称 DSC 点阵) 等概念, 晶界的计算机模拟也取得了很大进展。

### 2.3.2 相界

当系统内有两个或两个以上不同相处于热力学平衡时, 不同相之间的交界区称为相界 (Phase Boundary), 简称 PB。严格说来, 一般所谓的表面 (surface) 就是相界 (固-气, 固-液)。但是目前的 PB 在一般资料上是指固体内部同时存在几个不同相时各相间的不规则的界面。

固体内的 PB 可能有以下情况:

固-固 PB: 如  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  间的界面;

固-气 PB: 陶瓷中固相颗粒与封闭气孔;

固-液 PB: 陶瓷烧结时出现的液相与颗粒间的界面。

相界有如下几种:

#### 1. 非共格相界

系统中存在的相, 它们的晶格结构和晶格常数不同, 如  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是类刚玉结构,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  则是尖晶石结构。当这两相共存时, 相界处由于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  原子排列方式不同, 不可能存在固定的相位关系, 这种晶界里必然存在一个过渡区, 且原子排列比较复杂。靠近  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  处接近刚玉结构, 逐步变形, 到靠近  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  区时, 原子排列又接近尖晶石结构。还有一种更可能的情况是由于杂质在晶界的偏析会使过渡区形成一个新相 (晶界相), 它既非  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相又非  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  相。

不同晶体结构的相界称为非共格晶界, 其中原子排列复杂, 而且还有杂质、空位等缺陷, 有关细节至今还不太清楚:

#### 2. 共格相界

两相具有相同或相似的晶格结构, 晶格常数也比较接近, 在相界面附近的原子可以通过形变, 使两侧的原子排列保持一定的相位关系, 这种相界称为共格相界。

如果两相结构相同, 晶格常数大的相在相界处收缩一点, 晶格常数小的相则扩张一点, 这样在相界处基本上仍能保持原晶格结构, 但相界处有附加的弹性形变能, 它们是相界能的主要部分。

钴在 450°C 由面心密积转变为六角密积, 这时的相界可由改变一个堆垛次序来达到两边配合的目的:

面心	六角
...ABCABCAB	ABAB

显然这种相界区很窄, 原子没有明显的畸变, 故相界能也很小。

#### 3. 准共格相界面

两相具有相同或相似的晶体结构, 但晶格常数或晶向有小于 10% 的偏差, 如果完全靠交界处原子的收缩或扩张来形成相界, 则这种弹性畸变会过大, 致使这种结构不稳定。如果在界面上形成一定数量有规则的位错 (如图 2-23 所示), 则在能量上是有利的, 这种界面称为准共格相界面。

由图可见, 当材料 B 的晶格常数  $b$  大于材料 A 时 ( $b > a$ ), 在两相界面上位错平行地排列, 这种位错称为 Van der Merwe 失配位错 (misfit dislocation)。设位错间距为  $D$ , 则

$$D = ab/(b - a) \quad (2-29)$$

由式(2-29)可见,如  $a, b$  差别愈小,则  $D$  就愈大,位错密度小,附加畸变能小;如果  $a, b$  差别大,  $D$  就小,失配位错密度大,畸变能也大,这时会感生出其它类型的位错和缺陷,有时甚至能使界面处开裂。

从图 2-23 上看,似乎只有交界处一层原子的排列有畸变,实际上畸变区会扩展到相当深度,这也就是说有失配位错的准共格相界的宽度比双晶或层错要大。

失配位错是由于晶格参数不同致使形成的失配应力超过弹性极限时而产生,它作等距离排列。如果相界面两边的空位浓度不平衡,则失配位错就会受力而作攀移运动。在高温下,失配位错特别容易发生攀移。这种本来分布在界面上的位错就会向体内扩散,在扩散过程中位错还可能增殖。这样一来,本来一块完整性很高的单晶,就会变成高位错密度的单晶。以上情况在研究超晶格材料时很容易出现。

在异质外延时,往往有明显的晶格失配,如在兰宝石(1102)面上外延(100)硅,晶格失配达 12.5%;在(1120)面上外延(100)硅,失配为 4.2%。在尖晶石上外延硅时,如衬底材料的化学配比合适,可使晶格失配达 1%。由于晶格失配,在外延晶体与衬底的界面(相界面)上容易产生 Van der Merwe 失配位错。有人在 1%晶格失配的尖晶石衬底的硅外延材料中,测得失配位错密度为  $10^8/\text{cm}^2$ 。

有时在同质外延中,由于衬底和外延层中掺杂元素浓度不同,也会在外延层和衬底界面附近形成晶格失配,同样会生成 Van der Merwe 失配位错。

#### 1. 有关相界能的数据

表 2-8 几种合金的相界能与界面能的比较

合金系	A相	B相	参考晶界	相界能/晶界能
CuZn	$\alpha$ (面心立方)	$\beta$ (体心立方)	$\alpha/\alpha$	0.78
CuZn	$\alpha$ (面心立方)	$\beta$ (体心立方)	$\beta/\alpha$	1.00
CuAl	$\alpha$ (面心立方)	$\beta$ (体心立方)	$\alpha/\alpha$	0.71
CuAl	$\beta$ (体心立方)	$\gamma$ (复杂立方)	$\gamma/\gamma$	0.78
CuSn	$\alpha$ (面心立方)	$\beta$ (体心立方)	$\alpha/\alpha$	0.76
CuSn	$\alpha$ (体心立方)	$\beta$ (体心立方)	$\beta/\beta$	0.93
FeC	$\alpha$ (体心立方)	$\text{Fe}_3\text{C}$ (正交)	$\alpha/\alpha$	0.93
FeC	$\alpha$ (体心立方)	$\gamma$ (面心立方)	$\alpha/\alpha$	0.71
FeC	$\alpha$ (体心立方)	$\gamma$ (面心立方)	$\gamma/\gamma$	0.74

要用实验方法来测量固-固相界能是很困难的,现有的相界能数据都是在有液相存在时得到的。由表 2-9 与表 2-6 可见,相界能比层错界面能大 1~2 个数量级,杂质能使相界能下降。图 2-24 是  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  在 1475°C 温度下测到的相界能与杂质含量的关系曲线。

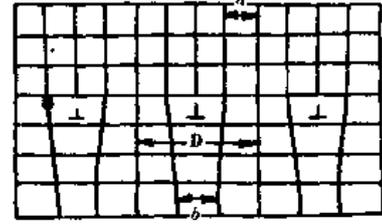
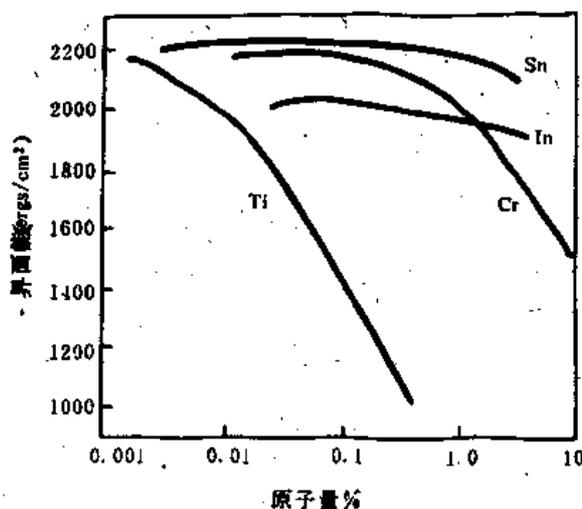


图 2-23 准共格相界与 Van der Merwe 失配位错

表 2-9 几种材料的相界面能

材料系统	温度 (°C)	相界面能 ergs/cm <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (固)-硅酸盐玻璃(液)	1000	<700
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (固)-Pb(液)	4000	1540
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (固)-Ag(液)	1000	1770
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (固)-Fe(液)	1570	2300
SiO <sub>2</sub> (玻璃)-硅酸钠(液)	1000	<25
SiO <sub>2</sub> (玻璃)-Cu(液)	1200	1370
Ag(固)-Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (液)	900	1040
Cu(固)-Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (液)	900	1500
Cu(固)-Cu <sub>2</sub> S(液)	1130	90
TiC(固)-Cu(液)	1200	1225

图 2-24 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中杂质含量与相界面能的关系

### 2.3.3 单晶中的层错

层错在单晶材料中是一种重要的缺陷,对材料性能的影响也很大。随着工业生产中单晶材料的广泛应用,层错愈来愈引起人们的重视,特别是单晶半导体中的层错,已了解得比较清楚。下面就以硅片中的层错为例进行讨论。

一般晶体中层错并不是象前面所论那样是一层原子排错,而是可以从局部区域发生,逐渐传播长大。图 2-25 是硅中层错的形成和传播示意图。

由图可见,外延(或其它生长机理)时第一层是 B 层,在局部区域(图中有三个原子)长成 C 层,这样与其两边各生成堆垛层错。各区的原子继续作 ABCABC 的堆积,由于层错处原子有附加的界面能,活动性大,生长速度快,于是层错区域就逐渐长大,如图 2-25 中虚线所示。[111]方向的硅原子是按正四面排列方式生长的,它和上一层中最近邻的三个原子组成

正四面体,于是层错的区域就以正四面体的形式向外扩展,如图 2-26 所示。

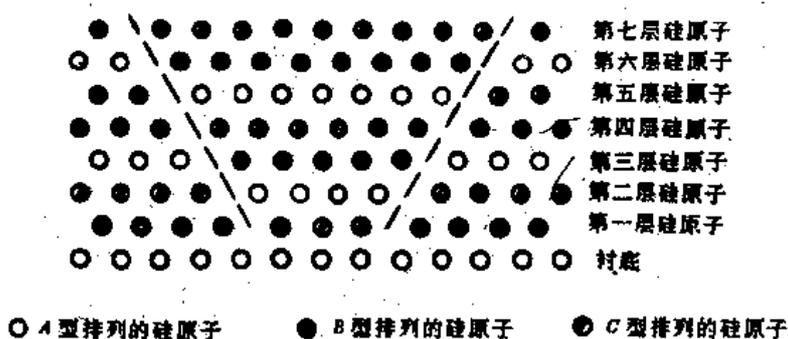


图 2-25 硅中层错的形成和传播示意图

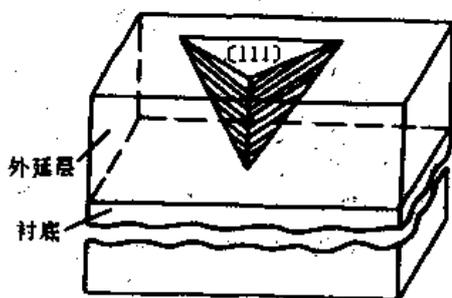


图 2-26 硅(111)方向层错示意图

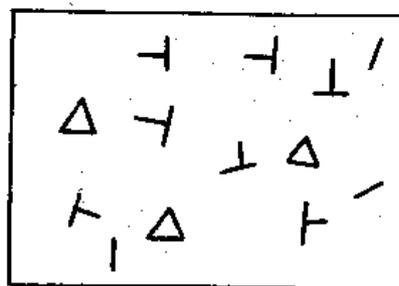


图 2-27 硅表面典型的层错腐蚀坑

由于层错处有附加的层错界面能,该处原子活动性强,易于腐蚀,硅中的层错的理想腐蚀坑应呈正三角形。层错形成的原因比较复杂,实际观察到的腐蚀坑也会出现 V 形或 L 形等其它形状。图 2-27 是硅片表面经常出现的层错腐蚀坑示意图。

硅片中层错可分为体内型和热氧化型两大类。体内型指晶体生长和硅片机械加工时产生的层错,一般也称为本征层错。热氧化层错是硅片在氧化、扩散等过程中产生的,称为非本征层错。硅中的热氧化层错对器件、电路性能和成品率影响很大。

### 2.3.4 多晶体中的晶粒分布和晶界

#### 1. 多晶体中晶粒的形态

设想三个有确定取向的晶粒 1,2,3(见图 2-28),我们来分析这些晶界间的平衡条件。这三个晶粒的晶界为(1,2),(2,3)和(3,1);相交于 O 点并在和纸面垂直的一条直线上,它们的二面角(dihedral angle)分别为  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ 。设晶界的界面能系数(单位面积的晶界能)为  $\gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31}$ ,界面能系数由晶粒间相位关系来决定。

我们可以用虚功原理来求三晶粒间的平衡关系。设经过虚位移,三晶粒的交界线由 O 点移到 O' 点(图 2-29),这时晶界自由能变化为

$$\delta F = [\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos(\pi - \varphi_3) - \gamma_{12} \cos(\pi - \varphi_2)] OO' - O'B \left( \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \varphi_3} \right) \delta \varphi_3 - O'C \left( \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \varphi_2} \right) \delta \varphi_2$$

因为

$$\delta \varphi_3 = \angle BO'O - \varphi_3, \delta \varphi_2 = \angle CO'O - \varphi_2$$

故

$$O'B \delta \varphi_3 = OO' \sin \varphi_3, \quad O'C \delta \varphi_2 = OO' \sin \varphi_2$$

在平衡状态,虚位移引起的自由能变化应等于零,即  $\delta F=0$ ,故

$$\gamma_{23} + \gamma_{31}\cos\varphi_3 + \gamma_{12}\cos\varphi_2 - \sin\varphi_3 \frac{\partial\gamma_{31}}{\partial\varphi} + \sin\varphi_2 \frac{\partial\gamma_{12}}{\partial\varphi} = 0$$

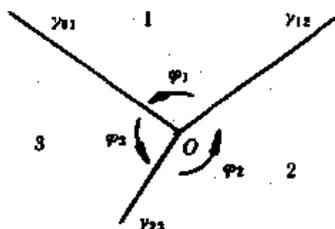


图 2-28 三晶粒交界截面图

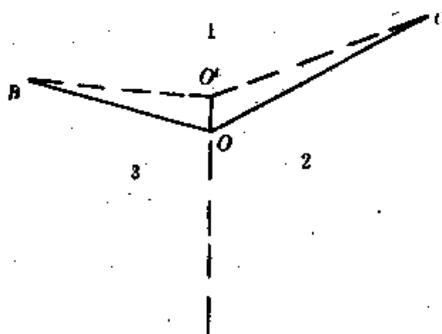


图 2-29 三晶界交点的虚位移

上式中  $\delta\varphi = \delta\varphi_3 = -\delta\varphi_2$ ,按顺时针方向增大为正。按照对称关系,还可以写出另外两个与上式类似的关系式。略去含有  $\partial\gamma/\partial\varphi$  的项,可得以下简化的关系式

$$\frac{\gamma_{23}}{\sin\varphi_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin\varphi_2} = \frac{\gamma_{12}}{\sin\varphi_3} \quad (2-30)$$

所以在多晶体中,三晶粒间夹角,由晶界能的数值决定。多晶体中晶粒的形态,主要满足两个基本条件:一是充塞空间条件,即晶粒应完整无缺地充满整个空间;第二是要满足晶界面自由能极小的条件。根据以上二个条件,在多晶材料的二维截面图上,二个晶粒相交或三个以上晶粒交于一点的情况是不稳定的。在实际过程中,经常出现的是三个晶粒交于一点,这时的二面角间关系,由式(2-30)决定,这种相交点称三叉点。在大角度晶界的情况,晶界能都相差不大,故  $\gamma_{12} = \gamma_{23} = \gamma_{13}$ ,这时三叉点处的二面角  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 120^\circ$ ,这种情况,经常在多晶材料的金相图中见到。



图 2-30 晶界与相界的平衡

对于两相共存的多晶材料,如图 2-30 所示,这时将涉及晶界与相界的平衡。我们来考虑  $\alpha$  相的一个晶界和两个  $\alpha, \beta$  相的相界间的平衡,则

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}\cos\frac{\varphi}{2} \quad (2-31)$$

式中  $\gamma_{\alpha\alpha}$  为  $\alpha$  相的晶界能,  $\gamma_{\alpha\beta}$  为  $\alpha, \beta$  相界能,  $\gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha\beta}$  的比值决定了相界二面角  $\varphi$  的大小。上面的方程只有当  $\gamma_{\alpha\alpha} \geq \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\alpha}$  时才有解。若  $\gamma_{\alpha\alpha} \approx \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\alpha}$ ,  $\varphi = 0$ ; 随着  $\gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha\beta}$  值的减小,可以获得一系列的  $\varphi$  值,如图 2-31 所示。

由图可见,当相界能  $\gamma_{\alpha\beta}$  大于晶界能,二面角  $\varphi$  就大于  $120^\circ$ ,  $\beta$  相就在晶界处形成孤立的袋状第二相。若  $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta}$  值介于 1 和  $\sqrt{3}$  之间,  $\varphi$  就介于  $60^\circ$  与  $120^\circ$  之间,  $\beta$  相就在三叉点交角处沿晶粒交线部分地渗进去。若  $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta}$  大于  $\sqrt{3}$ ,  $\varphi$  就小于  $60^\circ$ ,  $\beta$  相就稳定地沿着各个晶粒

棱长方向延伸,在三叉点处形成三角棱柱体。当  $\gamma_{\alpha}/\gamma_{\beta}$  等于或大于 2 时,  $\varphi=0$ , 则平衡时各晶粒的表面完全被第二相所隔开。

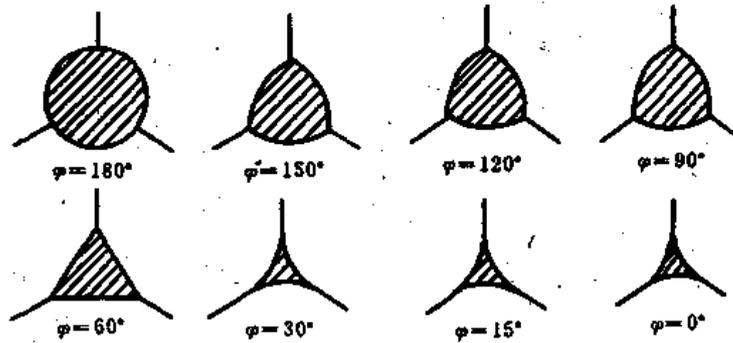


图 2-31 不同二面角对第二相形态的影响

当晶界交角为  $120^\circ$  时,晶粒的截面都是正六边形,这时晶界是平直的。如果在二维截面上有四个或更多个晶界交汇在一起,则此系统是不稳定的。它们将发生如图 2-32 所示的运动,成为交角(二面角)为  $120^\circ$  的晶界。



图 2-32 不稳定晶界系统的分裂

图 2-33 多晶  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的抛光截面

实际的晶界并非都是正六边形,在二维截面图中可能存在有弯曲的晶界。图 2-33 即为多晶  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的抛光截面图,由图可以看到有相当数量的弯曲晶界存在。

从界面能角度来分析,弯曲的晶界是不稳定的。如果温度足够高的话,多晶系统中会发生传质过程(如烧结或再结晶等),这时弯曲的晶界会沿着曲率中心运动,使界面减小,以降低系统的自由能。实际上这个过程要通过消耗周围的小晶粒来使多边形晶粒长大。大晶粒并吞小晶粒的晶粒(烧结时则为颗粒)长大是通过凹晶界合并凸晶界多边形来完成的。当截面变成一个有平直的晶界相互聚集体,或者截面上形成六边形的聚集体,生长才终止。否则生长将继续进行,一直到形成一些较大尺寸的平直界面的聚集体。

第二相在晶界的分布,对材料的物理化学性质会产生明显的影响。如在粉末压块烧结过程中出现液相。当固-液界面能  $\gamma_{\alpha}$  比固-固界面能  $\gamma_{\beta}$  大,则相交二面角大于  $120^\circ$ ,液相在晶界(颗粒)交叉处,成为孤立的液滴。当  $\gamma_{\alpha}/\gamma_{\beta}$  之值在 1 和  $\sqrt{3}$  之间,二面角在  $60^\circ$  到  $120^\circ$  的范围,液相开始渗透到晶界上去。上述比值大于  $\sqrt{3}$  时,二面角小于  $60^\circ$ ,液相往晶界铺展,直至固相颗粒全部被液态薄膜隔开(二面角为零度时)。又如多晶金属膜,其晶界上总有一定数量的导电性差的氧化物。若  $\varphi \geq 60^\circ$ ,则这些氧化物就以袋状或柱体分布在晶界的三叉点处,对电导不产生明显的影响。若  $\varphi \approx 0^\circ$ ,则氧化物就以膜状分布在晶界周围。这样从电学角度来看,金属就不再是连续的了。氧化物这样的分布会使金属膜的电阻率和电阻温度系数发生显著变化。

## 2. 晶界的一般特征

多晶体中的晶界大都是大角度晶界,情况相当复杂。由于系统平衡时要求 Gibbs 自由能为极小,这些大角度晶界具有低能晶界 (*low energy boundary*) 的特征。低能晶界有两种类型,一种称为重合座位点阵匹配 (*coincidence site lattice match*) 低能晶界。这种晶界的过渡区由两边原子排列位置作少量调整(改变晶格常数大小),使两边原子得到匹配。另一种称为接近重合座位点阵匹配 (*near coincidence site lattice match*) 低能晶界,这时晶界区内形成一定数目的失配位错,使其两边原子获得匹配。已经用腐蚀坑、装饰 (*decoration*) 等方法观察到 Ge、Si、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和一些铁氧体材料中的低能晶界,但对这种低能晶界的细节(如点缺陷和位错怎样分布)至今还不很清楚。多晶材料中的晶界有关特征如下。

### (1) 晶界的结构

晶界是一个过渡区,也是缺陷的密集地区。从原子排列角度来看,从一个晶粒到另一个晶粒不可能发生突变,因此晶界具有一定程度的长程有序,同时晶界又是点缺陷源和聚集地。多晶材料中热缺陷的增加和减少都是通过晶界来完成的。晶界中还集中了很多的位错。据资料报导,有时晶界位错密度可高达  $10^8/\text{m}^2$ 。晶界位错的长度小于体位错,而且很多晶界位错是点缺陷凝聚成的。一根体位错可以分解成二根或多根晶界位错。一般认为位错在晶界区扮演着十分重要的角色。

### (2) 晶界的成分

晶界结构比晶体内疏松,杂质原子容易在此发生聚集。从这个意义上讲,界面对晶界和杂质的影响,很类似于晶粒中的位错。晶粒内,杂质原子周围形成了一个很强的弹性应变场,化学势较高。晶界处结构疏松,应变场弱,化学势低(相对于体内杂质处而言)。所以体杂质会往晶界集中。当温度升高时,这种趋势更为明显。

一般来说杂质在晶界会发生凝聚(偏析)。在一些材料中杂质含量可以低到 10~100ppm ( $10^{-5}\sim 10^{-1}$ ),但在晶界中杂质的含量由于偏析可高达 1~5at%! 这个数目是相当可观的。有时晶界杂质的偏析会对晶体的一些性质(如耐蚀性、蠕变、脆性和电学性能等)起关键性的作用。

对于一些化合物或氧化物多晶材料,由于晶界处有很多空位(如氧空位),所以往往在晶界处会产生化学计量偏离。

### (3) 晶界电荷

对于许多离子晶体来说,它的结构单元是带电的,因此缺陷也带电。为此在晶界处会带电。例如在 MgO 多晶材料中,如有高价杂质离子存在,则晶界带负电;如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中有 MnO 时,晶界带正电。由于晶界电荷的存在,有时会形成晶界空间电荷区、晶界态和陷阱,直接影响到材料的电学、光学和磁学等性能。

## 3. 陶瓷的晶界

陶瓷是一种多成分多晶(或微晶)体系,晶界在陶瓷中有特殊的重要性。一般来说,陶瓷的晶界比金属和合金的晶界要宽,结构和成分都相当复杂,除了在上面已介绍过的一般晶界的特性外,还有如下一些特征。

(1) 陶瓷主要由带电单元(离子),以离子键为主体而构成,离子晶体中的带电结构单元要影响晶界的稳定性。由氧化物、碳化物和氮化物等形成的陶瓷,它们的离子键在晶界处形成的静电势,对陶瓷的电学、光学等性质会产生重要的影响。静电势强烈地受缺陷类型、杂质

和温度的影响。

(2)陶瓷中杂质含量明显高于金属和元素半导体,如Si的纯度可达99.999999%以上,而目前很多陶瓷材料的纯度为96%左右,一般所谓的超纯陶瓷粉体,其纯度也仅为99~99.9%,所以在晶界处杂质的含量很高,也比较难于控制,但是这些晶界杂质有时对陶瓷的性能起着很关键的作用。

(3)陶瓷中的少量添加剂(掺杂)对晶粒尺寸与晶界的性质会起到决定性的作用。S. Lartigue 和 L. Priester 在99.96%纯度的氧化铝中,掺入500ppm(重量比)的MgO,在1500℃热压烧结,发现掺杂与不掺杂的氧化铝陶瓷的三叉点晶界均有高介电常数的片状 $\beta$ 相偏析物,但它们的晶粒大小和晶界性质有明显区别。掺Mg的氧化铝陶瓷晶粒尺寸为0.5~1 $\mu\text{m}$ ,有小的晶粒间空洞(oids),有一定数量的位错线。纯氧化铝陶瓷的晶粒尺寸为10~50 $\mu\text{m}$ ,还有一些异常长大的晶粒,这些晶粒在垂直受压方向上出现较多。

S. Lartigue 将陶瓷的晶界分为“特殊”晶界(*special GB*)和一般晶界(*general GB*)二种类型。“特殊”晶界属于重合晶界(*coincidence boundary*),由小角度晶界、重合位点阵(CSL)晶界和重合转轴方向(CAD—*Coincidence Axis Direction*)晶界等组成,这些都是低能晶界。一般晶界属于接近重合晶界(*near-coincidence GB*),由失配位错等组成,它的晶界能略大于“特殊”晶界。由扫描电镜分析,掺Mg的氧化铝中的晶界有一半以上是“特殊”晶界。而纯氧化铝中只有10%左右的“特殊”晶界,大部分的晶界是接近或平行于密堆积(0001)面,由失配位错组成的普通晶界(这类晶界在掺Mg氧化铝中不到10%)。正是由于掺杂Mg氧化铝陶瓷由很多低晶界能的“特殊”晶界所组成,所以这种材料具有很好的稳定性。特别是在高温下,晶粒不会明显增大,晶界也不易移动,所以掺Mg氧化铝陶瓷在高温时能承受大的压应力。由于这种陶瓷的晶粒小,很适合作大规模集成电路用的衬底,掺杂对陶瓷材料中特殊晶界的比例和分布有很大影响,可为功能设计提供有用的参考数据。

(4)许多陶瓷中点缺陷的形成能甚高(约7eV),对于这样数值的形成能,即使到1800℃,本征点缺陷(热缺陷)浓度才 $10^{-9}$ 数量级,远低于杂质浓度。因此很难对陶瓷晶界处的点缺陷进行定量研究,但这些本征点缺陷会与晶界处的杂质和其它缺陷发生重要的相互作用,这样就增加了研究陶瓷晶界的难度。

(5)在氧化物陶瓷中(特别是由过渡金属氧化物组成的陶瓷),经常会发生化学计量偏离(主要是形成氧空位所致),所以陶瓷晶界处的化学计量偏移明显地会受到氧分压和温度的影响。

(6)陶瓷晶界处往往有大量杂质凝集,当杂质聚集到一定程度,会有新相产生,新相又称为晶界相。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 等常常在ZnO晶界生成晶界相; $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等在锰锌铁氧体中也生成晶界相。陶瓷晶界的杂质偏析和生成晶界相对陶瓷的物理性质和化学性质都有重要影响,是当前人们很为关注的一个方面。杂质在陶瓷晶界的分布如图2-34所示。

八十年代以来,陶瓷材料在高温高强度陶瓷(如陶瓷发动机)、精细陶瓷、陶瓷传感器以及高温超导等高新技术领域得到了越来越广泛的应用,陶瓷晶界的重要性也就更为突出。而高分辨率的透射电镜、中能离子散射谱(MEIS)、能量色散X射线谱(EDXC)等先进表面分析设备和计算机模拟技术为陶瓷晶界的研究提供了十分有利的条件。科学工作者正在逐步了解和掌握陶瓷晶界的细节。例如初步知道高温超导 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 氧化物的晶界特征为:(1)有晶

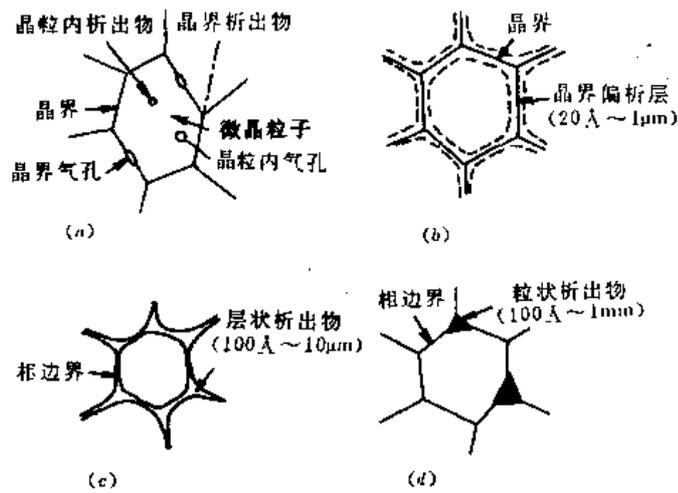


图 2-34 杂质在陶瓷晶界的分布

(a)陶瓷的典型微观结构; (b)晶界偏析层;  
(c)层状晶界相析出物; (d)粒状晶界相析出物

界位形 (*configuration*) 和台阶 (*steps*); (2)  $45^\circ$  的双晶 (*twins*), 这是由于热处理时由四方相转变为正交相时生成的; (3)  $90^\circ$  的片状畴 (*domain of slice*), 它垂直于  $c$  轴; (4) 由水汽吸附在 (001) 面上感生的堆垛层错; (5) 玻璃相等。对于 Y-B-C-O 薄膜的晶界,  $45^\circ$  双晶和  $90^\circ$  畴的密度与薄膜的织构有关。 $c$  轴平行于衬底的超导膜的双晶密度比  $c$  轴垂直于衬底的要高得多。正是通过对晶界的研究, 使科学工作者认识到晶界上的玻璃相形成弱连接 (*weaklinks*), 双晶晶界能使电流密度  $J_c$  增大五倍以上, 而晶界上的杂质和缺陷会降低临界温度  $T_c$ 。氧化物陶瓷的脆性也与晶界有关。研究表明, 吸附在晶界的水汽感生的堆垛层错, 是微裂缝的源, 它会逐步扩大成宏观裂缝, 使陶瓷呈现脆性。正是通过对晶界的研究和认识, 开展了晶界工程, 90 年代初 Y-B-C-O 氧化物和其它高温超导陶瓷的  $J_c$ 、 $T_c$  和其它物理性能得到了明显提高。

陶瓷成分复杂, 而且是一种多相微晶系统。它的晶界结构十分复杂, 很难用一个统一的模型 (如 CSL 模型等) 对它进行描述。例如上面提到的 Y-B-C-O 陶瓷的晶界也只能是一般情况, 如烧结工艺和热处理条件不一样的话, 即使是同一种配方, 晶界的结构也会有差别。对陶瓷晶界的结构和成分, 应采用具体事物具体分析的原则。

## § 2.4 分界面

分界面 (*interface*) 是指两个或数个凝集相的交界面。按照此定义, 晶粒间界和相界都应算作分界面, 但是在目前的许多技术资料中的 *interface* 通常用来指两种不同相间的有规则界面。*interface* 也译为界面或内表面。从工艺角度来看, 分界面有: (1) 由氧化、腐蚀、粘连等化学作用生成的分界面, (2) 由真空淀积 (蒸发、溅射)、化学气相沉积、热压、界面扩散等形成的固态结合分界面, (3) 液相沉积和凝固共生的分解面, (4) 熔焊或粘接的分界面等。

### 2.4.1 Si-SiO<sub>2</sub> 分界面

Si-SiO<sub>2</sub> 分界面是一种既具有理论意义又具有实用价值的界面。目前硅的完整性和纯度

已达到很高的指标,加上超纯氧和洁净生产条件,由热氧化生成的  $\text{SiO}_2$  纯度很高,故 Si-SiO<sub>2</sub> 分界面能做到可控,而且可排除非本征因素,为理论研究提供十分有利的条件。Si-SiO<sub>2</sub> 与器件和电路的性能、成品率、可靠性等都有直接的关系,因此人们非常重视对 Si-SiO<sub>2</sub> 分界面的研究,这种界面是目前研究最多、了解最清楚的一种分界面。

### 1. Si-SiO<sub>2</sub> 分界面的结构

Si-SiO<sub>2</sub> 的结构有以下三种模型

(1)三层模型:从 Si 到 SiO<sub>2</sub> 不是一个突变层,而是由三层组成。第一层基本上是 Si 晶体,但存在有较多缺陷;第二层是比较完整的 SiO<sub>2</sub>,厚度约为几个原子距,具有二维晶格结构;第三层(最外层)是非晶态的 SiO<sub>2</sub> 网络。

(2)迪安(Deal)模型。Si-SiO<sub>2</sub> 的分界面也由三层组成。与(1)的不同之处是,中间的 SiO<sub>2</sub> 缺氧较多,有相当数量的不饱和键。第三层也是非晶态的 SiO<sub>2</sub> 网络。Deal 模型可以解释 MOS 结构中的很多现象。

(3)约翰尼森(Johnnessen)模型。本模型是在 AES 能谱分析的结果和硅氧化机理的基础上提出的,实际上它是以上两模型的修正和综合。本模型认为, Si-SiO<sub>2</sub> 的界面是不平坦的,界面域内有硅夹杂物(硅岛),过渡区的组分是  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ )。对于厚度为 1000 Å 的 SiO<sub>2</sub> 膜,不平整度达 20 Å。硅岛由几个硅原子到几十个硅原子组成,总的过渡区约 35 Å。Johnnessen 模型能较好地解释 Si-SiO<sub>2</sub> 分界面的许多现象。

### 2. Si-SiO<sub>2</sub> 分界面附近的缺陷

在靠近 Si 的一侧其缺陷主要是热氧化层错(是在正常堆垛上多加入一层原子所致)。热氧化层错主要因表面损伤、硅中的氧空位、旋涡缺陷和辐射损伤缺陷等引起。SiO<sub>2</sub> 中的 Si 小岛和 SiO<sub>2</sub> 小岛等也会感生出层错。

在靠近 SiO<sub>2</sub> 的一侧其缺陷有针孔、裂缝、空洞和金属夹杂物等宏观缺陷;氧空位、硅空位、填隙氧、非桥氧(Si-O<sup>+</sup>)等微观缺陷。

### 3. Si-SiO<sub>2</sub> 分界面处的杂质

杂质对界面的电学、光学等性能起着关键的控制作用。Si-SiO<sub>2</sub> 分界面处的杂质大致有以下三大类:

- (1)氧、氯、氟等非金属杂质离子;
- (2)金、铯、铍、镁、铬、镍等金属杂质离子;
- (3)磷、硼、镓、砷等硅的施主或受主杂质离子。

以上的杂质有的是有意掺进去的,有的是试剂污染或操作污染。当然以上的杂质同样也存在于体内,由于界面偏析效应,它们在界面的浓度会远远超过体内,从而发生附加的效应。杂质在 Si-SiO<sub>2</sub> 分界面外的作用有:

- (1)使界面可动离子电荷密度  $N_m$  发生变化;Na<sup>+</sup>、H<sup>+</sup> 等使  $N_m$  增大,而 Cl<sup>-</sup> 使  $N_m$  减小。
- (2)Au、Cs、B、P 等杂质能引起固定氧化物电荷  $N_f$  变化。
- (3)Cr、Au、Ni 等杂质具有多重能级,除引起界面态变化外,还可形成杂质界面陷阱。
- (4)引起界面附近缺陷数量变化,如 Cl<sup>-</sup> 可以明显地减少热氧化层错。

## 2.4.2 硅-金属的分界面

硅和一些金属间的分界面,是硅器件和集成电路中的互连(欧姆接触)和形成 Schottky

二极管势垒(阻挡接触)时经常遇到的,是硅器件研制中的一个重要课题。早期对硅-金属界面的认识是根据 Shockley 和 Bardeen 的观点,认为是一种金属-半导体的突变结,后来又考虑到表面态等的影响,但 Schottky 二极管势垒的理论结果和实验数据差距很大。

近年来随着表面分析技术的发展,通过采用 AES、UPS、XPS、RBS 和 TEM(透射电镜)等分析技术,发现金属-半导体的分界面并非是突变区。在该处由于原子间的互扩散,形成了一个有一定宽度的过渡区。对于化合物半导体来说,原子间互扩散之后会引起化学计量偏离和空位等缺陷,它们对 Schottky 二极管势垒高度等起着决定性作用。

研究表明, Si 能与很多金属发生反应,生成各种形式的金属硅化物。Pt、Pd、Ni 等金属,在 300°C 附近就能与 Si 化合; Ta、V、W 等耐熔金属要在高温才与 Si 化合。当贵金属(如 Au)和难熔金属(如 W)均匀地淀积在 Si 表面后,在热处理时,首先生成硅化物;随着温度升高,再生成难熔金属硅化物,同时发生不同硅化物间的相分离,但没有发现有三元系存在。当硅片上淀积 W-Ti 等难熔金属后,再经 700°C 热处理就形成 Ti-W-Si 三元系。

对于淀积在 Si 片上的 Ni-Pt 合金层,研究中发现,首先生成 NiSi 化合物,这样合金中的 Pt 成分就会不断增加,在高温或长时间热处理后, Pt 就会穿过 NiSi 层,进入 NiSi-Si 的分界面,使 Schottky 势垒高度发生变动。

刚淀积在硅片表面的金属-硅分界面,可以近似地认为是一个金-半突变结。Si 的表面一般都有机械加工后遗留下的缺陷和某些污染物,这样的表面一致性很差,所以未经热处理的金属-半 Schottky 的势垒高度和形状随试样不同而有明显的差别。在热处理过程中会生成硅金属间化合物新相,硅表面的缺陷就作为反应中心,它能加速硅化物的生成,部分缺陷也在反应中消失,硅与金属化合物间界面往下移,并得到一个比较清洁的内表面,这样原先硅表面的缺陷或污染区就相对地变得不重要了。图 2-35 为硅-金属分界面热处理前后的情况。

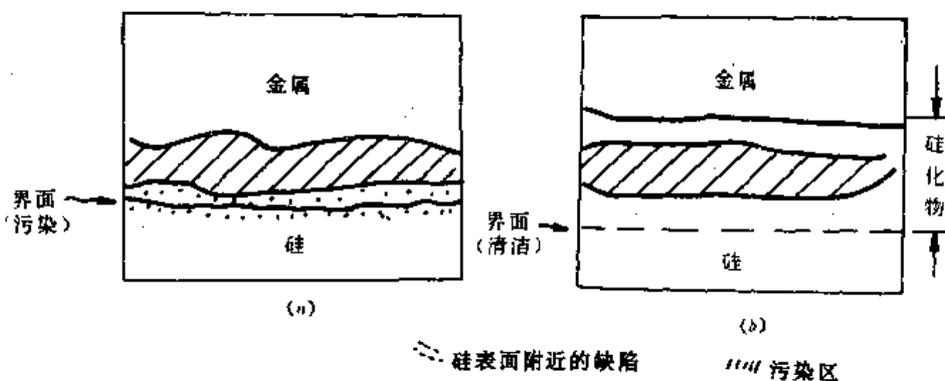


图 2-35 硅-金属的分界面

(a) 热处理前; (b) 热处理生成金属间化合物后

通过前面的讨论可以看出,一般的金-半接触(经热处理后的情况)实际上由金属-硅化物-硅三部分组成。与半导体工艺和器件有关的硅化物有  $Pd_3Si$ 、 $PdSi_5$ 、 $PdSi$ 、 $Pd_2Si$ 、 $Pt_2Si$ 、 $Ni_2Si$  等,它们都具有金属的特性。因此,金-硅界面的性质(也就是器件的特性)由硅化物和硅间的分界面特性来决定。

### 2.4.3 金属薄膜间的分界面

在固体集成电路和混合集成电路中,互连或导电带都是采用的金属材料。作为导电带,

在电路和制造过程中对它有很多要求。首先是导电性能好,其次还有附着力好、抗电迁移、抗蚀、抗氧化、具有焊接相容性、老化性能好等工艺要求,还要来源丰富,成本低。显然,以上这些要求用一种金属是很难满足的,故一般采用多层结构。典型的例子如下:

- 双层的:Ti-Au、Cr-Au、NiCr-Au、Al-Au 等;
- 三层的:Ti-Pd-Au、Ti-Pt-Au 等;
- 多层的:Ti-Cu-Ni-Au、Ti-Pd-Cu-Ni-Au 等。

### 1. 双层导电带

Cr-Au 双层金属膜是我国混合集成电路中普遍采用的薄膜导电带(国外广泛用 Ti-Au 作导电带,这种导电带在我国固体集成电路中也常用)。Cr 与衬底有良好的附着性,Au 具有优良的导电性,能抗蚀抗氧化,所以 Cr-Au 是比较理想的双层导电带。近年来发现 Cr-Au 导电带有以下缺点:Cr 在高温时很快往 Au 中扩散,使导电带电阻增加;另外 Cr 还会进入表面并进一步氧化,生成  $Cr_2O_3$ ,这样整个导电附着性能变差,使噪声电平增大,焊接性能明显下降。经 AES 和 XPS 等分析,Cr-Au 导电带在不同条件下退火时会发生如图 2-36 所示的过程。

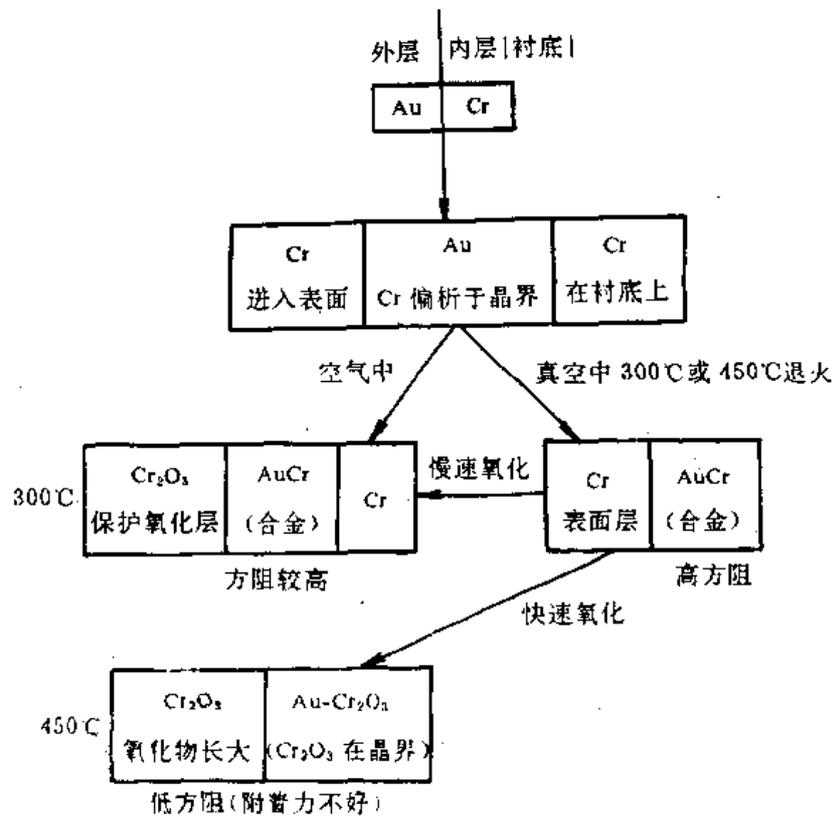


图 2-36 Cr-Au 导电带热处理时表面组分的变化

由图 2-36 可见,Cr-Au 导电带的热处理温度不宜高于 300°C,它的工作温度也应控制在 300°C 以下。Cr-Au 薄膜可以锡焊,但焊接时间要尽量短,否则由于 Cr-Au 熔于焊锡后,使焊接性能变差。

金属界面的另一种现象是生成金属间化合物。对于 Ti-Au 膜的内表面,如果 Au 和 Ti 的厚度相当,首先生成  $Au_2Ti$ ,这样界面附近 Au 就逐渐不足,余下的 Ti 和已生成的  $Au_2Ti$  就继续发生反应,生成  $AuTi$  和  $AuTi_2$  等相。对于 Au 厚度为 10000 Å (1μm)、Ti 厚度为 1000 Å 的

Ti-Au 导电带(这与实际使用的 Ti-Au 导电带的组成类似),热处理时主要形成  $Au_4Ti$  相。Ti-Pt 系的金属间化合物有  $PtTi_2$ 、 $PtTi_3$ 、 $PtTi$  和  $Pt_3Ti$  等。

## 2. 多层导电带

设计多层导电带的主要目的是降低成本和提高焊接性能。微波电路中的导电带要求有一定厚度(约  $10\mu m$ ),目前常用蒸金后再电镀加厚,这样会使导电带成本增加。研究表明,在 Cr-Au 或 Ti-Au 等双层金属膜中间增加一层或几层铜、镍之类的贱金属,其微波传输性能基本不变,但成本明显下降。

为了使焊接性能好,导电薄膜与焊锡有良好的润湿性,就要求在焊接时导电薄膜要微溶于锡。如果溶解度太大,溶解得太快,则导电带的焊接部分全部被溶掉(俗称被锡“吃掉”),这种现象称为浸滤(*leaching*),使焊接性能变差(或根本焊不上)。Cr-Au 导电带就容易发生浸滤,因此只能采用快速焊接。这样就使 Cr-Au 导电带的焊接性能不够理想。Ti-Au 导电带在焊接时也会发生类似的浸滤现象。

Ti-Pd-Au 和 Ti-Pt-Au 三层导电带基本上解决了浸滤问题。如果在 Cr-Au 导电带中间加一层 Pd 或 Pt,就能明显改善焊接性能。

Ni 在 Sn-Pb 焊料中扩散较快,如果在 Au 膜下增加一层 Ni,就能减少浸滤。Ti-Cu-Ni-Au 和 Ti-Pd-Cu-Ni-Au 多层导电带结构既能减少浸滤,又能降低成本,Au 在表面主要起着保护作用。

含 Ni 导电带有二个不足之处。(1)Ni 在热处理时( $425\text{C}$  2 分钟, $350\text{C}$  10 分钟)会沿着 Au 的晶界扩散到表面,生成 NiO。NiO 与焊锡的润湿性较差,必须用强清洁剂(如热草酸或焊药等)来清除 NiO,这样会使整个电路可靠性下降。(2)温度试验中发现,高于  $150\text{C}$  时,焊锡中的 Sn 会溶于 Ni 中,生成 Sn-Ni 金属间化合物,若焊接时间较长,就会把纯 Ni 耗尽,如果 Ni 的下层是 Cu,则 Sn 又继续把它耗尽,会使焊点强度下降 40%;如果 Ni 的下层是不溶于 Ni-Sn 金属间的化合物材料(如 W 等),则多层导电带的附着力变差。

在设计导电带的结构时,要考虑到热处理和高温工作状态时层与层之间原子的互扩散、金属间化合物的生成等对导电带性能的影响,焊接时导电带与焊料间的相互作用,同时要避免各层淀积时的污染。

### 2.4.4 金属-非金属分界面

金属-非金属分界面(*metal-nonmetal interface*)是许多技术领域都感兴趣的一个课题。如金属的腐蚀与它表面生成的氧化物的附着力和稳定性有非常密切的关系;在催化过程中,金属被附着在氧化物颗粒上;在电子器件的电接触和包封中,金属和陶瓷间的附着力起着决定性的作用。下面着重讨论金属与氧化物、陶瓷等非金属交界面的特性。

#### 1. 金属-非金属交界面的结构

为了讨论方便,以 Ni/MgO 的界面为例。Ni 具有自清洁(*self-clean*)能力,容易得到“清洁”的 Ni/Mg 界,避免非本征因素的影响。本例中 Ni 的纯度为 99.9%,MgO 为单晶,纯度 99.99%,采用(001)面。MgO 的(100)面很稳定,表面能为  $1.2\text{Jm}^{-2}$ 。样品经清洁处理,在  $10^{-3}\text{MPa}$  真空度下,经  $1300\text{C}$  和  $1350\text{C}$  热压 2 小时(键合力  $12\text{MPa}$ ,Ni 的熔点  $1453\text{C}$ )。

Ni 为 fcc 结构,MgO 为岩盐(NaCl)结构,晶格常数分别为: $a_{Ni}=3.52\text{\AA}$ , $a_{MgO}=4.21\text{\AA}$ ,晶格失配较明显。这两种材料的热胀系数比较接近(Ni, $13.3\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ;MgO, $13.6\times 10^{-6}$

$K^{-1}$ ), 故热应力较小。

经过透射电镜、能量色散 X 射线谱 (*energy dispersive X-ray spectroscopy*——EDXS) 等观察分析, Ni/MgO 界面有如下特征:

- (1) Ni 和 Mg 元素的混合区约小于 40nm。
- (2) 在交界区, Ni 发生了重结晶, (001)MgO 平行于 (021)Ni, [100]MgO 平行于 [100]Ni, [010]MgO 平行于 [012]Ni, 这种结构关系有利减小界面自由能。
- (3) 交界区产生的失配位错集中在不到 1nm 的范围。
- (4) 在靠近 Ni 的 20nm 区域内发现有 NiO 微晶, 其尺寸约 10nm。
- (5) Ni 和 NiO 微晶间的关系为 (121)NiO 平行于 (011)Ni, ( $\bar{1}11$ )NiO 平行于 (100)Ni 和 (10 $\bar{1}$ )NiO 平行于 (011)Ni。

G. Tremauilles 和 R. Postiere 报导了  $ZrO_2/Al$  界面的研究结果。他们用 99.999% 铝单晶 [(111)面和(110)面], 掺 8% 铈的氧化锆, 在 590°C 温度 (Al 的熔点为 660°C), 用 60MPa 热压 4 小时, 形成  $ZrO_2/Al$  界面。G. Tremauilles 发现, 在样品的中部 Al 仍是单晶, 但在周围 (border) 和角上, 铝成为小角度晶界的多晶。在用透射电镜观察时, 见到有位错网和靠近交界处的晶粒间位错。界面近  $ZrO_2$  侧发现 3% 的 Al; 在 Al 侧有 1% 的 Zr 和  $\gamma-Al_2O_3$ 。他们认为在 590°C 时可能发生了以下反应:



通过以上两例的分析, 可以看出, 金属-非金属界面处, 通常存在明显的晶格失配和热膨胀系数失配, 会形成一定厚度的过渡区。这个过渡区由金属、金属生成的氧化物和非金属 (氧化物或陶瓷) 组成; 晶粒按最小自由能原理作适当分布。界面内还有杂质、失配位错和位错以及应力畸变。

## 2. 镜象作用与金属-非金属界面的附着力

在保护、装饰、抗蚀、封装和电子元器件制造等方面, 金属与非金属界面的附着性能非常重要。附着力的来源有两种: (1) 金属-非金属间发生了键合作用; (2) 机械锁定 (*lock-in*) 作用。

对于熔焊的金属-非金属界, 在高温高压作用下, 金属与非金属间往往会发生互扩散, 甚至固相反应, 产生明显的键合。这种情况我们已在前面讨论 Ni/MgO 和  $Al/ZrO_2$  界面时叙述过。还有人在  $Cu/2Al_2O_3$  分界面处发现有  $CuAlO_2$  化合物的中间层。以上是有些金属陶瓷能用高温熔焊粘接的理论依据。对于在温度不太高 ( $<500^\circ C$ ), 淀积在玻璃衬底或陶瓷衬底上的金属膜来说, 附着力的来源一直认为是化学键力或 Van der waals 色散力的作用。其实在金属-非金属附着时, 镜象作用 (*image interaction*) 有重要贡献。

### (1) 镜象作用的基本概念

在电学性质上, 金属与非金属分界面两边的介电常数非常不匹配。金属的相对介电常数  $\epsilon_r$  可看作无限大, 而一般的氧化物的  $\epsilon_r$  大概是 10 左右。非金属材料主要由离子键组成, 其中的缺陷和杂质都带电。

对于一个平面状的界面, 两边的介电常数分别为  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$ 。  $\epsilon_1$  中存在电荷  $Q$ , 距界面的距离为  $a$ 。由镜象作用引起的附加界面能  $E_m$  为

$$E_m = \left( \frac{Q^2}{4\epsilon_1 a} \right) \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \quad (2-32)$$

若区域 2 是金属 ( $\epsilon_2 \rightarrow \infty$ ), 由 (2-32) 式可见, 附加项  $E_m$  是负值, 能降低界面能, 故产生吸

引力(附着力中的一部分)。对于自由表面( $\epsilon_2=1$ ),则  $E_{im}>0$ ,即附加能或镜象作用是排斥性的,增加了表面的不稳定。界面的附着力(adhesion)由界面结合能  $W_a$  决定

$$W_a = \gamma_{OM} - \gamma_o - \gamma_M$$

式中  $\gamma_{OM}$  是金属-非金属界面能,  $\gamma_o$  和  $\gamma_M$  为氧化物和金属的表面能。  $E_{im}$  项对  $\gamma_{OM}$  和  $\gamma_o$  均有贡献,能使  $W_a$  减小。虽然镜象引力对金属-金属间的附着很重要,但很多资料不予讨论,这主要是因为无法从定量上来处理界面附近带电缺陷和杂质的浓度和分布。

离子化合物或部分离子化合物靠近金属时,镜象引力有两种来源:①化合物中的离子电荷靠近(proximity)金属而获得稳定化;②离子晶体中带电的缺陷靠近其表面时,会产生吸引作用。从物理意义来说,镜象作用反映了电荷对可极化媒质的稳定性程度。当氧化物表面存在有可极化的金属时,能量会降低;如果是不可极化的自由空间,能量就要升高。镜象作用表达式(2-32)在  $a=2\text{\AA}$  时仍有效。距离进一步减小时,会由于离子晶体与金属的电子云重叠而产生巨大的排斥力。

对于二个半无限媒质中有一夹层的三层结构系统,有二种情况需要分析。第一种情况是第一层为氧化物,夹层是金属,第三层是气体媒质。第一层中,若有电荷存在,就会产生镜象作用。Smythe 指出,  $E_{im}$  可表示为

$$E_{im} = \frac{Q^2}{2\epsilon_1} \int_0^\infty dk A(k)$$

其中

$$A(k) = \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \exp(-2ka) + \left( \frac{2\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \frac{2(\epsilon_2 - \epsilon_3)\exp(-2ka)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 + \epsilon_3)\exp(2kL) + (\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_2 - \epsilon_3)} \quad (2-33)$$

上式中  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  分别为各层媒质的介电常数,  $a$  是电荷  $Q$  距  $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$  界面的距离,  $L$  为中间夹层的厚度。当  $\epsilon_2 = \epsilon_3$ , 则为简单界面,公式(2-33)与(2-31)一致。

第二种情况是夹层是氧化物,两边的半无限媒质分别是金属和空气。相当于金属表面生成了氧化膜或覆盖了保护膜。  $E_{im}$  的表示式为

$$E_{im} = \frac{Q^2}{2\epsilon_2} \int_0^\infty dk \frac{(\alpha + \beta - \alpha\beta)}{(\alpha\beta - 1)} \quad (2-34)$$

上式中

$$\alpha = [(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)]\exp(-2ka)$$

$$\beta = [(\epsilon_3 - \epsilon_2)/(\epsilon_3 + \epsilon_2)]\exp(-2kb)$$

其中  $a$  为电荷  $Q$  离开金属( $\epsilon_1$ )表面的距离,  $b$  为  $Q$  离开空气( $\epsilon_3$ )表面的距离,  $a+b=L$ ,  $L$  是氧化物的厚度。

## (2)金属-非金属界面的附着

对于一个没有明显互扩散和固相反应的金属-非金属界面来说,镜象作用对附着力起着关键作用。NiO 具有岩盐结构,其(100)面上正负离子交错排列,整个面呈电中性,故当与金属接触时,不会有明显的镜象作用,附着力的来源主要是 Van der waals 作用。经计算,金属与 NiO(100)间的附着力为  $0.74\text{Jm}^{-2}$ 。在(110)面上,则可能是正离子层,也可能是负离子层,即 NiO 沿[110]方向是由(110)面正、负离子分层交叉排列的。当 NiO(110)与金属接触,会有显著的镜象作用。金属和 NiO(110)面的附着力为  $1.33\text{Jm}^{-2}$ ,几乎是(100)面的一倍。

非金属材料中的带电空位、填隙离子和杂质,都会通过镜象作用对附着力作出贡献。表

2-10 列出了 Ni/NiO 界面中, NiO 中的各种缺陷对附着力的影响。计算时假定缺陷为  $\frac{1}{4}$  表面覆盖度, 为了保持电中性, 氧化物中有次表面补偿空间电荷层 (*sub-surface space-charge region of compensating charge*) 存在。

表 2-10 Ni/NiO 界面中缺陷对附着力的影响

氧化物结构	附着力 ( $\text{Jm}^{-2}$ )
(100) 表面	0.74
(110) 表面	1.33
$Q = -2$ , 表面 Ni 空位	1.44
$Q = -1$ , 表面 $\text{Ni}^+$ 离子	0.80
$Q = 0$ , 完整表面	0.74
$Q = +1$ , 表面 $\text{Ni}^{2+}$ 离子	0.98

实验中发现, 如果液体金属与氧化物间的润湿性 (*wetting*) 好, 附着力就大。进一步研究表明, 润湿性与 Van der waals 色散力无直接关系, 与金属本身无关, 由氧化物性质决定。如果氧化物中容易发生无序 (*disorder*) 或非化学计量比, 金属-非金属界面的润湿性就好。NiO,  $\text{UO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  容易产生缺陷或离子变价, 所以它们的润湿性比 MgO、 $\text{ThO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  要好。

水在纯硅的表面是不润湿的, 如果硅表面生成一层厚于 40 Å 的氧化硅, 就能完全润湿。Willimas 和 Goodman 在实验中发现硅与水的接触角随氧化硅厚度的增加而增大。这一关系至今还没有可信的解释, 但可以唯象地认为, 衬底中的电荷有一定关系。接触角的大小由公式 (2-32) 决定, 衬底中的电荷, 通过镜象作用对  $\gamma_{ow}$  和  $\gamma_o$  起作用。随着氧化硅厚度的增加, 缺陷 (电荷) 也相应增加。经过估算, 只要在表面层下有  $10^{13}/\text{cm}^2$  量级的电荷密度, 就能够完全润湿水。实验中发现, 氧化硅中的电荷在高温时距表面 3.2 Å, 低温时为 5.4 Å。一般认为氧化硅中的电荷主要是  $\text{F}^-$ , 它是 HF 腐蚀硅后残留在表面区的。

镜象作用除对附着力、润湿等有贡献外, 对氧化膜的生长和稳定性也有重要影响。

### (3) 辐射增强附着作用

实验证明, 经过辐射 (*radiation*) 的界面, 附着力都有明显增加, 特别对于金属-聚合物 (*polymer*) 界面和聚合物-聚合物界面, 附着力的辐射增强作用更为显著。辐射会在聚合物和晶体中产生自由基 (*free radicals*) 或各种缺陷, 它们往往是带电的, 这样就会发生镜象作用, 增强界面附着力。

金属一般分非活性金属 (*non-reactive metal*)、相对非活性 (*relatively non-reactive*) 金属和活性 (*reactive*) 金属等三类。Au 是非活性金属的代表, 它淀积在氧化物或陶瓷衬底上的附着力比相对活性金属 (Cu, Ag) 和活性金属 (Al 及 Fe 等过渡金属) 要差得多。很久以来, 一直认为 Au 与陶瓷间的附着力是 Van der waals 力, 后来经过仔细分析, 发现尽管附着力小, 但其数值比由 Van der waals 色散作用估计的要大。这就意味着在金-陶瓷附着力中, 镜象作用仍有贡献。镜象作用的来源是淀积过程中形成的一定数目的带电缺陷。溅射及离子镀比真空蒸发更容易产生带电缺陷。所以用前二种方法淀积的 Au 膜附着性很好, 可以不用打底 (即先淀积一层附着性好的 Ni 或 NiCr 之类的活性金属膜)。淀积过程中带电缺陷首先在晶核处形成, 在生长过程中也有可能发生, 故带电缺陷与膜的厚度有关。

带电缺陷通常属于非平衡缺陷, 温度对它有很大影响。因此附着力的辐射增强效应与热

处理有关,而且有明显的老化效应。总之辐射增强作用是由于辐射产生的带电缺陷(非金属材料中)在靠近金属界面处产生镜象作用的结果。

#### (4) 静电键合

在电子工业中,静电键合(*electrostatic bonding*)技术,正在逐步推广。在键合过程中,金属与玻璃(陶瓷)两边加上电极,金属接正电压,经过一定时间,除去电压,金属与玻璃(陶瓷)间的附着力明显增加。这是由于玻璃和陶瓷内的活动性强的带电缺陷,在电场作用下,逐步迁移到金属-玻璃(陶瓷)界面的金属侧,发生镜象作用,使附着力增加。目前常用静电键合法来粘接非活性金属同陶瓷和玻璃的界面。近年来发展起来的阳极电火花淀积(*anodic spark deposition*)技术,可将陶瓷、氧化物淀积在 Al、Ta、Nb、Ti、Ni 和 Cu 等导电的衬底上。这时陶瓷-金属界面的附着力中,也有类似的静电键合的机理。静电键合也称阳极键合(*anodic bonding*)。

#### 2.4.5 金属-聚合物分界面

随着微电子技术的发展,大规模集成电路为了提高集成度和封装密度,在芯片设计上采用多层金属化结构。在交叉过程中,多层金属化结构中有很多金属-绝缘体界面,它们对器件和电路的性能、成品率、可靠性等起着决定性作用。八十年代以来,人们对金属-绝缘体界面现象和过程极为重视。在绝缘体中,陶瓷和聚合物使用最为广泛。陶瓷有优良的机械强度和热稳定性,它的主要不足之处是:介电常数较高( $\epsilon_r$  为 6~8),不能在高速电路中被采用,其次是陶瓷表面很难形成小于 10 $\mu\text{m}$  的细条图形,影响封装密度。聚合物的  $\epsilon_r$  为 3~4,可以通过光刻等方法,在表面形成 1 $\mu\text{m}$  左右的细线条,很适合高速电路和高密度封装,但它的机械强度和耐热性又较差。现代微电子技术的发展趋势是将陶瓷和聚合物混合起来使用,这样可发挥各自的优点,用于封装密度大、运算速度快的超大规模集成电路和研制三维元器件。金属-聚合物(*metal-polymer*)界面是金属-非金属界面中的一种,有些性质已在 2.4.4 中讨论过。本小节论述其特殊性。下面具体讨论 Cr、Cu 两种金属与聚酰亚胺(*polyimide* 简称 PI)构成的界面。Cr 和 Cu 代表二种典型。Cr 容易与 PI 发生反应,而 Cu 几乎不与 PI 发生反应。

金属中原子排列是长程有序,聚合物中结构疏松,大分子卷曲,原子排列无序。所以从原子排列的角度来看,金属-聚合物界面是一个“突变结”,在晶格常数、热膨胀系数和介电常数三个方面都是严重失配的。金属和聚合物的热胀系数往往可差 1~2 个量级,温度变化时,界面处的热应力有时往往会超过金属的屈服应力(*yield stress*),所以要求金属和聚合物间有很强的附着力。

P. S. Ho 等人用透射电镜(TEM)和中等能量离子散射谱(MEIS)观察 Cu、Ni 和 PI 的界面。他们在经过抛光的 Si 片上蒸一层 Al 作为衬底,然后形成一层 PI(资料上没有说明有多厚),再蒸 Cu 或 Ni,形成金属-聚合物界面。

Cu/PI 界面是在 300 $^{\circ}\text{C}$  下慢速蒸发 Cu 而形成,蒸发速率大约每分钟一个单层。由电镜照片可以观察到许多 Cu 原子迁移到 PI 中去,在靠近 PI 一侧聚结。聚结体的尺寸很小,经衍射图形证实这些 Cu 聚结体是单晶颗粒。在 300 $^{\circ}\text{C}$  温度时,Cu 还能穿过 PI 到达另一个 PI/衬底的界面,聚结和钉扎在 PI/衬底界面上。Cu 在 PI 中有很高的扩散速度,能穿过 PI 进入 PI/衬底界面和自行聚结,这表明 Cu 之间的结合能大于 Cu 和 PI 间的作用能,这就意味着 Cu 和 PI 间不会发生明显的化学反应。P. S. Ho 等人用 UPS、XPS 分析,证实 Cu 与 PI 间不存在化学键合。

对于在相同条件下形成的 Cr/PI 界面, Cr 在 PI 的表面分布均匀, 没有发现 Cr 穿进 PI 中生成聚合体等情况。这表明 Cr 与 PI 发生了化学反应, 阻止 Cr 往 PI 中扩散。P. S. Ho 等用 UPS 和 XPS 谱仪, 证实 Cr 首先同 PI 中的 PMDA 碎片 (*fragment*) 形成 Cr-聚合物络合体 (*complex*), 然后又与 ODA 碎片生成另一种络合体。反应时伴随电荷从 Cr 原子往 PMDA-ODA 单体上转移, 形成一个明显的 Cr/PI 分界面。

研究过的金属-聚合物界面还有 Al/PI 和 Ni/PI, Al 的性质接近于 Cr, 即使在慢速蒸发下, 可以在 PI 表面形成均匀的 Al 膜, 在 300°C 时, Al 在表面聚结成小岛状。Ni 的性质类似于 Cu, 它能穿进 PI 中聚结成 Ni 原子簇 (*cluster*), 这种情况在低蒸发速度和高淀积温度时更易发生。

看来, 金属与聚合物的反应程度对金属-聚合物界面的结构有决定的作用。某些金属能在聚合物膜中穿透的性质, 会使薄膜聚合物用作电容器和绝缘膜时产生一些不良现象, 也可能带来新的效应。金属-聚合物界面在应用技术和理论研究上都是一个重要课题, 目前人们对这类界面的认识比较肤浅, 亟待进一步研究。

### 第三章 表面与界面的电子过程

#### § 3.1 晶体电子的表面势

为了研究和讨论电子的运动状态,首先要求解 Schrödinger 方程,求出电子的波函数及其对应的本征能量。这样电子的运动特征就基本上可以确定。处于表面的电子,在讨论其状态和能量时,同样要求解 Schrödinger 方程。为了能顺利地求解,必须求出表面电子运动的势场,本节主要讨论在充分考虑表面各种作用之后,怎样得到表面势函数的近似式。

##### 3.1.1 表面势的主要成分

电子在表面运动时会受到多种作用,原则上讲,电子在表面的势场  $V_{ST}(r)$  由以下三部分组成:

$$V_{ST}(r) = V_{core}(r) + V_{es}(r) + V_x(r) \quad (3-1)$$

其中  $V_{core}(r)$  是价电子与离子芯(包括核和内层芯电子)的交换势和相关势(exchange and correlation potential);  $V_{es}(r)$  是离子芯(core)和价电子产生的总静电势;  $V_x(r)$  是价电子间的交换和相关势。 $r$  为空间坐标,坐标原点取在表面上某个位置(原子终结平面上)。

##### 1. $V_{core}(r)$

如上所述,  $V_{core}(r)$  是离子芯与价电子之间的交换作用和相关作用,这是一种多体效应,要求其精确解相当困难,由于固体中离子芯所产生的势具有高度定域性,它们对周围的环境并不灵敏,一般可假定表面区的  $V_{core}(r)$  和体内单个离子芯产生的势大体相同。

具体地讲,可以用一个与电子能量无关、但依赖位置的局域性势函数来描述这种相互作用。常采用固体物理中的赝势模型(pseudo potential model)来计算。最简单的赝势是 Ashcroft 模型势,如图 3-1 所示,其数学表示式为

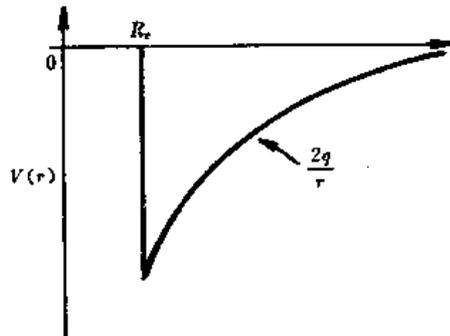


图 3-1 Ashcroft 模型势

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{2q}{r} & |r| \geq R_s \\ 0 & |r| < R_s \end{cases} \quad (3-2)$$

式中  $R_s$  是一个可调参数,具有离子芯半径的意义,  $2q$  是离子芯的价电荷。

##### 2. $V_{es}(r)$

设价电子的电子密度为  $\rho_r(r)$ ,则价电子的静电势和电子密度之间满足 Poisson 方程:

$$\nabla^2 V_{es}(r) = -4\pi\rho_r(r) \quad (3-3)$$

式中  $\rho_T(r)$  是总电荷密度, 应表示为

$$\rho_T(r) = \sum_n \rho_n(r - R_n) + \rho_v(r) \quad (3-4)$$

式中首项表示不同位置离子芯电荷的累加。这里认为各个离子芯正电荷和离子芯电荷密度之和  $\rho_n(r - R_n)$  的中心在各自的  $R_n$  处,  $R_n$  为离子实中心位置矢量。式中第二项  $\rho_v(r)$  是价电子在  $r$  处的电荷密度。一般可以认为  $\rho_n$  在体内和表面处的形式是一样的。

我们已经知道, 电子在晶体中的波函数是 Bloch 波, 这是一个调幅平面波。在晶体表面区域内, 原子是二维周期性排列的, 因此在求解 Poisson 方程(3-3)时, 可将  $V_n$  和  $\rho_T(r)$  展开为平面波的形式:

$$V_n(r) = \sum_{G_{\parallel}} V_{nG_{\parallel}}(z) e^{iG_{\parallel} \cdot r_{\parallel}} \quad (3-5)$$

$$\rho_T(r) = \sum_{G_{\parallel}} \rho_{TG_{\parallel}}(z) e^{iG_{\parallel} \cdot r_{\parallel}} \quad (3-6)$$

式中坐标  $z$  垂直于表面,  $+z$  指向晶体内部,  $-z$  指向真空。  $r_{\parallel}$  是电子二维位置矢量, 也就是  $r$  在表平面上的投影, 其坐标原点在表面终结平面上。  $G_{\parallel}$  是二维倒格矢,  $\sum_{G_{\parallel}}$  表示对二维倒格子空间可取的  $G_{\parallel}$  求和。一般来说, 二维倒格矢集合  $\{G_{\parallel}\}$  与体倒格矢  $G_n$  在表面上投影的集合  $\{G_{\parallel}\}$  是等量的, 但不一定恒等。当此两集合恒等时, 表示表面不存在重构; 若两个集合不恒等, 则表面是重构的。

将  $V_n(r)$  和  $\rho_T(r)$  的表示式代入 Poisson 方程, 则得到  $V_{nG_{\parallel}}(z)$  的一维二阶微分方程:

$$\left[ -\frac{d^2}{dz^2} - |G_{\parallel}|^2 \right] V_{nG_{\parallel}}(z) = 4\pi\rho_{nG_{\parallel}}(z) \quad (3-7)$$

上述方程的解由  $G_{\parallel}$  值来决定, 我们分两种情况来处理。

(1)  $G_{\parallel} = 0$  的情况

方程(3-7)简化为:

$$-\frac{d^2}{dz^2} V_0(z) = 4\pi\rho_0(z) \quad (3-8)$$

积分得

$$V_0(z) - V_0(z_0) = (z - z_0) \frac{dV_0(z_0)}{dz} - 4\pi \int_{z_0}^z (z - z_0) \rho_0(z) dz$$

其中  $z = z_0$  表示某一个任取平面。

$z_0 \rightarrow -\infty$ , 表示表面外真空区, 若这时没有外加电场, 则  $dV_0(z_0)/dz = 0$ , 上式简化成

$$V_0(z) - V_0(-\infty) = -4\pi \int_{z_1}^{-\infty} (z - z_1) \rho(z) dz \quad (3-9)$$

在固体边界外电荷密度  $\rho_0(z)$  以指数式衰减, 由上式可见,  $V_0(z)$  以指数形式迅速趋近于  $V_0(-\infty)$ 。同时,  $V_0(z)$  趋近于体内  $V_0(\infty)$  的速率也受  $\rho_0(z)$  趋近于体内值  $\rho_0(\infty)$  速率的影响。金属电荷密度以振荡形式

$$\rho(z) = \rho_b \left[ 1 - \frac{\sin 2\sqrt{2E}z}{2\sqrt{2E}z} \right] \quad (3-10)$$

趋近于体内,  $V_0(z)$  中也存在类似的振荡因子。计算表明, 半导体和绝缘体中  $V_0(z)$  比金属衰减更为迅速。

(2)  $G_{\parallel} \neq 0$

式(3-7)用 Green 函数求解, 可得

$$V_{a_j}(z) = \frac{2\pi}{G_{\parallel}} \int_{z_b}^{\infty} \rho_{a_j}(z') e^{-\alpha_j(z-z')} dz' + A_{a_j} e^{-\alpha_j(z-z_b)} \quad (z > z_b) \quad (3-11)$$

平面  $z_b$  选在离表面足够远时, 势场应基本上达到其体内值, 这样  $A_{a_j}$  可由  $V_{a_j}(z_b)$  与体内一致而确定。

在  $z$  取很大正值时, 决定  $V_{a_j}(z)$  的是  $e^{-\alpha_j(z-z_b)}$  项, 而不是  $\rho_{a_j}(z)$ , 这是因为  $\rho_{a_j}(z)$  比  $V_{a_j}(z)$  衰减得快得多。如果认为  $\rho_{a_j}(z)$  在真空中很快地衰减到零, 则

$$V_{a_j}(z) \xrightarrow{(z \rightarrow \infty)} B_{a_j} e^{-\alpha_j z} \quad (3-12)$$

最小的倒格矢  $G_{\parallel} \sim 2\pi/d$ , 这里  $d$  是二维表面晶格的原胞间距。所以只是在距表面原子终止面间距  $d$  内, 平行于表面的电势变化才是明显的, 超过这个距离电势会很快衰减。对于象 Si ( $7 \times 7$ ) 或 Ge ( $2 \times 8$ ) 这种重构表面, 面间距  $d$  大, 故垂直于表面的静电势范围较大。

### 3. $V_x$

严格地讲,  $V_x$  应该写成  $\sum_i V_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}', W)$  的形式, 要用价电子位置  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  和价电子能量  $(W)$  来表示。这也是个多体问题, 处理相当困难。但采用定域近似仍相当成功, 通常都用维格纳 (Wigner) 提出的  $V_x(\mathbf{r})$  来近似地表达

$$V_x(\mathbf{r}) = - \left\{ 0.984 + \frac{8.77f(\mathbf{r}) + 0.944}{[1.0 + 12.57f(\mathbf{r})]^2} \right\} f(\mathbf{r}) \quad (3-13)$$

式中

$$f(\mathbf{r}) = \rho_v^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (3-14)$$

$\rho_v(\mathbf{r})$  是体内价电子电荷密度。

式(3-12)中数值随  $\mathbf{r}$  的变化与  $\rho_v(\mathbf{r})$  相比要缓慢得多, 所以近似地可将它作为常数, 一般以  $\alpha$  表示。在定性地讨论  $V_x(\mathbf{r})$  的特征时, (3-13)式简化为

$$V_x(\mathbf{r}) = - \alpha \rho_v^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (3-15)$$

上式已广泛在能带自洽计算和原子能级等计算中采用, 后来又多次用于分子能级计算方面。(3-14)式也称为交换和相关作用的斯莱特 (Slater)  $r$ - $\alpha$  近似。

如果  $\rho_v(\mathbf{r})$  也取(3-6)式的平面波展开式, 则(3-13)可表示为

$$V_x(\mathbf{r}) = - \alpha \{ \rho_b(z) [1 + \sum_{G_{\parallel}} e^{iG_{\parallel} z} (\rho_{a_j}^b(z)/\rho_b(z))] \}^{1/3} \quad (3-16)$$

为了易于分辨, 上式中已把下脚标  $v$  移至右上方。若再假定  $\rho_{a_j}^b(z)/\rho_b(z) \ll 1$ , 则上式为

$$V_x^b(z) = - \alpha [\rho_b(z)]^{1/3} \quad (3-17)$$

$$V_{a_j}^b(z) = - \frac{\alpha}{3} [\rho_b(z)]^{1/3} \frac{\rho_{a_j}^b(z)}{\rho_b(z)} \quad (3-18)$$

将  $V_{a_j}^b(z)$  与  $V_x^b$  相比, 在真空区  $V_{a_j}^b$  的衰减速率比较慢。当  $G_{\parallel}$  为有限值时, 由(3-17)式可见, 它直接依赖  $\rho_{a_j}^b(z)$  而变化, 所以比  $V_x^b$  要快。

但是, 当电荷密度很小时, 也就是在足够远的真空区, (3-5)式和(3-13)式就不再能用, 要用经典的镜象势。镜象势的一般形式为

$$V_x^b(z) = - \frac{1}{4} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \frac{1}{z} \quad (z \gg 0) \quad (3-19)$$

式中  $\epsilon$  是固体的静态介电常数。由此可见, 由镜象势描述的交换和相关势, 含有比(3-18)式

更长的范围,称为库仑尾(Coulombic tail)。图 3-2 是根据式(3-3)和(3-19)对某一金属的  $V_0^*(z)$  作出的,这时金属的电荷密度按  $\rho(z) = \rho_0/[1 + \exp(1.5z)]$  衰减,其中  $\rho_0 = 0.03$ 。

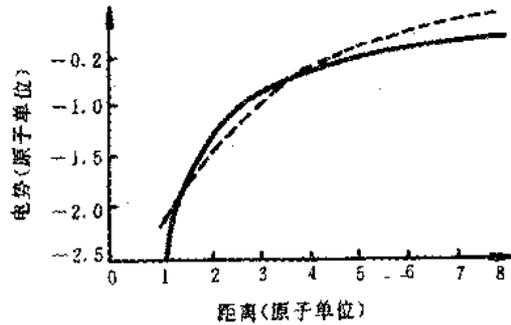


图 3-2 Wigner 交换与相关势(虚线)同经典镜像势(实线)的比较

近年来对镜像势的测量和多极相关性理论的研究指出,必须对(3-19)式进行修正。对金属表面来说,(3-19)式应修正为

$$V_0^*(z) \rightarrow -\frac{1}{4} \frac{e^{-1}}{e+1} \frac{1}{(|z|+d)} \quad (3-20)$$

即把原点向体外移动距离  $d$ ,这个距离处电子密度衰减到约为体内平均值的  $1/3$ 。

由前面讨论可见,表面势是通过 Poisson 方程,由表面电荷所决定的。从另外一个角度来看,要确定表面电荷,则首先要求得波函数,这就要求解 Schrodinger 方程,而该方程只有表面势确定之后,才有可能求解。因此计算表面势是一种自洽计算过程。计算表面势一般采用薄片模型和集团模型。由于计算过程比较复杂,而且结果并不完全符合要求,所以我们不作进一步的介绍,对此有兴趣的读者,可参阅有关文献。

### 3.1.2 $V_{ex}$ 、 $V_{ec}$ 和 $V_{cor}$ 对总表面势的贡献

上面介绍了从原则上计算  $V_{ex}$ 、 $V_{ec}$ 和  $V_{cor}$ 的方法。显然,它们在总表面势  $V_{st}(r)$ 中的贡献是各不相同的。我们以 Si 表面势为例,看看  $V_{ex}$ 、 $V_{ec}$ 和  $V_{cor}$ 的大小,以建立一个数量上的概念。图 3-3 是 Si(111)表面区域势垒示意图。

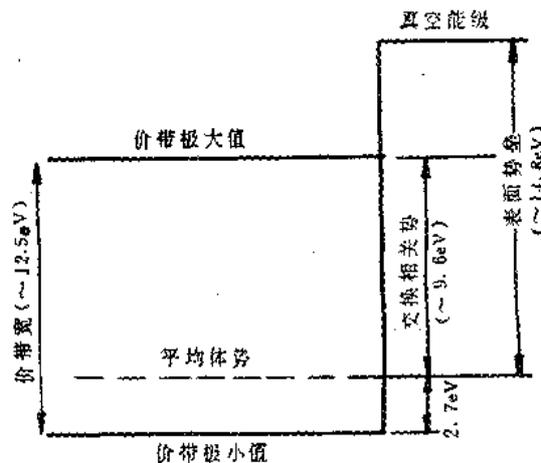


图 3-3 Si(111)表面势垒示意图

根据 Cohen 和 Heine 1970 年的计算, 硅的价带总宽度是 12.5eV, 平均体势能约在价带底  $E_{v,\min}$  上面约 2.7eV 处。从功函数和光电子发射等实验中测量到, 价带顶  $E_{v,\max}$  比真空能级约低 5eV [此值对应 Si(111) 面, 不同晶面功函数的差值不大于 0.3eV]。由这些数据的综合, 可以得出体内平均势能与真空电子能级相差约 14.8eV, 可将此看作总表面势, 如图 3-3 所示。

$V_{xx}$  为价电子间的相关和交换势, 在取 Si 的平均价电子密度时, 可将平均体势能与  $E_{v,\max}$  间的距离 9.6eV 就看作  $V_{xx}$ 。在 Si 的情况, 价电子的交换和相关势  $V_{xx}$  几乎占总表面势的 2/3。在碱金属中, 价电子密度较低, 计算指出,  $V_{xx}$  可能占总表面势  $V_{ST}$  的 80% 以上。目前实验证明, 在半导体和金属中,  $V_{xx}$  在表面势中占优势, 这种情况可认为是金属和半导体的一个特征。

对于 Si(111) 面,  $V_{ST} - V_{xx} \approx 5.2\text{eV}$ , 这也就是说  $V_{xx}$  和  $V_{cor}$  之和约为 5.2eV, 在这两者之中, 静电势  $V_{xx}$  为主要贡献者。我们在 3.1.1 中已指出,  $V_{xx}$  和  $V_{cor}$  在表面和体内变化不大, 故  $V_{xx}$  和  $V_{cor}$  具有晶体的块状特征 (*bulk properties of the crystal*)。表面势垒 (还有功函数) 随不同晶面而改变的主要原因是静电势  $V_{xx}$ 。在 Si 晶体中, 不同晶面的  $V_{xx}$  与  $V_{cor}$  之和在 5~6eV 之间变化, 这也是说不同 Si 晶面功函数的变化  $\delta\phi$  在 1eV 的范围。静电势对功函数的贡献  $\delta V_{xx}$  可定义为

$$\delta V_{xx} = V_0(-\infty) - V_0(\bar{z}) \quad (3-21)$$

式中  $V_0(\bar{z})$  代表体内深处的平均值。根据式 (3-21) 和有关实验数据, 可以估算同种晶体不同晶面功函数  $\delta\phi$  对应的  $\delta V_{xx}$ 。Heine 和 Hodges 在 1972 年计算过 s-p 键合简单金属的  $\delta V_{xx}$ , 认为难以超过 2~3eV。这个估计与硅的情况很接近。式 (3-21) 是表面电矩势能和“漏”到真空中去的价电子电荷 (*spilling out of valence charge density into the vacuum*) 的贡献。

## § 3.2 表面态

在表面或界面处, 晶体的周期性势场突然发生中断或明显的畸变, 这样就产生了一些电子的附加状态, 一般称此为表面态或界面态。为了便于处理, 本节我们着重讨论表面态, 其有关结论基本上也可用于界面态。

能使晶体周期性势场发生中断或畸变的因素很多, 除了表面和界面外, 尚可有杂质、缺陷、吸附、偏析以及应变等, 这些都会产生附加的电子能态。本节我们的重点是讨论在表面处电子产生表面态的原因、表面态种类及其特征。

### 3.2.1 表面态的产生原因和特征

#### 1. 晶体中的电子能带

在一个周期性势场中, 也就是块状晶体中, 电子的波函数是 Bloch 波:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \\ \mathbf{k}_n &= n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \end{aligned} \right\} \quad (3-22)$$

上式中  $\mathbf{k}$  为波矢,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  为晶格 (胞) 常数,  $\mathbf{r}$  为电子的位置矢量,  $n_1, n_2, n_3$  为任意整数。

Bloch 波为调幅平面波, 它反映出晶体中电子作公有化运动, 在晶体中对应的位置  $\mathbf{r}$  和  $\mathbf{r} + \mathbf{R}_n$  处, 电子出现的几率相等:  $|\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2$ 。调幅平面波还反映出周期性势场对电子的影响。在同一原胞中的不同位置, 出现电子的几率  $|\psi(\mathbf{r})|^2 = |u(\mathbf{r})|^2$ , 是一个位置的函

数,它不象恒定势场中的电子那样,各处几率都相等。

由 Bloch 函数可以看出,波矢  $k$  决定了电子的波函数以及电子的能量, $k$  的可取之值要满足一定的边界条件,所以是量子化的。 $k$  值所在的范围称布里渊区(Brillouin Zone),简称布区, $k$  值可取的最小数的集合称第一 Brillouin 区。在三维晶体中, $k$  有三组分量  $k_1, k_2, k_3$ ,对应的本征能量为  $E$ ,能量和波矢的关系可以折合成到第一 Brillouin 区。

在晶体体内运动的电子,为了满足波函数的有限性和周期性的要求, $k$  值只能取实数,这种对应的体能带就称为  $k$  的实数能带。由图 3-4 的实数  $k$  能带可以看出,能量  $E(k)$  随  $k$  值对称而单调地变化,在 Brillouin 区的边界  $\left\{k = \frac{1}{2a}\right\}$ ,能量发生不连续变化  $\Delta E$ , $\Delta E$  一般称为禁带。

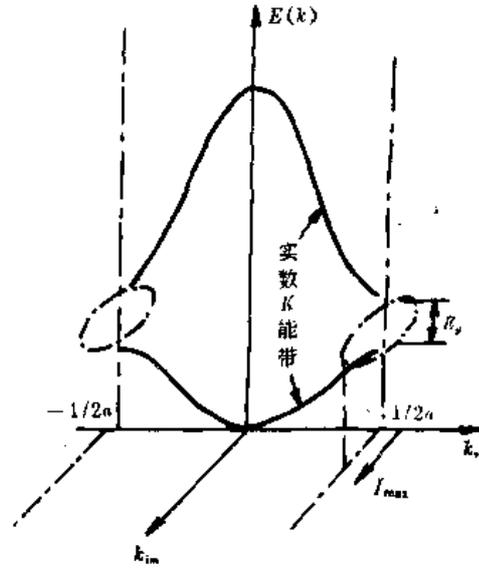


图 3-4 复波矢  $k$  的实数能带和复数能量

### 2. 表面区的复数 $k$ 能带

如果考虑晶体存在表面,即对于一个有表面的半无限晶格,则在垂直方向上破坏了原来的三维晶格周期性,电子的势能在垂直方向上不再存在平移对称性了。在这种情况下,若取  $k$  为复数,则  $e^{ikr}$  可能是一个衰减波(也可能为无限大,但这时如取  $r$  为负值,则仍为一个衰减波),它表示离开表面一定距离后波函数作指数衰减,正好与真空中的电子云分布相匹配。Tamm 在 1932 年指出,表面处电子可取复波矢,会产生附加的表面态,它对应的能量位于禁带范围内,如图 3-4 所示点划线范围。

我们将复波矢  $k$  表示为

$$k = k_r \pm ik_{im} \quad (3-22)$$

在一维 Brillouin 区边界上, $k$  的实部  $k_r = \frac{1}{2a}$ , $k$  的虚部有最大值  $I_{max}$ ,在 Brillouin 区边界上,能量是极值。为此可以在边界上将能量按 Taylor 级数展开,并保留到二级项

$$E\left[\frac{1}{2a} - k'\right] - E\left[\frac{1}{2a}\right] \approx \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dk^2} (k')^2 \quad (3-23)$$

由上式可见, $k'$  不论是复数、纯实数还是纯虚数,能量  $E$  均为实数。

Heine 在 1963 年曾证明,能带单调地从  $E = -\infty$  变到  $E = +\infty$ ,实数能带结构的转变点,正是作为复数  $k$  函数的能量  $E$  的鞍点。表面态就应该出现在这个能量圈范围内,这也就是禁区的范围。但是在上面的讨论中,我们并没有排斥对应于  $k$  取复数时,有一些表面态可以进入上面一个能带或底下一个能带。正如实验中发现的那样,有些材料的表面态可以在导带或价带之内。

### 3. 表面电子态与表面共振态

Schrödinger 方程是一个微分方程, $k$  是它的本征值,它必须满足一定的边界条件,为此即使有表面存在, $k$  可取之值仍受限制。与三维无限晶格(即不考虑表面)的能量本征谱相比,半无限晶格的能量本征谱中出现了一些新的本征值,它们由表面而引起。

前面讨论指出,表面态对应于复数  $k$ 。设  $k = k_r + i\zeta$ , 表面与  $z$  轴垂直, 也就是原子周期性仅在  $z$  方向中断, 则与  $z$  有关的电子波函数

$$\psi(z) = e^{ik_r z} e^{-\zeta z} \quad (3-21)$$

这是一个渐消 (evanesce) Bloch 波。离表面  $2a_z$  ( $a_z = a_3$ ) 处, 电子几率为

$$|\psi(z + na_z)|^2 = e^{-2\zeta na_z} |\psi(z)|^2 \quad (3-25)$$

上式明显反映出表面电子波函数的衰减性, 处于这种状态的电子, 只有在表面附近出现的几率最大, 如图 3-5(a) 所示。

这些本征值对应的波函数沿着表面垂直方向向体内指数衰减, 处于这种状态的电子在表面出现的几率最大, 也就是它们被定域在表面。这种电子状态称表面态 (surface state), 它们对应的能级称表面能级 (surface energy level)。表面态随表面的衰减速度与它的能量有关。如 Ge(100) 上, 表面未配对表面态能量距带边 (band edge) 0.1eV, 则其表面态波函数经过 7 层之后衰减到其极值的 20%; 如为 0.01eV, 则经过 20 层才衰减到 20%。

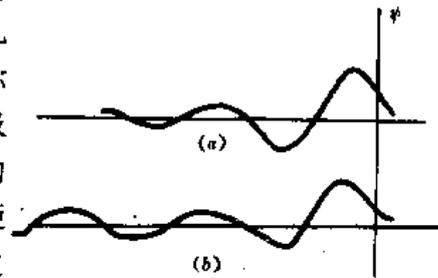


图 3-5 表面电子态 (a) 和表面共振态 (b) 波函数示意图

在表面附近还有另一种电子状态, 称表面共振 (surface resonance), 如图 3-5(b) 所示, 它在表面原子处也有极大的振幅, 并向体内衰减, 但并没有衰减到零, 在体内仍类似 Bloch 波, 仅振幅较小而已。

#### 4. 金属、半导体、介质中表面态的特点

表面态是由于表面附近周期性势场突然中断而产生的电子附加能态。金属、绝缘体和半导体都有自由表面, 因此从原则上讲, 它们都有表面态, 是否这三种材料都能够由实验来确定, 答案是否定的。

金属没有禁带, 体电子在 Fermi 能级处的能级密度很高, 因此金属的表面态很难与体态 (bulk states) 区分开来。对于碱金属卤化物, 银卤化物, 金属氧化物和玻璃等, 在块状材料的禁带中充满各种各样的附加能级 (如电子和空穴的陷阱、 $F$  心、 $V$  心和  $F$  心等), 表面态也很难从以上的附加能级中区别开来。半导体具有适当宽度的禁带, 目前的半导体技术已经能制备纯度和完整性非常高的材料, 只有极少量的体内陷阱, 因此在半导体中的表面态很容易检测。正因为如此, 目前许多有关表面态的数据都来源于半导体 (Si, Ge, GaAs 等), 往往用这些数据来检验表面理论的正确程度。

必须指出, 尽管金属、介质的表面态比较难以单独测量, 但它们是存在的, 对材料的光学、电学、磁学性质, 以及在催化和化学反应中都起着重要的作用。随着测量技术的进步, 现在对金属、绝缘体的表面态已能半定量地测定。例如已经测定, Ni 的表面态在  $E_F$  下 4~5eV, Cu 则在  $E_F$  下 5~6eV 的位置。

### 3.2.2 Tamm 态和 Shockley 态

#### 1. 一维情况

塔姆 (Tamm) 在 1932 年首先从理论上证明半无限的一维晶格中, 表面附近的电子有附加能态。图 3-6(a) 表示电子在一个半无限一维晶格中的势能。在表面处, 由于晶格突然中断,

形成一个势垒,这个势垒对应于电子在晶体中的束缚能。Tamm 用图 3-6 那样的势来作近似

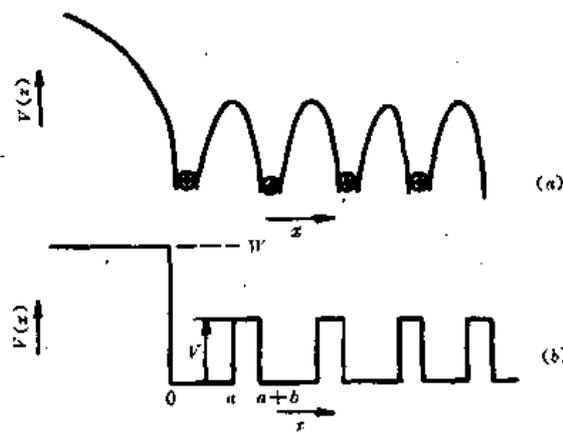


图 3-6 电子在半无限一维晶格中的势能

处理,类似于能带论中一维无限晶格中的克龙尼克-潘纳势(Kronig-Penney potential energy)。为了便于应用固体物理中的结论,我们暂将表面定在  $x=0$  处。为简单起见,采用 Kronig-Penney 的做法,假定  $V_0 \rightarrow \infty, b \rightarrow 0$ , 而  $V_0 b = \text{常数}$ 。图中在  $x < 0$  的区域中  $V(x) = W$ , 为常数,  $W$  为固体的功函数。在  $x > 0$  区域中,电子的波函数是 Bloch 波。在自由空间(真空中),势场恒定  $V(x) = W$ , 电子能量  $E < W$ , 所以在  $x \leq 0$  区域中,电子的波函数是指数式地衰减,可表示为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_A(x) &= C e^{\eta x} \\ \eta &= \frac{\sqrt{2m(W-E)}}{\hbar} \end{aligned} \right\} \quad (3-26)$$

无论是晶体内的波函数或上述指数衰减波函数,在表面处必须满足波函数及其一次导数连续的要求。

对于  $k$  是实数的情况,每一个允许能量  $E(k)$  有  $+k$  与  $-k$  两个解,由它们对应的 Bloch 函数组合起来的波函数总是可以与(3-26)式的波函数在边界处匹配,因此每一许可能带中的准连续能谱不因存在表面而受到影响,换言之,无限晶体中的 Bloch 波仍是半无限晶体哈密顿的解。

在 Kronig-Penney 理论中(即方势阱),波矢  $k$  应满足以下方程:

$$(p/ua)\sin\alpha a + \cos\alpha a = \cos ka \quad (3-27)$$

式中  $\alpha^2 = 2mE/\hbar^2$ 。由于等式左边是实数,故复数  $k$  中只有  $k = i\zeta$  和  $k = \pi + i\zeta$  才是可能解,并附加  $x \rightarrow \infty$  时必须是正才能使波函数保持有限的条件,这时与复数  $k$  对应的(3-27)式变为

$$(p/ua)\sin\alpha a + \cos\alpha a = \pm \cosh\zeta a$$

式中正号与  $k = i\zeta$  对应,负号与  $k = \pi + i\zeta$  对应,利用边界处波函数连续性的要求可得

$$\eta \frac{\sin\alpha a}{a} + \cos\alpha a = \pm e^{-\zeta a} \quad (3-28)$$

由(3-27)和(3-28)式中消去  $\zeta$  可得

$$a \operatorname{actg} \alpha a = \frac{a^2 \eta^2}{2p} - \sqrt{a^2 \eta^2 - a^2 \alpha^2} \quad (3-29)$$

式中

$$r^2 = \alpha^2 + \eta^2 = \frac{2mW}{\hbar^2}$$

由(3-29)式左边可看出,任何一个  $n\pi \sim (n+1)\pi$  间隔中都存在许可的能量解 ( $E = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2$ ), 而其中有一组对应波矢  $k$  为实数的解是许可能带。同时在某些禁带中还有一个许可能级, 对应  $k$  为复数状态, 它与表面定域态有关。由此可见, 晶格中断就会引进定域表面态, 它的能量位于禁带中, 这种表面态称塔姆表面态。塔姆态也可以从紧束缚近似中求得。

肖克莱 (W. Shockley) 在 1939 年指出, Tamm 表面态是周期性势场在表面处非对称中断所引起。Shockley 考虑了一维晶体势, 并假定势能直到表面处一直具有完整的周期性, 在表面处它对称地中断, 如图 3-7 所示。

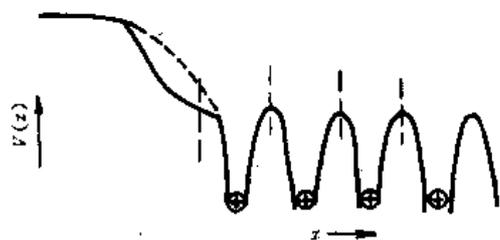


图 3-7 肖克莱的一维势垒模型  
(虚线表示塔姆模型)

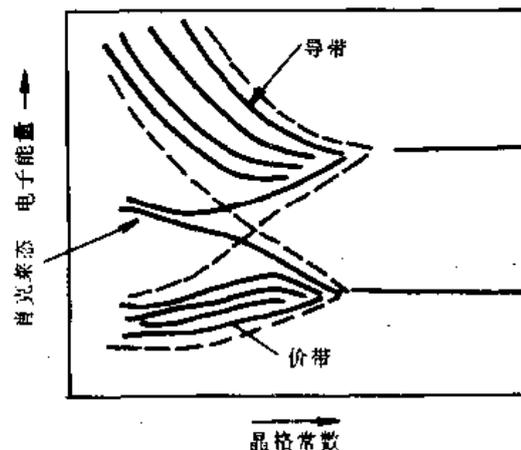


图 3-8 肖克莱态和晶格常数的关系

Shockley 在他建立的模型基础上进行计算, 发现当原子间距较大时不会有表面态出现; 只有原子间距小, 能带发生明显交迭时, 才能分裂出两个位于禁带内的定域表面态, 这种表面态称 Shockley 表面态。在 Shockley 模型中, 只有当晶格常数小于某一临界值后, 才出现表面态, 如图 3-8 所示。

## 2. 关于 Tamm 态和 Shockley 态的讨论

前面简要地分析了因表面处周期势场的中断, 会引起附加的表面定域态 Tamm 态或 Shockley 态。材料表面到底出现那一种表面态, 则决定于晶体的特性。如果晶格原子间距较大, 在表面区仅受到较小的微扰, 就可以用紧束缚近似来处理这种电子定域态。Tamm 态的能量和波函数可以由微扰理论从体内态求出。当表面原子的电子亲和势与体内原子不同时, 就产生这种定域态, 它对应于一个能级。Shockley 态则对应于晶格中原子间距较小的情况, 表面处原子的价电子轨道与体原子有很大重叠, 所以周期性势场作对称性中断, 分别由上、下能带的边缘处分裂出二个能级。

Tamm 态或 Shockley 态都是在理想晶格的模型上得到的。我们知道实际的表面有许多缺陷和吸附物, 有时还是重构或弛豫的, 表面处势场的畸变(或中断)的形式, 远比 Tamm 模型或 Shockley 模型要复杂。Tamm 理论和 Shockley 理论则原则上告诉我们, 表面区由于周期性势场的中断(或畸变), 会出现附加的定域表面态。下面我们将会看到实际的表面态远比 Tamm 态和 Shockley 态复杂, 它们除了是分裂的能级外, 还可能出现表面能带。

### 3.2.3 悬挂键表面态和 Madelung 势法

在讨论 Tamm 表面态和 Shockley 表面态时,我们利用了量子理论。然而从化学键的角度,借助半经典的悬挂键(Dangling Bond)法和离子相互作用的麦德隆(Madelung)势法,也能半定量地解释表面态的产生机理,所涉及的概念比较直观,易于理解,其结论对元素半导体和离子晶体很适用。

#### 1. 悬挂键表面态

在 Ge、Si 等元素半导体中,原子间靠  $sp^3$  杂化键结合成共价晶体。在这种晶体中,每个原子具有四根  $sp^3$  杂化键,作四面体分布。

如果晶体沿某一方向解理之后,则晶体的自由表面上就存在有断裂的价键,这种价键电子既没有配对,也没有饱和,在电性能上是不稳定的,一般称之为悬挂键。靠  $sp^3$  键合而成的晶体在其(111)和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上都存在有垂直于面的悬挂键,每一个表面原子有一根悬挂键。一般的表面可能有一到两根悬挂键,例如 Ge(100)面上平均有两根。表 3-1 是 Ge 常见表面的悬挂键的有关数据。

表 3-1 非重构 Ge 晶体表面的悬挂键

晶面	断裂键数/表面原子数	表面原子密度	断裂键数/cm <sup>2</sup>	断裂键相对密度
(111)	1	$4/\sqrt{3}a_0^2=7.3\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$	$4/\sqrt{3}a_0^2$	1.00
(110)	1	$2\sqrt{2}/a_0^2=8.9\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$	$2\sqrt{2}/a_0^2$	1.23
(100)	2	$2/a_0^2=6.3\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$	$4/a_0^2$	1.73

由表 3-1 可见,Ge(100)面断裂键密度最大,(110)面次之,(111)面最小。实际上 Ge、Si 等元素半导体表面是重构的。由于重构时  $sp^3$  杂化键会部分退化,使一些悬挂键得到局部的饱和,这样会使表面的悬挂键密度降低。

悬挂键上只有一个电子,它可以给出一个电子,起到施主的作用;也可以接受一个电子(配对),起着受主作用。从这个角度来考虑,它们都是表面态。由表 3-1 可见,Ge 各主要表面的原子密度大概为  $(6.3\sim 8.92)\times 10^{14}/\text{cm}^2$ ,所以 Ge 的本征表面态密度大致是  $N_s\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ 。实际上表面层原子受到其附近一定范围的原子作用,再加上表面的杂质或其它缺陷, $sp^3$  退杂化的情况也不只是一种。所以悬挂键对应的能量并不完全一样,电子在表面的能态位置除了前面讨论过的 Tamm 态和 Shockley 态那样在禁带中外,还可能到价带或导带中去。

对于以共价键为主的元素半导体或化合物半导体,用悬挂键来解释表面态较适合,阿贝鲍姆(Applebaum)和哈门(Hamann)等人用较精确的量子理论,对 Si、GaAs 的自洽场表面态进行了计算,结果表明,表面态的原始假说是合理的,因而表面态的起源与性质确实与悬挂键有关。

#### 2. Madelung 势与表面态

我们讨论  $A^+B^-$  型二元离子晶体, $A^+$  为正离子, $B^-$  为负离子。在块状离子晶体中, $A^+$  和  $B^-$  在很多情况都具有满壳层结构,负离子相互作用形成价带(一般情况是满带),正离子作用形成导带。在 0K 时,价带完全被电子填满,导带则完全是空的。为方便起见,我们假定价带和导带是由孤立离子能级分裂而成。对于完全理想化的离子晶体,Size 的计算结果如图 3-

9 所示。两种理想化分立能级随离子间距离而变化,当  $R \rightarrow \infty$  时,能级分开为  $A^+$ 、 $B^-$  两个分立能级。当  $R$  逐步减小时,  $A^+$  能级逐渐升高,  $B^-$  能级逐渐降低,随着距离  $R$  的减小,能级要分裂成能带,在图 3-9 中为了清楚起见,没有画成能带,可将那两根能级理解为导带底( $A^+$ )和价带顶( $B^-$ )。设  $I$  是离子晶体离化势,  $\chi$  为电子亲和势。在平衡时离子晶体体内禁带宽度为

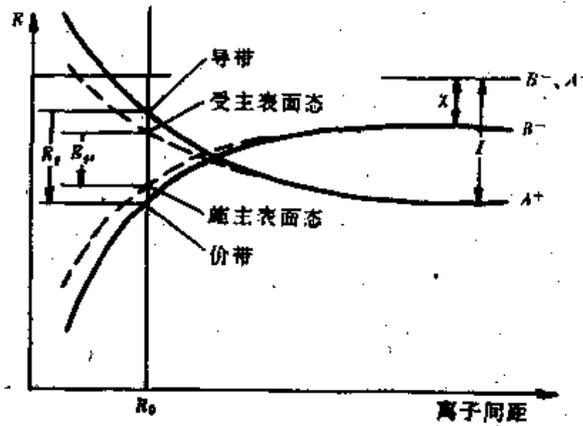


图 3-9  $A^+B^-$  离子晶体电子能级与离子间距离的关系

$$E_{bg} = 2V_0 - I + \chi \quad (3-30)$$

式中,  $V_0$  是 Madelung 势,它是正负离子间总的静电势(包括排斥和吸引作用)。由此可见,  $V_0$  越大,  $E_{bg}$  也越宽,这可以看作离子晶体体内能带的一个基本特征。

Levine 等人将以上方法推广,用来处理离子晶体的表面态,把表面态禁带宽度表示为:

$$E_{sg} = 2V_s - I + \chi \quad (3-31)$$

式中  $I$  为离化势,表示  $A$  失去一个电子成为  $A^+$  所需的能量,  $\chi$  为  $B$  得到一个电子所放出的能量。可以认为表面区和体内的  $I$  和  $\chi$  一样。但是 Madelung 势  $V_s \neq V_0$ ,因此表面禁带宽度与体内不同。由图 3-9,可引进一个表面态的概念,在离子晶体中它又称为表面陷阱。在图 3-9 对应的模型中,  $A^+B^-$  离子对表面势的分布,在对称性上与体势一样,我们将表面禁带的上下限分别对应于两个表面陷阱,它们距体价带顶(或导带底)的距离称表面态陷阱深度  $E_{sg}$ ,可表示为:

$$E_{sg} = (E_{bg} - E_{sg})/2 \quad (3-32)$$

将式(3-32)与式(3-30)相除得:

$$E_{sg}/E_{bg} = (1 - \gamma)/2(1 - \mu) \quad (3-33)$$

式中

$$\gamma = V_s/V_0, \quad \mu = (I - \chi)/2V_0 \quad (3-34)$$

$\gamma$  称几何尺寸系数,  $\mu$  称材料比例系数。

由固体物理知 Madelung 势可表示为

$$V = C_i qE/R \quad (3-35)$$

式中  $R$  为  $A^+B^-$  间的距离(平衡时)。当  $i=b$  时,  $V=V_0$ ,  $C=C_0$ , 为体势和体 Madelung 常数;当  $i=s$  时,  $V=V_s$  为表面势,  $C=C_s$  为表面 Madelung 常数。

可以用固体物理中的常规方法计算出  $V_s$  和  $V_b$ , 从而求得  $\gamma$ 。计算表明,  $\gamma$  值为  $\frac{1}{2} < \gamma < 1$ 。如 NaCl 结构的 (100) 面,  $\gamma$  为 0.96; 闪锌矿结构的 (110) 面和 (11 $\bar{2}$ 0) 面的  $\gamma$  值分别为 0.92 和 0.91。

$I$  和  $\gamma$  值可由实验测得, 由式 (3-34) 可以求得  $\mu$  值。对于纤锌矿结构, 若  $z=2$  和  $z=1$  时, 分别求得  $\mu(2)=0.58$ ,  $\mu(1)=0.41$ 。将所求得的  $\gamma$ 、 $\mu$  值代入式 (3-33), 可算出  $E_g$ 。一般说来,  $E_g/E_b \ll 1$ , 尤其是当  $\mu$  值很大时更是如此。若  $z$  很小 (如  $z \approx 0.1$ ), 对某些  $E_g < 1\text{eV}$  的窄禁带, 也可能出现  $E_g/E_b \gg 1$  的情况。

### 3.2.1 表面态的种类

#### 1. 表面态密度

对于块状材料, 固体物理中常用状态密度  $g(E)$  来表示电子态按能量  $E$  的分布:

$$g(E)dE = \sum_{\text{所有态}} \delta(E - E_i)dE \quad (3-36)$$

式中  $g(E)$  表示在能量  $E \sim E+dE$  间隔范围内的允许电子态数。上式没有考虑电子的自旋, 每个允许态  $E_i$  上只有一个电子。

对于表面, 我们引进一个表面态密度。按照与上面类似的讨论, 表面态 (局部定域态) 密度  $g(E, \mathbf{r})$  为:

$$g(E, \mathbf{r}) = \sum_{\text{所有态}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_i) \quad (3-37)$$

在大多数情况下,  $g(E, \mathbf{r})$  随  $\mathbf{r}$  的变化不是很快, 可将  $g(E, \mathbf{r})$  对位于  $\mathbf{R}_i$  处原子的 Winger-Size 原胞 (WSC) 积分, 并称它为  $\mathbf{R}_i$  处 ( $\mathbf{R}_i$  位于表面) 原子的表面态密度  $g(E, \mathbf{R}_i)$ :

$$g(E, \mathbf{R}_i) = \sum_{\text{WSC}} \int |\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|^2 d\mathbf{r} \delta(E - E_i) \quad (3-38)$$

总的表面态密度  $g(E)$  就等于  $g(E, \mathbf{r})$  对整个表面积分或对表面上所有原子求和。如果认为表面是均匀且各向同性的, 则

$$g(E) = Ng(E, \mathbf{R}_i) \quad (3-39)$$

式中  $N$  是表面原子的总数。

必须将定域态密度  $g(E, \mathbf{R}_i)$  与总态密度  $g(E)$  这两个概念加以区别。 $g(E, \mathbf{R}_i)$  对某个表面原子  $\mathbf{R}_i$  而言, 一般在表面附近有较大数值, 向晶体内部作指数衰减; 而  $g(E)$  则表示表面上可以占据表面态的总数。

#### 2. 本征表面态与外诱表面态

清洁表面上所存在的电子态称为本征表面态。一般认为清洁表面没有外来吸附原子或其它杂质, 但可以有表面弛豫和重构; 实际上还有相当数量的台阶和空位等表面缺陷。重构、弛豫和表面缺陷对表面态有很大的影响。因此, 即便对于清洁表面, 表面态情况也比我们在 3.2.3 中讨论的 Tamm 态和 Shockley 态复杂得多。

表面态可能起源于吸附在表面上的外来杂质。因为表面原子通常有不饱和键, 活性特别大, 在吸附外来杂质的同时, 发生电子交换, 产生了附加的表面态。

由研磨、切割、刻蚀和抛光等加工形成的表面损伤, 以及由反应或反应中间过程的化学吸附形成的电解质-非电解质界面附近的不完整性结构, 都会产生相应的表面态。

Lax 认为原子级的清洁表面是很难实现的, 所以不可避免有吸附 (偏析) 以及外来杂质

(如氧,氧化物)等将表面沾污,并形成各种表面态。例如,对电负性很强的氧原子,如果在半导体表面吸附,它对电子的亲合势大于半导体功函数,可以从表面俘获电子,它的行为类似于受主(类受主表面态)。类似地,吸附在半导体表面上的正电性气体原子或分子(如氯丙噻吸附在有机半导体萘的表面)就产生类施主表面态。

由表面的杂质、缺陷等外来因素引起的表面态称外诱表面态,又称非本征表面态。

真正清洁表面的悬挂键密度应该和表面原子密度同量级,即  $10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。但在清洁 Ge 表面测得的表面态密度为  $10^{11}\sim 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 。一般认为这是由于表面原子为了减小表面能,使一些没饱和的悬挂键相互配对而饱和,这时表面发生重构,真正的悬挂键密度下降。

### 3. 一些常用的本征表面态模型

通过前面的讨论,可以得出如下结论:由于表面处周期性势场的突然中断,会在表面附近产生一些定域表面态,也就是附加的电子能态。这些表面态可能是能级,也可能是能带,或者两者兼而有之。它们的位置,一般是在禁带内,也可能延伸到导带或价带之中。图 3-10 是一些常用的本征表面态模型,可供分析表面电特性时用。它们都是简化的情况,在讨论具体的材料表面态时,往往要将这些表面态组合起来,如图 3-10(f)所示。

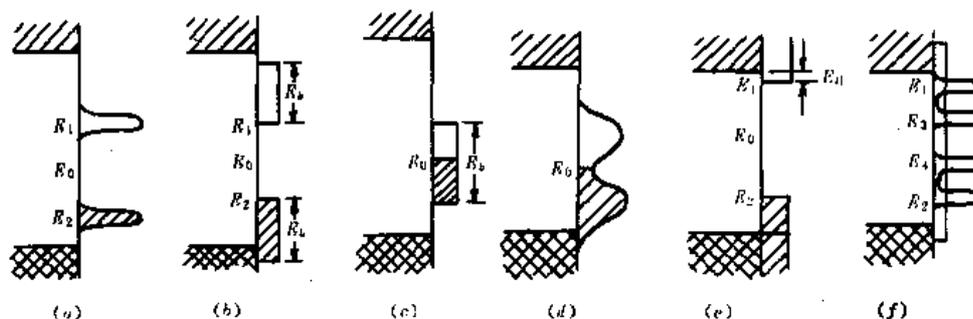


图 3-10 一些常用的本征表面态模型

(a)两个不连续的能级;(b)两个能带;(c)两带交迭;(d)类 ch 带;(e)类离子带;  
(f)分布有各种可能的非本征表面态

### 4. 受主表面态与施主表面态

与体内杂质定域态一样,可以把表面态分为类受主态或类施主态两类。大家对 Ge、Si 等半导体浅施主(*shallow donor*)能级和浅受主(*shallow acceptor*)能级是比较熟悉的,它们分别靠近导带下部和价带上部。

对于禁带宽度  $E_g > 2\text{eV}$  的半导体,表面(类)施主和表面(类)受主这两个术语,与浅能级情况有所不同。

习惯上将空态时是中性的,被一个电子占有后带负电的状态称类受主态;而将空态时带正电,被一个电子占有后为中性的状态称类施主态。我们知道,在一般情况下,固体中的电子能态,在 Fermi 能级下都被电子占有,在 Fermi 能级上都是“空”态。由此可见,表面(类)施主态在表面(类)受主态的下面,这刚好与体内浅施主态与浅受主态的位置相反。

对于  $E_g > 2\text{eV}$  的“绝缘”半导体,表面(类)受主态称电子陷阱(当无电子时呈中性,有一个电子时带负电);表面(类)施主态称空穴陷阱(没有空穴时呈中性,有一个空穴时带正电)。本征表面态的一个特点是受主能级(电子陷阱)常在施主能级(空穴陷阱)之上。

离子晶体表面态中会出现两个附加能级,其一是正离子从导带分裂出来,形成略低于导

带的受主能级( $A^+ + e \rightarrow A$ );另一种是表面负离子从价带分裂出来形成略高于价带的施主能级( $B^- + h \rightarrow B$ )。如果是二元化合物,这种表面受主和表面施主必然成对出现,此为氧化物半导体的本征表面态。

### § 3.3 清洁表面的电子结构

我们在上节中讨论了表面态的起因、种类和性质。本节将对金属、元素半导体硅和氧化物等清洁表面的电子结构进行初步讨论。

#### 3.3.1 金属清洁表面的电子结构

近年来利用紧束缚近似法、自洽势法等多种方法,对简单金属的清洁表面和过渡金属的清洁表面的电子结构进行过计算,并与实验进行了比较,所得结果如下。

##### 1. 简单金属表面

研究  $s-p$  电子的简单金属表面电子结构时,常用自洽势法,所采用的物理模型有胶体(*jellium*,又译为胶冻)法、点阵模型法和薄片结构模型法等。图 3-11 和图 3-12 是由胶体(面)模型计算出的 Na、Al 的表面电子电荷密度  $\rho_{ss}$ 、静电势  $V_{ss}$  和总表面自洽势  $V_{ST}$  与表面垂直距离的关系。由图 3-11 可看出,Na 的表面势高度约为 Fermi 能级  $E_F$  的两倍,在晶体表面内侧边界附近的一定范围内,电子的电荷密度出现量子振荡(Friedel 振荡)。Al 中不出现这种振荡,表面势垒比 Fermi 能大约 30%。

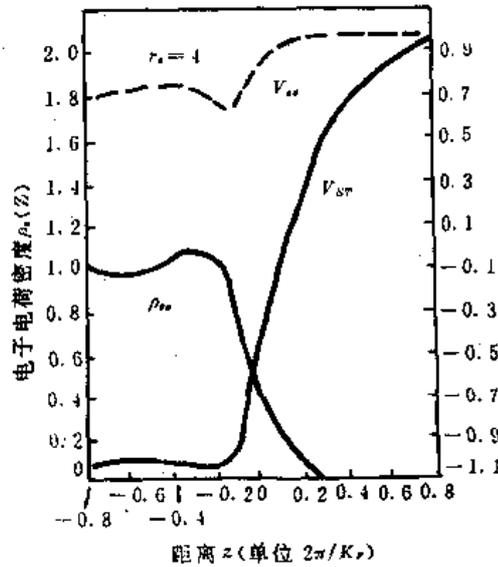


图 3-11  $\rho_{ss}$ 、 $V_{ss}$ 、 $V_{ST}$ 与  $z$  的关系(Na 胶面模型)

##### 2. 过渡金属的清洁表面

过渡金属在表面磁性、化学吸附、催化等方面有重要作用。它们的  $d$  键是五度简并的,键幅相当窄(4~7eV),因此对一些具有  $d$  键的过渡金属(如 Cu、Fe、Ni、Mo、W 等),表面电子结构的计算相当困难。

过渡金属的  $d$  电子不能用自由电子近似模型来处理,而只能用紧束缚近似,或直接利用

模拟电势、静电势等来求解 Schrödinger 方程,从而获得表面电子结构的图象。曾经用以上方法对 W、Mo、Fe 等的表面进行过计算,结果表明,在 W 和 Mo 最外 2~3 层原子表面的表面态是高度定域化的,这些表面态对表面原子弛豫非常敏感。W(100)面的表面态位于-0.22 里德堡处(相对于 Fermi 能级而言)。Mo 表面发生弛豫时,若第一至第二背向键间距缩短 3.2%时,表面态漂移到-0.14 里德堡处。还求出,当 Mo 的键长缩短 3%时,会在-0.05 里德堡处感生出新的表面态。

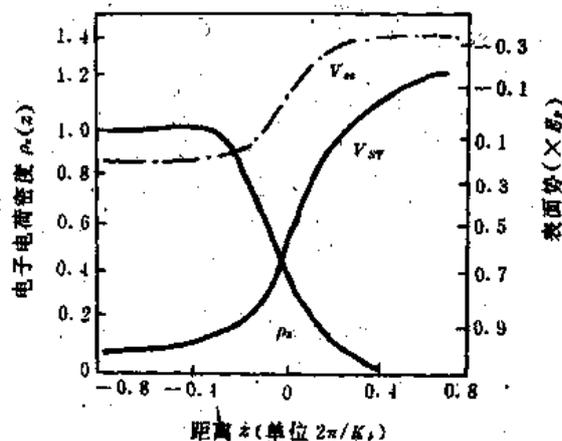


图 3-12  $\rho_e, V_{xx}, V_{xy}$  与  $z$  的关系 (Al 表面模型)

1974 年 J. W. Daugenport 等人利用类似于处理体内杂质能级时的 Green 函数法,计算了 Ni(100)表面最外层原子面的局部态密度(LDS)。在表面区除了类似于无限系统 Bloch 波的非定域态外,还由于表面的强烈扰动,常常有一些从连续态分离出来的定域表面态。Daugenport 用线性组合原子轨道(LCAO)法计算了 Ni(100)表面顶层原子的定域密度,如图 3-13 所示。该图同时画出了  $xy$  轨道和  $xz$  轨道的 LDS 的非自洽计算。由图可见,两者差别很大,实际上  $N_{xy}$  比  $N_{xz}$  更接近体内原子对应的 LDS,比体内 LDS 更趋于集中。已经证明,LDS 全部分布的方均根宽度正比于最邻近原子的数目。

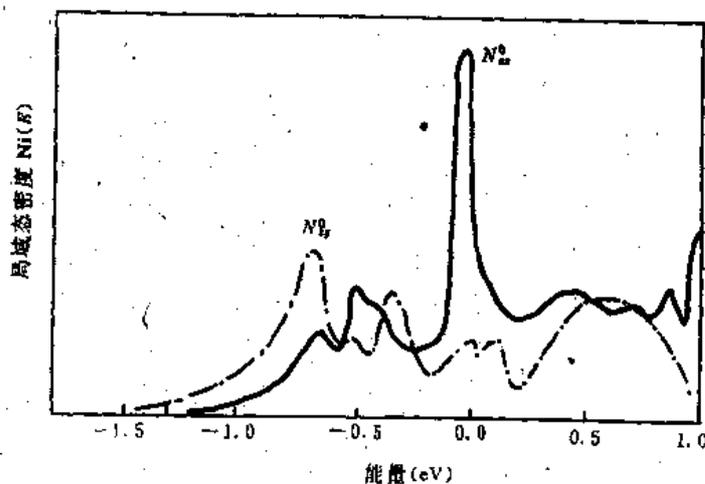


图 3-13 Ni(100)表面的两种  $d$  轨道局域态密度(未计入  $s$  能带杂化和自洽效应)

Jepsen 等人用其它方法计算了具有  $d$  能带的过渡金属 Ni 和 Cu 的表面电子结构,计算表

明,在Ni中存在比Fermi能级低4~5eV的表面态;在Cu中存在比Fermi能级低5~6eV的表面态,这些表面态位于s-p能带和d能带混合后的杂化禁带中,因此具有Schockley态的特征。Plummer等人在1971年用场发射实验,证实了这种表面态的存在。

总的来说,对理想简单s-p键金属表面的研究较多,并取得了一些成果;对理想过渡金属(s-p-d键)的研究尚处于初级阶段。对重构金属表面,如Pt(100)-5×20,Mo(100)-2×2,W(100)-2×2等的电子结构理论研究,尚未得到开展。

### 3.3.2 半导体清洁表面的电子结构

很多半导体清洁表面都是重构的。半导体中一般都含有离子键和共价键,这给定量计算表面电子结构带来了复杂性。元素半导体Si和III-V族化合物GaAs表面电子结构是目前了解得最清楚的,参考资料也很丰富。下面主要介绍硅的非重构、重构和非本征表面态等三种情况。

#### 1. Si(111)-1×1表面态

对于Si(111)-1×1非重构表面,曾对其终止面上表面原子的位置作过两种设想。其一是认为表面原子在晶面上的位置与体内一致,称非弛豫位置;其二是先假定表面原子占据正常格点位置,但向内弛豫 $\frac{1}{3}$  Å。对于以上两种情况,分别用自洽法确定表面势,再求解Schrödinger方程,从而求得在二维布区(六角形)中心 $\bar{\Gamma}$ 和边界对称点 $\bar{J}$ 附近的表面态空间分布及表面态能带。

结果表明,在Si(111)-(1×1)非弛豫结构中,在体禁带之内的表面态能带宽约0.6~0.8eV,在体价带以及价带以下的能量区无表面态能带。对于弛豫结构的Si(111)-1×1表面,预计在形成表面时,解理面上原子的一个(111)键断裂形成悬挂键,其余三个四面体键发生收缩,即表面原子向位于第二原子平面中的三个最近邻原子靠拢,向内弛豫 $\frac{1}{3}$  Å。在弛豫结构中出现另外两个附加的表面态,一个位于价带顶下2~4eV范围内,另一个恰好在价带底下面。这两个表面态能带与背向键的强化有关。当表面原子向内弛豫0.34 Å时,表面Fermi能级位于价带顶上方0.3eV处。弛豫的Si(111)-1×1结构的一些计算结果,与Si(111)-7×7的实验数据相接近。

#### 2. Si(111)-2×1表面态

Schluter等人用自洽方法计算了第一层分别抬高0.18 Å和降低0.11 Å的原子交替排列的Si(111)-2×1表面。为了保持背向键不变,第二层原子要相应地横向移动。他们发现,由于重构效应,悬挂键表面态发生分裂,其中一个在价带顶附近,宽约0.2eV;另一个在禁带中,宽约0.2eV,如图3-14所示。

Pander等人用紧束缚方法计算了Si(111)-2×1重构表面的电子状态,他们认为第一层原子交替向内收缩0.29 Å和向外伸展0.35 Å,第二层原子分布均匀,即允许背向键长变化。计算结果表明,禁带中悬挂键表面态能带也分裂成类似于Schluter等人的结果那样,即分裂为两部分,间接阈值(indirect threshold)为0.33eV,直接阈值为0.65eV。

#### 3. 硅的非本征表面态

##### (1) Si(111)表面台阶的本征表面态

Rowe等人曾研究过低能电子衍射观察到的台阶与紫外光电子能谱测到的表面态的能

量分布之间的关系。他们测量了不同台阶密度的光发射谱,如图 3-15 所示。可见,在台阶密度较低的表面(台阶原子密度为 3%),在 Fermi 能级  $E_F$  以下 0.9eV 处有一较宽的极大值,与清洁表面一致;台阶密度较高(10%)的表面在  $E_F$  以下 0.5eV 处出现附加的结构,一直延伸到禁带,类似于硅(111)- $7\times 7$  表面观察到的情况。

对 Si(111)台阶表面的电子态所作的理论计算发现,台阶对悬挂键表面态有很大影响,它会在价带边附近出现附加的态密度,它所处的位置在 Si(111)- $(2\times 1)$  结构的本征表面态附近,图 3-15 中在价带边缘的峰,即来自台阶原子的悬挂键。

### (2) Si(111)表面化学吸附氢后的非本征表面态

实验发现,氢在硅表面上吸附时可以形成两种相:一种是 Si(111)- $7\times 7$  结构,表面吸附单层氢原子[Si(111)-H];另一种是淬火后形成的 Si(111)- $1\times 1$ ,氢与硅发生反应生成  $\text{SiH}_3$ [Si(111)- $\text{SiH}_3$ ]。图 3-16 是清洁 Si(111)表面上两种化学吸附相的 UPS 谱。由图可见,单层吸附发生在早期,它有 C、D 两个峰,吸附时间长后,在 A、B 处出现两个峰,这相当于生成  $\text{SiH}_3$  新相,这两个峰的位置与 Si、 $\text{SiH}_3$  的理论计算值很一致。

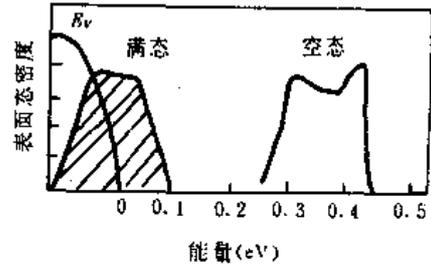


图 3-14 Si(111)- $2\times 1$  重构表面上分裂后的悬挂键表面态密度

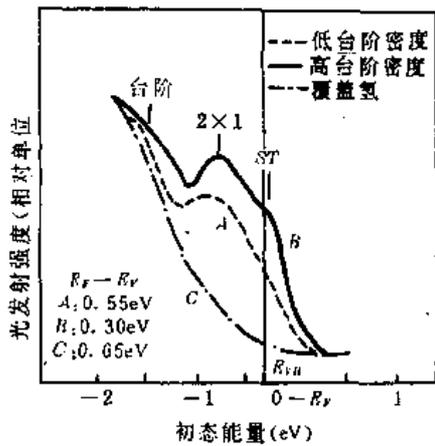


图 3-15 硅(111)表面在  $\hbar\omega=21.2\text{eV}$  下的悬挂键表面态,解理面上台阶感生的表面态和  $(2\times 1)$  结构的本征表面态的光电发射谱

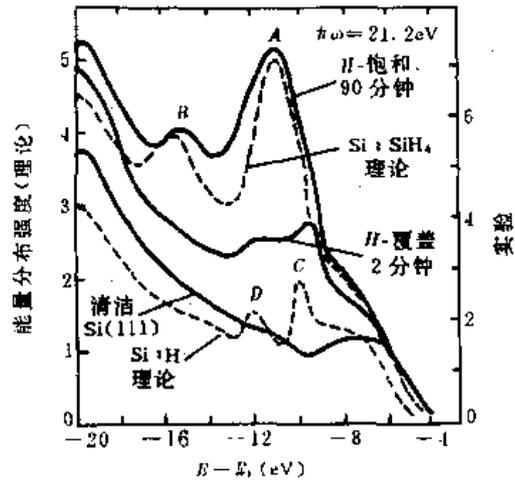


图 3-16 清洁 Si(111)- $1\times 1$  和有两种化学吸附相时的 UPS 谱

### 3.3.3 氧化物表面的电子结构

氧化物具有宽广的电磁特性,有的是良好的绝缘体,有的是半导体,还有少量是导体,近年来还发现了氧化物超导体。在吸附、催化、触媒等方面,氧化物有重要用途,同时它也是一类重要的敏感材料。近十年来,氧化物及其表面的电子结构是表面物理中研究的一个重要方面。

氧化物表面的许多性质与组成该氧化物的元素及其块状材料的晶格结构是直接相关的。下面我们将会看到,离子性较强的氧化物表面的电子结构,与金属和半导体表面的电子结构有较大的差别。当然,表面区原子的具体排列方式对氧化物表面的电子结构起决定性作用。因此,具有原子级平整度的表面与粗糙表面的电子结构也会有显著的不同。

氧化物表面的结构单元是离子,它们之间的电作用主要是库仑势。在表面上,离子的球对称特征受到严重的畸变,甚至会发生明显的极化效应,因此表面离子的配位数、空位以及其它缺陷,对氧化物的电子结构有明显影响。

对于某些具有共价键成分的氧化物;如  $ZnO$ ,是靠  $sp^3$  杂化形成共价键的,在表面处,这种键也会断裂,形成悬挂键。我们已在  $Si$  中分析过这种悬挂键,它会产生附加的表面态。在  $Si$  中,悬挂键是深能级,位于禁带中部。但对于  $ZnO$  等氧化物半导体,悬挂键分裂成两根(两个能态),一根是空的,它由阳离子派生,靠近导带;另一根是填满的,由阴离子派生,靠近价带。氧化物离子性愈强,则这两根能级间距就愈大。因此,在氧化物中,悬挂键表面态是浅能级。

尽管氧化物具有重要的实用价值,近年来加强了研究,但是由于制备单晶氧化物和控制化学计量比等方面的困难,目前对氧化物的电子结构了解得还不很清楚。下面根据近年发表的有关资料,对一些常见的氧化物表面的电子结构作简要介绍。

### 1. 岩盐结构氧化物

#### (1) $MgO$

$MgO$  具有岩盐结构,在(001)晶面的表面  $Mg$  周围只有 5 个  $O^{2-}$  离子,在体内有 6 个  $O^{2-}$  离子,因此可用原子簇(*cluster*)  $(MgO_5)^{+}$  和  $(MgO_6)^{10-}$  分别表示表面和体内的情况。对  $MgO$  (001)表面曾经用过几种方法进行计算,发现它的表面态峰值在  $Mg3s$  形成的导带的底部下面  $2eV$  处。这个结果与能量损失谱(*energy-loss spectroscopy*, ELS)较为一致。峰值移向下的原因有:靠近表面处 Madelung 势能的减少;表面处离子间的电荷与体内不同;以及由于表面存在电场梯度使离子极化。由此可见,在  $MgO$  表面存在的强电场会对  $MgO$  的表面态产生严重影响。

对于电子或离子轰击, $MgO$  的表面不易形成损伤。在  $500eVAr^+$  离子轰击之下, $MgO$  的低能电子衍射的图形有一些畸变,但是不改变其表面的化学计量比,这就是说  $MgO$  表面不易产生氧空位,但  $MgO$  表面存在有氧空位,它产生的  $F$  心,距导带距离约  $5eV$ 。

#### (2) $CaO$ , $SrO$ 和 $BaO$

$CaO$ ,  $SrO$  和  $BaO$  的晶格结构和电学性质都类似  $MgO$ ,它们的禁带宽度分别为  $7.0eV$ ,  $6.5eV$  和  $4.5eV$  ( $MgO$  为  $7.3eV$ )。  $CaO$  和  $SrO$  的能量损失谱与  $MgO$  十分相似。在  $CaO$  和  $SrO$  中观察到本征亚能带宽度(*intrinsic sub-band-gap*)分别为  $5.0eV$  和  $4.3eV$ ,产生这种电子状态的原因可能是由阳离子导带中分裂出的表面态。但是在  $BaO$  中没有观察到这一情况。表面点缺陷的峰值( $F$  心),  $CaO$  是  $1.2eV$ ,  $SrO$  是  $0.9eV$ 。对电子束  $BaO$  产生的损伤不是氧空位,而是将表面的  $Ba$  还原。

#### (3) $NiO$

$NiO$  具有反铁磁性,禁带宽度为  $4.3eV$ ,具有岩盐结构。在  $NiO$  中阳离子的电子结构为  $Ni^{2+}(3d^8)$ 。填满的  $Ni3d$  能态,具有原子轨道的特征,相当定域化,位于  $O2p$  能带之上。至今对  $NiO$  的块状特性了解得还不很清楚,所以尚无法对  $NiO$  表面的电子结构进行讨论。

## 2. 金红石结构氧化物

### (1) $\text{TiO}_2$

在  $\text{TiO}_2$  中, Ti 离子的电子结构是  $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$ , Ti 的最高填满轨道是  $3p$ , 低于 Fermi 能级约  $35\text{eV}$ ,  $\text{TiO}_2$  是宽禁带材料 ( $E_g = 3.1\text{eV}$ ), 它的满带是 O 的  $2p$ , 空导带 (empty conduction band) 由 Ti 的  $3d, 4s, 4p$  等组成;  $3d$  带的能量最低。

由于  $\text{TiO}_2$  在催化和电子工业中有广泛的用途, 过去几十年对  $\text{TiO}_2$  块材及其表面进行过较为全面的研究。对  $\text{TiO}_2(110), (100)$  和  $(001)$  面的研究表明, 这些面的 LEED 衍射图形是  $1 \times 1$  的, 也就是说, 这些清洁表面都不是重构的。 $(110), (100)$  和  $(001)$  面的能谱, 与块状材料类似。在  $(001)$  表面上, 每个 Ti 离子周围只有 4 个  $\text{O}^{2-}$  离子; 在  $(110)$  表面上有 5 个或 6 个  $\text{O}^{2-}$  离子, 但它们和  $(100)$  的电子结构相类似。这说明阳离子周围的配位  $\text{O}^{2-}$  离子, 对表面的电子结构影响不大。

对  $\text{TiO}_2(001)$  表面的 UPS 测量表明,  $\text{Ti}3d$  空能级的最大密度在导带底上面  $1.5 \sim 2\text{eV}$ ;  $\text{Ti}4s$  和  $4p$  最高能级, 在此导带底上方  $6\text{eV}$  处。

$\text{TiO}_2$  表面经电子轰击, 或高温热处理再淬火会产生明显的氧空位, 从而对表面的电子结构和电学特性产生重大影响。图 3-17 是  $\text{TiO}_2(110)$  表面的各种可能的缺陷以及它们对应的表面态。图中 CB 表示导带 (主要是  $\text{Ti}3d$ ), VB 表示价带 (主要是  $\text{O}2p$ )。A 为氧原子位置 (吸附), B 为氧空位, C 为氧空位列 (一维缺陷), D 为淀积在表面的金属钛。由图可见, 不同的表面缺陷引起的表面态位置和分布是很不相同的。

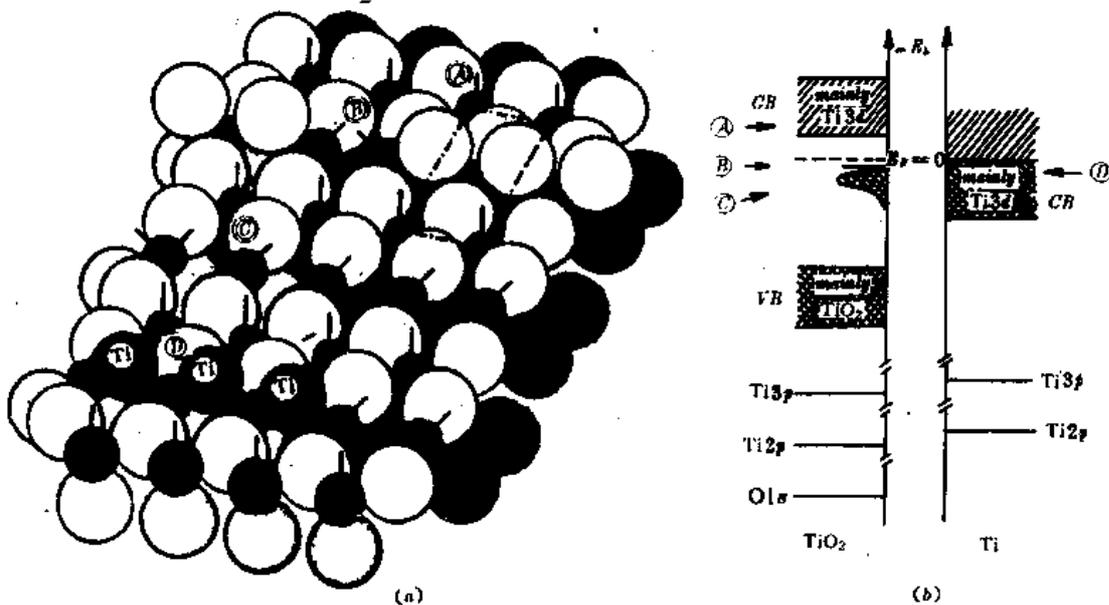


图 3-17  $\text{TiO}_2(110)$  表面的缺陷 (a) 及表面态在能带图中的位置 (b)

### (2) $\text{SnO}_2$

在  $\text{SnO}_2$  中, Sn 的电子结构是  $\text{Sn}^{4+}(4d^{10}5s^05p^0)$ ,  $\text{Sn}4d$  能级距 Fermi 能级约  $24\text{eV}$ , 它的导带由  $\text{Sn}5s$  和  $5p$  组成,  $\text{SnO}_2$  的禁带宽度为  $3.6\text{eV}$ 。在理论上对  $\text{SnO}_2(110), (100)$  和  $(001)$  表面的状态密度进行过计算, 其结果与  $\text{TiO}_2$  相类似。O  $2p$  或  $\text{Sn}5s$  的表面态不出现在禁带内。

对  $\text{SnO}_2$  表面的缺陷没有进行过仔细研究, 估计氧空位的作用很重要。

### (3) RuO<sub>2</sub>

RuO<sub>2</sub> 的电子结构同 TiO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 完全不同。Ru 离子是 Ru<sup>4+</sup> (4d<sup>4</sup>), 4d 能带仅仅部分填满, 为此 RuO<sub>2</sub> 具有金属导电性。RuO<sub>2</sub> 是一种很重要的电子材料, 又是一种有用的催化剂。它的单晶样品只是在 80 年代初才试制出来, 因此对它的表面特性的研究还不太多。实验中发现, 将样品在真空中加热, 则它会分解。但在  $2 \times 10^{-1}$  托氧分压加热, (110) 面的 LEED 衍射图是  $1 \times 1$  的, 这表明 RuO<sub>2</sub> (110) 面是非重构的。在 XPS 能谱分析时发现, 退火后的表面有两个主要的 O1s 芯能级峰, 其中有一个被认为是溶解在块状材料中的氧; 另一个是 RuO<sub>2</sub> 表面的氧 (或者是 RuO<sub>2</sub> 表面的 RuO<sub>3</sub>)。

对 RuO<sub>2</sub> 表面的理论研究, 至今未见报导。

## 3. 钙钛矿结构氧化物

### (1) SrTiO<sub>3</sub>

SrTiO<sub>3</sub> 结构中, Ti 为 4 价 [Ti<sup>4+</sup> (3d<sup>0</sup>)], 其电子结构类似于 TiO<sub>2</sub>, Sr<sup>2+</sup> 是满壳层 Kr 的结构 (1s<sup>2</sup> 1p<sup>6</sup>), 它的最高填满的 4p 能带距 Fermi 能级约 15eV, 它的空能级 5s 距 Ti3d 导带底很远, 它们不会对表面电子状态有明显的作用。对 SrTiO<sub>3</sub> (BaTiO<sub>3</sub> 也是这样) 表面电子结构有重要影响的是 O<sup>2-</sup> 离子和位于八面体填隙位置的 Ti<sup>4+</sup> 离子, 因此 SrTiO<sub>3</sub> (BaTiO<sub>3</sub>) 的性质与 TiO<sub>2</sub> 很类似。SrTiO<sub>3</sub> 的禁带宽度为 3.2eV。当 SrTiO<sub>3</sub> 表面形成一个表面氧空位, 产生一个占有电子的表面态 (能级对应于禁带中央), 电子主要束缚在氧空位周围的 Ti<sup>4+</sup> 离子附近。这个表面态是由 Ti3d、4s 和 4p 轨道杂化而成的。

### (2) BaTiO<sub>3</sub>

BaTiO<sub>3</sub> 与 SrTiO<sub>3</sub> 十分相似, 不同的是 Ba<sup>2+</sup> 是满壳层 Xe 的结构 (5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup>), 最高填满的 5p 能级距 Fermi 能级约 20eV, 禁带宽度为 3.3eV。离子轰击 BaTiO<sub>3</sub> 表面会产生氧空位, 同时有电子占据表面态位置, 表面态能级距导带底 0.9eV, 这个能态显然与氧空位附近的 Ti<sup>4+</sup> 轨道相对应。

### (3) WO<sub>3</sub> 和 Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>

纯 WO<sub>3</sub> 是一种绝缘体, 禁带宽度为 2.5eV。当 WO<sub>3</sub> 加入 Na 后, 占据钙钛矿结构中空着的 A 位置, 于是就形成 Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>。当  $x \leq 0.25$ , 3s 电子仍旧是定域的, Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 为绝缘体氧化物。当  $x \geq 0.25$  (但  $x$  值不能太大, 否则会发生相变), Na 原子将作为施主, 将它的 3s 电子跃迁到 W 的 5d 导带, 这时 Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 就成金属性氧化物了。

W5d 导带有两个峰值, 分别在 Fermi 能级下 0eV 和 1eV 处, 这是 Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 块状特性。经过电子轰击或离子轰击后, WO<sub>3</sub> 和 Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 表面很容易产生表面损伤。图 3-18 是 WO<sub>3</sub> (001) 面的 UPS 能谱, 曲线 A 为在氧气中退火, 具有通常的化学计量; 曲线 B 为经过电子轰击; 曲线 C 为经过 Ar<sup>+</sup> 离子轰击。由图可见, 经过轰击之后, 谱线显著变宽, 这意味着表面上已产生了缺陷。

## 4. 刚玉结构氧化物

### (1) Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Ti 的电子结构是 Ti<sup>3+</sup> (3d<sup>1</sup>)。在刚玉结构三度轴上的两个阳离子 (Ti<sup>3+</sup>) 将它们各自的一个 3d 电子用来配对, 在基本面上方的阳离子和阴离子的电子轨道重叠, 形成一个集体的 a<sub>1g</sub> 带。在低温时, 阳离子电子对填满这个 a<sub>1g</sub> 带, 形成一个禁带宽度为 0.1eV 的半导体。a<sub>1g</sub> 带距 O2p (价带) 2.5eV。

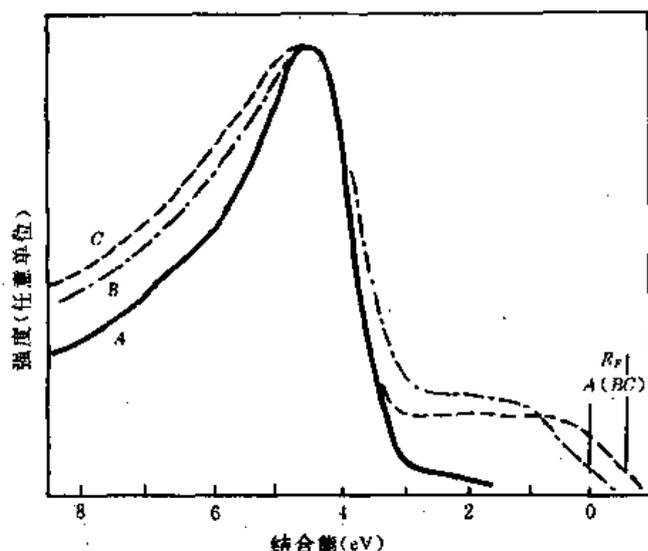


图 3-18  $WO_3(001)$  表面的 UPS 能谱

$Ti_2O_3(10\bar{1}2)$  表面电子能量损失谱发现, 没有填满电子的能级离 Fermi 能级的距离和块状材料一样。

对刚玉结构氧化物表面电子结构, 不论是本征表面或有缺陷的表面, 都还没有进行理论研究。

(2)  $V_2O_3$

在  $V_2O_3$  中 V 离子的电子结构是  $V^{3+}(3d^2)$ , 这样使块状  $V_2O_3$  有两个重叠的没有填满的  $a_{1g}$  和  $e_g^*$  能带, 为此  $V_2O_3$  在室温时是金属性导电的氧化物。  $V_2O_3$  表面的能谱与  $Ti_2O_3$  很类似。

(3)  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$

$\alpha\text{-Fe}_2O_3$  是一种反铁磁性的绝缘体。  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  中 Fe 离子的电子结构为  $Fe^{3+}(3d^5)$ , 在刚玉结构中, 由  $3d$  能级分裂成五个空的  $3d$  轨道, 有三个和  $O2p$  带重叠。  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  的禁带宽度约  $2eV$ , 对应于  $Fe3d$  导带和  $O2p$  带间的间隔。

$\alpha\text{-Fe}_2O_3(0001)$  表面的  $21.2eV$  和  $40.8eV$  UPS 能谱如图 3-19 所示。由图可见, 在 Fermi 能级以下  $9eV$  的范围有一个峰。实际上, 此峰由四个小峰组成(图上虚线所示), 它们分别对应于  $O2p$ 、 $Fe3d$  轨道和化学吸附氧分子( $O_2$ )。看来此性质主要来源于  $Fe3d$  轨道。从发射谱中将  $Fe3d$  和  $O2p$  分开的工作还没有完全成功。

$\alpha\text{-Fe}_2O_3$  表面氧空位缺陷对表面电子结构的影响尚未深入研究。

(4)  $\alpha\text{-Al}_2O_3$

$\alpha\text{-Al}_2O_3$  就是刚玉, 是一种有多种用途的材料。在所有具有刚玉结构的氧化物材料中,  $\alpha\text{-Al}_2O_3$  的电子态了解得最不清楚。这是因为  $\alpha\text{-Al}_2O_3$  是一种优良的绝缘体 ( $E_g =$

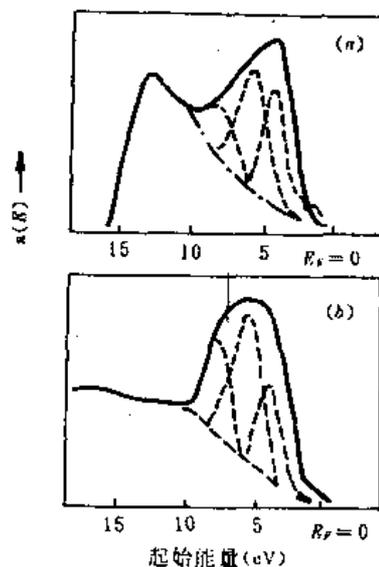


图 3-19  $\alpha\text{-Fe}_2O_3(0001)$  表面的 UPS 能谱  
(a)  $21.2eV$  (b)  $40.8eV$

9.5eV),很多能谱分析技术对它不起作用。

目前对 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面电子态性质的研究主要用UPS技术,样品是在铝单晶上生长的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜。为了减少在此薄膜上的荷电效应,一般是在高温下进行测量。UPS中用50eV的光子,这种光子对表面很敏感。在 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的UPS测量中只发现一个 $\text{O}2p$ 价带,其宽度约7~8eV,比理论上得到的价带(6.5eV)略宽。测量中发现 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的特性与块材无原则上的区别。

经过电子轰击, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面会产生氧空位,此空位对表面电子结构的影响至今还不清楚。

#### (5) $\text{LiNbO}_3$ 和 $\text{LiTaO}_3$

$\text{LiNbO}_3$ 和 $\text{LiTaO}_3$ 实际上是钙铁矿(*ilmenite*)结构,它可以看成刚玉结构的一种畸变。 $\text{Li}^+$ 离子具有满壳层电子结构, $\text{Nb}^{5+}$ 和 $\text{Ta}^{5+}$ 也是这样。这两种材料具有铁电性,在光学和声学器件方面有广泛用途。 $\text{LiNbO}_3$ 的禁带宽度为3.5eV,而 $\text{LiTaO}_3$ 为4eV。

$\text{LiNbO}_3$ 的UPS能谱如图3-20所示,对 $\text{LiTaO}_3$ 也有类似结果。对于有裂痕(*fracture*)的 $\text{LiNbO}_3$ 表面,仅发射由 $\text{O}2p$ 价带的谱线,没有块状禁带能量范围区的电子发射。不论是 $\text{Ar}^+$ 离子轰击,还是电子轰击,都会在禁带内出现缺陷表面态能带,它们在价带之上,对 $\text{LiNbO}_3$ 为1.1eV,对 $\text{LiTaO}_3$ 为1.4eV。离子轰击 $\text{LiTaO}_3$ 的能谱如图3-20中B所示。已经证实,这些缺陷是氧空位和周围被还原的B类金属离子。在电子轰击的 $\text{LiNbO}_3$ 中,氧空位周围主要是 $\text{Nb}^{4+}$ 和 $\text{Nb}^{5+}$ 离子。将表面暴露在 $\text{O}_2$ 中会大大减少这种表面态,如图3-20中C所示。

对 $\text{LiNbO}_3$ 和 $\text{LiTaO}_3$ 进行ELS(电子能量损失谱)研究发现,轰击后的表面还有一种缺陷,它对应于 $\text{Li}^+$ 离子空位,这种缺陷不能在UPS分析中观察到。在 $\text{O}_2$ 中, $\text{Li}^+$ 空位浓度并不改变。表面的 $\text{Li}^+$ 离子空位可以通过退火热处理使它减少,减少的原因是内部的Li原子在退火时向表面扩散。

#### 5. 纤锌矿结构氧化物

在金属氧化物中,具有配位数为4的纤锌矿结构的材料甚少。 $\text{ZnO}$ 是具有这种结构的典型代表,它比其它的纤锌矿结构化合物有更多的离子性。在 $\text{ZnO}$ 中, $\text{Zn}$ 离子 $\text{Zn}^{2+}$ 具有满的 $3d^{10}$ 电子结构。 $\text{Zn}$ 的 $3d$ 能带在 $\text{O}$ 的 $2p$ 能带的下面。 $\text{O}2p$ 带是价带,它与 $\text{Zn}$ 的 $4s$ 、 $4p$ 空带间的距离是3.4eV(即 $E_g=3.4\text{eV}$ )。

Gopel等人对真空中解理的 $\text{ZnO}(0001)$ 、 $(000\bar{1})$ 和 $(10\bar{1}0)$ 表面用角积分(*angle-integrated*)和角度分辨(*angle-resolved*)的UPS能谱研究过。图3-21是光子能量分别为40、50、80eV时 $\text{ZnO}$ 的三个表面角度积分UPS谱。谱线从 $E_0$ 处开始上升,最大值可以认为是 $\text{Zn}3d$ 能带的发射。不同表面的能谱形貌十分类似,它们之间的差别可能是表面缺陷所引起。从发射谱上看, $\text{O}2p$ 带大约宽6eV, $\text{Zn}3d$ 带宽约3eV。用其它方法制备的 $\text{ZnO}$ 表面的UPS图谱形状与图3-21类似。研究中没有发现任何表面UPS能谱中有块材禁带中的状态。

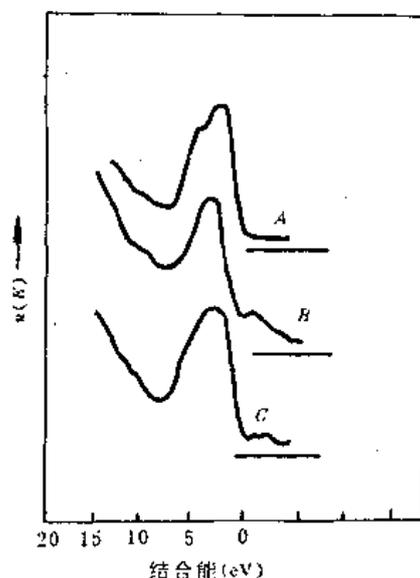


图3-20  $\text{LiNbO}_3$ 的UPS能谱图

对 ZnO 的块状性能和表面性能已做过较全面的理论研究。对于极性的 (0001) 和 (000 $\bar{1}$ ) ZnO 面, 曾用过簇方法 (*cluster methods*), 并认为在表面处 Madelung 势有变化。还用过转换矩阵法 (*transfer matrix method*)、散射理论法 (*scattering theoretic methods*) 等对弛豫和没有弛豫的表面进行研究。在 (11 $\bar{2}$ 0)、(0001) 或 (000 $\bar{1}$ ) 等表面, 其表面态都不在禁带内出现。

高温热处理和淬火、电子轰击、离子轰击、紫外光照射和 CO 气氛等都会在 ZnO 表面产生氧空位。与其它氧化物一样, ZnO 表面的主要点缺陷就是氧空位。有人研究过有氧空位的 ZnO (10 $\bar{1}$ 0) 的 UPS 能谱, 发现电子是从 Zn3d 和 O2p 能带发射出的, 但是没有从禁带区发射出的电子, 所以氧缺位的表面态位置至今还不很清楚。

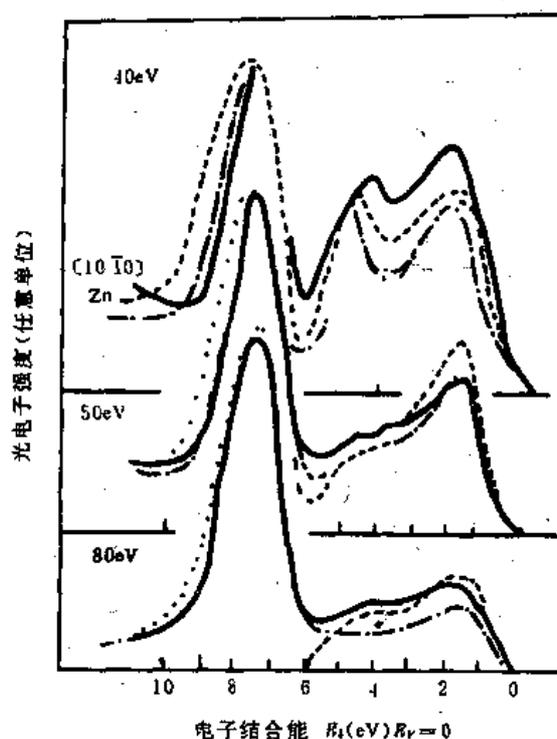


图3-21 真空清洁处理的 ZnO 表面的角度积分 UPS 能谱

#### 6. MoO<sub>3</sub>

MoO<sub>3</sub> 在非均质催化中是一种很重要的材料, 但是对它的表面性质了解甚少。Mo 的易变价性使 MoO<sub>3</sub> 的表面有很多可能的表面态。MoO<sub>3</sub> 是一种绝缘体, 其禁带宽度为 2.8 eV。价带是 O2p 带, Mo4d 和 5s 态对应的带是空的。Mo 的最高填满能级是 4p 态, 结合能为 35 eV。

MoO<sub>3</sub> 的 (010) 面不活泼。O2p 价带有 7 eV 宽, 在此能带中能态密度有四个峰。在 UPS 能谱研究时没有发现禁带范围相对应的电子发射。

电子轰击和离子轰击会在 MoO<sub>3</sub> 表面造成明显损伤。经离子轰击之后, MoO<sub>3</sub> 的表面成分接近 MoO<sub>2</sub>, 这说明 MoO<sub>3</sub> 表面有很多氧空位。经过一定的热处理, 体内的氧往表面扩散, 这时表面就可能恢复成 MoO<sub>3</sub>。

### § 3.4 表面空间电荷层

正负电荷分开形成双电层, 这是在固体表面经常见到的。有时此现象可简单地看作是两

片平面电荷。当金属表面被氧吸附时,往往是离子吸附,因此金属带正电,表面带负电,形成如图3-22左方所示的两片平面电荷。对于半导体或者绝缘体,双电层往往是一方为电荷薄层(如表面吸附的电离气体,或金属电极),另一方分布电荷即为空间电荷层,如图3-22右方所示。产生空间电荷的原因是半导体或绝缘体内载流子密度低。

表面存在的双电层强烈地影响固体的电学及化学性质。半导体及绝缘体的电学性质在许多方面受双电层(表面空间电荷层)的支配。表面空间电荷层的形成会从能带中注入或抽出载流子,使表面处载流子密度变化很大;从而影响其电导、功函数、少子的产生和复合、光吸收等一系列物理性能。更重要的是目前有相当数量的半导体器件,如MOS晶体管,电荷耦合器件(CCD)等大部分利用了空间电荷层的特性来进行工作。一些气敏、湿敏等传感器工作时也与表面(界面)空间电荷层有关。

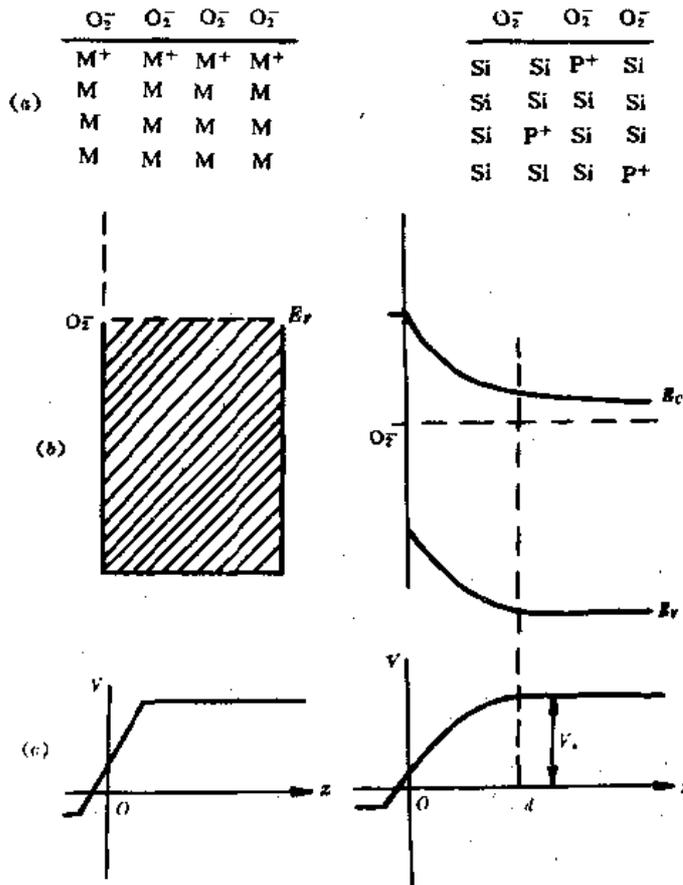


图3-22 双电层

左图:平行板模型,右图:空间电荷模型

(a)原子模型,(b)能带模型,(c)电势变化

本节着重讨论单晶的表面空间电荷层,其结论可以有条件地用于多晶(或多相)材料的界面情况。

### 3.4.1 表面空间电荷的形成及表面能带的弯曲

#### 1. 表面空间电荷层的形成

大量实验证明,下列的任何一种因素都能使半导体或绝缘体表面形成空间电荷层:(1)表面的外电场;(2)半导体上的绝缘层(如SiO<sub>2</sub>等氧化物或氮化物等)中存在的电荷在表面感生的电场;(3)表面因产生离子吸附而引起的表面电场;(4)金属与半导体(或绝缘体)因功函数不同而形成接触电势等。

仔细分析以上四种因素,可以看出,表面处有电场存在是产生表面空间电荷层的主要原因。在外电场作用下,载流子将在表面发生屏蔽作用,以阻止外场深入内部。对金属材料来说,由于它的自由载流子密度很大,表面形成极薄层(Å数量级)就足以将外场屏蔽掉;对于半导体或绝缘体,由于其自由载流子密度小,必须经过一定距离后,才能将外电场屏蔽掉,这个区域就是表面空间电荷层区,如图3-23所示。

可以清楚地看到,如果载流子密度愈小,则空间电荷层就愈厚。在室温下,表面层厚度可以用 Debye 长度  $L_D$  来估计:

$$L_D = \left[ \frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{q^2 (p_0 + n_0)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-10)$$

式中  $\epsilon_r$  为半导体的相对介电常数,  $q$  是电子电荷的绝对值,  $n_0$  和  $p_0$  分别是体内单位体积的电子密度和空穴密度。Debye 长度是 Debye 在研究电解质表面极化层时提出的一个参数,下面我们将证明,表面空间电荷层的厚度与 Debye 长度同数量级。由式(3-10)可见,  $n_0$  或  $p_0$  减小时,  $L_D$  会增大。当  $n_0 + p_0 = 10^{20} \text{m}^{-3}$ ,  $\epsilon = 12\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  为真空介电常数)时,  $L_D \approx 0.4 \mu\text{m}$ 。

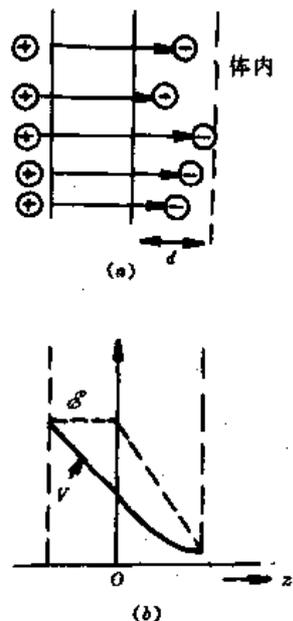


图3-23 表面空间电荷层对外电场的屏蔽(a)及表面处电场  $\mathcal{E}$  和电势  $V$  的变化(b)

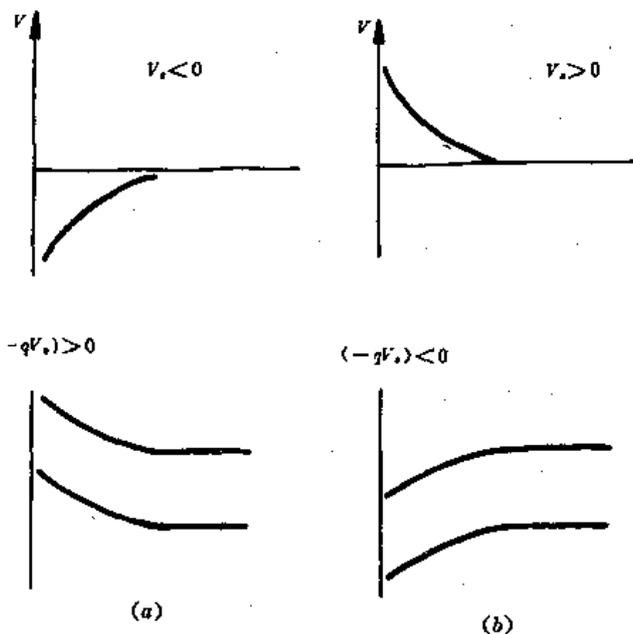


图3-24 空间电荷层中能带的弯曲  
(a)电子势垒 (b)空穴势垒

## 2. 表面能带的弯曲

在空间电荷层中,有电场存在。它由外至内逐渐减弱,直至边界,才被完全屏蔽,电场为

零。在此区域,由于电场的存在,必然引起电势  $V(z)$  的变化,半导体表面与体内产生电势差。表面对体内的电势差,称表面电势,用  $V_s$  表示。

在空间电荷层中,存在有宏观电势  $V(z)$ ,这样电子在该区中有一附加的静电势能  $(-q)V(z)$ ,它随位置而变,这样在空间电荷区中,能带就发生弯曲,如图3-24所示。

我们知道,能带图是针对电子的能量的,如  $V_s < 0$ ,则  $-qV_s > 0$ ,电子在表面的能量升高,能带向上弯曲,造成电子的势垒;对空穴来说,这种情况是势阱。对于表面势大于零的情况,电子在表面的能量降低,能带向下弯,造成空穴的势垒和电子的势阱。

### 3.4.2 能带图和载流子密度

#### 1. 假设

在分析表面空间电荷层的基本性质时,整个分析中将采用下列简化假设:

- (1) 表面是一个平面;
- (2) 样品厚度远大于表面层厚度;
- (3) 整个表面层中离化的杂质密度是不变的;
- (4) 表面层是均匀的,表面层电荷密度  $Q_{sc}$  沿表面是不变的;
- (5) 载流子的有效质量看作是各向同性的;
- (6) 自由载流子是非简并的;
- (7) 暂时不考虑表面量子化。

大多数情况下,以上假设是非常合理的,这样可以使分析大为简化。

除非另有说明,本节各式均采用米·千克·秒(MKS)制单位。但是在表面物理和半导体器件方面的文章中,用数字表示的数据常常用厘米-克-秒(cgs)制单位。这是因为在实际应用中,cgs制更为普遍方便。

#### 2. 体内有关参数的表示式

图3-25表示半导体体内能带图。 $E_c$  为导带底, $E_v$  为价带顶, $E_f$  为 Fermi 能级, $E_i$  为本征能级,它大约介于  $E_c$  和  $E_v$  的中间。

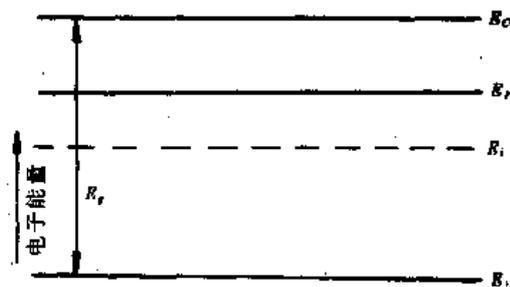


图3-25 n型半导体体内能带图

禁带宽度  $E_g$  由下式给出:

$$E_g = E_c - E_v \quad (3-41)$$

当  $E_c - E_f \gg kT$  时,电子是非简并的;同样,当  $E_f - E_v \gg kT$  时,空穴也是非简并的。室温时,  $kT \approx 0.026\text{eV}$ 。

在非简并条件下,体内电子及空穴的密度  $n_0$  和  $p_0$  分别为

$$n_0 = N_c \exp \frac{E_f - E_c}{kT} \quad (3-42)$$

$$p_0 = N_v \exp \frac{E_v - E_f}{kT} \quad (3-43)$$

其中  $N_c$  和  $N_v$  为有效态密度 [ $N_c = (2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2}$ ,  $N_v = (2\pi m_h^* kT/h^2)^{3/2}$ ],  $m_e^*$  和  $m_h^*$  是电子和空穴的有效质量。对于载流子为非简并时,  $n_0 \ll N_c$ ,  $p_0 \ll N_v$ , 它们可以表示为:

$$n_0 = n_i \exp \frac{E_f - E_i}{kT} \quad (3-44)$$

$$p_0 = n_i \exp \frac{E_i - E_f}{kT} \quad (3-45)$$

式中

$$E_i = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{kT}{2} \lg \frac{N_v}{N_c} \quad (3-46)$$

$n_i$  为本征载流子密度, 由下式确定:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp \left( - \frac{E_g}{kT} \right) \quad (3-47)$$

由上式可见,  $n_i$  随温度的升高而迅速增大。

表3-2所列的是锗、硅和砷化镓在室温下  $E_g$ ,  $n_i$ ,  $N_c$ ,  $N_v$  的近似值。

表3-2 锗、硅和砷化镓在300K下的基本参数

	锗	硅	砷化镓
$E_g$ (eV)	0.67	1.1	1.4
$n_i$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.4 \times 10^{13}$	$1.5 \times 10^{10}$	$2.1 \times 10^8$
$N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	$10^{19}$	$2.8 \times 10^{19}$	$4.6 \times 10^{17}$
$N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	$6 \times 10^{18}$	$10^{19}$	$8.8 \times 10^{18}$

### 3. 表面空间电荷层

表面层内的电荷将产生电场, 此电场会产生一个相对于体内的电势差  $V$ , 此电势差同离表面的距离  $z$  有关。为此, 对电子而言, 电子势能随  $-qV(z)$  而变。在空间电荷层内, 导带底能量  $E_c(z)$  可表示为:

$$E_c(z) = E_c - qV(z) \quad (3-48)$$

式中  $E_c$  为体内导带底的能量。同样可得:

$$E_v(z) = E_v - qV(z) \quad (3-49)$$

$$E_i(z) = E_i - qV(z) \quad (3-50)$$

式中  $E_v$  和  $E_i$  代表体内的数值。

根据热力学的基本原理, 当表面和体内处于平衡状态时, 整个系统的 Fermi 能级  $E_f$  必须相等, 这样所得的能带图如图3-26所示。

假定表面空间电荷层中载流子为非简并的, 即  $E_c(z) - E_f \gg kT$  和  $E_f - E_v(z) \gg kT$ , 则可以得到  $z$  点的电子密度  $n(z)$  和空穴密度  $p(z)$  的表达式:

$$n(z) = n_i \exp \frac{E_f - E_i(z)}{kT} \quad (3-51)$$

$$p(z) = n_0 \exp \frac{E_i(z) - E_F}{kT} \quad (3-52)$$

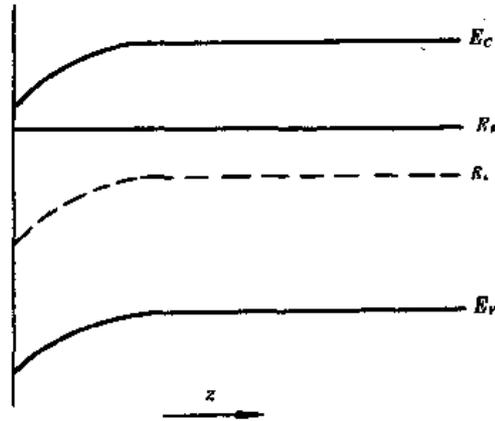


图3-26 n型半导体表面空间电荷层和体内能带图

利用(3-50)式,可得:

$$n(z) = n_0 \exp \left( \frac{E_F - E_i}{kT} + \frac{qV}{kT} \right) \quad (3-53)$$

$$p(z) = n_0 \exp \left( \frac{E_i - E_F}{kT} - \frac{qV}{kT} \right) \quad (3-54)$$

在下文中我们以  $kT$  为单位表示能量和电势,这能给书写带来方便。令:

$$u_0 = \frac{E_F - E_i}{kT} \quad (3-55)$$

$$u = \frac{E_F - E_i(z)}{kT} = u_0 + \frac{qV(z)}{kT} \quad (3-56)$$

$$v = \frac{qV(z)}{kT} \quad (3-57)$$

并用  $u_s, v_s$  表示表面处  $u$  和  $v$  的数值。图3-27是两个用以上参数表示能带弯曲的例子,它看起来清楚了。

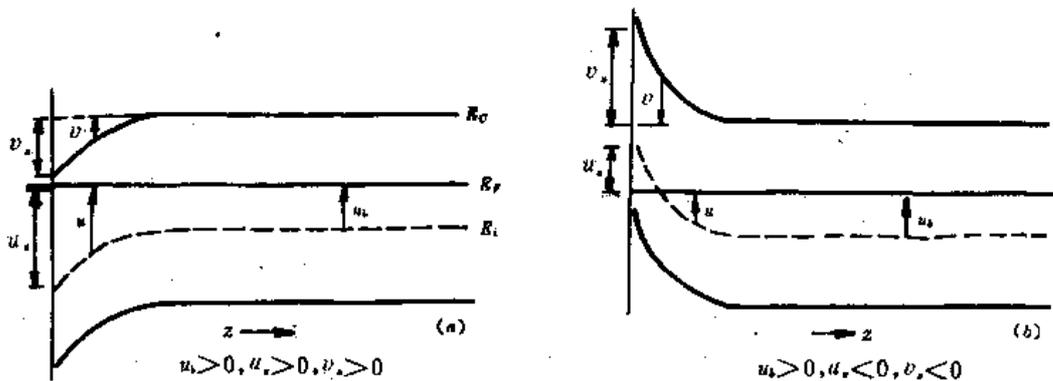


图3-27 说明参数  $u_s, u, u_s$  和  $v, v_s$  的能带图

这样,前面的一些表示式相应变成:

$$n_s = n_0 \exp(u_s) \quad (3-58)$$

$$p_b = n_i \exp(-u_b) \quad (3-59)$$

$$n = n_i e^{\psi} = n_i \exp(u_b + \psi) \quad (3-60)$$

$$p = n_i e^{-\psi} = n_i \exp[-(u_b + \psi)] \quad (3-61)$$

由此可以求出表面处 ( $z=0$ ) 载流子密度  $n_s$  和  $p_s$ :

$$n_s = n_i e^{\psi_s} = n_i \exp(u_b + \psi_s) \quad (3-62)$$

$$p_s = n_i e^{-\psi_s} = n_i \exp[-(u_b + \psi_s)] \quad (3-63)$$

由式(3-58)、(3-59)、(3-60)和(3-61)可得:

$$n_s = n_b p_b = n_i^2 \quad (3-64)$$

$$n = n_b \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (3-65)$$

$$p = p_b \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right) \quad (3-66)$$

其中(3-65)、(3-66)是空间电荷层内平衡态时,表面电子密度(或空穴密度)与体密度的基本关系式。这实际上是 Boltzmann 分布定律,它给出了载流子密度对电势的依赖关系。

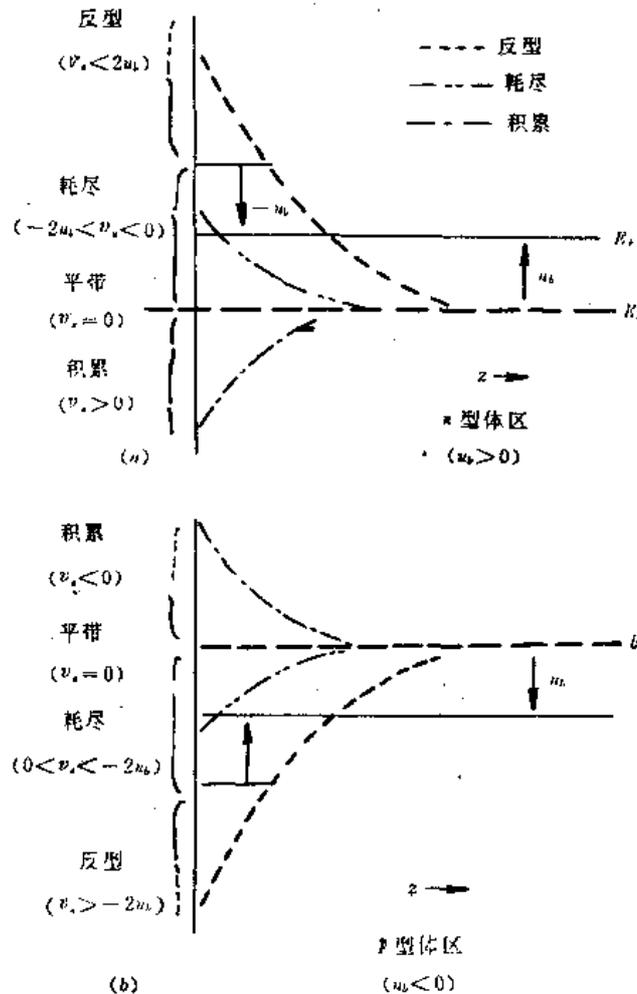


图3-28 表面空间电荷层的分类

有必要指出,表面和体内是一种动态平衡,由电场产生的载流子漂移运动和由作 Boltz-

mann 分布的浓度梯度引起的扩散运动恰好互相抵消,这样系统(表面与体内)才能达到平衡。

#### 4. 表面空间电荷层的分类

根据表面载流子密度的大小与体内值的比较,表面层可划分为以下四类。对于体内为  $n$  型材料 ( $n_b > p_b$ ), 这四类表面层的定义如下:

$$(1) \text{ 积累层} \quad n_s > n_b \quad (3-67)$$

$$(2) \text{ 平带} \quad n_s = n_b \quad (3-68)$$

$$(3) \text{ 耗尽层} \quad n_s < n_b, \quad p_s < n_b \quad (3-69)$$

$$(4) \text{ 反型层} \quad p_s > n_b \quad (3-70)$$

反之,用  $p_s, p_b$  代替  $n_s, n_b$ , 则同样的定义也适用于  $p$  型材料。

利用式(3-58)、(3-59)、(3-62)和(3-63)可将(3-67)~(3-70)式用  $u_b$  和  $v_s$  表示。读者可以自行计算,其结果以图解形式示于图3-28。

### 3.4.3 电场、电荷和电势的分布

#### 1. Poisson(泊松)方程

Poisson 方程可表示为:

$$\epsilon \frac{d^2V}{dz^2} = -\rho(z) \quad (3-71)$$

式中  $\rho$  是空间电荷。在空间电荷层中  $\rho$  由下式给出:

$$\rho(z) = q[p(z) - n(z) - N_A + N_D] \quad (3-72)$$

式中  $N_A$  和  $N_D$  分别为离化的受主和施主的密度,根据假定,它们与  $z$  无关。在体内应满足电中性条件,所以:

$$N_A - N_D = p_b - n_b \quad (3-73)$$

由此可得到空间电荷层中的 Poisson 方程为:

$$\epsilon \frac{d^2V}{dz^2} = q[n(z) - p(z) - n_b + p_b] \quad (3-74)$$

把归一化电势  $v, u_b$  等关系式代入(3-74)式可得到  $v$  的微分方程:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{q^2 n_i}{\epsilon kT} \{ \exp(u_b + v) - \exp[-(u_b + v)] - \exp(u_b) + \exp(-u_b) \} \quad (3-75)$$

将式(3-40)和(3-59)代入,得:

$$\frac{d^2v}{dz^2} = \frac{1}{L_D^2 [\exp(u_b) + \exp(-u_b)]} \cdot \{ \exp(u_b + v) - \exp[-(u_b + v)] - \exp(u_b) + \exp(-u_b) \} \quad (3-76)$$

下面我们来求解此微分方程。

#### 2. 电场和表面净电荷

用  $(dv/dz)dz$  乘方程(3-76)的两边,并注意到

$$(d^2v/dz^2)(dv/dz) = \frac{1}{2} (d/dz)(dv/dz)^2$$

然后对方程(3-76)积分,得:

$$\int_0^z \frac{d}{dz} \left( \frac{dv}{dz} \right)^2 dz = \frac{2}{L_D^2 [\exp(u_b) + \exp(-u_b)]}$$

$$\int_0^{\infty} \{ \exp(u_b + v_1) - \exp[-(u_b + v_1)] - \exp(u_b) + \exp(-u_b) \} dv_1 \quad (3-77)$$

上式的积分下限相当于体内, 这里  $z = \infty, v = 0, dv/dz = 0$ 。式(3-77)积分后得:

$$\left( \frac{dv}{dz} \right)^2 = \frac{F^2}{L_D^2} \quad (3-78)$$

式中

$$F(v, u_b) = \frac{\sqrt{2}}{[\exp(u_b) + \exp(-u_b)]^{\frac{1}{2}}} \{ \exp(u_b + v) + \exp[-(u_b + v)] \} \\ - [\exp(u_b) + \exp(-u_b)] - v[\exp(u_b) - \exp(-u_b)]^{\frac{1}{2}} \quad (3-79)$$

根据(3-57)式, 表面层的电场为

$$\frac{dV}{dz} = \mp \frac{kT/q}{L_D} F \quad (3-80)$$

$V > 0$ 时取“-”号;  $V < 0$ 时取“+”号。

$Q_{sc}$ 是表面空间电荷层内的净电荷(每单位面积), 即:

$$Q_{sc} = \int_0^{\infty} \rho dz \quad (3-81)$$

运用 Poisson 方程(3-71), 可得

$$Q_{sc} = \epsilon \left( \frac{dV}{dz} \right)_s \quad (3-82)$$

将方程(3-80)代入得:

$$Q_{sc} = \mp \epsilon \frac{kT/q}{L_D} F_s \quad (3-83)$$

下标  $s$  表示表面,  $V_s > 0$ 时  $Q_{sc} < 0$ ;  $V_s < 0$ 时  $Q_{sc} > 0$ 。

方程(3-82)是 Gauss(高斯)定律的一种特殊情况。采用常用的 cgs 单位制, 可得:

$$Q_{sc}/q \approx 5.5 \times 10^5 \times \epsilon_r \frac{dV_s}{dz} \quad (3-84)$$

式中  $\epsilon_r$  是半导体的相对介电常数(锗  $\epsilon_r = 16$ , 硅  $\epsilon_r = 11.8$ )。实际上  $dV_s/dz$  的值很难超过  $3 \times 10^6 \text{V/cm}$ , 因此  $Q_{sc}/q$  的最大值约为  $7 \times 10^{12}$  载流子/cm<sup>2</sup>。这样大的  $Q_{sc}/q$  值是通过在表面和一个电容性电极之间施加一非常大的偏压而产生的。对自由表面来说, 在一般情况下,  $Q_{sc}/q$  不超过  $10^{12}$  载流子/cm<sup>2</sup>。

空间电荷函数  $F$  在研究表面空间电荷层时有重要作用。在一些情况下,  $F$  可加以简化:

(1) 强积累层(相当于  $|v| > 4$ )

$$F \approx \frac{\sqrt{2}}{[1 + \exp(-2|u_b|)]^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{|v|}{2}\right) \quad (3-85)$$

(2) 弱势垒 ( $|v| \ll 1$ )

$$F \approx |v| \quad (3-86)$$

(3) 耗尽层 ( $|u_b| > 2, 2 < |v| < 2|u_b| - 2$ )

$$F \approx \sqrt{2} (|v| - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (3-87)$$

(4) 强反型层 ( $|v| > 2|u_b| + \lg(|u_b| + 3)$ )

$$F \approx \frac{\sqrt{2}}{[1 + \exp(-2|u_b|)]^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{|v| - 2|u_b|}{2}\right) \quad (3-88)$$

式(3-83)~(3-88)对体内为  $n$  型和  $p$  型的材料均适用。

### 3. 表面过剩载流子

当表面电势  $\psi_s$  不等于零时,空间电荷层中的电子和空穴的数目不同于体内,这种差别可用表面过剩  $\Delta N$  和  $\Delta P$  来表示:

$$\Delta N = \int_0^{\infty} (n - n_0) dz \quad (3-89)$$

$$\Delta P = \int_0^{\infty} (p - p_0) dz \quad (3-90)$$

$\Delta N$ 、 $\Delta P$  可正可负,负表示表面缺乏载流子。

根据式(3-72)、(3-73)和(3-81)有

$$Q_{sc} = q(\Delta P - \Delta N) \quad (3-91)$$

表面过剩载流子,对表面电导和表面复合起着重要作用。

## § 3.5 表面电导

表面电导是指表面区范围内的电导。通过前面几节的讨论,我们知道表面有各种表面态以及空间电荷区,层间有一定数量的载流子。如果在平行于表面的某一方向加上一外电场,这些载流子将作定向运动,从而对电导作出贡献,这就是表面电导。表面电导由表面态电导和表面空间电荷层电导两部分组成。但至今为止还没有适当的实验来证实和测定表面态电导。本节的重点是讨论空间电荷层的表面电导及其特征。

### 3.5.1 关于电导的讨论

#### 1. 载流子运动和电导

电子或空穴等载流子,当它们以速度  $v$  作定向运动时,将产生电流  $j = \mp nqv$ 。为了使讨论明确,我们着重讨论电子的运动。在外场  $\mathcal{E}$  作用下,电子的运动方程为:

$$m^* \frac{dv}{dt} = q\mathcal{E} \quad (3-92)$$

式中  $m^*$  为电子的有效质量,  $q$  为电子电荷。上式仅表示电子速度的变化,电子的运动方向与外场  $\mathcal{E}$  相反。在恒定电场作用下,按(3-92)式,电子的速度将无限增加,这与实际情况不符。事实上,电子在运动过程中会受到各种散射,因此(3-92)式中应该加上一衰减项:

$$m^* \frac{dv}{dt} = -\frac{m^*}{\tau} v + q\mathcal{E} \quad (3-93)$$

$\tau$  称弛豫时间,它的物理意义是,外电场除去之后,速度为  $v$  的载流子(电子)减少到  $v/e$  所需的时间。

稳定态对应于电流不随时间而变,也就是  $dv/dt=0$ ,由此可得稳定态时电子的速度

$$v = \frac{q}{m^*} \tau \mathcal{E} = \mu \mathcal{E} \quad (3-94)$$

$$\mu = \frac{q}{m^*} \tau \quad (3-95)$$

$\mu$  称迁移率,表示单位电场下电子的速度。如果我们讨论的材料中电子浓度为  $n$ ,则在外场  $\mathcal{E}$  作用下的电流  $j$  为:

$$j = qnr = qn \left( \frac{q}{m} \right) \tau \mathcal{E} = qn\mu \mathcal{E} = \sigma \mathcal{E} \quad (3-96)$$

$$\sigma = qn\mu \quad (3-97)$$

式中  $\tau$  采用平均弛豫时间 (*relaxation time*), 有时用  $\langle \tau \rangle$  表示。式 (3-97) 即为微观的欧姆定律,  $\sigma$  为电导率。

## 2. 块状材料的电导

### (1) 单晶体的电导

单晶体中原子(或离子)按照一定的晶格结构排列,基本上是个周期性势场,它并不散射电子。使电子产生散射的原因是周期性势场的畸变。晶格热振动(声子)和杂质是单晶体中发生周期性势场畸变(也就是散射电子)的主要原因。温度  $T$  和平均弛豫时间  $\langle \tau \rangle$  有以下关系。

对于金属和简并半导体晶格振动引起的散射

$$\langle \tau \rangle \propto T^{-1} \quad (3-98)$$

对于非简并半导体晶格振动散射

$$\langle \tau \rangle \propto T^{-3/2} \quad (3-99)$$

对于带电杂质引起的散射

$$\langle \tau \rangle \propto T^{3/2} \quad (3-100)$$

若单晶体中存在有几种散射机构,而且彼此间的相互作用不很强烈,则可用倒数相加来求得总的弛豫时间  $\tau_i$  或  $\mu_i$ :

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots + \frac{1}{\tau_n} = \sum_j \frac{1}{\tau_j} \quad (3-101)$$

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \dots + \frac{1}{\mu_n} = \sum_j \frac{1}{\mu_j} \quad (3-102)$$

上式又称 Matthiessen 规则。可见,较小的  $\tau_i(\mu_i)$  在总的  $\tau_i(\mu_i)$  中有大的贡献。

MoS<sub>2</sub> 及其它过渡金属的二硫化合物,具有层状结构。在这些层状晶体中,沿着层的电导率比垂直层的电导率高出三个以上数量级,所以这些晶体可看作二维导体。

还有一些晶体,在某一方向波函数发生明显交迭,使该方向电子明显表现出易于传输的特性,电导率高,而其它方向的电导率低,这种晶体可看作一维导体。

如果二维和一维导体的层状或链状中,原子排列也具有良好的周期性,电子在这些高电导率的方向上的输运行为与三维晶体中能带中载流子的输运十分类似。但是这些材料中包含相当数量的结构缺陷和化学计量比偏离,实验尚未完全证实这种类型的能带电导。有人认为这种场合导电的主要机理是跳跃 (*hopping*) 运动。Brenin 等人在 1972 年,对高度无序的层状电导材料的电导率进行计算,得到下列关系:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T_0/T)^{1/3} \quad (3-103)$$

一维导体的 Bloch 电导的表达式为

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T_0/T)^{1/2} \quad (3-104)$$

在讨论沿表面和边棱电导时,(3-103)和(3-104)两式能起到很好的借鉴作用。

### (2) 多晶体的电导

多晶体中有许多晶界,那里富集着杂质和缺陷群。晶界处往往有绝缘相(如某些氧化物相),晶界除散射电子外,还可能形成势垒。一些象 CdS、PbS、ZnO、BaTiO<sub>3</sub> 等多晶材料的晶界处能带会发生弯曲,电子运动时要经过很多 Schottky 势垒。这就使得多晶体的电导计算变得

非常复杂,它直接与晶界结构有关,而晶界的模型至今还不很清楚,因此多晶材料的电导没有统一表达式。当然,单晶体中的晶格振动、杂质缺陷等散射机理对多晶体仍然适用。

### (3)非晶态材料的电导

非晶态材料的基本特征是短程有序,长程无序。实验和理论计算均指出,非晶态中,能带结构基本成立。与晶态情况的差别在于其能带和禁带的宽度随掺杂量和制备工艺而发生变化,在禁带中还出现相当数量的定域态。

在非晶态材料导带中的电子或价带中的空穴,其运动规律和特征与晶态类似,这些载流子主要在温度较高时才有显著作用。在低温下,非晶态电导主要是在 Fermi 能级附近定域态上的电子作跳跃而引起的,这种电导称跳跃(hopping)电导,在有的资料上也称杂质电导。

图3-29表示块状材料内不同电子的运输机构,其中也包括 hopping 电导。电子在这些能级上只能通过隧道效应,或通过声子交换能量后再发生隧道效应(热激活隧道效应)来交换位置。

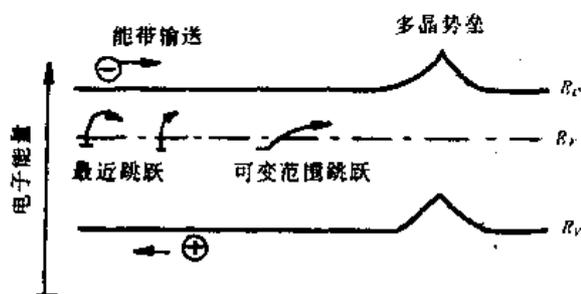


图3-29 块状材料不同的电子运输机构

在温度  $T$  时,根据量子理论可以计算出电子从一个定域态  $E_i$  跳跃到另一个定域态  $E_j$  的几率  $P$  为:

$$P = \nu \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp[-(|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)/kT] \quad (3-105)$$

式中  $\nu$  为声子频率,  $R_{ij}$  是两个跳跃中心的距离,以 Fermi 能级作为原点 ( $E_F = 0$ ),  $\alpha$  为衰减系数。对于每个定域态,电子的波函数  $\psi$  按  $e^{-\alpha r}$  形式衰减。

由(3-105)式可见,若  $R_{ij}$  较大,或  $E_i, E_j$  间距较大,则定域态间跃迁的几率很小。在 Fermi 能级下的定域态基本上是填满的,所以电子最可能的跳跃是在 Fermi 能级附近的热激活隧道效应跳跃,又称声子参与跳跃 (*phonon-assisted hopping*),它以近距离间的跳跃为主,其电导可表示为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT) \quad (3-106)$$

式中  $W$  具有激活能的意义,但实际上它并不是两个定域态间的能量。在温度较高时,(3-105)式中的第二项  $\exp(-2\alpha R_{ij})$  接近于1,这时(3-106)式就更象热激发过程了。不过我们要指出,这时可能有一部分电子会进入导带中去,当然它们的数目是比较少的。

在温度很低时,声子数目少,能量也小,这时电子的跳跃只可能在 Fermi 能级附近作长距跳跃,而且跳跃距离随温度下降而增大。Mott 等人指出,在这种情况下电导的表示式为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (3-107)$$

式中  $T_0$  为临界温度。

### 3. 表面电导和表面电子运输

表面电导是指表面区附近载流子在外加电场作用下作定向运动而产生的电导。下面我

们着重讨论表面电子运输的几种可能情况。

### (1) 电子经表面态传输

在固体表面,由于周期性结构中断或表面重构,形成一些表面定域态或二维的表面能带。电子可以在这些定域态或能带中运动,从而对电导作出贡献。

### (2) 空间电荷层的传输

在半导体空间电荷层中,存在有载流子,如果在平行表面加上外电场,空间电荷层的载流子将作定向输运,对电导作出贡献。一般所谓表面电导,实际上就是指这部分电导。

### (3) 外加磁场使电子逼近表面的运动

如果在平行表面某个方向加一恒定磁场,与半导体导带中的电子或金属中的电子相当的自由电子,在向内部运动时,由于洛仑兹(Lorentz)力的作用,产生平行于表面的速度分量。如果在此过程中,电子没有受到明显的散射,则这些电子又回到表面,在表面受到镜反射,再次按环形轨道运动。这也就是说,磁场可以将电子限制在表面区运动。利用光学方法,已观察到在金属表面的这种表面电子输运现象。

### (4) 薄膜中的电子输运

由于几何结构的特征,薄膜中的载流子是在表面和衬底形成的势垒交替反射下输运的。特别是对于很薄的膜,表面更为重要,可以认为电子就是在表面区中运动的。

图3-30给出了上述四种输运过程的示意说明。

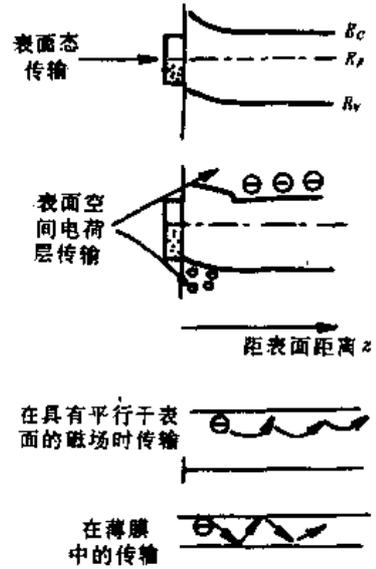


图3-30 使电子局限于表面附近运动的几种可能情况

## 3.5.2 表面态电导

### 1. 表面态电导的可能模型

在许多材料中,表面态不是一些孤立的能级,而是能带。根据表面态能带结构和 Fermi 能级位置不同,表面态电导的类型可分为金属型、半导体型以及非晶态等三类,如图3-31所示。

我们仿照定义体电导率  $\sigma$  的方法来定义表面电导率  $\sigma_s$ 。体电导  $\sigma$  是电流密度  $j$  (单位面积的电流强度)与电场强度  $\mathcal{E}$  的比例因子,  $j = \sigma \mathcal{E}$ 。同样,表面态电导  $\sigma_s$  定义为:

$$j = \sigma_s \mathcal{E} \quad (3-108)$$

式中  $j$  为每单位宽度的电流密度。

对于某些具有层状结构的块状材料(如石墨、 $\text{MoS}_2$ ),层内有高电导率,层面为低电导率,其表面电导率可按下式估算。假定金属体电导率为  $\sigma_{\text{金}}$ ,如表面厚度为  $0.3\text{nm}$  ( $3\text{\AA}$ ),则

$$\sigma_s = \sigma_{\text{金}} \cdot 0.3\text{nm} = 10^{-5} \sim 10^{-4} \text{A/V}$$

对于高电阻率的半导体,容易由实验测定  $\sigma_s$ 。但是必须指出,因为不清楚散射机理,所以该值只能作为粗略的估算值。如果 Fermi 能级位于表面态能带的禁带中央,则电导率要显著减小若干数量级。

单晶材料的表面可能出现一些偏离周期性的情况,如台阶、畴(domains)、点缺陷和吸附原子等。所有这些表面缺陷都会影响表面态分布和散射机构,从而影响表面电导率。

## 2. 周期性结构表面的表面态电导

具有周期性结构的二维点阵表面, 它的表面态密度可认为就是表面原子的密度, 即  $10^{19}/\text{m}^2$ 。在自由电子近似下, 二维能带中的状态密度(每单位面积和每单位能量)与能量无关, 可表示为

$$g(E) = 4\pi m/h^2 = 4.2 \times 10^{18} \text{m}^{-2} \text{eV}^{-1} (m/m_0) \quad (3-109)$$

式中  $m_0$  为自由电子质量,  $m$  为表面态电子的有效质量。如果  $m = 0.3m_0$  (类似于硅的体内值), 则  $g(E) \approx 10^{18} \text{m}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 。这是一个很好的估算值, 特别是对于能带边缘(*edge of bands*)的情况。由光吸收实验证实, 硅的二维能带有  $0.3\text{eV}$  的能隙(*gap*), ZnO 则约为  $0.6\text{eV}$  左右。

采用上述表面态分布的资料, 可以讨论以下的一些模型。

金属型的表面态能带只是部分填满。电子在表面运动时, 其有效质量与体内一样, 运动方式亦与体内相仿。载流子密度可以认为是  $10^{19} \text{m}^{-2}$ , 金属中电子的迁移率约为  $10^{-3} \text{m}^2/\text{V}$ , 则它的表面电导为  $10^{-3} \text{A}/\text{V}$ 。这比实验极限高出9个数量级。

如果 Fermi 能级位于表面态能隙之内, 表面态电导为半导体型。对于半导体硅的表面, 表面态能带间隔  $0.3\text{eV}$ , 电子作平行于表面的运动, 其有效质量为  $m = 0.3m_0$ , 则由式(3-108), 表面电导率  $\sigma_s$  为:

$$\sigma_s = q\mu n_s \quad (3-110)$$

$$n_s = \int_{E_1}^{E_2} g(E) f(E) dE$$

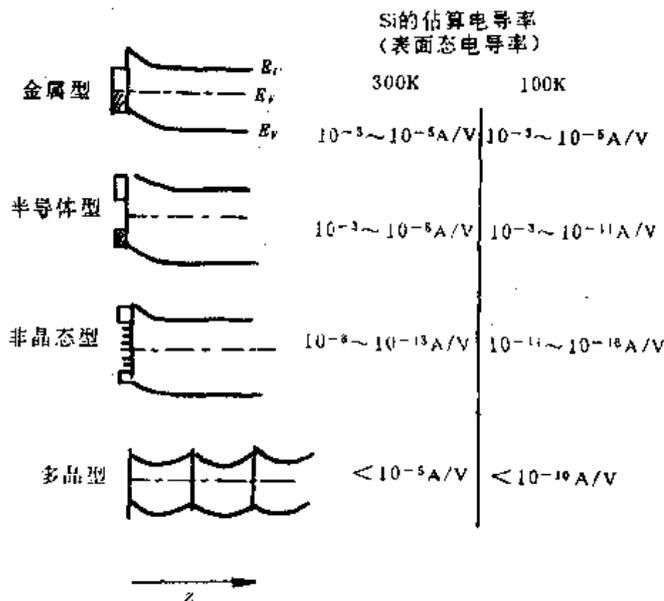


图3-31 表面电导的模型(估算的数据对所用参数依赖性很大, 这里仅给出数量级)

式中  $\mu$  为表面态能带内的电子迁移率,  $f(E)$  为  $F-D$  分布函数,  $E_1$  和  $E_2$  分别为表面态能带的上下缘(*lower and upper edge of one surface band*)。对应于 Fermi 能级在能隙内的非简并化情况, 室温时载流子密度的范围为  $10^{14} \sim 10^{16} \text{m}^{-2}$ , 100K 时为  $10^8 \sim 10^{16} \text{m}^{-2}$ , 具体的数值由 Fermi 能级在能隙中的位置而定。我们用体迁移率来代替表面迁移率, 估算的表面电导率为: 室温,  $10^{-6} \sim 10^3 \text{A}/\text{V}$ ; 100K,  $10^{-11} \sim 10^{-3} \text{A}/\text{V}$ 。

## 3. 具有缺陷的表面态电导

我们在第二章已经指出,许多清洁表面,仍有表面缺陷存在,其中最常见和最重要的是台阶。在单晶硅和单晶氧化锌(ZnO)表面上就有很多原子级的台阶,这些台阶彼此平行,间距为数千埃。先经离子轰击又经退火热处理的表面也会出现台阶,这些台阶可能作有规则的排列,也可能作无规则分布。

在台阶处,表面原子的周期性排列受到破坏,因此台阶有点类似于块状材料中的晶界。从能量角度来看,可以认为台阶处有一势垒,电子运动到那里将受到散射。从电子运动角度来看有台阶的表面类似于一个多晶体,它必然引起表面电导 $\sigma_s$ 降低。

在表面的带电缺陷或中性点缺陷对 $\sigma_s$ 有两方面的影响,一是使载流子浓度增大(非本征表面电导),有时可增大几个数量级;二是对载流子起着散射作用,降低了它的迁移率。估算这种类型的表面电导比较困难,因为这些点缺陷的数目及其分布很难确切知道和控制。表面载流子运动被限制在二维范围。可以预计,表面点缺陷对表面电导的影响,一定大于体内点缺陷对体电导的影响。

体内的位错等一维缺陷在表面处被截断,形成一些点痕,它们对表面电导的影响与表面点缺陷有些类似。但是位错处往往吸附杂质,其附加的弹性能也较大,所以在表面上有影响的地区并不是一个“点”,而可能是一个微区(畴)。这样的畴有点类似于晶界。所以一维缺陷在表面的露头处将散射电子,使迁移率下降。

当表面有一定数量的台阶或一维缺陷时,电子沿着表面运动,有点象多晶体中的电子。表面为一个二维晶格结构所贯穿,其中有点缺陷、台阶或一维缺陷,它们与“晶界”相仿。图13-3中已示意地表示出这种情况。

如果表面的缺陷浓度很大,则表面周期性结构将受到较大的破坏,这就要求采用非晶态模型。对于非晶硅,假定表面厚度为0.3nm,估算出的 $\sigma_s$ 在室温时为 $10^{-8} \sim 10^{-13} \text{A/V}$ ,100K时为 $10^{-11} \sim 10^{-16} \text{A/V}$ ,这与实验值比较接近。

总之,由于表面周期性结构的破坏,会使电子在表面态能带中的迁移率下降几个数量级。虽然周期性结构的破坏会使表面态数目(载流子数目)增加,但迁移率下降得更快,因此总的看来,表面态电导率是降低了的。

#### 4. 对表面态电导的讨论

前面讨论了表面态对表面电导作出贡献的几种模型,并估计了表面电导 $\sigma_s$ 的数量级。

1966年,Aspnes和Handler在超高真空下解理硅(111)晶面,然后测量样品的电导。用的是掺金硅样品,在100K低温下,这种试样基本是绝缘型的。根据实验结果推算出的表面电导率 $\sigma_s$ 约为 $10^{-12} \text{A/V}$ ,他们认为这就是表面态电导率。

Kumstmann和Heiland在1967年对ZnO极性面作了类似的测量。对掺Li样品(0001)Zn晶面和(000 $\bar{1}$ )O晶面,在90K时,其表面态电导率 $\sigma_s < 3 \times 10^{-13} \text{A/V}$ ;在室温下,O晶面的 $\sigma_s < 4 \times 10^{-10} \text{A/V}$ 。

实际上,以上数据并不能代表全部表面态电导率。这是因为表面空间电荷层也会对表面电导有贡献,同时这些测量值的精度和极限值由剩余的体电导率和测量电流的噪声水平来决定。到目前为止,还没有直接测定表面态电导率的实验。

从现有的测量结果来看,金属型表面能带结构的模型估算值与实验结果不符,而半导体型表面能带结构的模型估算值与实验值比较接近,故半导体型表面能带结构是有参考价值的。当表面周期性受到较大破坏时,非晶态模型是可取的。也就是说,对一些多晶材料或陶瓷

材料的表面态,非晶型表面态可以作较好的近似。

虽然至今对表面态电导率也没有能精确测量出来,但通过前面的分析讨论,我们认为这种类型的电导是客观存在的。在分析材料和元器件的有关现象和工作机理时,应当充分考虑到这种表面态电导的作用。

### 3.5.3 表面空间电荷层电导

表面空间电荷层中的载流子,在平行表面的外场作用下会作定向运动,对电导作出贡献,这部分电导通常称表面电导。

#### 1. 表面电导的表示式

设有一个表面与截面均为矩形的薄片样品,如图3-32所示。它有上下两块空间电荷区,其总电导  $g$  由下式表示:

$$g = g_0 + 2g_s \quad (3-111)$$

式中  $g_0$  是体电导,  $2g_s$  是两个表面空间电荷区的电导。

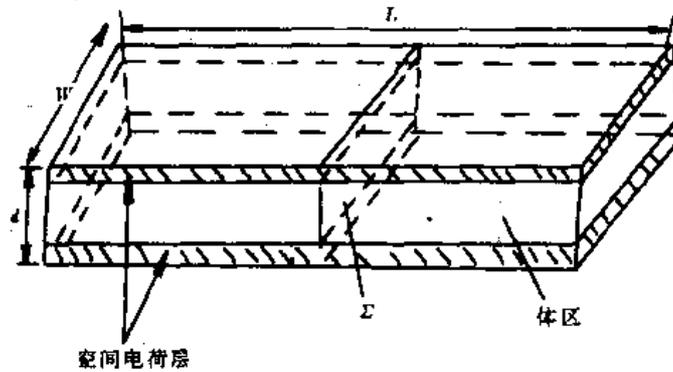


图3-32 薄片 ( $d \ll W$ ) 的体区和空间电荷层

根据电导的定义,  $g = I/V$ ,  $I$  为电流,  $V$  为电压,如图3-32所示。电流  $I$  应为:

$$I = q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0)(wd) \frac{V}{l} + 2q(\mu_{ns} \Delta N + \mu_{ps} \Delta P)w \frac{V}{l} \quad (3-112)$$

式中  $w, d, l$  是样品的几何尺寸,  $\mu_n, \mu_p$  是体内电子和空穴的迁移率,  $\Delta N$  和  $\Delta P$  为表面过剩载流子,  $\mu_{ns}, \mu_{ps}$  是表面层中电子和空穴的迁移率,往往它们要比体内迁移率小。

由式(3-112)和式(3-111)比较,得到:

$$g_0 = \sigma_0 \frac{wd}{l}, \quad g_s = \sigma_s \frac{w}{l} \quad (3-113)$$

式中  $\sigma_0$  和  $\sigma_s$  分别为体电导率和表面电导率:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0 &= q(\mu_n n_0 + \mu_p p_0) \\ \sigma_s &= q(\mu_{ns} \Delta N + \mu_{ps} \Delta P) \end{aligned} \right\} \quad (3-114)$$

在定义表面层电导时,只考虑空间电荷层,它与样品的厚度无关。当表面是一个正方形 ( $w=l$ ) 时,不管实际尺寸如何,其电导  $g_s$  都等于  $\sigma_s$ 。常用的  $\sigma_s$  的单位是西门子/方块,也可简称为  $S/\square$ 。

#### 2. 表面电导率随势垒高度和表面电荷的变化

为了简化讨论,我们忽略表面散射,即认为  $\mu_{ns} = \mu_n, \mu_{ps} = \mu_p$ , 则:

$$\sigma_s = q(\mu_n \Delta N + \mu_p \Delta P) \quad (3-115)$$

当表面势  $V_s \neq 0$  时, 表面层中电子和空穴数目不同于平带, 差别为  $\Delta N$  和  $\Delta P$ 。对于任何给定的掺杂, 可以利用已知的公式计算出  $\sigma_s$  同  $v_s$  的函数关系。图3-33表示 *n* 型锗样品表面电导率随表面势的变化, 它具有一定的代表性。

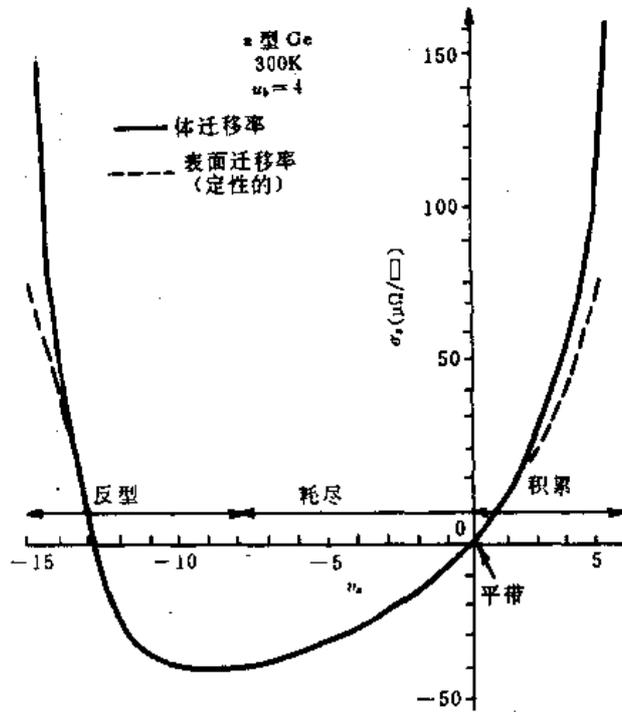


图3-33 *n* 型锗样品表面电导率随  $v_s$  的变化 ( $v_s = qV_s/kT$ )

由图可见, 对于强反型层和积累层,  $\sigma_s$  随  $|v_s|$  的增大而迅速增加。这是因为, 当  $v_s \gg 1$  时, 可以得到  $\Delta N \gg \Delta P$ , 则  $\sigma_s \approx q\mu_n \Delta N$ , 而  $\Delta N \sim \exp(v_s/2)$  之故。同样, 当  $v_s \ll (-2\mu_b - 1)$  时,  $\Delta P \gg |\Delta N|$ ,  $\sigma_s \approx q\mu_p \Delta P$ , 以及  $\Delta P_s \sim \exp(-v_s/2)$ 。

对于耗尽层和弱反型层, 表面附近自由载流子密度非常低,  $\sigma_s$  为负值, 这表示表面层的电导率比平带时小。这个结果是容易理解的。在这个区域中,  $\sigma_s$  经过一极小值  $\sigma_{s, \min}$  后, 又逐步增大, 这个极小值对应的  $v_s$  为:

$$v_s \approx -2\mu_b - \ln(\mu_n/\mu_p) \quad (3-116)$$

因为  $v_s(V_s)$  与表面电荷  $Q_s$  间有函数关系, *n* 型 Ge 的  $\sigma_s$  随  $Q_s$  的变化如图3-34所示, 其变化规律与  $v_s$  相类似。

以上的计算都是采用  $\mu_{n,s} \approx \mu_n$ ,  $\mu_{p,s} \approx \mu_p$  近似得到的。如考虑到表面层的散射, 以  $\mu_{n,s}$ 、 $\mu_{p,s}$  值进行计算, 其结果如图3-33和图3-34中虚线所示。由图可见, 只有在强反型和强积累的情况下, 才出现较大偏差。

### 3. 沟道电导

对于表面空间电荷层处于强反型状态时, 反型少数子在表面的浓度很大, 这时, 这个区域的电导比较大(往往比体内电导还大), 称反型少数子沟道, 对应的电导称沟道电导。许多 MOS 晶体管或某些氧化物传感器通常就在这种状态下工作。设沟道电导为  $g_c$ , 则:

$$g_c = \frac{w_c}{l_c} \int_0^{x_1} \sigma(x) dx \quad (3-117)$$

式中  $l_c$  和  $w_c$  分别表示沟道的长度和宽度,  $\sigma(x)$  为反型层中的体电导率。对于  $p$  型样品, 则  $\sigma(x) = q\mu_n n(x) \approx q\mu_n n(x)$ ,  $x_c$  为沟道深度, 也是从表面到  $E_F$  与  $E_i$  交点的距离。则:

$$g_c = \frac{w_c}{l_c} \mu_n \int_0^{x_c} q_n(x) dx = - \frac{w_c}{l_c} \mu_n Q_c \quad (3-118)$$

式中  $Q_c = - \int_0^{x_c} q_n(x) dx$  为单位面积反型层中自由载流子的电荷密度。若  $Q_{inv}$  为反型态半导体表面总电荷面密度,  $Q_D$  为耗尽层中电离受主电荷面密度, 则  $Q_c = Q_{inv} - Q_D$ , 上式可写为:

$$g_c = - \frac{w_c}{l_c} \mu_n (Q_{inv} - Q_D) \quad (3-119)$$

上式表明, 沟道电导与沟道的宽长比成正比, 与沟道中的少子迁移率  $\mu_n$  和少子浓度 ( $Q_{inv} - Q_D$ ) 成正比。

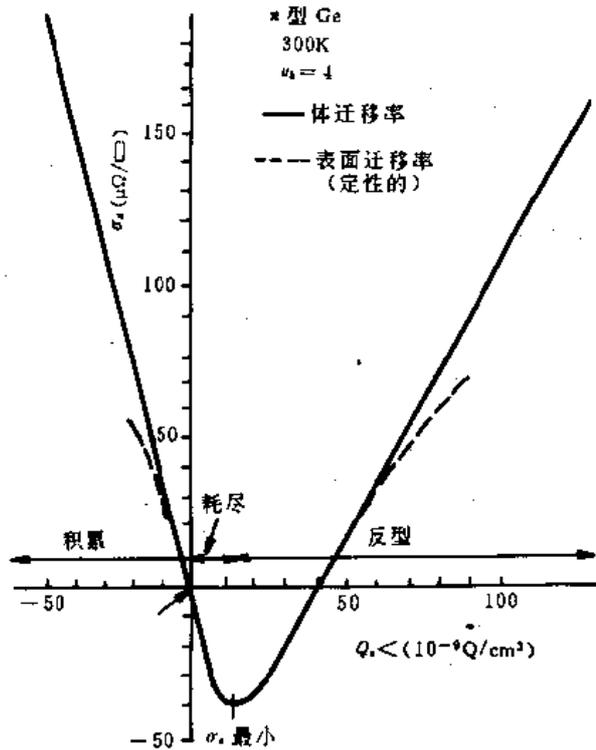


图3-34 表面电导随  $Q_s$  的变化

## § 3.6 表面复合

表面经光照或注入, 会产生非平衡载流子。当这些外因消失之后, 非平衡载流子很快被复合。体内和表面都会使非平衡载流子复合。在复合过程中, 表面起着重要的作用(特别对薄片材料或薄膜材料)。本节讨论复合的一般规律及表面态在复合中的作用。

### 3.6.1 过剩载流子和准 Fermi 能级

在热平衡情况下, 物质内部的微观过程仍在不断地进行。电子不断地从价带、施主能级、陷阱上等激发到导带; 与此同时, 导带中的电子又不断地回到价带、施主能级和陷阱上去。前面的过程称产生, 后者称复合。对于空穴也有类似情况。平衡时, 材料(或试样)中电子与空穴

的产生率等于复合率,从而使材料中载流子浓度维持恒定。这部分载流子称平衡载流子。在  $n$  型材料中电子是多数平衡载流子,空穴是少数平衡载流子。

### 1. 过剩载流子的产生及其复合

在外界作用下,例如用  $h\nu > E_g$  的光照射半导体表面,则可将价带的电子激发至导带,使电子的浓度和空穴浓度增加,它们分别用  $\Delta n$  和  $\Delta p$  表示。这时系统不再处于平衡状态,通常把数量上超过平衡情况的载流子称为过剩载流子 (*excess carrier*),又称为非平衡载流子。在通常情况下,由于电中性的要求,过剩电子和过剩空穴的浓度相等:

$$\Delta n = \Delta p \quad (3-120)$$

过剩载流子在数量上对多子和少子的影响不同。因为多子的数量一般都很大,过剩载流子不可能改变其数量级,但对少子来说则往往产生数量级的变化。例如对室温下  $n_0 = 2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  的  $n$  型硅,空穴浓度只有约  $10^5 \text{cm}^{-3}$ 。如果引入  $10^{10} \text{cm}^{-3}$  的过剩载流子,这时电子浓度的变化是微不足道的,但对空穴来说,则增大了5个数量级。

除了用光产生过剩载流子外,接触效应(如探针效应),吸附外来气体分子以及高能粒子辐照等都会产生过剩载流子。

上面我们已经指出,材料中存在有过剩载流子时,系统处于非平衡状态。当产生过剩载流子的外界因素消除之后,过剩载流子将逐渐消失。实验指出,对于过剩载流子数目不是太大的情况,在单位时间内,过剩载流子因复合而引起的浓度变化  $d\Delta n/dt$  (或  $d\Delta p/dt$ ),同它们的浓度  $\Delta n$  (或  $\Delta p$ ) 成正比,即:

$$\frac{d\Delta n}{dt} \propto \Delta n$$

引入比例常数  $1/\tau$ , 上式可写成:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau} \quad (3-121)$$

式中负号表示过剩载流子复合,  $1/\tau$  为过剩载流子复合几率。

如果在时间  $t=0$  时,外加因素除掉,过剩载流子随时间的变化为:

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad (3-122)$$

式中  $\Delta n_0$  是  $t=0$  时的过剩载流子密度。上式表明,过剩载流子密度随时间  $t$  按指数式衰减。衰减的快慢由常数  $\tau$  决定,  $\tau$  愈大,  $\Delta n$  的衰减就愈慢。因此  $\tau$  能标志过剩载流子在复合前的平均存在时间,通常称它为过剩载流子的寿命,这是标志半导体材料性质的主要参数之一。由式(3-122)可见,当  $t=\tau$  时,非平衡载流子衰减到其固有值的  $1/e$ 。

在许多半导体材料中,过剩载流子的寿命是结构敏感的,它与试样中存在的不完整性,如杂质、结构上的缺陷等有关,特别是表面对过剩载流子寿命的影响很大。

### 2. 准 Fermi 能级

Fermi 能级是一个很重要的参数,在平衡情况下,可以用它来描述导带、价带、杂质能级、陷阱、表面态上的载流子分布。在非简并情况下,  $n_0 p_0 = n_i^2$ ,  $n_0$  和  $p_0$  分别为平衡电子浓度和平衡空穴浓度,  $n_i$  是本征载流子浓度。但有过剩载流子的情形下,以上关系不再成立。这种情形下显然不再存在统一的 Fermi 能级,一般可以引进一个准 Fermi 能级来描述电子浓度和空穴浓度。

令  $n$  和  $p$  为非平衡条件下体内或表面空间电荷层中的电子密度和空穴密度,它们可以

表示为:

$$n = n_0 \exp \frac{E_{F_n} - E_i}{kT} \quad (3-123)$$

$$p = p_0 \exp \frac{E_i - E_{F_p}}{kT} \quad (3-124)$$

式中  $E_{F_n}$ 、 $E_{F_p}$  称准 Fermi 能级。由于  $n > n_0$ 、 $p > p_0$ ，因此  $E_{F_n}$  和  $E_{F_p}$  与平衡 Fermi 能级相比，都分别更靠近导带边和价带边，如图 3-35 所示。

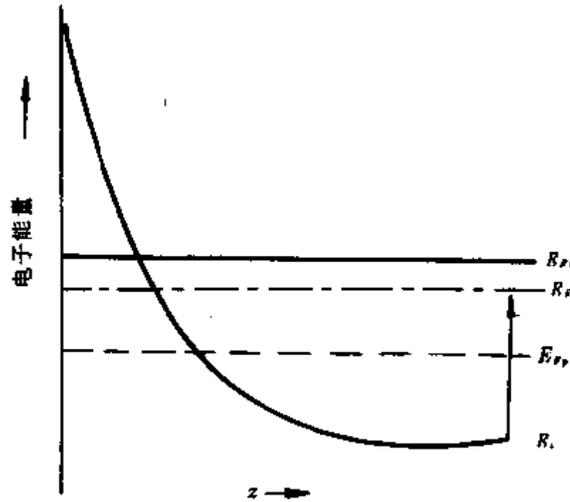


图3-35 n型样品的 Fermi 能级和准 Fermi 能级

但是值得我们注意的是，准 Fermi 能级不只限于形式上表示电子和空穴的浓度，它们可以 Fermi 分布函数的形式，分别描述导带和价带中的电子分布。半导体中流过的电流同准 Fermi 能级的梯度也有直接关系。

我们用准 Fermi 能级的概念来讨论流向表面电子电流和空穴电流。这些空穴和电子就在表面处复合。

沿  $z$  方向流动的电子电流由漂移电流和扩散电流两部分组成：

$$I_n = -q\mu_n n \frac{dV}{dz} + qD_n \frac{dn}{dz} \quad (3-125)$$

式中  $(-\frac{dV}{dz})$  是垂直于表面的电场， $D_n$  是电子扩散系数。由 Einstein 关系式， $D_n = (kT/q)\mu_n$ ，上式可写为：

$$I_n = \mu_n \left( -qn \frac{dV}{dz} + kT \frac{dn}{dz} \right) \quad (3-126)$$

利用(3-123)式，我们有

$$\frac{dn}{dz} = \frac{n}{kT} \left( \frac{dE_{F_n}}{dz} - \frac{dE_i}{dz} \right) \quad (3-127)$$

因此式(3-126)就变成：

$$I_n = \mu_n n \left( -q \frac{dV}{dz} + \frac{dE_{F_n}}{dz} - \frac{dE_i}{dz} \right) \quad (3-128)$$

$E_i$  随位置的变化和  $(-qV)$  一样，即

$$dE_i/dz = -qdV/dz \quad (3-129)$$

因此式(3-128)可以简化为

$$I_n = q\mu_n n \frac{dE_{Fn}}{dz} \quad (3-130)$$

同样,可以得到空穴电流

$$I_p = q\mu_p p \frac{dE_{Fp}}{dz} \quad (3-131)$$

从式(3-130)可得到表面空间电荷层两边  $E_{Fn}(z)$  的变化

$$E_{Fn}^{(2)} - E_{Fn}^{(1)} = -\frac{1}{q\mu_n} \int_0^z \frac{I_n}{n} dz \quad (3-132)$$

式中  $E_{Fn}^{(1)}$  和  $E_{Fn}^{(2)}$  是  $E_{Fn}$  在体内和表面处的值,积分是在空间电荷层上进行的。

Frankel 分析了式(3-132)所确定的准 Fermi 能级的变化,认为对于中等的复合情况,  $E_{Fn}^{(1)}$  和  $E_{Fn}^{(2)}$  之差小于  $kT$ , 因此可以认为,在整个空间电荷区内,  $E_{Fn}$  或  $E_{Fp}$  可以看作常数。

当材料中出现过剩载流子,或者在外电场作用下发生载流子输运时,实际上系统是处于一种准平衡态。一般把导带电子和价带空穴看成子系,电子子系和空穴子系分别与晶格平衡。上面所引进的电子和空穴的准 Fermi 能级实际上就是子系的化学势。存在有过剩载流子时,由于导带和价带两个子系的化学势(准 Fermi 能级)不等,子系间是不平衡的,电子将从化学势高的子系导带流入化学势低的子系价带,直至两者化学势相等,这就是过剩载流子的复合。若由于某种原因造成少数载流子的欠缺,则由式(3-124)可以看出,价带化学势( $E_{Fp}$ )将高于导带,这时将出现相反的情况,价带电子要向导带转移,形成电子空穴对,直至恢复平衡。由此可见,电子的“流动”方向并不是由它所处的能级高低决定,而是决定于准 Fermi 能级的高低。为此准 Fermi 能级是一个很有用的概念。

过剩载流子又称非平衡载流子,实际上它的能量分布与平衡分布是相同的,“非平衡”仅指数量上偏离了平衡值。这种载流子的特性基本上与平衡载流子差不多,故称过剩载流子似乎更为确切。相反在强电场下的一些热电子,它们的能量分布是非平衡的,但这时载流子浓度并未发生显著变化,所以这些载流子才是真正的非平衡载流子。

### 3.6.2 表面态的复合作用

表面复合是一种间接复合,是通过分布在禁带中的一些表面态(表面能级)进行的。表面复合的强弱决定于表面态的分布及表面势的大小。

在平衡状态下,表面态的占有几率  $f_s$  可以用 F-D 分布函数

$$\begin{aligned} f_s &= \left( 1 + \exp \frac{E_s - E_F}{kT} \right)^{-1} \\ &= \left( 1 + \exp \frac{E_s - E_F - qV_s}{kT} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (3-133)$$

来表示,式中  $E_s$  是平带时表面态能级,  $E_{s0}$  为能带发生弯曲后的表面态能级,  $E_{s0} = E_s - qV_s$ 。一般说来,  $f_s$  由表面态与表面层的自由载流子间的相互作用来决定。这些相互作用有图3-36所示的四种类别:

- (1) 表面态(每单位面积上)以  $k_1$  的速率俘获来自导带的电子;
- (2) 表面态以  $F_1$  的速率将电子发射到导带;
- (3) 表面态以  $K_1$  的速度俘获来自价带的空穴(也就是发射同价带空穴复合的电子);

(4) 表面态以  $E_s$  的速率将空穴发射至价带 (也就是俘获价带的电子, 因而产生空穴)。

对于导带电子和价带空穴, 每单位面积的净俘获率为

$$U_n = K_n - E_n \quad (3-134)$$

$$U_p = K_p - E_p \quad (3-135)$$

由此可见, 表面态占有几率  $f_s$  随时间的变化应满足以下关系式:

$$N_s \frac{df_s}{dt} = U_n - U_p \quad (3-136)$$

显然俘获速率应与表面未被占的表面态数目  $N_s(1-f_s)$  及表面电子数  $n_s$  成正比, 可以写为:

$$K_n = N_s(1-f_s)C_n n_s \quad (3-137)$$

式中  $C_n$  是一个电子在单位时间内被一个空表面态俘获的几率

$$C_n = \sigma_n v_n \quad (3-138)$$

$\sigma_n$  是表面态对电子的俘获截面,  $v_n$  是电子的热速度沿垂直于表面方向的分量。在室温下,  $v_n$  约为  $10^7$  cm/sec,  $\sigma_n$  的值在  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup> (吸引中心) 和  $10^{-25}$  cm<sup>2</sup> (排斥中心) 之间。对于一个中性中心,  $\sigma_n$  约为  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>。

同样我们可写出

$$E_n = N_s f_s e_n \quad (3-139)$$

式中  $e_n$  是由占据的表面态中发射电子的几率。对于非简并情况来说, 由于自由电子只占据导带中有效状态的一小部分, 所以  $e_n$  基本上不受  $n_s$  的影响。可以由平衡条件来推导出  $e_n$  的表示式。根据细致平衡原理, 在平衡时  $U_n = 0$  (以及  $U_p = 0$ ), 由式 (3-134)、(3-137) 和 (3-138) 可得:

$$N_s(1-f_s^0)C_n n_s^0 = N_s f_s^0 e_n \quad (3-140)$$

式中上标“0”表示平衡值, 则

$$e_n = C_n n_s^0 \frac{1-f_s^0}{f_s^0} \quad (3-141)$$

令

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= N_s \exp \frac{E_s - E_c}{kT} \\ p_1 &= N_s \exp \frac{E_v - E_s}{kT} \end{aligned} \right\} \quad (3-142)$$

式(3-141)可简化为

$$e_n = C_n n_1 \quad (3-142)$$

将上式代入式(3-139), 得

$$E_n = N_s f_s C_n n_1 \quad (3-144)$$

将式(3-127)和(3-144)代入式(3-134)中, 得:

$$U_n = N_s C_n [(1-f_s)n_s - f_s n_1] \quad (3-145)$$

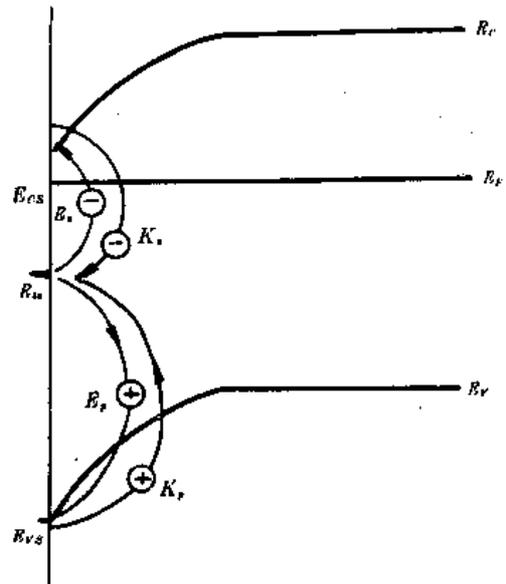


图3-36 表面态对电子、空穴的发射和俘获

同样,对于空穴可以得到类似的表达式

$$K_p = N_t f_t C_p \quad (3-146)$$

$$E_p = N_t (1 - f_t) C_p \quad (3-147)$$

$$U_p = N_t C_p [f_t p_n - (1 - f_t) p_p] \quad (3-148)$$

将式(3-145)、(3-148)代入(3-136)式,得:

$$\frac{df_t}{dt} = C_p n_n + C_p p_p - f_t [C_p (n_n + n_i) + C_p (p_p + p_i)] \quad (3-149)$$

式中  $n_n$  和  $p_p$  在非稳态条件下为时间的函数。根据已知条件,在由上式求得  $f_t$  后,可以进一步求出表面复合速度等参数。

### 3.6.3 电子和空穴在表面的复合

假定光照射到半导体表面,半导体为一薄片,光子能量  $h\nu$  大于禁带宽度  $E_g$ ,于是在半导体的表面会产生过剩电子-空穴对。显然,表面有很多陷阱和复合中心存在,因此表面的过剩载流子浓度会显著低于体内,在复合时,会有一部分载流子流向表面,并进一步被复合。

我们研究  $n$  型半导体,在表面处复合中心浓度为  $N_t$ 。过剩载流子对少数载流子浓度有明显影响。设表面处空穴浓度为  $p_n(0)$ ,平衡态空穴浓度为  $p_{n0}$ ,则过剩载流子的俘获率为:

$$U = \sigma_p v_{th} N_t [p_n(0) - p_{n0}] \quad (3-150)$$

式中  $v_{th}$  是载流子的热速度,  $\sigma_p$  为空穴俘获截面。若薄片厚度为  $d$ ,  $N_{st}$  为单位面积的复合中心,则:

$$N_t = N_{st} \quad (3-151)$$

单位表面的复合(即俘获)率为

$$U_s = \sigma_p v_{th} N_{st} [p_n(0) - p_{n0}] \quad (3-152)$$

如果我们认为复合率就是体内少子流向表面的反映,则

$$D_p \left. \frac{\partial p_n}{\partial x} \right|_{x=0} = \sigma_p v_{th} N_{st} [p_n(0) - p_{n0}] \quad (3-153)$$

式中  $D_p$  是  $n$  型半导体中空穴的扩散系数。上式中右边方括号前的项具有速度的量纲和速度的物理意义,一般称它为空穴表面复合速度(*surface recombination velocity of holes*),用  $s_p$  表示:

$$s_p = \sigma_p v_{th} N_{st} \quad (3-154)$$

这样,在表面被复合掉的过剩载流子,就象浓度为  $\Delta p = \Delta n = [p_n(0) - p_{n0}]$  的载流子以速度  $s_p$  流出表面一样。

在研究表面复合时,表面复合速度  $s_p$  是一个很重要的参数。 $s_p$  是一个结构敏感的参数。例如对于锗,根据不同的表面处理方法  $s_p$  在  $10^2 \sim 10^6 \text{cm/s}$  之间。一般说来,喷沙处理后的粗糙表面的  $s_p$  很大, Si 表面覆盖热氧化  $\text{SiO}_2$  后,表面复合速度在  $100 \text{cm/s}$  以下。

如果表面的复合中心有几个能态,或者是连续分布,计算表明,对表面复合起主要作用的是位于禁带中央 ( $\approx \frac{1}{2} E_g$ ) 的那些表面态。

## § 3.7 界面和晶界的电子过程

界面和晶界的电子状态和输运,对材料和元器件的光学性质、磁学性质和电学性质都起

着十分关键的作用。我们在这里主要讨论金属-半导体(M-S)界面态、半导体-氧化物(S-O)界面态的特性和对材料的影响。在界面态部分,重点介绍 Si-SiO<sub>2</sub>这种 S-O 界面的有关特性。Si-SiO<sub>2</sub>界面是目前在 S-O 界面中研究得较多,对它的性能也了解得比较清楚的一种界面。在实际工作中,S-O 界面是经常遇到的。希望通过对 Si-SiO<sub>2</sub>的讨论,在今后研究其它 S-O 界面时能得到一些启发和借鉴。此外我们还要讨论晶界等效电路、晶界势垒、晶界中电子的输运以及晶界介电特性等晶界电子过程。

### 3.7.1 金属-半导体界面

当金属和半导体接触时,由于两者的功函数不同,会发生电子转移,使接触界面处能带发生弯曲。图3-37(a)、(b)分别表示金属、半导体接触前后的能带图。图(a)是金属(M)和半导体(S)孤立态时的能带;图(b)是接触后的能带。图中将金属中的恒定势场和半导体中的周期性势场也画了出来。这里  $\phi_M$  是金属的功函数, $\phi_0$ 是半导体的 Fermi 能级与价带顶能量之间隔, $E_g$  是禁带宽度, $E_0$ 是真空能级;空间电荷层也示意地在图中表示了出来。

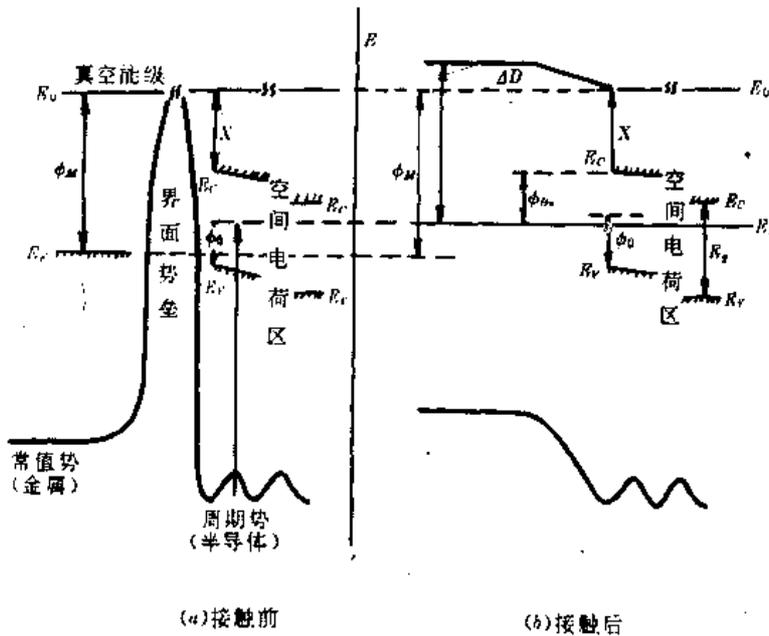


图3-37 金属-半导体界面能带示意图

金属功函数是体本征化学势  $\bar{\mu}$  与表面偶极矩  $D_s^M$  之和:

$$\phi_M = -\bar{\mu} + D_s^M \quad (3-155)$$

表面偶极矩  $D_s^M$  与表面取向有关,这就是不同晶面功函数有差别的主要原因。我们将  $D_s^M$  写为:

$$D_s^M = D_s^0 + D_s^E \quad (3-156)$$

式中  $D_s^0$  是用胶体模型算出的静电偶极矩电势,而  $D_s^E$  是结晶取向效应修正项。

对于一般掺杂半导体,导带电子浓度数量级不大于  $10^{18}/\text{cm}^3$ ,表面态密度约为  $10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 。利用 Poisson 方程,可以估计出表面空间电荷层中表面过剩电荷的典型值约为  $10^{12}/\text{cm}^2$ 。因此,对于重掺杂半导体,在一般情况下,表面空间电荷层效应可以略去不计;但对于轻掺杂半导体则必须考虑到表面空间电荷层的作用。在表面态密度相当高的场合,表面 Fermi 能级

基本不变,而且表面态占据情况亦基本稳定,则可以单独研究表面区(微区)的一些性质,以及它在金-半接触中的作用。

我们将半导体表面微区看成是具有相同价电子浓度的金属,则半导体的电子亲和势( $\chi$ )也与表面(电)偶极矩有关:

$$D_s^e = D_0^e + D_s^e \quad (3-157)$$

式中  $D_0^e$  是由胶体模型算出的静电偶极矩电势,它与表面势垒区的静电势变化有关。 $D_s^e$  是结晶取向效应修正项。

当金属与半导体接触达到平衡后,Fermi 能级必须相等。为了使 Fermi 能级一样,必定会发生载流子(电子或空穴)的转移,从而在金-半界面区形成电子势阱或势垒。我们讨论如图 3-38 所示的金属-半导体界面的一维模型,即认为金-半界面区有一个具有某种对称程度的势场,从而在理论上分析金-半界面态密度。

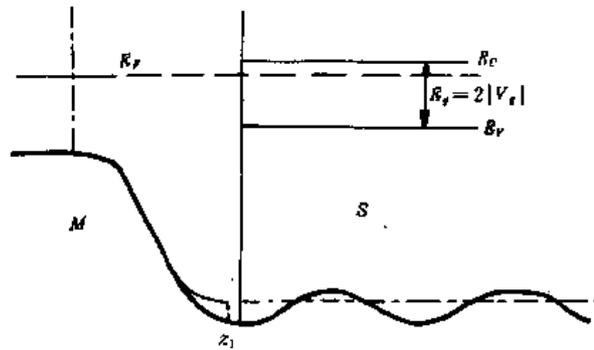


图3-38 金属-半导体一维模型

我们将界面的匹配平面置于  $z=z_0$  处,并假定半导体周期势的第一个极小值出现在界面金属一侧  $z=z_1$  处。这个假定的物理意义是,从金属到半导体,表面势垒是下降的。进一步又假定,有三个无限势垒或势阱,分别在  $z=z_0$  和  $z=z_0 \pm L$  处,其中  $L=Na$ ,  $N$  为半导体单胞总数, $a$  为晶格常数。

按照计算表面态时的做法,首先将一个无限势垒置于所讨论的界面,然后把它逐渐降低到真空势垒,引入波函数相移因子,再计算界面态密度。现在半导体表面是一块金属,而不是 § 3.2 中讨论的那样是真空,同时整个界面根据前面的假定,已移到金属中,所以,金属一侧的电子波函数不是单纯金属电子波函数,而应计入界面的扰动。为简单起见,假定界面势的扰动可用 WKB 来近似描述,则金属一侧电子波函数(没有归一化)可表示为:

$$\psi^M \propto P^{1/2} \sin \left[ \int_{z_0}^z P(z') dz' \right] \quad (z < z_0) \quad (3-158)$$

式中

$$P(z) = \sqrt{2[E - V(z)]}$$

对于在  $z=z_0$  和  $z=z_0-L$  处具有两个无限势垒的匹配平面左侧,本征值条件是

$$\int_{z_0-L}^{z_0} P(z') dz' = n\pi \quad (3-159)$$

半导体侧( $z > z_0$ ),由窄禁带半导体表面态理论可知,具有任意表面势垒的价带状态波函数应为

$$\psi^* \propto \sin[(q - g/2)(z - z_0) + \eta] + \alpha \sin[(q + \frac{1}{2}gz)(z - z_0) + \eta] \quad (3-160)$$

对于在  $z = z_0, z = z_0 + L$  处存在有两个无限势垒的匹配平面右倾系统,  $\eta = 0$ , 其本征条件为:

$$qL = n' \pi \quad (0 < n' < N) \quad (3-161)$$

式(3-160)、(3-161)中的  $q$  为 Brillouin 区的准动量, 它与波矢  $k$  的关系为  $q = 2\pi k$ 。

有关资料进一步计算了  $-L$  区有金属存在时, 波函数和界面态的情况, 得到界面态在禁带中连续分布, 在靠近导带底和价带顶处, 密度最大, 如图3-39所示。

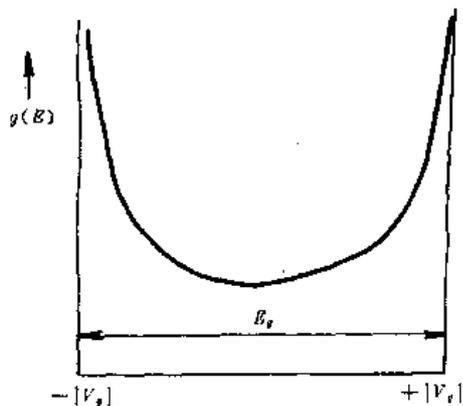


图3-39 金属-半导体界面态密度(在半导体禁带范围内)

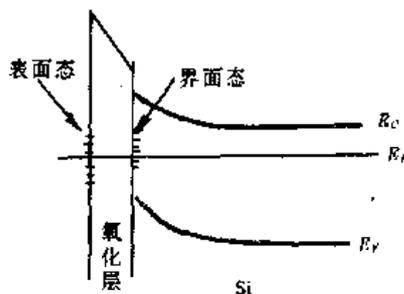


图3-40 SiO<sub>2</sub>-Si 的表面态和界面态

### 3.7.2 氧化物-半导体界面

许多半导体的表面都有一薄层的氧化物, 形成一个氧化物-半导体的 O-S 界面 (*oxide-semiconductor*), 由于许多氧化物是绝缘体, 有时这种界面也称为绝缘体-半导体 (*insulator-semiconductor*) 界面或 I-S 界面。对于 O-S 界面的电子态, 首先在 Si-SiO<sub>2</sub> 系统中发现, 并进行了深入研究。经过化学处理后的硅表面, 总是存在一层极薄的 SiO<sub>2</sub> 层, 这样 Si 材料实际上是由 SiO<sub>2</sub>、Si 两个系统组成, 它有一个表面(实际上是 SiO<sub>2</sub> 和空气的界面)和 SiO<sub>2</sub>-Si 的 O-S 界面。与 Si 表面界面有关的电子态, 有表面态与界面态两种。在 SiO<sub>2</sub> 表面的电子态, 距 Si 的真实表面有较远的距离, 中间隔一个 SiO<sub>2</sub> 内表面, 与 Si 交换电子较慢, 因此在外场作用下, 弛豫时间较长, 约为  $10^{-3} \sim 10^2 \text{sec}$ , 称为慢态 (*slow state*)。SiO<sub>2</sub>-Si 的界面态距 Si 近, 在外场作用下弛豫时间短, 约为  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{sec}$ , 故称快态 (*fast state*), 习惯上前者称为表面态, 后者称为界面态, 如图3-40所示。除了元素半导体外, 在很多化合物半导体的表面也有氧化层, 所以它们也具有快态和慢态。表面态的来源和特征我们已在 § 3.3、§ 3.4 中讨论过。下面我们仍以 SiO<sub>2</sub>-Si 界面为例来研究 O-S(或 I-S)界面态的性质。

#### 1. 界面态的来源和物理模型

表面态的产生是由于周期性势场在表面附近的中断, 根据 Tamm 和 Schokley 在理论上的估计, 其能级密度为  $10^{15}/\text{cm}^2$ , 这与 Si 的悬挂键密度相当, 这种情况已经在超高真空的清洁 Si 表面上观察到。

以 Si-SiO<sub>2</sub> 界面为例, 周期性势场在界面上并没有完全中断, 只是在这个区域发生了明显的偏离(或畸变), 由此会产生一定数目的附加界面电子态。从键价断裂的角度来看, 与表面态不同, 在界面上不可能每个硅原子都平均有一根悬挂键, 实际情况也是这样。例如 Si-SiO<sub>2</sub> 界面态密度仅为  $10^{12}/\text{cm}^2$ 。目前采用良好的工艺, Si-SiO<sub>2</sub> 界面态密度能达到  $10^{10}/\text{cm}^2$  或更

小。对于 Si-SiO<sub>2</sub> 界面态, 近年来有的资料上称之为界面陷阱。

Yndurain 和 Rubio 对一维的 Si-SiO<sub>2</sub> 真空双界面系统的界面态能级用 Green 函数进行了计算。结果是, 能级的位置与 SiO<sub>2</sub> 的厚度有十分密切的关系, 如图 3-41 所示。由图可见, SiO<sub>2</sub> 有一临界厚度 ( $L_c$ ), 当  $L > L_c$  时, 界面态能级进入价带, 也就是说, 这时在禁带内不产生附加能级。Yndurain 估计的  $L_c$  为 4 Å, 这相当于一层 SiO<sub>2</sub> 原子厚度。这就是说, 在 Si 上有一层 SiO<sub>2</sub> 时, Si 的非饱和悬挂键饱和 (由  $O \rightarrow O^{2+} + 2e$ , 提供电子), 所以 Si-SiO<sub>2</sub> 界面态密度很小。

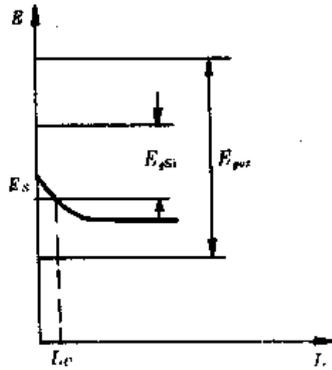


图 3-41 界面能级  $E_s$  位置与 SiO<sub>2</sub> 厚度  $L$  的关系

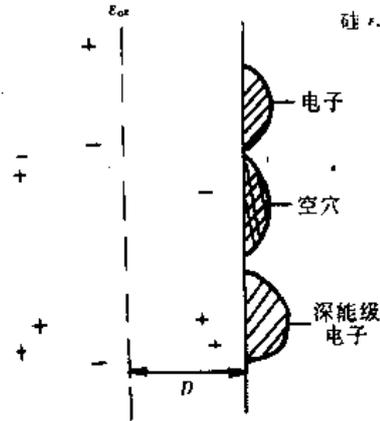


图 3-42 有效质量近似模型

下面介绍几种与界面态有关的物理模型。

#### (1) 有效质量近似模型

Goetzberger 等人认为, 界面态和固定氧化物电荷存在着密切的联系, 界面态是由 SiO<sub>2</sub> 中电离的杂质形成的, 数目大致相同的正电和负电中心构成的。如图 3-42 所示, 当这些带电的库仑中心靠近 Si-SiO<sub>2</sub> 界面 (距离  $< D$ ) 时形成界面态; 当这些带电中心距界面较远时 (距离  $> D$ ), 便构成固定氧化物电荷。

在 Si-SiO<sub>2</sub> 界面附近电荷可写成:

$$V(r) = \frac{q}{\left(\frac{\epsilon_{ox} + \epsilon_s}{2}\right)r} = \frac{Zq}{\epsilon_s r} \quad (3-162)$$

式中  $Z = \frac{2r_s}{\epsilon_{ox} + \epsilon_s}$ , 将上式代入定态 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(r)\right] \phi(r) = E \phi(r) \quad (3-163)$$

这是一个有心势场的 Schrödinger 方程, 其本征能量为

$$E_n = Z^2 \frac{m^*}{m_0} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot \frac{m_0}{2\hbar^2} \left(\frac{q^2}{\epsilon_s}\right)^2 \quad (3-164)$$

式中,  $m_0$ 、 $m^*$  分别表示电子质量和有效质量,  $n$  为正整数。对 Si-SiO<sub>2</sub> 系统,  $\epsilon_{ox} = 4$ ,  $\epsilon_s = 12$ ,  $Z^2 = 2.25$ 。当  $n=1$  时,  $m^* q^4 / 2\hbar^2 \epsilon_s^2$  值对电子和空穴分别为 0.04eV 和 0.06eV, 代入 (3-164) 式, 可知  $E_n$  位于  $E_c$  下 0.095eV,  $E_v$  上 0.135eV。这个数值与实验相吻合。若设  $n=2$  或  $n=3$ , 则得不到与实验一致的结果。实际上  $n=1$  对应的是 1s 态球形轨道, 而界面上的杂质原子轨道只能占一半的空间, 而非球形, 这样取  $n=1$  似乎不太合适。Goetzberger 为了解决以上矛盾, 将电子波函数改写为  $\phi(r)\psi(r)$  的形式,  $\phi(r)$  为允许带 Bloch 函数, 一进入 SiO<sub>2</sub> 层,  $\phi(r) = 0$ , 如此,  $\phi(r)$

$\psi(r)$  乘积在界面上自动终止,这样就可以取  $n=1$ 。Goetzberger 认为有些带  $2q, 3q$  的电荷中心也可能产生附加的界面态,它们对应的位置比较靠近禁带中心,因为双电荷或多电荷存在的几率较小,故对应的界面态密度也较低。

### (2) 氧模型

本模型认为,界面态是由  $\text{SiO}_2$  中非化学计量氧或者在界面上与硅结合松驰的氧所形成。如图3-43所示,在硅表面上的孤立氧原子或原子团,可分别形成受主或施主能级,这种形式构成的界面陷阱是一种电中性中心。中性中心界面陷阱(界面态)与电子或空穴的作用是一个带电的载流子和一个中性中心被极化后的相互作用,其势能按距离四次方的倒数而变化。由于氧模型和有效质量近似模型对载流子作用力的性质不同,对载流子的俘获特性(俘获截面)与温度的关系各不相同。由实验测定俘获截面  $\sigma(\sigma_m, \sigma_p)$  随  $T$  的变化,可以区分出界面态的来源。

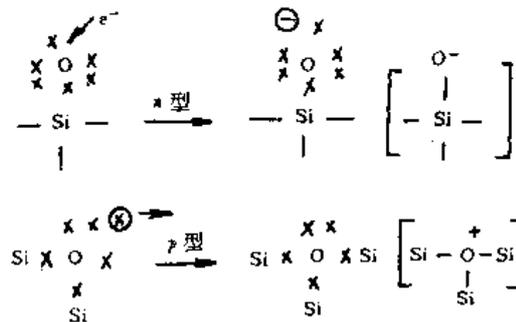


图3-43 界面态的氧模型

### (3) 失配位错模型

Neumark 认为,界面态和界面处失配位错存在有密切的关系,它聚集在失配位错线上。失配位错是由于界面处晶格失配而形成的,分布在界面的平面上。界面态密度就等于位错密度与每个位错产生的界面态数目的乘积。从 Neumark 失配位错模型可以得出下列一些有用的结论:(1)界面态密度具有晶向效应,由于晶向不同,失配程度不同,位错密度也就不一样。在(111)晶向位错最多,(100)晶向位错最少,故界面态密度也有相应规律。(2)受主界面态和施主界面态的区域与硅体内位错的特性密切相关。(3)失配位错可能形成界面态能带,在 MOS 器件  $1/f$  噪声实验中已观察到这个结果。

### (4) Deal 模型

根据 § 2.4 中的 Deal 模型,  $\text{SiO}_2$ -Si 系统分为氧化硅-界面过渡区-硅。Deal 模型认为界面态与界面过渡区中硅一侧的缺陷,如非饱和硅键有关。如果能将此非饱和硅键减少,则可减少表面态密度。此模型可以解释氢退火能减少界面态的原因。

必须指出,以上模型都是根据一些实验结果提出的,只是定性的,而且仅能解释部分现象。

## 2. 界面态在硅禁带中的分布

### (1) 施主界面态、受主界面态及其分布函数

若界面态能级含有电子时呈中性,释放电子后呈正电性,这种界面态称施主型;能级没有接受电子时呈电中性,接受电子后呈负电性,这种界面态称受主型。和表面态类似,施主型界面态能级在本征 Fermi 能级之下,受主型界面态能级则在本征 Fermi 能级之上。

根据半导体物理,电离施主界面态能级的分布函数为:

$$f_{ub}(E_{ub}) = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} e^{(k_f - k_{ub})/kT}}$$

$$= \frac{1}{1 + g e^{(k_f - k_{ub})/kT}}$$
(3-165)

式中  $E_{ub}$  为施主界面态能级,  $g$  为基态简并度, 对施主,  $g=2$ 。若界面态是禁带中的某一能级, 单位面积上界面态数目为  $N_u$ , 则电离施主(带正电)界面态密度为

$$N_{ub}^+ = f_{ub}(E_{ub}) N_u = \frac{N_u}{1 + g e^{(k_f - k_{ub})/kT}}$$
(3-166)

若界面态在禁带中连续分布, 设单位表面积单位能量间隔内的界面态数目为  $D_u(E)$  (即为界面态密度), 则电离施主界面态密度应以积分表示:

$$N_{ub}^+ = \int_{E_{ub}}^{E_{ub}} \frac{D_u(E) dE}{1 + g e^{(k_f - E)/kT}}$$
(3-167)

式中  $E_{ub}$ 、 $E_{ub}$  为连续施主界面态能级的上、下限。

电离受主界面态(被电子填充后带负电)的分布函数为:

$$f_{ua}(E_{ua}) = \frac{1}{1 + g e^{(k_{ua} - k_f)/kT}}$$
(3-168)

式中  $E_{ua}$  为受主界面态能级。因为每一受主界面态能由价带接受一个电子, 可以在两个自旋态中任选一个, 硅的价带中, 在波矢  $k=0$  处有两个简并的子能带, 所以式(3-165)中的  $g$  对受主界面态其值为4。电离受主(带负电)界面态密度可按式(3-166)、(3-167)类似方法计算。

### (2) 界面态在禁带中的分布

很多人用不同方法测量了 Si-SiO<sub>2</sub> 界面态在禁带中的分布。早期测量发现, 在硅的禁带中, 存在两个高密度峰, 如图3-44所示。其中一个靠近导带底, 起受主的作用; 另一个靠近价带顶, 起施主作用。峰值密度比平坦处高出一个数量级。近年来对 Si-SiO<sub>2</sub> 界面分布进行了精确测定, 发现其分布相当复杂, 一般有两种情况:

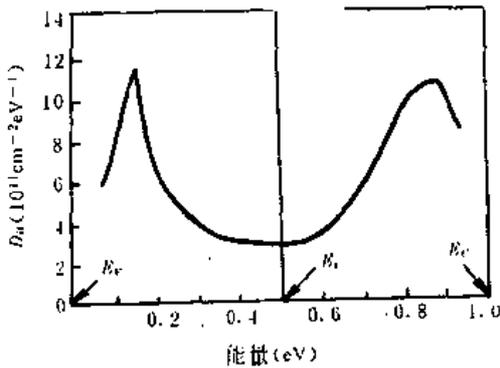


图3-44 界面态在禁带中的分布(双峰形)

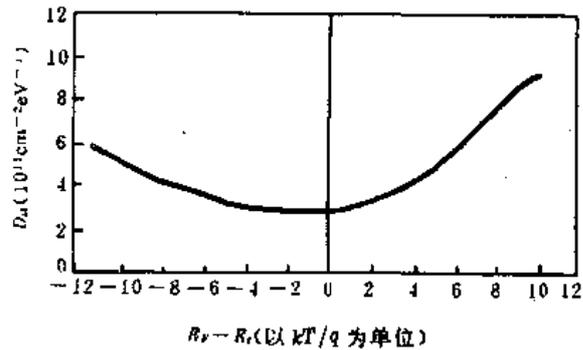


图3-45 界面态在禁带中的分布(U字形)

#### ① 不存在两个峰值的本征界面态

如图3-45所示, 禁带中部附近地区, 界面态密度较低, 靠近导带底和价带顶, 界面陷阱密度很快增加, 分布曲线呈“U”字形。目前一般认为, U型分布比较接近本征态情况。

#### ② Si-SiO<sub>2</sub> 界面区杂质界面态

在 Si-SiO<sub>2</sub> 界面处存在杂质或其它缺陷时,会在禁带内出现一些附加的界面态峰。峰的位置和形状由杂质的种类和浓度决定。现在普遍认为,早期测量到的如图3-44所示的双峰分布,实际上是杂质界面态。

表3-3列出了本征界面态和杂质界面态的主要区别。

表3-3 本征界面态与杂质界面态的比较

类别	界面态密度	界面态分布	物理来源	控制方法
本征界面态	随氧化退火条件和晶面取向而变	呈“U”字型	与三价硅(Si <sup>3+</sup> )或不饱和键有关	经300~500℃氢退火可减小界面态密度
杂质界面态	随 Si-SiO <sub>2</sub> 界面处的杂质浓度和退火条件而变化	在禁带中不同位置出现界面态峰值,峰的位置与杂质种类和工艺方式有关	与表面处的杂质和缺陷的互作用有关	控制界面处的杂质可减小界面态密度

除了受杂质的影响外,晶面方向、热处理的温度、气氛和时间等都能显著影响界面态。

### 3.7.3 晶界的电学性质

晶界为二个晶粒的过渡地区,界面两旁原子排列相当混乱,在理论研究时,它比表面或界面都难于处理。到目前为止,人们对晶界处的原子排列和电子结构的认识仍处于定性和半定量阶段。下面我们只对晶界的电子过程作简要讨论。

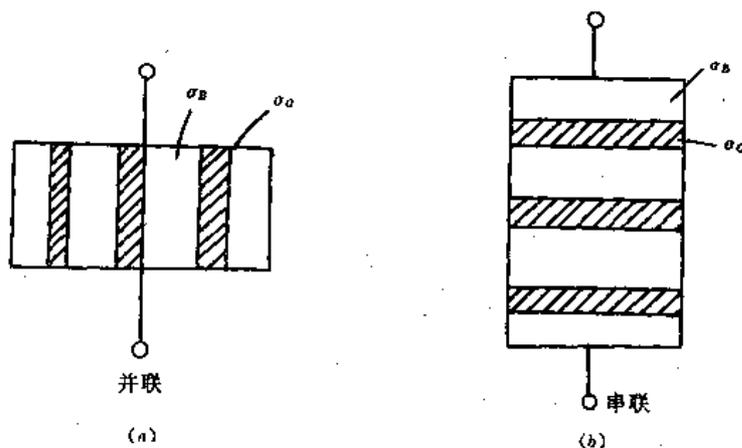


图3-16 晶界的两种等效电路

#### 1. 具有晶界相材料的等效电路

在有些多晶材料中,存在有晶界相,一般认为它们有其固有的电阻率和介电系数,在讨论它们的电学特性时,常常将它们看作两相混合体。

##### (1) 直流电阻

设晶粒电导率为  $\sigma_B$ , 晶界电导率为  $\sigma_0$ , 晶粒的体积百分比为  $\phi$ 。晶界相在体内的分布,可能有图3-16所示的两种极端情况,它们对应的电阻率为:

$$\sigma_t = (1 - \phi)\sigma_0 + \phi\sigma_B \quad (3-169)$$

$$\frac{1}{\sigma_s} = \frac{1-\phi}{\sigma_a} + \frac{\phi}{\sigma_b} \quad (3-170)$$

式中  $\sigma_s$  为并联电导,  $\sigma_c$  为串联电导。实际上晶界在材料中的分布非常复杂, 既有并联又有串联, 图3-47(a)为一种理想的晶界, 呈正方形。Wanger 用统计方法对多晶电导进行了计算, 他将晶粒看作小圆球, 圆球间区域为晶界弥散相 (*disperse phase*), 如图3-47(b)所示。这种情况下求得的总电导率为:

$$\sigma = \sigma_c \frac{1 + 2\phi \frac{1 - \sigma_c/\sigma_B}{2\sigma_c/\sigma_B + 1}}{1 - \phi \frac{1 - \sigma_c/\sigma_B}{2\sigma_c/\sigma_B + 1}} \quad (3-171)$$

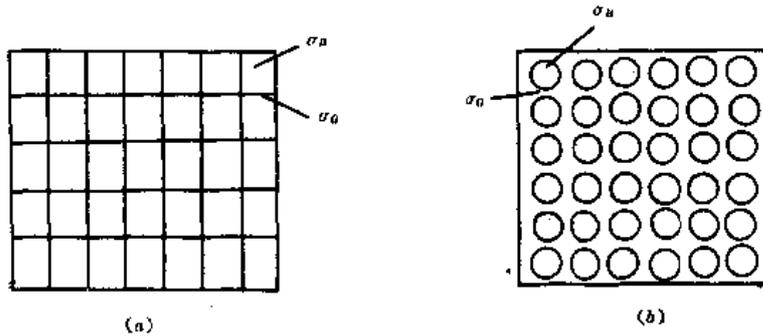


图3-47 理想的晶界(a)和 Wanger 模型(b)

由式(3-171)可见, 若  $\sigma_c \gg \sigma_B$ , 则:

$$\sigma = \sigma_c \frac{2(1-\phi)}{2+\phi} \quad (3-172)$$

若  $\sigma_c \ll \sigma_B$ , 则:

$$\sigma = \sigma_c \frac{1+2\phi}{1-\phi} \quad (3-173)$$

在通常情况下, 晶界相的体积比例  $(1-\phi)$  较小,  $\sigma_c$  和  $\sigma_B$  的数值有明显差别。设  $\phi = 0.999$ , 我们分两种情况进行讨论。

①  $\sigma_c = 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $\sigma_B = 1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $\sigma_B \gg \sigma_c$ , 即晶粒的电导远大于晶界的电导, 这时用 Wanger 公式(3-173)计算。

②  $\sigma_c = 1 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $\sigma_B = 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $\sigma_B \ll \sigma_c$ , 即晶粒电导远小于晶界电导, 这时用 Wanger 公式(3-172)来计算。

表3-4是由串联模型、并联模型和 Wanger 模型计算的 A、B 情况下的电导  $\sigma$ 。

表3-4 由不同模型计算出的  $\sigma$  值  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

	并 联 模 型	串 联 模 型	Wanger 模 型
情况①	0.999	$10^{-9}$	$3 \times 10^{-9}$
情况②	$10^{-3}$	$10^{-12}$	$7 \times 10^{-4}$

一般认为 Wanger 模型是建立在统计理论上的, 精确程度高。由表3-4可见, 对于高阻晶界 ( $\sigma_B \gg \sigma_c$ ), 串联模型的结果与 Wanger 模型值较为接近; 对于低阻晶界 ( $\sigma_B \ll \sigma_c$ ), 则并联模型的结果与 Wanger 模型值较为接近。由此可以得出以下结论: 高阻晶界用串联等效电路; 低

阻晶界用并联等效电路。

(2) 等效电路

对于多晶材料,晶粒彼此接触,晶界处形成晶界相或晶界区。从电子运动角度看,晶界处电势会发生变化,形成如图3-48所示的晶界势垒(当然也有可能生成晶界势阱,但这种情况较少遇到,对讨论晶界电流性能影响不大)。势垒的高度和宽度与外加电压及频率有关,可将它等效成晶界电阻  $r_b$ 、晶界电容  $C_b$  和晶粒的电阻  $r_c$ 。对于介电系数不是很大的材料,晶粒电

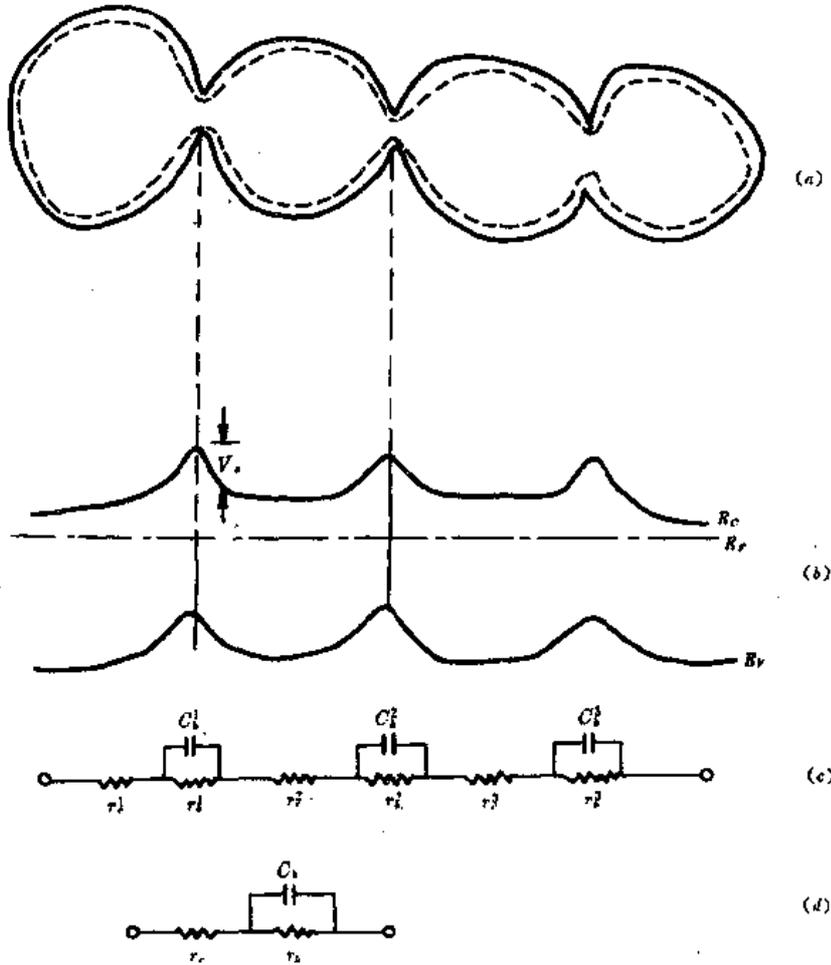


图3-48 (a)多晶材料的晶粒接触,(b)晶界势垒,(c)、(d)等效电路

容效应可以略去不计。由许多小晶粒和晶界组合系统的阻抗,可用图3-48所示的电路来等效。对于以上的等效电路,用  $r_c$  表示晶粒的总电阻,  $r_b$ 、 $C_b$  分别表示晶界的总电阻和总电容,则它的测量阻抗(measured impedance)  $Z$  为:

$$Z = (r_c + r_b) \left[ \frac{1 + \left( \frac{r_c}{r_c + r_b} \right)^2 (r_b C_b 2\pi f)^2}{1 + (r_b C_b 2\pi f)^2} \right]^{1/2} \quad (3-174)$$

阻抗  $Z$  和频率  $f$  的关系曲线如图3-49。由此图可见,如果频率很低,阻抗为  $r_c + r_b$ ,即频率低,晶界电容不起作用;高频时,由于晶界电容的旁路作用,晶界电阻对阻抗无贡献。

中等频率下测量,电流相位超前电压相位,在  $\lg Z$  和  $\lg f$  曲线的拐点处(inflexion point),相移达到极大值,此时的阻抗  $Z_c$  为高频阻抗与低频阻抗的几何平均值:

$$Z_c = [r_c(r_c + r_b)]^{1/2} \quad (3-175)$$

对应的频率为  $f_c$ , 由此可求得  $C_b$

$$C_b = \frac{1}{2\pi f_c r_b} \left( \frac{r_c + r_b}{r_c} \right) \quad (3-176)$$

损耗的表示式为

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{r_b C_b 2\pi f}{1 + (r_c/r_b)(1 + r_b C_b 2\pi f)} \quad (3-177)$$

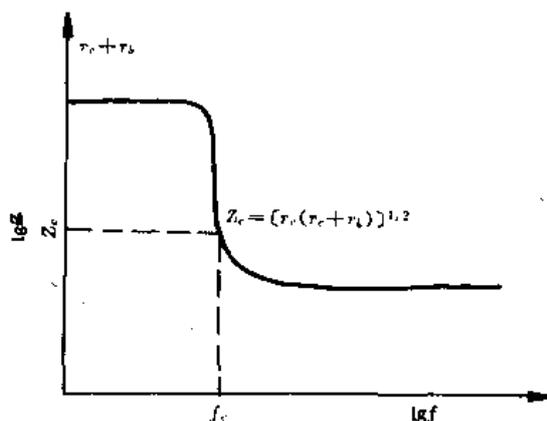


图3-49 阻抗和频率的关系曲线

最大相移 (*maximum phase shift*)

$$\operatorname{tg} \theta_{\max} = \frac{r_b}{2[r_c(r_c + r_b)]^{1/2}} \quad (3-178)$$

通过对材料阻抗的测量,可以得知晶粒的总等效电阻  $r_c$ ,晶界的总等效电阻  $r_b$ 和总等效电容  $C_b$ 。由此可见,用阻抗测量法,可以获得晶界电阻、晶界电容的数据,从而可以为更进一步研究晶界的具体性质提供信息。

## 2. 晶界势垒

### (1) 晶界势垒及空间电荷

如前所述,晶界处集聚有大量杂质缺陷和偏析相。对陶瓷材料而言,其质点都是带电荷的正负离子(空位也带电),它们在晶界上的凝集就必然使晶界带电。

我们以 NaCl 为例,在 NaCl 晶体中形成阳离子空位(带负电)的能量大概是形成阴离子空位(带正电)所需能量的三分之二。故加热时,在晶界或其它空位源的地点(表面、位错)会产生一个空间电场,它阻碍阳离子空位进一步发生和加速阴离子空位的发生。平衡时,晶体体内是电中性的,但晶界上带正电荷(此电荷为阳离子,集聚在晶界处),这种正电荷被电量相同而符号相反的空间电荷平衡。

通过以上讨论可以看出,晶界带电,其附近亦有类似的空间电荷区,在某种程度上,有点类似于半导体表面平衡时的情况(即能带可能发生弯曲)。

晶界上带的电荷,除材料的本征特性外,尚与掺杂、温度等因素有关,如图3-50所示。

由于氧化物中杂质浓度远大于平衡时的空位,故实际上晶界电荷主要由杂质控制。在优质瓷中,空间电荷宽度约为20~100 Å,温度降低,空间电荷区增加。

Kingery 根据外电场下晶界移动的情况,在高温下(500~1650°C),确定 NaCl、MgO 晶界

带负电荷,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶界带正电, 而  $\text{VO}_2$ 晶界似乎不带电。

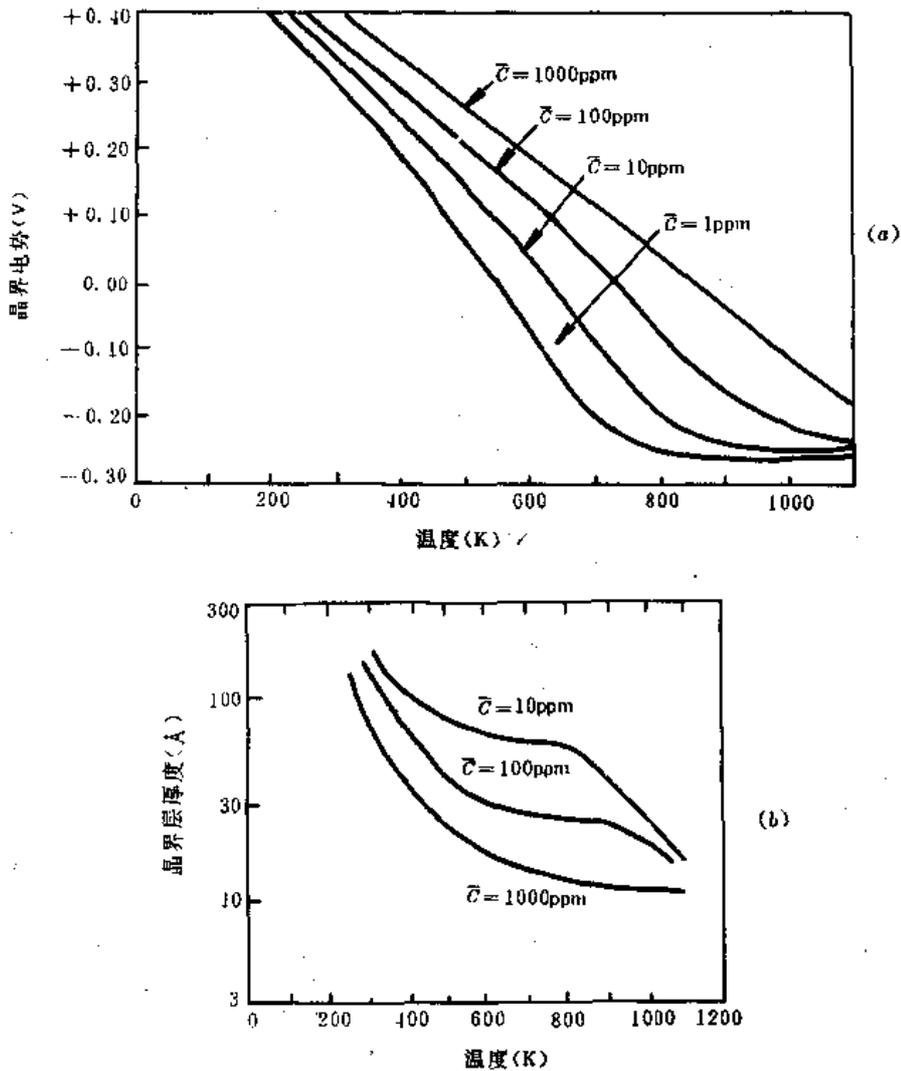


图3-50 晶界电势、晶界厚度与杂质含量及温度的关系

(a)含有不同浓度不等价溶质的 NaCl 晶界电势与温度的关系

(b)含有不同浓度不等价溶质的 NaCl 空间电荷层厚度与温度的关系

作为晶界来说, 一般而言, 它总是形成一个晶界势垒, 它是多数载流子运动时的主要阻碍部分。少子的复合中心, 有时还起着电流分路 (*electrical shunts*) 作用。

如果已知晶界上的杂质浓度(一般它确定后, 在整个过程中是守恒的), 且晶粒内部的有效杂质(指施主或受主)浓度已知, 则可以用 § 3.4 节类似的方法计算出势垒高度、耗尽层宽度等。

## (2) 晶界势垒的形成

如图3-51(a)所示, 晶界有一定宽度, 它和晶粒没有接触前(即没有达到平衡)的 Fermi 能级  $E_{F0B}$  低于晶粒的  $E_F$ 。接触之后, 晶粒与晶界的 Fermi 能级相等, 晶界的 Fermi 能级相应上升, 则界面态上接受一定数量的电子, 晶界带负电, 能带向上弯曲, 在晶界处形成双 Schottky 势垒, 如图3-51(b)所示。

设晶粒中施主杂质浓度为  $N_s$ , 晶界积累电荷为  $Q_{CB}$ , 晶界势垒宽度为  $d$ 。假定势垒区中施

主杂质完全电离, 则:

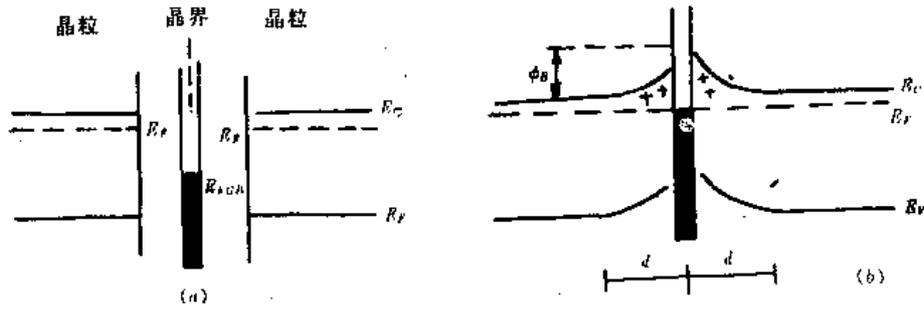


图3-51 晶界势垒的形成

(a)接触前, (b)接触后

$$Q_{cb} = 2N_d qd \quad (3-179)$$

晶界电势  $\phi$  可由 Poisson 方程求得:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{qN_d}{\epsilon_0\epsilon_s} \quad (3-180)$$

用耗尽层近似处理,  $x=d, d\phi/dx=0$ , 可求得:

$$\phi = -\frac{qN_d}{2\epsilon_0\epsilon_s} (|x| - d)^2 \quad (3-181)$$

晶界对应于  $x=0$  位置, 由上式可得势垒高度:

$$\phi_B = \frac{q^2 N_d^2 d^2}{2\epsilon_0\epsilon_s} \quad (3-182)$$

可见, 电子的转移使晶界处形成势垒, 这就是 Schottky 势垒。从  $\pm x$  方向看, 都有这样一个势垒。所以在整个界面处, 存在着背靠背的双 Schottky 势垒。

设界面态密度为  $N_s$  (个/cm<sup>2</sup>), 在耗尽层近似条件下, 界面态  $N_s$  和施主浓度  $N_d$  应满足以下关系

$$N_s = 2N_d \cdot d \quad (3-183)$$

故晶界势垒高度  $\phi_B$  为

$$\phi_B = \frac{N_s^2 q^2}{8\epsilon_s \epsilon_0 N_d} \quad (3-184)$$

在氧化锌压敏电阻、钛酸钡 PTC 热敏电阻和晶界层电容器中, 都是依靠晶界势垒进行工作的。这些材料的晶界势垒都被仔细地研究和测量过。对于 PTC 钛酸钡陶瓷, Ba 离子和 Ti 离子的面密度为  $6.25 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ , 而 O 的面密度为  $1.88 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 。可以根据材料在居里点  $T_c$  附近的电阻率  $\rho_{max}$  和室温电阻率  $\rho$  的比值, 来估算钛酸钡的界面态密度。对于一种典型的 PTC 热敏电阻 ( $\rho_{max}/\rho \sim 10^6$ ), 界面态密度约为 30%~40% 单原子层密度。Yet-Ming Chieng 和 Touichi Takagi 综合了有关资料的界面态密度, 如表 3-5 所示。

由表 3-5 可见, 界面态密度越大, PTC 强度 ( $\rho_{max}/\rho$ ) 就越大。界面态与某些杂质 (如 Mn 离子等) 在晶界区的偏析和界面缺陷有关。钛酸钡 PTC 材料中, 电子耗尽区的典型宽度为  $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 。

表3-5 PTC 热敏电阻中的界面态  $N_s$

$N_s$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$\rho_{\text{max}}/\rho$
$\sim 10^{14}$	$10^4$
$0.8 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{14}$	$10^{2.5} \sim 10^5$
$1.4 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{14}$	$10^{3.8} \sim 10^{5.5}$
$1.5 \times 10^{14}$	$10^8$ (小晶粒)
$1.5 \times 10^{13}$	$10^3$ (没有掺 Mn)
$3.9 \times 10^{13}$	$10^{4.1}$ (掺 Mn)

晶界势垒高度是直接受界面态的影响的,由(3-179)式可见,界面电荷  $Q_{os}$  愈大,  $d$  就愈大,因而势垒  $\phi_b$  也就愈高。 $Q_{os}$  受界面态密度和界面零电荷时的  $E_{Fos}$  的影响。在这里,若  $E_{Fos}$  高于  $E_F$ ,则会形成晶界势阱,也就是在晶界区产生积累层。一般来说,积累层的厚度约几百埃,对材料的电导不会产生太大的影响。因为有积累层的晶界相当于两个晶粒间形成欧姆接触。如果积累层晶界占材料中百分比比较大,且互相连通,则会引起旁路效应。

### 3. 晶界电流的主要机理

#### (1) 热发射电流

在没有外场时,晶界和晶粒处于平衡状态,由于热涨落,某些导带内的电子可以越过晶界势垒  $\phi_b$  从晶粒1进入晶粒2,产生热电子发射和热电子发射电流。同样晶粒2也要向晶粒1进行热电子发射。由于晶界势垒高度一样,晶粒发射出去的电子数与接受其它晶粒发射来的电子数相等,所以没有晶界电流。

若晶界上加上外偏压  $V$ ,则晶粒1、晶粒2不再处于平衡状态,双 Schottky 势垒变得不对称,如图3-52所示。

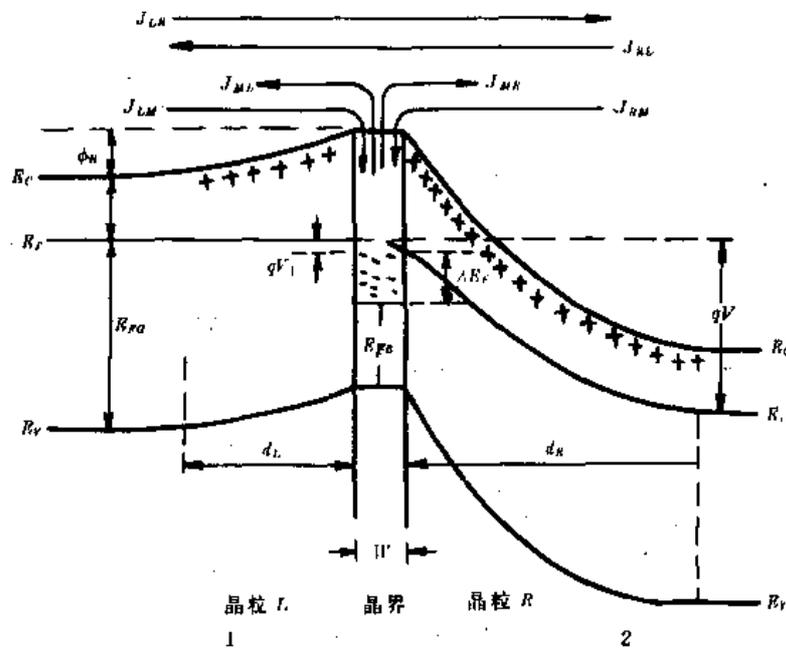


图3-52 流过晶界的各种电流

设流过晶界的电流是热电子电流,它的一般表示式为:

$$J = Ae^{-\psi/kT} \quad (3-185)$$

式中  $A$  为 Richardson 常数,  $\psi$  为势垒高度。

电子流过晶界时可能被界面态俘获,由左晶粒( $L$ )向右晶粒( $R$ )发射的电流  $J_{LR}$  为:

$$J_{LR} = (1 - C)Ae^{-(\zeta + \phi_n)/kT} \quad (3-186)$$

式中  $C$  表示热电子经过晶界势垒时被俘获的几率。同理,从右边往左边发射的电流  $J_{RL}$  为:

$$J_{RL} = (1 - C)Ae^{-(\zeta + \phi_n + qV)/kT} \quad (3-187)$$

式中  $V$  为外加偏压,现在认为大部分加在反向结(右边)上面。

当有外加偏压时,晶粒和晶界并不处于平衡态,所以没有统一的 Fermi 能级。在晶粒与晶界中心处 Fermi 能级差为  $qV_1$ ,在右晶粒与晶界处的 Fermi 能级差为  $qV$ 。

俘获电子流为:

$$J_{LM} = CAe^{-(\zeta + \phi_n)/kT} \quad (3-188)$$

$$J_{RM} = CAe^{-(\zeta + \phi_n + qV)/kT} \quad (3-189)$$

由晶界向两边晶粒发射的电子流为:

$$J_{ML} = J_{MR} = \frac{B}{2}e^{-(\zeta + \phi_n + qV_1)/kT} \quad (3-190)$$

平衡时,  $V=0, V_1=0$ , 没有电流流过晶粒和晶界,可求得  $B/2=CA$ 。在稳定态时,进入晶界的电流必须为零。由式(3-188)、(3-189)和(3-190)可求出稳定态时  $V_1$  与偏压  $V$  的关系:

$$qV_1 = kT \ln[2/(1 + e^{-qV/kT})] \quad (3-191)$$

当外偏压  $V > 3kT/q$  (此值在室温时为 75mV), 则

$$V_1 \approx (kT/q) \ln 2$$

所以  $V_1$  值甚小 ( $V \gg V_1$ ), 可以认为, 偏压全部加在右边势垒之上。

对流过晶粒的电流, 只要将通过截面的电流分量相加即得:

$$\begin{aligned} J_{dc} &= (J_{LR} - J_{RL}) + (J_{ML} - J_{MR}) \\ &= (1 - C/2)Ae^{-(\zeta + \phi_n)/kT} [1 - e^{-qV/kT}] \end{aligned} \quad (3-192)$$

当外加电压趋近于零, 直流电导 (dc conductance)  $g_{dc}$  可表示为

$$g_{dc} = (1 - C/2)(qA/kT)e^{-(\zeta + \phi_n)/kT} \quad (3-193)$$

由  $g_{dc}$  和  $1/T$  的 Arrhenius 关系作图, 可以求得  $\phi_{n0}$ , 即直流时的晶界势垒。在图(3-52)中  $\zeta$  表示 Fermi 能级至导带的距离, 它与温度有关, 所以  $\phi_{n0}$  也要受温度的影响。为此由  $g_{dc} \sim 1/T$  Arrhenius 关系作图的斜率  $E_A$  具有激活能的性质, 但它实际上包括以下三项

$$\begin{aligned} E_A &= -kd[\ln(g_{dc})]/d(1/T) \\ &= -\zeta + \phi_{n0} - Td(\zeta + \phi_{n0})/dT \end{aligned} \quad (3-194)$$

## (2) 隧道电流

由图3-52可见, 反向晶界势垒的高度随外加偏压  $V$  的增大而增大, 这里的平均电场  $\mathcal{E} = \sqrt{\frac{qN_D(\phi_n + V)}{2\epsilon_0\epsilon_s}}$ 。随着势垒高度的增加, 势垒的宽度则不断减小。当反向 Schottky 势垒宽达几十埃时, 则界面态上的电子会通过隧道效应, 进入右边反向偏压晶粒的导带中, 对电导作出贡献。在一定温度下, 界面态上的电子有一定密度, 当界面态上的电子被发射后, 又通过其它机理产生, 这样就保持了晶界电流的连续性。

流过晶界的隧道电流可近似表达为:

$$J_T = A_T \cdot \frac{N_A}{\epsilon_0 e} \cdot \frac{\phi_B + V}{\phi_B} \exp\left[-K \sqrt{\frac{m^* \epsilon_0 e}{N_A (\phi_B + V)}} \cdot \phi_B^{3/2}\right] \quad (3-195)$$

式中  $m^*$  为电子的有效质量,  $A_T$  是界面态状态密度的函数。由上式可见, 隧道电流随  $N_A(\phi_B + V)$  的增加而迅速增大。

#### 4. 晶界的介电性质

##### (1) 晶界电容

由图3-52的双重 Schottky 势垒, 有一定厚度的空间电荷( $d_L$  和  $d_H$ ), 它除了起阻挡作用外, 还有电容效应。

由公式(3-182)可计算出  $d_L$  和  $d_H$

$$d_L = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 e}{qN_A}(\phi_B - V_1)} \quad (3-196)$$

$$d_H = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 e}{qN_A}(\phi_B + V_2)} \quad (3-197)$$

式中  $V_1 + V_2 = V$ ,  $V$  为外加偏压。

晶界比电容用  $C$  表示, 它是由左右空间电荷电容的串联构成, 故有如下关系式

$$\frac{1}{C} = \frac{d_L}{\epsilon_2 \epsilon} + \frac{d_H}{\epsilon_0 \epsilon} = \sqrt{\frac{2}{q\epsilon_0 e N_A}} (\sqrt{\phi_B - V_1} + \sqrt{\phi_B + V_2}) \quad (3-198)$$

通常  $\phi_B \gg V_1, V_2 \approx V$ , 若令  $1/2C_s = \sqrt{\frac{2}{q\epsilon_0 e N_A}} \cdot \phi_B^{1/2}$ , 则有以下关系

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_s}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon_0 e N_A} (\phi_B + V) \quad (3-199)$$

即外加电压  $V$  和  $\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_s}\right)^2$  的关系应该是一条直线。图3-53是 ZnO 变阻器中不同含铝量时的实验曲线。由图可见, 它基本上满足(3-199)的关系。

##### (2) 晶界层电容

对于一些象 BaTiO<sub>3</sub> 等的高介电系数材料, 若在它们表面涂上一些 CuO、MnO<sub>2</sub> 等氧化物, 然后进行高温扩散, 则这些氧化物杂质将沿着晶界扩散, 形成介电系数小的绝缘晶界相, 如图3-54所示。由图可见掺 CuO 等的钛酸钡, 由高介电系数的 BaTiO<sub>3</sub> 相 (*H-phase*) 和低介电系数的晶界相 (*L-phase*) 构成, 其等效电路是两个串联电容, 晶界层电容  $C_{bl}$  可由下式求得:

$$\frac{1}{C_{bl}} = \frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_H} \quad (3-200)$$

式中  $C_L$  为晶界相电容,  $C_H$  为晶粒电容。由

$$C_L \propto \frac{\epsilon_L}{d_L}, \quad C_H \propto \frac{\epsilon_H}{d_H} \quad (3-201)$$

可求得

$$C_{bl} = \frac{1}{\frac{1}{C_L} + \frac{1}{C_H}} \quad (3-202)$$

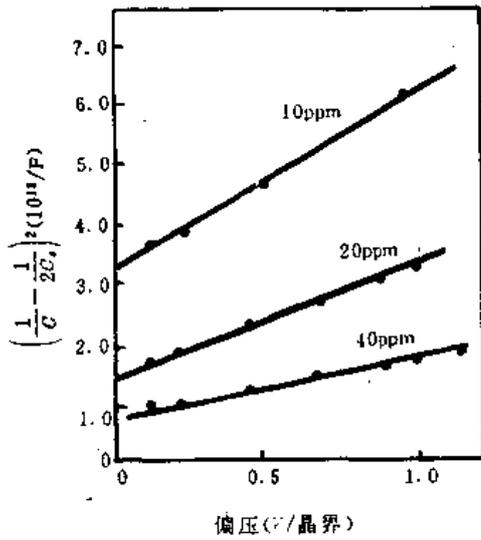


图3-53 ZnO 变阻器不同含铝量时晶界比电容与偏压  $V$  的关系

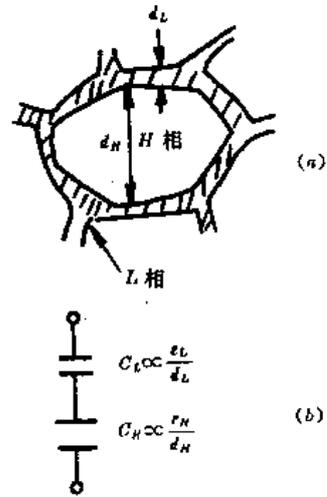


图3-54 晶界层电容器  
(a)微观结构 (b)等效电路

如果将晶界层和晶粒作为一种复合介质,则其有效介电系数(视在介电系数) $\epsilon_0$ 可表示为

$$\epsilon_0 = \frac{d_L d_H (\sigma_L - \sigma_H)^2}{(d_L \sigma_H + d_H \sigma_L)^2 \epsilon_H} \quad (3-203)$$

式中  $\epsilon_H$  为  $\text{BaTiO}_3$  的介电系数,  $\sigma_L$  为氧化物绝缘层的电导率,  $\sigma_H$  为  $\text{BaTiO}_3$  半导体的电导率,  $d_L$  为绝缘层的厚度,  $d_H$  为  $\text{BaTiO}_3$  晶粒的平均尺寸。

一般  $\sigma_L < 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_H > 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $d_L < 1 \mu\text{m}$ ,  $d_H > 10 \mu\text{m}$ , 故可以认为  $\sigma_H \gg \sigma_L$ ,  $d_L \sigma_H \gg d_H \sigma_L$ , 则(3-203)可以简化为:

$$\epsilon_0 \approx \frac{d_H}{d_L} \epsilon_H \quad (3-204)$$

由上式可见,有边界层的  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷的有效介电系数由  $\epsilon_H$  和  $d_H/d_L$  之积决定。 $\text{BaTiO}_3$  具有铁电性, 当它工作在顺电相时,  $\epsilon_H$  可达2000~3000或更高,  $d_H/d_L$  一般能做到大于10, 所以有晶界层结构的  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷, 可以用作大容量电容器。目前生产上得到的晶界层电容器的有效介电系数可达100,000左右, 损耗为0.033。

## 第四章 表面与界面现象

### § 4.1 吸附与偏析

#### 4.1.1 吸附现象和偏析现象

##### 1. 基本定义和常用术语

吸附是指固-气或液-气相表面上,气相原子(成分)在表面(界面)上的富集,这也就是气相成分(原子或分子)的表面(界面)浓度大于气相内。

偏析是指固-液、固-固界面上,液相或固溶体中原子(分子)在界面上富集,即液相或固溶体中溶质原子在界面上的浓度大于其基相。偏析(*segregation*)亦译作分凝。

由上可见,吸附和偏析的共性是:原子(分子)在界面上的富集。产生这种现象的根本原因是由于界面处晶格结构有严重畸变或者有残留的未配对键。吸附或偏析能使这种畸变减小或使键饱和,从而减小系统的自由能。从处理上来看,吸附比偏析要直观些。本节主要讨论吸附现象及其主要规律,这些规律原则上对偏析也适用。

当气体与固体接触时,在固体表面或内部将会发生对气体的容纳现象,称固体对气体的吸着(*sorption*)作用;反之在一定条件下,被吸着的气体又能释放出来,则称此为解吸(*desorption*)。如果一种物质把它周围的物质富集在表面(界面),则称吸附(*adsorption*);如果将另一种物质吸收到体内,则称吸收(*absorption*)。由此可见,*adsorption*和*absorption*是两个差别较大的概念。如氢气能够在很多金属表面吸附;对于钯、钼、铌等金属来说,氢既能被吸附又能被吸收。

通常称吸附物质的固体叫吸附剂(*adsorbant*),被吸附物质称吸附物(*adsorbate*)。吸附剂对吸附物有强烈的选择性。如镍箔能大量吸附氢,但几乎不吸附氮。活性炭、硅胶、氧化铝、钨、钼、钽等吸附剂有强烈的吸附气体能力。

吸附物的数量( $x$ )与吸附剂的温度( $T$ )和周围气体压强( $P$ )之间存在函数关系

$$x = f(P, T) \quad (4-1)$$

当  $T = \text{常数}$ ,  $x = f_1(P)$ ,  $x \sim P$  关系曲线称等温吸附线;  $P = \text{常数}$ ,  $x = f_2(T)$ ,  $x \sim T$  关系曲线称等压吸附线;  $x = \text{常数}$ ,  $P = f_3(T)$ ,  $P \sim T$  关系曲线称等量吸附线。

常用表面覆盖度(*surface coverage*) $\theta$ 来描述吸附物在表面的吸附程度,它的定义是:

$$\theta = \frac{x}{x_m} \quad (4-2)$$

式中  $x_m$  为布满一个单分子层的吸附量,  $x$  为在一定  $P, T$  条件下的吸附量。

##### 2. 平衡态吸附(偏析)及其处理方法

平衡态吸附(偏析)是指在发生吸附(偏析)时,吸附剂和吸附物处于热力学平衡状态,这时系统与一个大热源交换粒子和能量达到平衡,系统的温度和化学势是均匀的。在理论处理

时,往往简化成单晶和蒸汽交界面上的平衡吸附。

平衡吸附与蒸气相表面之间的扩散接触有关。实际上晶体和蒸气之间有一个过渡区(表面区),它的成分与体内有区别,这是由于表(界)面效应引起的。过渡区的一个重要特征就是不均匀性。动力学效应可能引起表面区非平衡浓度的改变。例如,在杂质和作热涨落运动的空位之间的相互作用可能引起溶质在表面上的堆积。表面过渡区中原子的迁移率由其内部平衡速度决定。在距离 $L$ 内,组分改变达到平衡的时间是 $L^2/D_s$ 数量级, $D_s$ 是吸附物的有效表面扩散系数,它与吸附原子在表面的分布结构有关。

吸附(偏析)理论可分为宏观理论、微观理论及统计理论等三种理论。

宏观理论又称热力学理论,应用一些热力学函数关系,可以求出吸附物的重量和压力、温度的关系。这是一种唯象的方法,但其结论具有普遍性,早期的吸附(偏析)理论就是建立在此基础上的。

微观理论是着重从吸附原子与衬底(吸附剂)之间以及吸附原子(分子)之间的相互作用(微观相互作用)考虑,因此要用量子力学作为工具来处理。近年来这种理论已取得较大进展。

统计理论则是采用统计力学的方法,求出系统的配分函数,然后以此为基础进行计算。实际上计算配分函数时,要知道原子间的相互作用、排列方式以及有关热力学函数。因此统计理论是宏观理论与微观理论的综合。

对于研究吸附(偏析)来说,以上三种理论起相辅相成的作用,都是必不可少的。

第一章中介绍过的各种表面分析技术以及红外光谱分析技术,是目前研究表面吸附和偏析的主要工具。

### 3. 研究表面吸附和偏析的意义

吸附和偏析能使表面(界面)区域附近的原子组分和原子排列发生显著的变化,这样在表面(界面)区的物理性质和化学性质发生明显的变化。例如金刚石,本来是良好的绝缘体,当它表面吸附一些物质之后,就有明显的表面电导。表面态密度、表面空间电荷层、表面陷阱、表面电子散射、表面声子谱、功函数、热电子发射、超导薄膜的转变温度( $T_c$ )等都与表面吸附现象有关。

溶质在晶界处的重新分布直接影响到材料的附着性、强度、高温蠕变和抗蚀耐磨性。二价杂质在氯化银晶界中的偏析直接影响其潜象能力。

催化、氧化、腐蚀与吸附和偏析有十分密切的关系。气敏、湿敏、离子敏和生物敏等传感器,就是利用吸附(解吸)现象来进行工作的。电子元器件的成品率、可靠性、老化性能在很大程度上受吸附和偏析的影响。工业技术上,高真空和超高真空的获得,气体的分离和纯化,废气中有效成分的回收等也是利用吸附现象来达到的。

由此可见,吸附和偏析是一种极为普遍的现象,对这种现象的研究既有理论价值,又有实际意义。

#### 4.1.2 吸附的类型和吸附能曲线

按照衬底(吸附剂)上表面原子(分子)与吸附质之间的作用力的性质,通常将吸附分为物理吸附和化学吸附两大类。下面我们逐一讨论它们的特性。

##### 1. 物理吸附

在发生物理吸附 (*physical adsorption*) 时, 衬底表面原子与被吸附原子间, 主要是 Van der Waals 色散力的作用。Van der Waals 力是电矩间的相互作用 (往往瞬间电矩起到重要作用), 这时不发生原子间电荷的转移。

两个原子间距离为  $r$  时, Van der Waals 吸引作用能可表示为:

$$e_D(r) = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad (4-3)$$

式中第一项表示电偶极矩间 (*dipole-dipole*) 的作用能; 第二项表示电偶极矩与四极矩 (*dipole-quadrupole*) 的作用能; 第三项表示电四极矩 (*quadrupole-quadrupole*) 间的作用能。

原子间的排斥能为:

$$e_R(r) = Br^{-m} \quad (4-4)$$

在通常情况下, 四极矩对吸引能的贡献甚小, 往往可略去不计。上式中  $m=12$ 。因此, 总的 Van der Waals 能为:

$$e(r) = e_D(r) + e_R(r) \approx -Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (4-5)$$

如果表面吸附很多原子, 则这个系统总的 Van der Waals 能为:

$$E(r) = \sum e_D(r_i) = -C_0 \sum r_i^{-6} + B_0 \sum r_i^{-12} = E_D + E_R \quad (4-6)$$

对于一个由离子组成的表面 (或含有极性基, 价电子云等), 这种表面是极性的, 在表面产生一个附加电场  $F$ , 这个附加电场使气体分子极化, 产生附加作用能  $E_P$

$$E_P = -\frac{1}{2} \alpha^2 F \quad (4-7)$$

式中  $\alpha$  为分子的极化率 (*polarizability*)。

如果分子本身具有电矩  $\mu$ , 则表面电场产生的附加能为:

$$E_{F\mu} = -F\mu \cos\theta \quad (4-8)$$

式中  $\theta$  为电矩与电场间的夹角。

对于  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等分子, 它们具有可观的电四极矩, 表面电场  $F$  与电四极矩作用能为  $E_{FQ}$ , 则总的 Van der Waals 能为:

$$E(r) = E_D + E_P + E_{F\mu} + E_{FQ} + E_R \quad (4-9)$$

$E(r)$  与  $r$  的关系如图 4-1 所示。

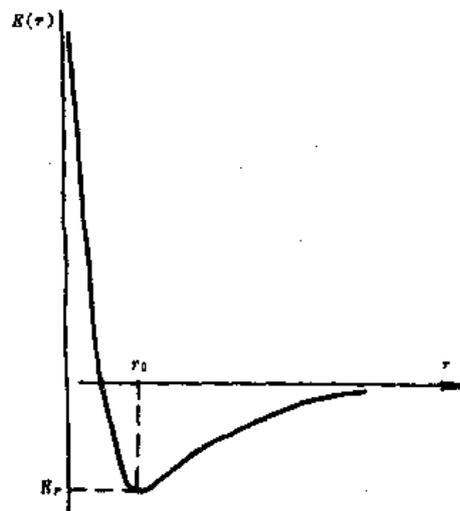


图 4-1 Van der Waals 能与距离的关系

由图可见,当吸附原子距表面为  $r_0$  时,系统的能量比  $r \rightarrow \infty$  (不与表面作用) 要低,所以原子被吸附在距表面  $r_0$  处,对应的能量称为吸附能(吸附热),用  $E_r$  表示。吸附能的常用单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  或  $\text{eV/molecule}$  ( $1\text{eV/molecule} = 96.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

物理吸附的吸附热较小,约  $8 \sim 20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (相当于  $0.1 \sim 0.2\text{eV/molecule}$ )。物理吸附热与气体吸附物的冷凝热同数量级,但略大于冷凝热。氩、氮、氩在钨丝上吸附热分别为  $8$ 、 $18$ 、 $35\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 它们的冷凝热分别为  $6.7$ 、 $9.0$  和  $12.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

物理吸附类似于蒸气的凝聚和气体的液化,没有电子转移,分子结构变化不大。被吸附的气体可以是单层的,但在更多场合下,物理吸附是多层的。

## 2. 化学吸附

发生化学吸附 (*chemical adsorption*) 时,衬底原子与被吸附的分子(原子)间发生了类似的化学反应——电子云重新分布或移动——旧的化学键被破坏,新的化学键产生。化学吸附热为  $170 \sim 350\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。往往这个过程要激活,其激活能约为  $50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在发生化学吸附时,衬底分子(原子)与吸附分子(原子)应作为一个系统来处理。根据吸附时电子云的分布方式,可将化学吸附分为离子吸附和共价吸附两种。

### (1) 离子吸附

在发生离子吸附时,吸附的原子(分子)会俘获或释放出载流子(电子或空穴)。对于纯离子吸附,不存在局部的衬底与吸附原子(分子)的相互作用;将离子束缚在衬底表面上的力纯粹是静电力,如图 4-2 所示。由图可见,氧分子的三个电子 ( $3\text{O}_2^-$ ) 是由半导体中提供的,在硅的表面层中有三个空穴(以  $\bigcirc$  表示)。表面区和  $\text{O}_2^-$  的作用是纯的静电力。

离子吸附 ( $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^-$  等) 后,如果要发生脱附,则所需的脱附能量由电子转移能和分子形成能之和组成 ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$ 、 $2\text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$ )。这是因为脱附物总是以中性分子形式离开衬底表面的。

在离子吸附时,会有载流子转移到吸附气体上,而衬底表面留下反号电荷,这样就建立了一个双电层。如果衬底是半导体,则形成空间电荷区,对半导体表面的物理性质(特别是电学性质)产生重要影响;吸附在表面的离子或其络合物,则既能起陷阱作用,又可起复合中心作用。

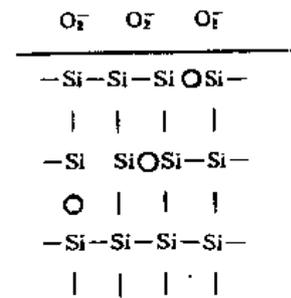


图 4-2 硅表面氧离子吸附示意图

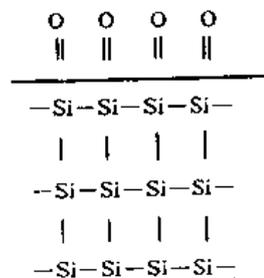


图 4-3 硅表面氧共价吸附示意图

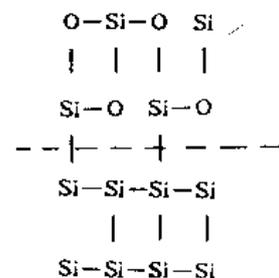


图 4-4 Si 表面的分离相

## (2) 共价吸附

共价吸附时,在衬底表面与吸附物之间产生了局部的键合。这些键包括共价键和配位键。电子被局部定域在衬底表面,故又称纯局域相互作用的化学吸附。共价吸附时,不会在半导体导带或价带中注入或抽取自由载流子,故不产生空间电荷区。图 4-3 是硅表面氧共价吸附示意图,可以很清楚地看出它和图 4-2 的区别。

在化学吸附中,纯离子吸附甚为罕见,因为它代表没有共价成分的完全电子转移。实际上由于衬底表面的畸变势场或附加电场,使吸附原子(分子)发生不同程度的极化,所以在发生电子转移时,总带有或多或少的定域性质。

在 Ge 和 Si 上的氧化层,其厚度为 10 多个  $\text{GeO}_2$  或  $\text{SiO}_2$  分子,它们主要是共价吸附后再长大,比起表面外离子吸附氧(假定为  $10^{-3}$  单层)对表面的影响来说,几乎可以忽略不计。这是因为自由载流子通常不参与定域作用,但却参与离子吸附过程。当氧与 Si(或 Ge)反应时,生成  $\text{SiO}_2$ (或  $\text{GeO}_2$ ),氧从表面 Si 处接受电子,但没有向价带注入自由空穴。这种被氧化的 Si 原子好象就从根本上“离开”了 Si 晶体,相应的价电子和价电子能带也随之消失,这种情况称表面分离相。这种“新相”的形成通常很少有电效应,如图 4-4 所示。

## (3) 化学吸附的特点

① 低温下化学吸附和脱附速率都很慢,随着温度升高,吸附和脱附速率显著增加,但是只有在高温下才能建立起化学平衡。

② 化学吸附要求一定的激活能(活化能),一般为  $50\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,但也有少数不需要激活的化学吸附,其吸附和脱附速率很快。

③ 化学吸附的作用力是短程化学亲和力,所以吸附一直进行到表面键力饱和为止,因此,在表面只能吸附单层吸附物。

④ 化学吸附有特殊的选择性,与衬底表面原子的电子结构和吸附原子(分子)的结构有关,不同晶面的化学吸附性质也各不相同。

## 3. 吸附能曲线

物理吸附能曲线已在图 4-1 中给出。当  $r \rightarrow \infty$  时,  $E \rightarrow 0$ , 表示孤立系统(衬底表面与吸附原子间无相互作用)。在  $r_p$  处  $E$  为最小( $E_p$ ), 这就是吸附原子距衬底的距离,  $E_p$  即为吸附热。 $E_p < 0$  表示吸附后使系统能量降低,所以物理吸附能自行发生。

某些气体,它们既能发生物理吸附又能发生化学吸附,其典型的吸附能曲线如图 4-5 所示。

由图可见,  $E \sim r$  关系曲线上有两个极小值, A 对应于物理吸附,距离为  $r_p$ , 能量是  $E_p$ ; C 对应于化学吸附,距离为  $r_c$ , 能量为  $E_c$ 。  $r_p > r_c$ , 表示物理吸附在距衬底较远的范围发生,这是因为 Van der Waals 力是一种长程作用力,而发生电子转移的化学键合是一种短程作用,故  $r_c$  较小。从物理吸附到化学吸附要经过一个势垒( $E_p$ ),这个势垒保证了物理吸附的存在,否则所有吸附原子都将位于能量最小的化学吸附态。

图 4-5 实际上是由物理吸附能曲线和化学吸附能曲线叠加而成的。我们以氢在金属表面的吸附为例来进行分析。物理吸附时,氢以氢分子( $\text{H}_2$ )的形式吸附在表面;化学吸附时以氢离子( $\text{H}^+$ )形式吸附在表面。它们分别有各自的吸附能曲线。图 4-6(a)中, LFP 曲线是 Van der Waals 能曲线(物理吸附),在距离较远时( $r$  较大时),它的能量比化学吸附能曲线  $HIGCFI$  要小,故在金属表面的物理吸附是以  $\text{H}_2$  分子形式吸附的。当距离近( $r$  较小)时,化学

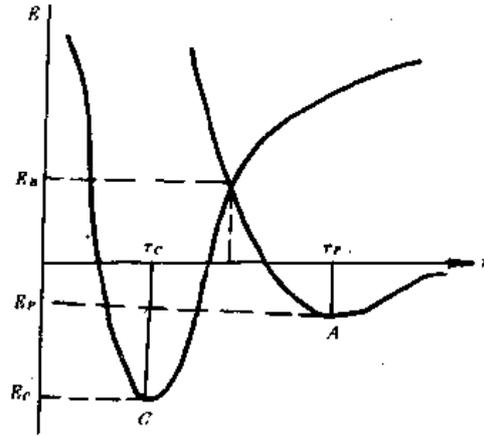


图 4-5 物理吸附和化学吸附同时存在时的吸附能曲线

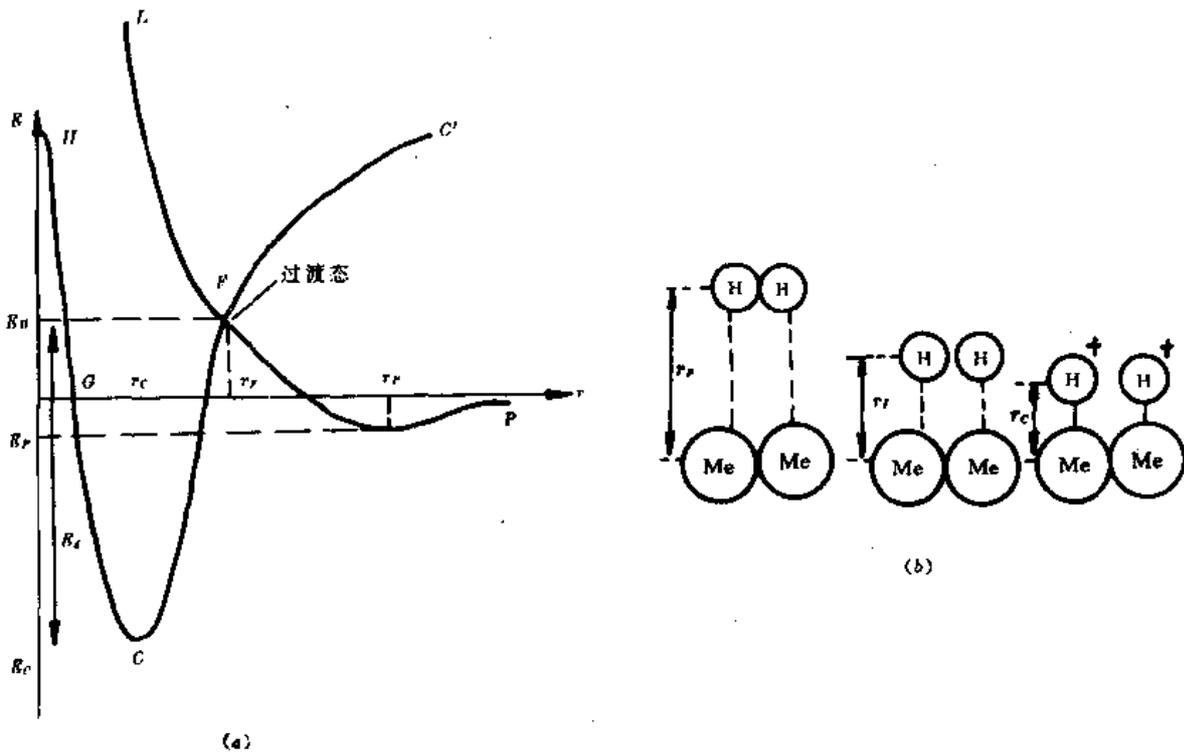


图 4-6 氢的吸附能曲线(a)及其吸附态(b)

吸附的能量比物理吸附要低,就发生氢原子(氢离子)形式的化学吸附( $H_2 \rightarrow 2H \rightarrow 2H^+$ )。当氢分子解离成氢原子时需要解离能,可以认为解离能是从物理吸附到化学吸附所需吸附活化能  $E_a$  的主要成分。曲线上  $F$  对应的状态称过渡态,它与金属表面的距离大于  $r_c$ ,小于  $r_r$ ,原子间只有很微弱的联系。一到过渡态,立即发生化学吸附,这时分别以原子(或离子)形式吸附在金属衬底的表面。图 4-6(b)形象地表示出氢的物理吸附态、过渡态、化学吸附态等三种情况。

从化学吸附到解吸( $r \rightarrow \infty$ )需要越过一个较高的势垒  $E_d$ :

$$E_d = E_c + E_u \quad (4-10)$$

$E_d$  称化学解吸(脱附)活化能。

根据 Van der waals 作用能曲线和化学吸附曲线间的相互关系, 叠加的作用能曲线有如图 4-7 所示的三种情况。通常称  $E_u > 0$  为活化化学吸附, 这个过程需要激活, 故过程进行得较慢, 又称慢化学吸附。 $E_u \leq 0$ , 称非活化化学吸附, 过程为自发进行, 且吸附速率很快, 称快化学吸附。许多双原子分子在过渡金属(Ti、Zr、Ta 等)上的吸附均为快吸附。

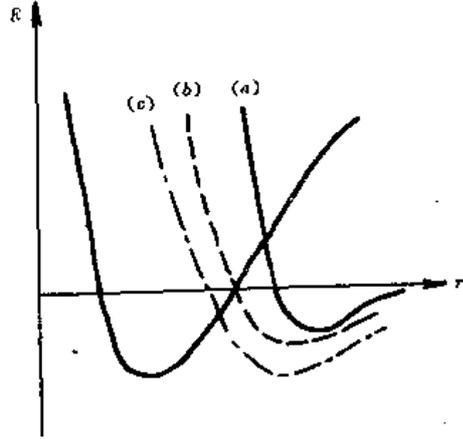


图 4-7 三种可能的化学吸附

从吸附速率的角度上考虑, 如果活化能很小, 经常能观察到快吸附。如氧、氮在钨丝上, 氢在镍丝上的化学吸附活化能分别为 2.5、1.7 和 1.7 kJ · mol<sup>-1</sup>, 所以是快吸附。氧在 NiO、ZnO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 一氧化碳在 ZnO 上以及乙烯在 Cu<sub>2</sub>O 上的吸附活化能等于零, 吸附热分别为 226、180 和 84 kJ · mol<sup>-1</sup>, 所以吸附过程很快而且气体分子在衬底表面附着性很好。

#### 4. 吸附的能带模型

图 4-8 表示金属的能带和原子距离金属表面不同位置时的能态。图中  $\phi$  表示功函数,  $I$  为电离能,  $A$  为电子亲和势 (Electron affinity)。

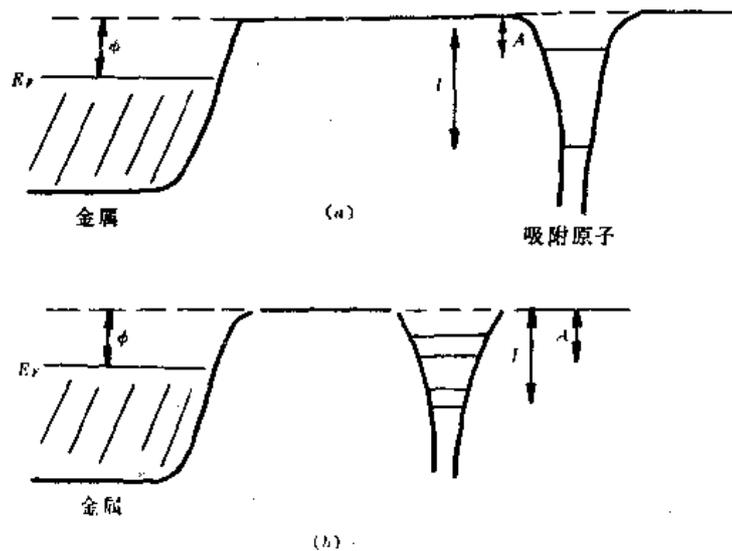


图 4-8 吸附原子与金属表面的作用

(a) 孤立原子 (b) 原子靠近金属表面

如果吸附原子的电离能  $I$  小于金属的功函数  $\phi$  (如铯的  $I = 3.87\text{eV}$ , 钨的  $\phi = 4.5\text{eV}$ ), 则电子就会从吸附原子移向金属, 吸附原子电离, 表面带正电, 这样能使热电子发射效率大为提高。

如果吸附原子的电子亲和势  $A$  比金属的功函数大 (如氯原子的  $I = 3.6\text{eV}$ , 金属铯的  $\phi = 1.8\text{eV}$ ), 则电子会从衬底移动到吸附原子上, 成为负离子, 表面带负电荷。有时还会在表面生成化合物。在上面这个例子中, 氯与铯反应生成化合物氯化铯。

第三种情况是  $I > \phi > A$ , 则不发生电子转移, 吸附原子以中性形式停留在表面。许多金属的功函数值为  $4 \sim 6\text{eV}$ , 氢的电离能  $I = 13.6\text{eV}$ , 电子亲和势  $A = 0.7\text{eV}$ , 所以氢在大多数金属上是中性吸附。

上面的讨论是比较粗略的, 因为我们没有考虑到金属中电子状态和吸附原子能级间的相互作用。当原子靠近金属表面时会产生微扰作用, 亲和势能级和电离能能级分别会分裂成带, 金属能带中的电子与电离势能带和亲和势能带间可以通过隧道效应互相作用。这时金属与吸附原子间要有共同的 Fermi 能级, 除部分电子交换外还可能有定域态。由此可见, 在吸附现象中, 衬底表面与吸附原子(分子)间的作用是多样化的。

### 4.1.3 吸附曲线和吸附公式

#### 1. 吸附曲线

吸附曲线是用来表示吸附量、吸附质分压和温度之间的关系。在下面的讨论中, 吸附量用  $a$  来代表, 它有两种表示方法:

$$a = \frac{x}{m}$$

式中  $x$  为吸附气体的摩尔数,  $m$  为吸附剂的重量(用克作单位)。或

$$a = \frac{v}{m}$$

式中  $v$  为吸附体的体积。若吸附剂  $m$  不变, 则  $a \propto \frac{v}{x}$ , 所以有很多资料直接用  $x$  或  $v$  来表示吸附量。吸附曲线可以用函数关系表示:

$$a = f(P, T) \quad (4-11)$$

实际上式(4-11)与(4-1)是等效的。吸附曲线有如下三种形式:

#### (1) 吸附等温线 (the adsorption isotherm)

吸附等温线是表示在规定的温度下平衡吸附时气体分压同吸附量之间的关系。在很多资料上所列举的吸附曲线, 实际上都是指吸附等温线。通过对很多吸附现象的观测, 可知吸附等温线主要有以下五种类型, 如图 4-9 所示。

吸附等温线的形状由吸附剂本身的特性和结构(如单晶、多晶、气孔形状和尺寸等)以及吸附物的原子成分和电子结构等因素来决定。曲线 I 称 Langmuir 型, 是单分子层吸附, 它会趋于饱和; 其它的都是多分子层吸附, 与表面孔结构有关系; N、V 有回线 (hysteresis loop)。曲线 VI 是七十年代才发现, 较少见, 吸附呈阶梯形, 可能包括几种过程。

#### (2) 吸附等压线 (the adsorption isobar)

吸附等压线表示在吸附质某一规定的分压下, 温度与吸附量的关系。无论是物理吸附或化学吸附, 过程都是放热的, 在过程进行时温度会升高, 所以吸附量总是下降的。物理吸附过

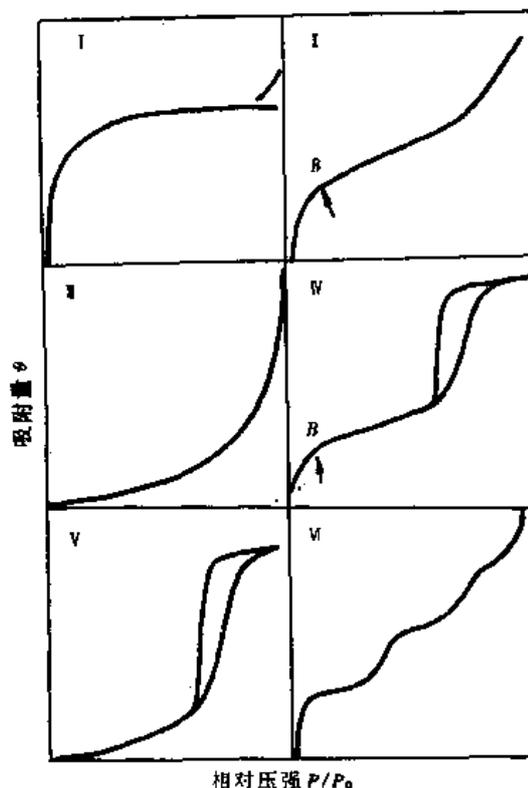


图 4-9 五种类型的吸附等温线

程进行迅速,容易观察到吸附量随温度下降的现象,化学吸附过程进行较慢,特别在低温时,要达到稳定平衡要较长时间。在中间温度范围,如果某种气体既有物理吸附又有化学吸附,则处于非平衡吸附状态。物理吸附随温度上升而下降,但刚发生的化学吸附则很强,所以吸附量随温度上升而增加,直到某一温度之后,化学吸附达到了平衡态,吸附量又随温度升高而减小。图 4-10 是 CO 在 Pt 表面上的等压吸附曲线。图(a)为物理吸附,(b)为非平衡化学吸附(吸附量与衬底的结构和历史有关),(c)为化学平衡吸附。

化学吸附的激活能  $E_a$  与覆盖度  $\theta$  有关,一般来说  $\theta$  增加,  $E_a$  也增加。在(b)区,吸附速率由 Elovich 方程来描述:

$$\frac{dr}{dt} = ae^{-br} \quad (4-12)$$

式中  $r$  为吸附物体积,  $a, b$  是随温度变化的两个常数。

### (3) 吸附等量曲线 (the adsorption isostere)

吸附等量曲线表示在吸附物质数量一定的情况下,吸附质平衡分压  $P$  和温度  $T$  的关系。 $P$  与  $T$  有以下的克拉珀龙方程 (Clapeyron's equation):

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_a = - \frac{\Delta \bar{H}_{\text{吸附}}}{RT^2} \quad (4-13)$$

从  $\ln P$  和  $T$  曲线上的斜率可以求出在某温度  $T$  时的吸附热  $\Delta \bar{H}_{\text{吸附}}$ 。

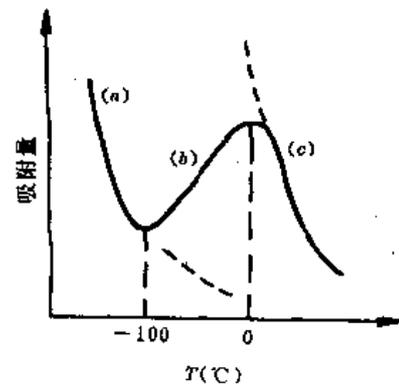


图 4-10 CO 在 Pt 上的吸附等压线

## 2. 等温吸附公式

### (1) 朗格缪尔 (Langmuir) 单分子层等温吸附公式

Langmuir 在 1916 年首先导出了等温吸附公式。他作了以下两个假设:

① 气体在固体表面为单分子层吸附,只有气体分子(原子)撞到“空白”的固体表面,才被吸附。

② 被吸附的分子从固体表面的逃逸几率(平均居留时间)不受周围吸附分子的影响。

假定②实际上认为表面是均匀的,吸附分子只与衬底表面原子发生作用,彼此间无相互作用。

吸附过程可用下式表示:



式中  $A$  为被吸附的分子,  $M$  为表面吸附位置,  $A - M$  是吸附络合物。公式(4-14)从左到右为吸附,从右到左为脱附(解吸);  $k_a, k_d$  分别表示吸附速率和脱附速率。

对于均匀吸附的情况,设温度为  $T$  时固体表面的覆盖率为  $\theta$ ,则由质量作用定律可求出:

$$\text{吸附率} = k_a[A][M]$$

$$\text{脱附率} = k_d[A - M]$$

在平衡吸附时,  $[A]$  可用平衡下气体分压  $P$  代替,  $[M]$  可用没有被吸附态浓度  $(1 - \theta)$  代替,  $[A - M]$  用吸附覆盖率  $\theta$  代替。平衡时

$$k_a P (1 - \theta) = k_d \theta$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (4-15)$$

式中  $b = k_a/k_d$ , 称分子在固体上的吸附系数。公式(4-15)称 Langmuir 单分子吸附等温式。

由式(4-15)可见,当气体分压很小时,  $bP \ll 1$ , 则  $\theta = bP$ , 这时  $\theta$  (也就是吸附量  $x$ ) 与气体分压成正比, 这就是 Henry 定律。当压力相当大时,  $bP \gg 1$ ,  $\theta \approx 1$  表示表面吸附已经饱和, 即吸附量不随分压而变。 $\theta$  与  $P$  的关系如图 4-11 所示, 它与第 I 类等温吸附曲线很一致。

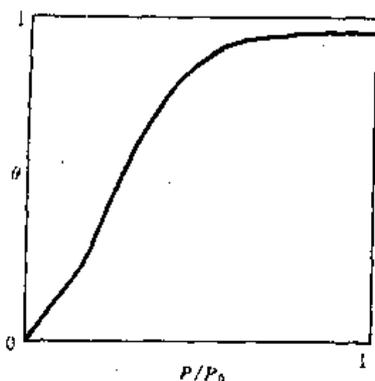


图 4-11 Langmuir 等温吸附曲线

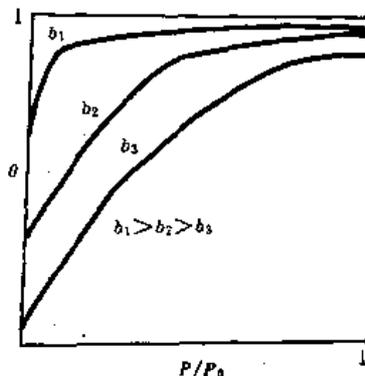


图 4-12 不同  $b$  值时的  $\theta \sim P$  关系

图 4-12 给出了不同  $b$  值时的  $\theta \sim P$  关系。由图可见,对于不同气体,吸附系数  $b$  值愈大,则在某一平衡压力下,表面覆盖度也愈大,达到同一覆盖所需的分压就愈低。

#### (2) 多分子层吸附等温式

该公式由布朗诺-爱默特-特勒 (Brunauer-Emmett-Teller) 三人分别在 1938 年提出, 又称 BET 等温式。

在推导 BET 式时,认为表面是均匀的,分子可能多层吸附,逃逸速率不受周围分子的影响;在发生多层吸附时,第一吸附层由固-气分子间引力构成,第二层以上则是气体分子间的引力,为此不同层的吸附热也不同。气体吸附量为各层吸附量之和。BET 公式为:

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)P/P_0]} \quad (4-16)$$

或

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4-17)$$

式中  $V$  与  $V_m$  分别为气体分压  $P$  时的体积与吸附剂表面被覆盖满一层时吸附气体在标准状态下的体积,  $P_0$  是温度  $T$  时使气体凝结为液体时的压力,即饱和蒸气压,  $C$  是与吸附热有关的常数,可以表示为:

$$C = \frac{a_1 b_1}{b_1 a_1} e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

其中  $a_i, b_i$  分别为第  $i$  层的吸附和脱附常数,  $q_1$  为第一层吸附热,  $q_L$  为吸附气体的液化热,  $R$  为气体普适常数。

BET 等温吸附式还适用于物理吸附。按  $C$  值的不同,可以解释图 4-9 中的 I、II、III 类等温曲线。

当  $C > 1$  时,由 BET 公式可得到 I 类等温线;

当  $C \leq 1$  时,由 BET 公式可得到 III 类等温线;

当  $P/P_0 \ll 1$  且  $C \gg 1$  时, 由 BET 公式可得到 I 类等温线。

实验中发现, 在低压区和高压区, BET 公式与实验测量结果有较大差别。这是由于在推导公式时没有考虑表面的不均匀和同层分子间的相互作用。在压力很高时(接近饱和蒸气压), 原先吸附剂表面的小孔和有些原来较大的孔在吸附多分子层后孔径变细而成的小孔, 这些小孔会发生毛细管凝聚作用, 造成公式的偏差。

BET 公式经常用来测定固体的比表面。由公式(4-17)可见, 若以  $P/V(P-P_0)$  对  $P/P_0$  作图, 应得一条直线, 其斜率为  $(C-1)/V_m C = H$ , 截距为  $1/V_m C = K$ , 则

$$H + K = \frac{C}{V_m C} = V_m^{-1}$$

故

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

式中  $V_m$  为表面吸附一层气体时在标准态时的体积。若吸附分子的截面为  $\sigma$ , 则固体的比表面  $S$  为

$$S = \frac{V_m N_0}{22400} \cdot \frac{\sigma}{W} \quad (4-18)$$

式中  $W$  是吸附剂重量,  $N_0$  为阿伏伽德罗(Avogadro)常数。

目前常用氮 [ $\sigma = 16.2(\text{\AA})^2$ ] 来作为吸附气体, 为避免化学吸附的干扰, 通常在低温下(如液氮下)进行测量。由 BET 法测比表面的误差为  $\pm 10\%$ 。

### (3) 其它等温吸附公式

在推导(4-15)、(4-16)公式时, 都假定吸附热与覆盖度无关, 这与实际情况不符合。一般来说, 吸附热会随覆盖度增加而下降。这是因为最先吸附的分子会消耗与吸附它的原子近邻的原子的一部分吸附势, 随后再吸附的分子所受的作用就不象原来那样强烈了, 因此吸附热应该与覆盖度有关。

#### ① 焦姆金(Temkin)等温公式

假定吸附热随覆盖度线性下降, 由此可得 Temkin 公式:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{1}{a} \ln C_0 P \quad (4-19)$$

式中  $a, C_0$  为常数, 与温度和吸附体系的性质有关。公式(4-19)适用于  $\theta$  较小的情形, 只对化学吸附有效。

#### ② 弗来德力希(Freudlich)等温公式

假定吸附热随覆盖度呈对数关系下降, 可得 Freudlich 等温公式:

$$\theta = B P^{1/n} \quad (4-20)$$

式中  $B$  和  $n$  是与吸附剂、吸附质种类和温度等有关的常数,  $n$  一般大于 1。 $\theta$  值在 0.2~0.8 之间时, 上式对物理吸附和化学吸附均适用。

#### ③ 修正的 BET 公式

孔径很小的多孔固体表面吸附时, 若吸附层数有限制(若为  $n$  层), 则可得包含三个常数的 BET 公式:

$$V = V_m \frac{CP}{(P_0 - P)} \left[ \frac{1 - (n+1) \left(\frac{P}{P_0}\right)^n + n \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n+1}}{1 + (C-1) \left(\frac{P}{P_0}\right) - C \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n+1}} \right] \quad (4-21)$$

由上式可见,当  $n=1$  时,可得 Langmuir 单分子层吸附公式;  $n \rightarrow \infty$  [即  $(P/P_0)^n \rightarrow 0$ ] 时,得到式 (4-16) 表示的 BET 公式。

当  $P/P_0$  在 0.05~0.35 范围时,由 (4-16) BET 公式能得到较满意的结果;当  $P/P_0$  为 0.35~0.60 时,应用修正的 BET 公式。

#### 4.1.4 吸附的微观描述

##### 1. 吸附层和吸附态

###### (1) 吸附层

早期研究吸附的工作者认为吸附层有几个分子层厚,后来在研究云母上苯的吸附时发现,当其压强小于饱和蒸气压时,吸附层是单分子的;当压强接近饱和蒸气压时,则为 3~4 分子层。在氧化硅表面研究表明,压强为 0.2~0.3 倍饱和蒸气压时,吸附层是单层的,只有逐渐趋于饱和蒸气压时,才是多层的。弗雷泽 (Frazer) 等证实,在玻璃表面水蒸汽吸附层是 1~100 个左右分子层,但直到 50%RH 时,玻璃表面仍生成单分子吸附层;随着湿度增大,吸附层急剧变厚,当达到 97%RH 时,凝集水层相当于 90 多个分子层厚。

由吸附质组成的吸附层,可能是有序的,也可能是无序的。如果吸附热大,温度低,则有利于形成有序的表面结构。

在低温下,惰性气体的吸附,如 Xe-Ir、Ar-Nb、Xe-Nb、Kr-Nb、Xe-石墨单晶等上面的物理吸附层,通常都是无序的(个别场合也可能形成有序结构)。

化学吸附大多数要形成有序结构,主要有在表面原子排列的中心处的吸附和在两个原子(分子)之间的桥键吸附这两种形式。

吸附质往往能使表面重构,如 O 在 Ni(110)面上形成 Ni(110)-2×1,氧原子为桥键吸附。O 在 W(110)面上形成 W(110)-2×1,O 是偏离中心位置的桥键吸附。在发生重构时,表面的具体结构与覆盖度有关。表 4-1 是氧在 Ni 不同表面上发生重构的有关情况。

表 4-1 氧在 Ni 表面引起重构与覆盖度的关系

晶 面	覆盖度 $\theta$	吸附层结构
(100)	$\frac{1}{4}$	P(2×2)
	$\frac{1}{2}$	C(2×2)
	>1	NiO(100)
(111)	$\frac{1}{4}$	P(2×2)
	$\frac{1}{3}$	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-R30^\circ$
	$\frac{1}{2}$	—
	>1	NiO(111)
(110)	$\frac{1}{3}$	P(3×1)
	$\frac{1}{2}$	P(2×1)
	$\frac{2}{3}$	P(3×1)
	$\frac{10}{9}$	P(9×4)
	>1	NiO(110)

在化学吸附时,吸附层与衬底之间的结合有以下几种情况:①吸附质原子在表面上自成二维排列,如1100K退火后的W(210)表面吸附CO,覆盖度为0.5时生成(2×1)-CO结构;②吸附原子与衬底原子发生反应,使表面重构,重构表面上既有吸附原子,又有衬底原子,两者形成二维排列,羰氧化物即属此类;③表面若同时吸附两种气体,可形成混合结构,如W(100)面共吸附N<sub>2</sub>和CO,Pt(110)面共吸附H<sub>2</sub>和CO;④如果吸附气体能与衬底发生化学反应,并能使这种反应延伸到体内,就形成三维新相,许多金属的氧化、碳化等属于此类。

大多数吸附层具有一定的二维对称结构。一般说来,吸附原子比体内原子具有更高的能量,它除了在衬底表面某些位置振动外,还可能在表面移动。为此在有的场合,可将吸附层看作有原子作一定规则排列的二维“气体”。

## (2) 吸附态

气体分子,在衬底表面与有关原子(离子)发生键合。由于电子的转移特性与气体分子所处的部位和距离不同,就构成了不同的吸附态。不同吸附态的色谱、光谱、能谱各不相同,可以用能谱、光谱等表面分析方法,将它们检测出来。一氧化碳在钨表面有四种吸附态,如图4-13所示。

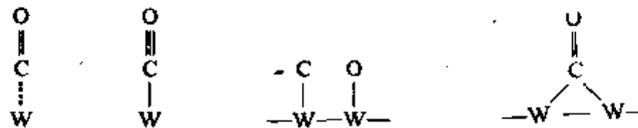
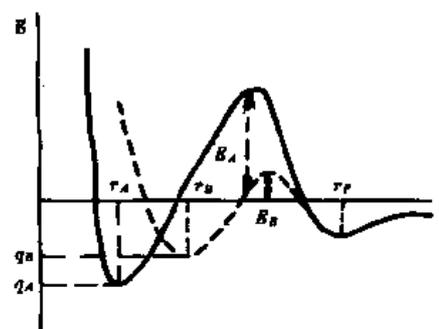


图 4-13 钨表面 CO 的四种吸附态

吸附态常以  $\gamma, \alpha, \beta$  等命名。一般来说,  $\gamma, \alpha$  态多见于低温和常温,吸附热小,属于弱束缚态;  $\beta$  态则见于常温或较高温,吸附热大,属于强吸附态。各种态还可以按 1, 2, 3... (如  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ ) 等进一步细分。

不同吸附态有不同的吸附能曲线,图 4-14A, B 表示两种吸附态,它们有不同的激活能  $E_A, E_B$  和不同的吸附热  $q_A, q_B$ ,当然距衬底表面的距离也各不相同,分别为  $r_A, r_B$ 。

衬底表面不同吸附态的形成与以下因素有关:①吸附分子的原子没有完全断裂,它与衬底原子相互作用时,仅改变了电子轨道的特征,形成了局部的共价键或离子键。如氢在金属衬底上吸附,可能有 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 H<sup>-</sup> 等几种形式;②吸附分子在吸附时发生了明显的解离,形成共价键或离子键,如 H<sub>2</sub> 和 Ni 上吸附会形成 H<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>;③衬底表面的结构与电特性,例如衬底的晶向、台阶和空间电荷层;④各吸附群之间的电作用。



4-14 两种吸附态的吸附能曲线

从活化程度来看,吸附态有两种形态。一种是普通的吸附态,它对应于分子吸附之后,它的结构虽有较大变化,但还有相当的稳定性,用现代化的表面分析手段尚可追踪其状态;另一种是更活化的吸附态,即吸附开始时的那种状态,又称过渡态,它们非常活泼,存在的时间小于  $10^{-12}$  sec,难以用目前的常规分析手段进行观察。这个状态对以后的吸附过程及形成的产物甚为重要,对它的研究工作才刚刚起步。

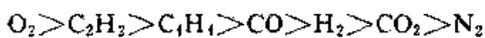
## 2. 金属表面的吸附

许多气体能在金属表面被吸附, 几种常见气体在金属表面吸附的特征如表 4-2 所示。

表 4-2 几种气体在金属表面的吸附特征

气 体	非活化吸附金属	活化吸附金属	在 0℃ 以下不发生化学吸附的金属
H <sub>2</sub>	W, Ta, Mo, Ti, Zr Fe, Pd, Rh, Pt, Ba	—	Cu, Ag, Au, K, Zn Cd, Al, In, Pb
CO	与 H <sub>2</sub> 相同	Al	Zn, Cd, In, Sn, Pd, Ag, K
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	与 H <sub>2</sub> 相同再加 Cu, Au	Al	与 CO 同
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	与 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 相同	Al	与 CO 同, 但 K 除外
O <sub>2</sub>	除 Au 外所有金属	—	Au
N <sub>2</sub>	W, Ta, Mo, Ti, Zr	Fe	与 H <sub>2</sub> 相同, 但再加 Ni, Pd, Rh, Pt
CH <sub>4</sub>	—	Fe Co Ni Pd	—

对于大多数金属, 气体的吸附强度如下:



对于很多金属来说, 氧化与氧吸附有时很难区别开。人们对气体在 Pt, W, Co, Ni 等表面上的吸附已进行过很仔细的研究, 因为这些材料是化学工业中的重要触媒。Au 一般不易氧化, 这是 Au 能在大气中长期保持光泽的主要原因。

图 4-15 是 Ni(100) 面 CO 的三种吸附位置, 其中 T、H、B 分别表示衬底原子的顶部、间隙和桥键连接位置。

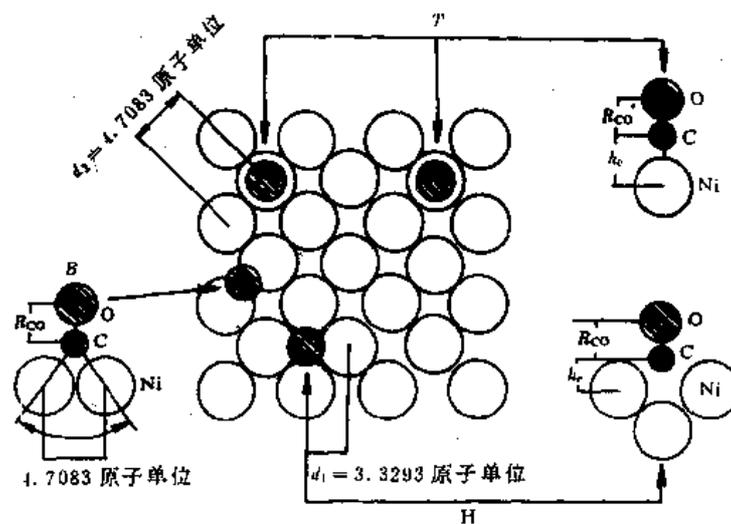


图 4-15 Ni(100) 面上 CO 的几种可能吸附态

氢原子在 W(100) 表面吸附有 A、B、C、D 等四种可能位置,如图 4-16 所示。C 具有四度对称,为中心位置;B 在两个原子中间具有二度旋转轴对称,为桥接位置;A 为在衬底原子的顶上位置;D 为取代了衬底原子位置。

氢在铂上至少有四种吸附态,如图 4-16(b) 所示,其中有两种是分子吸附,两种是原子吸附。

氧在 Ni(100) 表面是原子形式吸附,形成 C(2×2)、C(2×2) 合金结构和 P(2×2) 覆盖结构。

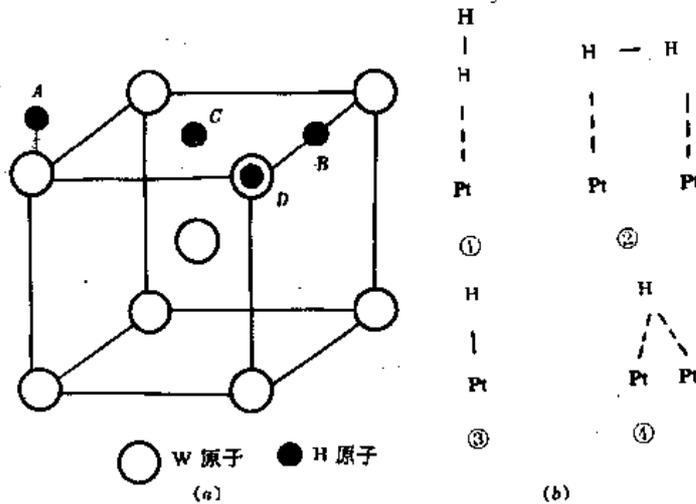
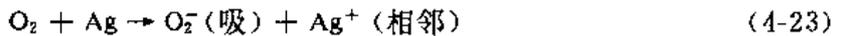


图 4-16 W(100) 表面氢原子的四种可能吸附位置(a)和 H 在 Pt 上的四种吸附态(b)

氧在银表面的吸附也有三种,一种是快速的吸附,活化能很小(约  $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),对应于氧分子在 4 个相邻银原子团上的非解离吸附(中心吸附)



第二个吸附态的活化能为  $33.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,是在 4 个相邻银原子团被占据后才发生的,是带一个电子的非解离分子氧吸附(顶吸附)



第三个吸附态的活化能为  $58.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,在较高温度下才发生。这时氧分解成原子,然后电离,氧离子在表面移动而形成与 2 个相邻银离子的解离吸附(桥吸附)



目前已确定,在钨表面  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$  的  $\gamma$ 、 $\alpha$  吸附态是分子吸附; $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  的  $\beta$  态属于解离吸附。以往一直认为  $\text{CO}$  的  $\beta$  态是不解离的,近年来,通过红外光谱等表面分析技术,已初步肯定它是解离吸附。

### 3. 氧化物表面的吸附

气体在氧化物上的化学吸附比金属和元素半导体更为复杂。它们可以被吸附在阳离子上,也可能吸附在氧离子(阴离子)上,氧化物表面的吸附有些是不可逆的,在脱附时往往会生成水和二氧化碳等反应物。

氧化物表面的吸附与很多工业催化合成反应有关,对半导体器件和集成电路的成品率稳定性也有重大影响。近十年来,随着气敏、离子敏传感器的发展,对氧化物表面的吸附现象

已开展过很多研究工作,但是由于制备单晶和化学计量比控制上遇到的困难,气体在氧化物表面吸附的资料没有金属和元素半导体那样丰富。下面我们着重介绍氧和水汽在氧化物表面的吸附情况,对于其它气体仅简要地作些说明。

### (1) 氧在氧化物表面的吸附

许多氧化物都具有半导体特性,它们的类型主要为:

*n* 型: ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO 等;

*p* 型: NiO, CoO, Cu<sub>2</sub>O, SnO, PbO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

氧吸附通常要接受电子,因而会改变衬底表面区附近的电特性。实验中发现,*p* 型半导体表面比 *n* 型容易发生氧吸附,这是因为 *p* 型半导体表面往往是电子势阱,氧比较容易在那里获得电子。对于一些 *n* 型半导体,只有预先将表面进行处理(使它还原)才能真正吸附氧。

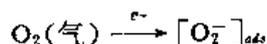
氧有 O<sub>2</sub>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>-</sup> 和 O<sup>2-</sup> 以及 O<sub>3</sub><sup>-</sup>、O<sub>3</sub><sup>-</sup> 等几种吸附态。

O<sub>2</sub> 态是一种物理吸附,它对表面的电性能没有多大影响。

O<sup>2-</sup> 离子的形成是很普遍的。在一般的化学反应中,很多氧化物中的氧会由不带电的 O<sub>2</sub> 变为 O<sup>2-</sup>,这包含了离解过程。氧化锌中过多的锌原子的氧化就是这种情况:



O<sub>2</sub> 的电子结构有一个 σ 键,两个三电子 π 键,所以不仅氧原子中有未配对电子,而且在单质氧分子中也有未配对电子,因此氧分子可以结合一个电子形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>



O<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子曾在 MgO 表面上的顺磁共振谱中被发现,O<sub>3</sub><sup>-</sup> 的存在与 O<sup>-</sup> 有关,微量的氧分子存在时,可能发生下列反应:



O<sub>3</sub><sup>-</sup> 吸附态不很稳定,它会缓慢地解离成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,在某些情况下,也能生成 O<sup>-</sup>。有人认为 O<sub>3</sub><sup>-</sup> 可能是一个活化中心。

O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sub>3</sub><sup>-</sup> 可能由下列反应得来:



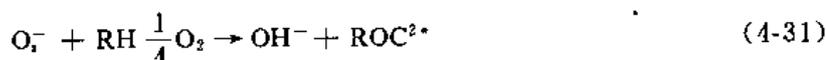
Barry 和 Hirote 从实验中证实,在 -139℃ 时,O<sub>3</sub><sup>-</sup> 形式是稳定的。长谷部和井上发现,在 -80℃,O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 O<sub>3</sub><sup>-</sup> 共同存在且很稳定;到 25℃,O<sub>3</sub><sup>-</sup> 就不出现了;90~150℃,O<sup>-</sup> 稳定;280℃ 左右才出现 O<sup>2-</sup>。

值得注意的是 O<sup>-</sup>,它可以看作是氧离子自由基吸附态,能用 γ 射线或紫外光辐射来产生



从电学性质来看,O<sup>-</sup> 相当于一个空穴,它可以通过金属变价或一些气体在表面还原等因素来产生,如图 4-17 所示。

O<sup>-</sup> 很活泼,在钒、钼、钨等氧化物表面能与 H<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 以及饱和烃等发生反应



上二式中  $O_2^-$  表示表面的氧一价离子, \* 表示活化。  $O_2^-$  对 H-H 键, C-H 键能进行解裂, 为此有的氧化物在有机合成和裂解时, 能起到催化的作用。

有的氧化物材料的电导对酒精的敏感性, 也可能与表面  $O_2^-$  的吸附态有关

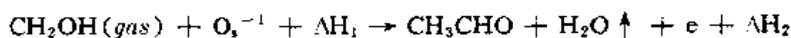


图 4-17  $O^-$  产生示意图

对于 n 型半导体, 上式中的 e 是注入导带的电子, 它使敏感材料的电导增加。

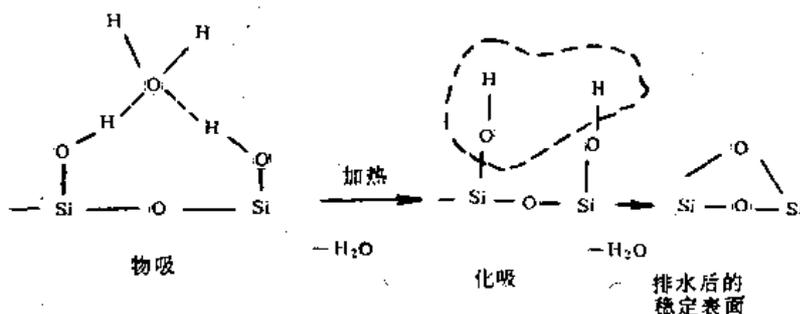


图 4-18  $SiO_2$  表面的水吸附

R. M. Sancier 从氧-氧化锌界面处的电子自旋共振 (ESR) 的资料分析中发现, 在 ZnO 表面有  $O_2$  的物理吸附态和  $O_2^-$ 、 $O^-$  和  $O^{2-}$  等化学吸附态。

$TiO_2$  表面在 170K 以下  $O_2$  为吸附态; 260K 时  $O^-$  为主要吸附态; 370~500K 时  $O^{2-}$  又变为主要吸附态。氧的化学吸附随温度上升的变化规律是:



(2) 水分子在氧化物表面的吸附

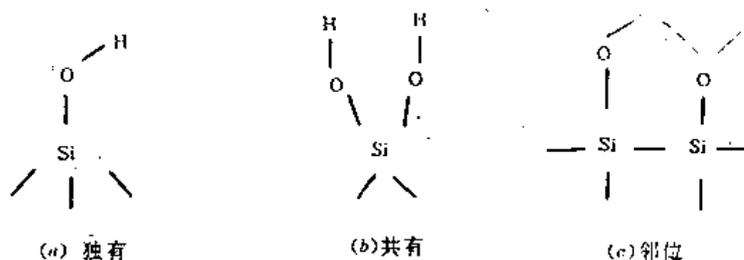


图 4-19 Si 表面  $OH^-$  基的三种情况

水是一种极性分子, 在氧化物表面会发生物理吸附和化学吸附。在发生化学吸附时, 水分子分解为质子 ( $H^+$ ) 和羟基 ( $OH^-$ ):



$H^+$  是质子, 它一般吸附在表面的碱中心位置上, 实际上它是以  $H_2O \cdot H^+$  形式存在。

$OH^-$  有两重性, 即它可以具有酸性 (从其它吸附物上接受电子成为  $OH^{2-}$ , 或给出质子

$\text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$ );也可具有碱性(给出电子成为  $\text{OH}^-$  或从其它吸附物上吸引质子:  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )。  $\text{OH}^-$  到底表现出哪类特性取决于它所处的位置和周围原子(离子)的性质。

实验发现,氧化物表面有  $\text{OH}^-$  基的现象是普遍的,这种有  $\text{OH}^-$  基的表面往往是单层的,非常稳定,有时加热到摄氏数百度仍没有完全能去掉羟基(*dehydroxylate*)。氧化物表面的羟基层,对其催化性能和敏感性有重要影响。

$\text{H}_2\text{O}$  在低温时会在  $\text{SiO}_2$  表面发生物理吸附,加热去水时发生化学吸附,若再加热,则得到稳定(钝化)的表面,以上过程如图 4-18 所示。

$\text{SiO}_2$  表面吸附的  $\text{OH}^-$  如图 4-19 所示,它们可能是由一个  $\text{Si}$  原子所独有(*isolated*),也可能是共有(*geminal*)或邻近  $\text{Si}$  间的  $\text{OH}$  互相结合(*vicinal*)。这三种状态分别已从  $\text{SiO}_2$  的红外吸收谱中得到证实。

人们对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面  $\text{OH}^-$  基的吸附态做过仔细研究。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中正负离子之比为 2:3,所以对大部分晶面而言,不可能每一个裸露在表面的  $\text{Al}^{3+}$  离子都严格地吸附一个  $\text{OH}^-$  基,  $\text{O}^{2-}$  又刚好伴随一个  $\text{H}^+$ 。

Peri 提出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上,每个  $\text{Al}^{3+}$  离子吸附  $\text{OH}^-$  基有五种吸附状态,它们有的表现出酸性,有的表现出碱性,如图 4-20 所示。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  是由  $\text{O}^{2-}$  密堆积,  $\text{Al}$  分别占据氧四面体空隙(配位数为 4,以  $\text{—Al—}$  表示)和八

面体空隙(配位数为 6,以  $\text{Al}$  表示)而成的。

水分子在氧化物表面吸附时究竟是分子( $\text{H}_2\text{O}$ )还是质子和羟基,要由材料的性质和晶向来定。在室温下,真空劈裂的  $\text{TiO}_2(110)$  表面水是分子吸附。

在氧化物表面,水分子首先形成一层化学吸附,然后形成多层的物理吸附。最底下的化学吸附层比较稳定,当相对湿度改变时,它基本保持不变,只是上面的物理吸附层的数目发生变化。当  $\theta > 1$  时,水形成水膜。在纯水中,解离的水分子( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ )比率约为  $10^{-8}$ ,在氧化物表面层物理吸附的水分子层中,由于表面缺陷和杂质离子产生的表面电场,使水的解离比例增加到 1% 左右,即比在纯水中大  $10^8$  倍左右。这样每一层吸附水中的表面电荷的密度约为  $1 \times 10^{13}$  个(离子)/ $\text{cm}^2$ 。

实际上水分子是按下式分解:

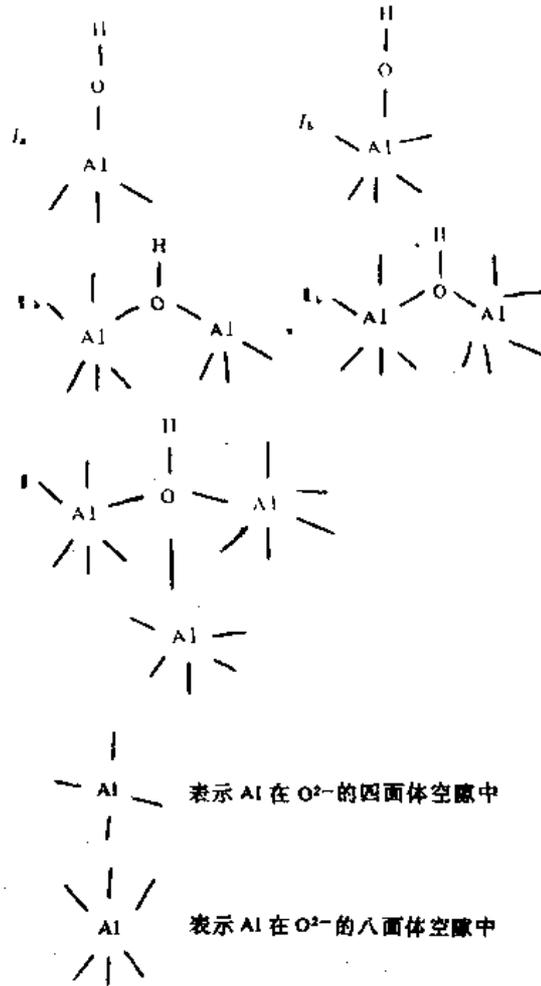


图 4-20  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上  $\text{OH}^-$  基的五种吸附态

即分解为羟基( $\text{OH}^-$ )和水合氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )。水合氢离子是质子( $\text{H}^+$ )附着在水分子上形成的。水合氢离子会释放出一个质子给第二个水分子,该水分子接收到此质子形成新的水合氢离子,然后再释放出质子给第三个水分子,……,这样质子可以很快地在氧化物表面接力式地传递,而不用某一特定的质子作定向跳跃,这种电荷(质子 $\text{H}^+$ )传输过程称 Grotthus 连锁反应。目前一些以质子型导电机理为主的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgCrO}_3$  等陶瓷型湿度传感器,它们的工作机理可以用 Grotthus 输送机理来解释。

### (3)其它气体在氧化物表面的吸附

实验发现,完整的、符合化学计量的单晶氧化物表面对很多气体都是惰性的。如果表面上有氧空位和其它缺陷,则吸附效应就非常明显。这是由于氧空位和一些缺陷带电,在表面区产生附加的局部表面电场(有时可达  $10^6\text{V/cm}$  或更高)会促进气体分子电离,减小其吸附能。多晶材料、多孔材料或粉体对气体有强烈的吸附作用与这些带电的表面缺陷有直接关系。

氢和一氧化碳在氧化物上发现有可逆的和不可逆的化学吸附,可逆的化学吸附,在吸附温度下通过减压就能解吸。不可逆化学吸附在吸附温度下减压,只能部分解吸或完全不解吸,在较高温度下会有水或二氧化碳析出。

室温时,一氧化碳可逆地被  $\text{ZnO}$  吸附;在混合氧化物  $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  上是部分可逆吸附;在  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  混合氧化物上则是完全不可逆吸附。

### (4)气体吸附对氧化物电气特性的影响

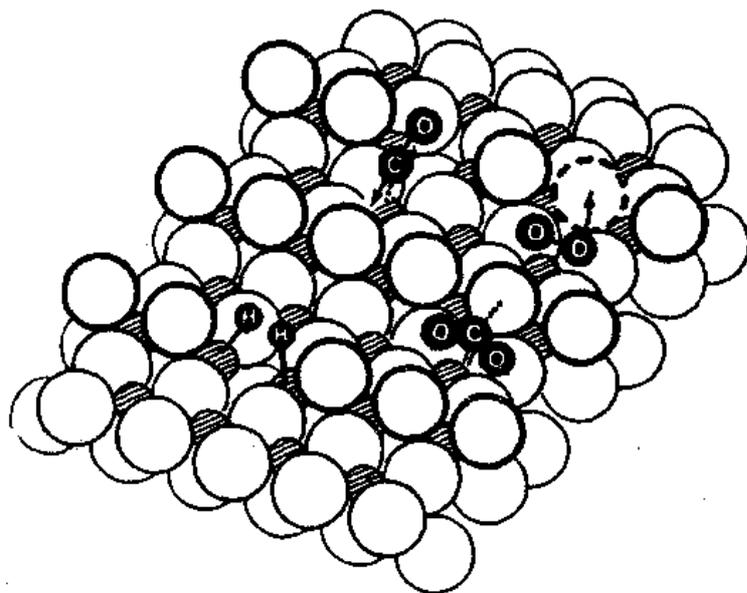


图 4-21  $\text{TiO}_2(110)$ 面  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  等吸附位置

在吸附过程中,氧化物表面与吸附气体间发生电荷转移,它们会形成一些附加的表面态,引起表面电导和功函数的变化。目前,许多气体传感器就是利用以上原理来工作的。图 4-21 是  $\text{TiO}_2(110)$ 面的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  等的吸附位置。图 4-22 是上图中各种吸附态产生的表面态。图 4-23 是  $\text{TiO}_2(110)$ 面在  $T=300\text{K}$  时,表面电导、功函数随氧分压的变化。图 4-24 是  $\text{TiO}_2$  在  $P_{\text{CO}}=2.0 \times 10^{-3}\text{mbar}$  下,不同温度时表面电导  $\Delta\sigma$  随时间的变化。

通过以上讨论,可以看出,吸附气体后氧化物的表面态、表面电导、功函数会发生明显变化,从而使氧化物总电导发生改变。各种气体对一些氧化物电导的影响情况如表 4-3 所示,其中  $i$  表示电导增加(increase), $d$  表示电导减小(decrease)。

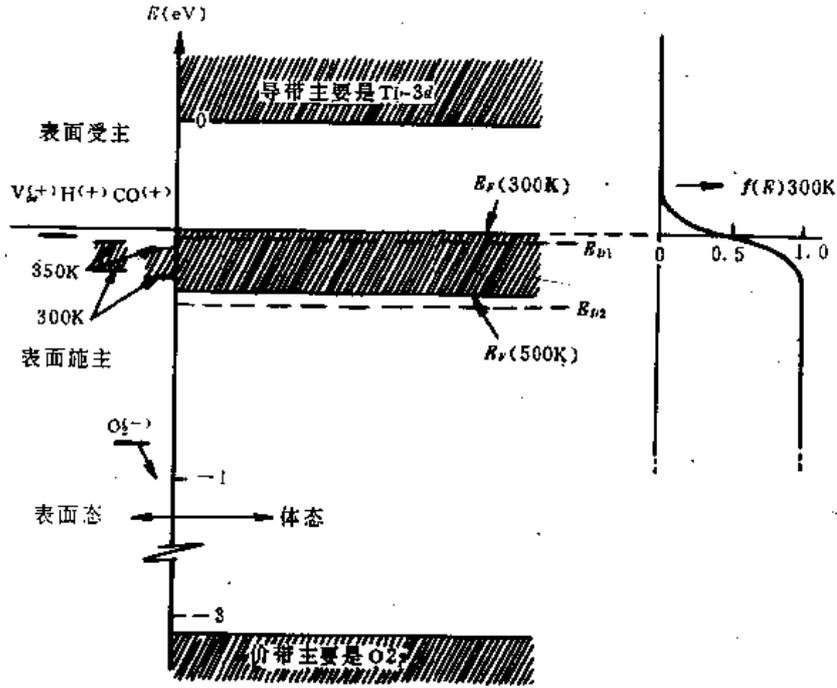


图 4-22 TiO<sub>2</sub>(110)面上各种吸附态产生的表面态

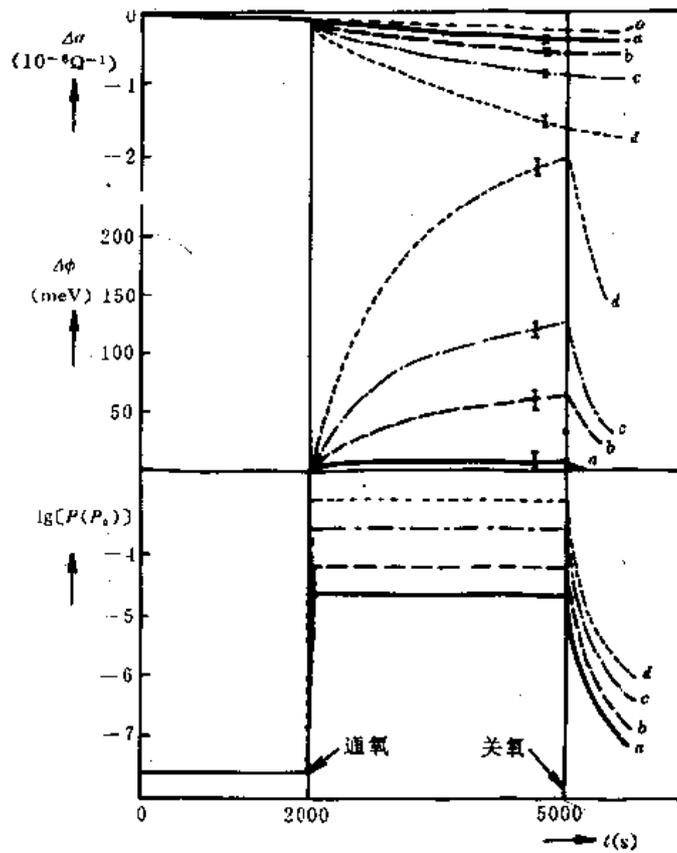


图 4-23 TiO<sub>2</sub>(110)面  $T=300\text{K}$  时, 表面电导( $\Delta\sigma$ )、功函数( $\Delta\phi$ )随氧分压的变化

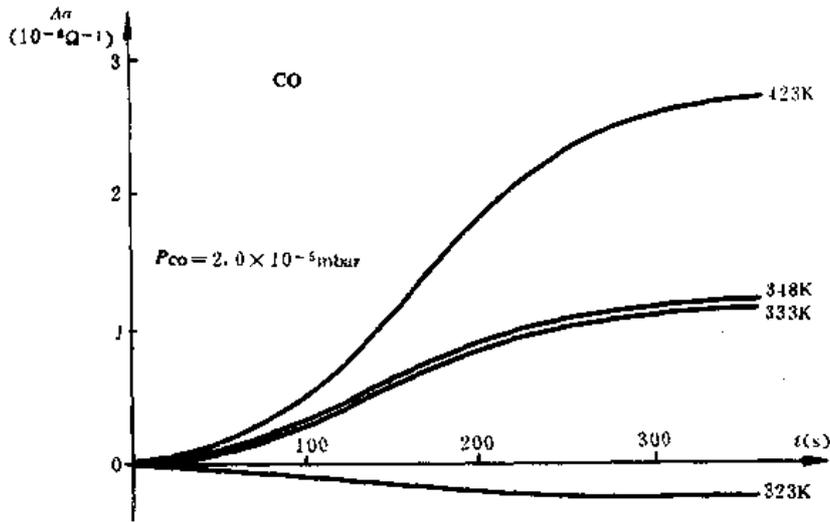


图 4-24 TiO<sub>2</sub> 在 CO 气氛下, 不同温度时表面电导随时间的变化

表 4-3 氧化物电导与吸附气体的关系

氧化物	气 体	电导变化	氧化物	气 体	电导变化
NiO	O <sub>2</sub>	<i>i</i>	MnO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	<i>i</i>
	H <sub>2</sub>	<i>d</i>		CO <sub>2</sub>	<i>d</i> (先为 <i>i</i> )
	CO	<i>d</i>		H <sub>2</sub>	<i>d</i>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	<i>i</i>		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<i>d</i>
	H <sub>2</sub>	<i>d</i>		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<i>d</i>
	CO	<i>d</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O <sub>2</sub>	<i>d</i>
	CO <sub>2</sub>	<i>i</i>		CO	<i>i</i>
	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	<i>d</i>		CO <sub>2</sub>	<i>d</i>
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	<i>d</i>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<i>i</i>
Cu <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	<i>i</i>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	<i>d</i>
	H <sub>2</sub>	<i>d</i>		H <sub>2</sub>	<i>i</i>
	CO	<i>d</i>		CH <sub>4</sub>	<i>i</i>
	H <sub>2</sub> O	<i>d</i>	TiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	<i>d</i>
	CH <sub>3</sub> OH	<i>d</i>		H <sub>2</sub>	<i>i</i>
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>d</i>		H <sub>2</sub> O	<i>i</i>
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	<i>d</i>		CdO	O

#### 4.1.5 偏析

##### 1. 偏析和耗尽

表面、晶界或相界上材料的化学成分与体内往往有较大的差别,从而影响到材料的种种性质,我们称溶质在表面或界面的富集为偏析(*segregation*);溶质在表面或界面的浓度低于体内为耗尽(*depletion*),如图 4-25 所示。

偏析和耗尽对材料性能的影响主要表现在腐蚀、氧化、催化、吸附-解吸、扩散、附着、润湿、磨擦、裂缝、结晶、薄膜生长等物理化学过程,以及光吸收和反射、电子发射、表面态等光、电磁性质。

偏析和耗尽现象会在淀积、烧结、结晶过程中发生,也可在外电场(如电镀、阳极氧化等)、热处理、化工过程(化学反应淀积、化学腐蚀)和元器件工作过程中发生。

从电子材料和元器件角度来看,偏析和耗尽对其成品率、可靠性和老化特性有重大影响。弄清发生偏析的原因及偏析对元器件性能的影响是很有价值的一个课题,但这方面至今还没有人系统地进行过研究。

研究偏析有间接测量法和直接测量法两大点。间接测量法是监测材料某些受到偏析影响的性质,主要有:晶界迁移率,晶界扩散,晶界显微硬度,晶界电学性质和晶界区的晶格常数等。间接测量法相对来讲比较简单,但很难得到定量结果。直接测量方法有化学腐蚀、放射性同位素、电子微探针、X 射线发射摄影(*X-ray emission photography*)等常规分析法,和扫描俄歇电子能谱(SAES)、XPS、能量损失谱(ELS)、扫描透射电子显微镜(STEM)和 SIMS 等表面分析法。

## 2. 偏析公式

吸附与偏析的共同性是原子在界面(或表面)上的富集。用热力学处理时,在计算表面(界面)富集原子的化学势时,吸附用气相作为参考标准,而偏析则用凝聚相作为参考标准。下面我们用统计热力学方法来讨论吸附与偏析,并求得偏析公式。

在统计热力学中,单分子气体的化学势  $\mu_g$  可表示为

$$\mu_g = kT \ln P - kT \ln f_g(T) - kT \ln \frac{(kT)^{3/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3} \quad (4-36)$$

式中  $P$  为气体压力,  $f_g(T)$  是振动配分函数[对于单原子气体  $f_g(T)=1$ ],  $m$  是原子的质量,  $h$  为普朗克常数。

对于二元稀固溶体,溶质原子的化学势为

$$\mu_s = E_s + kT \ln x - kT \ln f_s(T) \quad (4-37)$$

式中  $E_s$  是溶质原子的势能,  $x$  是溶质原子的百分浓度,  $f_s(T)$  是与溶质原子振动有关的配分函数。

假定表面上有一定数量的可占据位置,可以让气相或固相(内部)中的溶质原子去占据(吸附),吸附原子间不存在明显的相互作用。用覆盖度  $\theta$  表示吸附原子与可以容许的吸附位置之比。当溶质原子占据表面后,化学势可表示为:

$$\mu_s = E_s + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - kT \ln f_s(T) \quad (4-38)$$

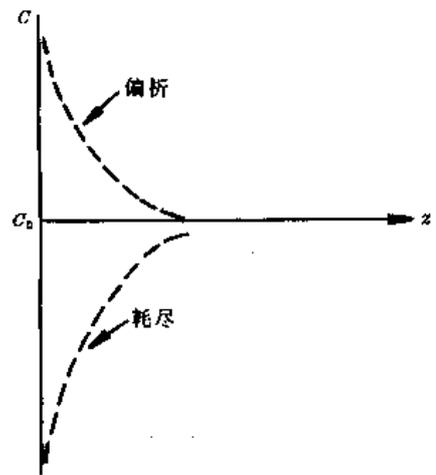


图 4-25 溶质在表面(界面)的偏析与耗尽

式中  $E_s$  表示表面势能,  $f_s(T)$  是吸附原子在表面振动的配分函数。如果原子从气相向表面富集, 其平衡条件为  $\mu_s = \mu_g$ , 由 (4-36) 和 (4-38) 式可以得:

$$P = \frac{\theta}{1-\theta} \left[ \frac{k^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \right]^{-1} \frac{f_s(T)}{f_g(T)} \exp\left(\frac{E_s}{kT}\right) \quad (4-39)$$

上式可表示为:

$$P = \frac{\theta}{1-\theta} a(T) \exp\left(\frac{E_s}{kT}\right) \quad (4-40)$$

这就是吸附公式。

对于偏析, 则  $\mu_s = \mu_b$ , 由 (4-37) 和 (4-38) 式可得:

$$x = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{f_b(T)}{f_s(T)} \exp\left(\frac{E_s - E_b}{kT}\right) \quad (4-41)$$

或 
$$x = \frac{\theta}{1-\theta} a'(T) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (4-42)$$

(4-42) 式中,

$$a'(T) = \frac{f_b(T)}{f_s(T)}, \quad E = E_b - E_s$$

这里  $E$  代表体内态和表面态热能的差, 它也是在 0K 时的偏析热 (*heat of segregation at 0 K*)

由 (4-40) 式可以得到 Langmuir 等温吸附式:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (4-43)$$

同理, 可以将 (4-41) 式表示为类似的形式,

$$\theta = \frac{K'x}{1+K'x} \quad (4-44)$$

(4-44) 式称为偏析的 Mclean 公式, 它也可用来描述晶粒间界的偏析。一般的 Mclean 公式中, 表面浓度  $x^s$  和体浓度  $x^b$  是用摩尔百分数来表示的, 因此可得到以下 Mclean 表示式:

$$\frac{x^s}{x_b^s - x^s} = \frac{x^b}{1 - x^b} \exp\left(\frac{AG}{kT}\right) \quad (4-45)$$

式中  $x_b^s$  是饱和摩尔百分浓度,  $x^s$  是体摩尔百分浓度,  $AG$  是偏析自由能 (*free energy of segregation*)。

对于稀溶液,  $x^s \ll 1$ ,  $\frac{x^s}{x_b^s - x^s} = \theta$ , 由式 (4-44) 可得  $K' = \exp\left(\frac{AG}{kT}\right)$ 。

在研究中发现, 许多氧化物中晶界偏析的浓度较好地满足 (4-45) 式。图 4-26 是 Ca 在  $Al_2O_3$  晶界偏析浓度的对数和温度倒数的关系曲线。由图可见, 它们呈较好的线性关系。式 (4-45) 用来讨论晶界偏析非常有用。

如果表面溶质浓度非常低,  $\theta \ll 1$ , 由 (4-39) 式或 (4-41) 式可见,  $\theta$  是与气体压力或溶质的体浓度成正比, 即  $\theta \propto P$  或  $\theta \propto x$ , 这就是表面现象中的 Henry 定律。

在讨论偏析时, 往往还引入一个称为浓缩因数 (*enrichment factor*) 的  $\beta^s$ , 它的定义为:  $\beta^s = \frac{x^s}{x_b^s} \cdot \frac{1}{x}$ 。对于稀溶液,  $x^s \ll 1$ , 如果表面偏析的溶质浓度  $x^s$  也很小 ( $x^s \ll x_b^s$ ), 则由式 (4-45) 可得

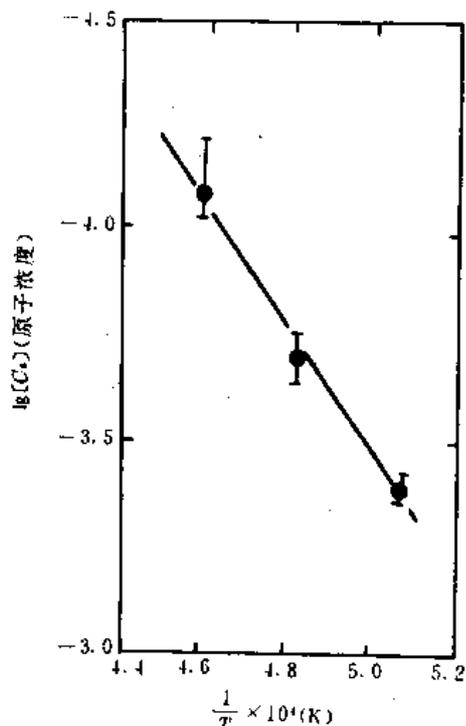


图 4-26  $Al_2O_3$  晶界偏析的 Ca 浓度与温度的关系

$$\beta^s = \exp\left(\frac{AG}{kT}\right) \quad (4-16)$$

利用上式,在温度确定的情况下,通过测量浓缩因数  $\beta^s$  可以求出偏析自由能  $AG$ 。表 4-4 是一些固态金属表面发生偏析时的有关数据。

表 4-4 一些固态金属表面偏析的数据

系 统	溶 剂	浓缩因数 $\beta^s$	测量方法 <sup>(1)</sup>	温度 $T(K)$	$AG (kJ \cdot mol^{-1})$
Ag-O	Ag	247	R	1186	54.4
Ag-Au	Ag	1.0	A	673	
Au-Pd	Au	0.18	A	873	
Au-Ni	Au	1.7	A	923	
Cu-Pt	Cu	0.23	A	650	
Fe-O	Fe(bcc)	$3.02 \times 10^5$	G	1683	208.8
Fe-Ag	Fe(bcc)	$2.2 \times 10^5$	A	975	62.6
Fe-Si	Fe(bcc)	40	G	1683	51.6
Ni-Au	Ni	200	A	973	42.9
Ni-Pd	Ni	5	A	673	
Pt-Au	Pt	20	A	873	21.7
Pt-Cu	Pt	4.3	A	650	
Pt-Cr	Pt	1.0	A	1073	
Pt-Fe	Pt	1.0	A	1073	

①R:放射性分析法, A: AES 分析, G: 由 Gibbs 吸附方程推得。

### 3. 平衡偏析与非平衡偏析

我们在上面用统计热力学中的自由能表达式,以及平衡时系统自由能相等的热力学原理推导出了表面(界面)的吸附公式和偏析公式。在统计热力学中,在计算自由能时,一般只考虑到表面积,而没有讨论表面的厚度。因此偏析(或吸附)只是发生在表面很薄的范围(约为 1~2 个原子距,小于  $10 \text{ \AA}$ ),这种偏析称为平衡偏析(*equilibrium segregation*)。产生平衡偏析的动力是减小比表面能使系统的自由能达到最小。平衡偏析又称 Gibbs 型偏析。

实际上观察到的偏析范围较宽,一般为 1~2nm ( $10 \sim 20 \text{ \AA}$ ),有时还可能达到上千埃。这种偏析称非平衡偏析(*non-equilibrium segregation*)。从热力学上来说,非平衡偏析终久要转变为 Gibbs 型偏析,但是由于动力学的原因(如越过的势垒较高),实际上系统能长期处于非平衡偏析状态。

非平衡偏析大都在化学腐蚀、溅射、蒸发、辐照(*irradiation*)、离子注入、淬火等过程中发生,因为在以上过程中产生、并冻结了大量的过饱和晶格空位(*super-saturation of lattice vacancies*)等非平衡缺陷,在一个较宽的范围内感生了弹性能等附加能,使系统的自由能增加,这样系统处于不稳定状态。为了有效地减少弹性能等附加能,这个区域会强烈地吸引外来杂质(溶质),因此非平衡偏析的范围较宽。

如晶体中出现了富溶质(*solute-rich second phase*)的第二相沉积,即溶质浓度比原先的体

浓度大,就可能使表面或晶界的溶质原子往新相附近进行上行扩散(*uphill diffusion*),这就形成了平衡耗尽或非平衡耗尽。

#### 4. 各种界面偏析

##### (1) 外表面偏析(*segregation to external surface*)

实验中发现,对于很多块状材料和膜状材料,杂质和溶质在距表面很窄的区域有明显的积累,这就是平衡偏析,但更多出现的还是非平衡偏析的情况。

用溅射法制备超导膜  $Nb_3Ge$  时发现,在溅射的同时,表面会发生 Ge 偏析,但溅射完后,将膜置于空气中,偏析就停止了。曾用 AES 来研究  $Nb_3Ge$  中 Ge 的富集情况,发现超导转变温度  $T_c$  低的  $Nb_3Ge$  膜的表面有一层  $60\sim 70\text{\AA}$  的富 Ge 区(这显然是非平衡偏析), $T_c$  较高的  $Nb_3Ge$  膜的表面只有极薄的一层富 Ge 区。

对于含有  $1\text{wt}\%Cu$  的 Al 导电带,在衬底温度为  $500^\circ\text{C}$  时,会长出许多铜晶须(*whisker*),所以这种导电带的真正表面对铜来说是耗尽的(Cu 到晶须中去了)。Al 中加入 Cu 的目的是增强其抗电迁移能力,由于表面 Cu 的耗尽,会使 Al 导电带抗电迁移能力明显下降。

对薄膜材料来说,外表面的偏析可能在淀积过程中发生,也可能是淀积完后在热处理、电老化等工序中产生;它们既可能是平衡偏析也可能是非平衡偏析。研究工作中发现,薄膜材料的表面成分往往与溅射靶或蒸发源的成分有明显的差别。这种情况的发生,除了由于不同元素的蒸发速率和溅射速率不同外,偏析也有重要作用。

表面偏析对气体吸附、电子发射效率、光催化等都有影响,并要产生表面态。对于金属-半导体界面或者金属-介质界面,由于表面偏析,将使 Schottky 势垒发生变化,并使器件的界面电容和伏-安特性发生变化。

##### (2) 薄膜内表面偏析(*segregation to thin film interface*)

薄膜材料的内表面处,结构与成分都会与块材不同。淀积薄膜时,衬底温度不会很高,内表面两边的晶粒不能很好匹配,所以有较高的附加能量,致使偏析容易在那里发生,有时还会生成第二相。

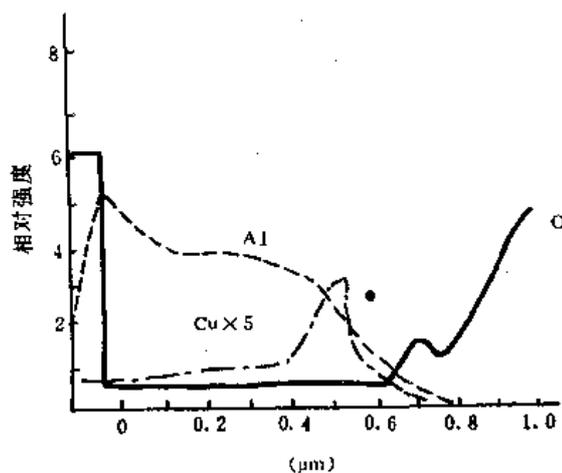


图 4-27 Al-4wt%Cu 导电带表面区各种成分的截面图

图 4-27 是 Al-4wt%Cu 导电带中成分截面的 AES 分析图。由图可见,在表面区中都有氧存在,Al 在距表面  $0.2\mu\text{m}$  范围内较富集,Cu 在靠近内表面的 Al-衬底( $\text{SiO}_2$ )处富集,它距外

表面约  $0.5\mu\text{m}$ , 富集宽度(AES 峰)约  $2500\text{\AA}$ , 这表明 Cu 是非平衡偏析。在距表面  $0.5\mu\text{m}$  处, Cu 的含量达  $12\text{wt}\%$ , 一般认为这是生成了  $\text{CuAl}_2$  金属间化合物相。

通过以上例子, 可以看到在薄膜材料中, 由于偏析效应, 它的成分不会是很均匀的。一般来说, 膜愈薄, 不均匀程度就愈明显。为此在研究厚度为几十埃至几百埃的薄膜时, 必须充分考虑到偏析(耗尽)的作用。

### (3) 晶界偏析 (*segregation to grain boundary*)

A. Hanusovzhy 等人研究了电子束蒸发的 Ni-Cr 薄膜, 发现它的电阻温度系数(TCR)是负的。产生这一现象的原因是氧在晶界处发生了偏析, 并与铬化合生成非晶态的氧化铬。氧化铬是一种绝缘体, 当它长到足够的厚度, 并且在晶界处作连续分布时, 对传导电子来说是一个势垒区, 电子只能通过热电子发射, 或者热激发隧道效应才能通过这个势垒区, 因此 TCR 为负值。实验中发现, 热处理能使 Ni-Cr 的 TCR 为正。对于 Ni 为溶质的  $\alpha$ -Cr 固溶体, 未热处理前的晶粒尺寸为  $5\sim 10\text{nm}$ ; 经  $573\text{K}$  处理 12 小时后固溶体晶粒尺寸长大  $2\sim 3$  倍; 经  $863\text{K}$  处理后, 晶粒尺寸可达  $1\mu\text{m}$  左右, 这样原先偏析在晶界处的氧化物将以第二相凝聚, 并分布在晶界区附近。由于氧化膜的聚集, 在晶界处不再有连续绝缘膜, 电子通过 Ni-Cr 合金的大部分晶界时, 不再遇到明显的势垒, 故 TCR 为正。

陶瓷中的晶界偏析现象是经常遇到的, 它们对陶瓷的电学、光学、磁学和力学性能的影响非常明显。陶瓷材料中的少量添加剂和杂质也大多在晶界处发生偏析。例如目前有广泛用途的 ZnO 电压敏传感器, 其非线性功能是由在晶界区偏析出的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  尖晶石等晶界相和偏析的钴、锰等元素决定的。对 ZnO 晶界的 AES、XPS 和 TEM 等分析表明, 偏析区约  $1\sim 2\text{nm}$ 。

对于象  $\text{BaTiO}_3$  等具有钙钛矿结构的离子晶体偏析会使晶格缺陷的浓度在体内和晶界区处发生差异。由于缺陷往往带电, 所以在交界处会产生电势差。当  $\text{BaTiO}_3$  中有不等价 (*aliovalent*) 杂质原子时, 由于畸变弹性能和静电相互作用, 它们往往容易进入晶界。所以不等价杂质不但会影响晶界处的偏析, 还会使本来的 (*native*) 缺陷分布发生变化, 对界面区的空间电荷区进行调节。对陶瓷材料而言, 产生平衡偏析的动力是体内靠近界面一侧和界面偏析原子(离子)间的弹性相互作用和静电相互作用, 它们使界面能下降。非平衡偏析受动力因素的控制, 例如溶质易于蒸发, 极高或极低的溶解度, 氧化程度和极慢的扩散速度等等。对于一个移动的界面, 非平衡偏析可以看作是杂质的堆积源。陶瓷中非平衡偏析区为  $10\sim 100$  个原子的厚度; 而平衡偏析的厚度是 1 层或最多几层原子。

$\text{BaTiO}_3$  中 Ti、Ba 离子空位的形成能分别为  $0.8\text{eV}$  和  $1.0\text{eV}$ , 而 O 离子空位的形成能为  $1.4\text{eV}$ , 所以, 在一定的温度下,  $\text{BaTiO}_3$  中主要存在的是 Ti、Ba 离子空位, 它们带负电。所以在界面上必然存在起补偿作用的正电荷。靠近界面侧的负电荷区会促使带正电的氧空位的生成。在平衡时, 体内和界面区的晶格缺陷的浓度是不同的, 因而形成电势 (*electric potential*)。计算表明, 在  $\text{BaTiO}_3$  中, 界面和体内的电势差为  $-0.1\text{V}$ 。

一般来说, 界面的电荷密度与空间电荷层的厚度成反比。对于高纯  $\text{BaTiO}_3$  单晶材料, 研究中发现, 随着温度升高, 空间电荷层减薄, 这就意味着温度升高, 界面上补偿电荷增加。显然, 界面上补偿电荷的主要来源是过剩的 Ti 离子和 Ba 离子。

对于掺杂  $\text{BaTiO}_3$ , 必须考虑以下二种情况: ① 杂质离子与溶剂有相同的尺寸的电荷(如替代  $\text{Ti}^{4+}$  的  $\text{Zr}^{4+}$ ), 则主要因界面和体内间的固有晶格缺陷浓度的不同产生的电势差来决定

界面处的电荷分布,②杂质离子的尺寸或电荷与溶剂离子不同,也可能杂质离子的尺寸和电荷与溶剂离子都不同(如  $Mn^{2+}$  替代  $Ti^{4+}$  的情况),这时杂质积极参与界面偏析,并且改变界面电势和空间电荷层的宽度。表 4-5 是  $BaTiO_3$  不同样品 AES 分析的 Ba/Ti Auger 峰值比,它能直接反映表面区 Ba、Ti 离子的浓度比。

表 4-5  $BaTiO_3$  表面 Ba/Ti 值与工艺和掺杂的关系

样 品	Ba/Ti(Auger)峰高度比
单晶钛酸钡(抛光表面)	$0.65 \pm 0.03$
多晶钛酸钡(1380℃,空气中烧结淬火,抛光)	0.65
掺杂多晶钛酸钡(抛光表面,1000℃时在空气中以 100℃/h 冷却)	
受主杂质	
V	3.07
Fe	2.23
Cr	1.74
Ni	1.62
Cu	1.40
施主杂质	
Nd	0.50
Y	0.57
Sb+Bi	0.56
Ni(10% $H_2$ 中以 100℃/h 冷却)	

在掺杂量为 1.5mol%  $Fe^{3+}$  的小晶粒钛酸钡中, $Fe^{3+}$  偏析在距晶界 20nm 的范围。

在固体材料中,晶界偏析是经常发生的,偏析对材料的一些性能起着关键性的作用。晶界偏析会影响断裂模式(*modes of fracture*)、材料强度、蠕变(*creep*)、晶界扩散、晶界运动、化学腐蚀和环境腐蚀,改变介电常数、压电特性和其它电学、磁学性质。

## § 4.2 表面扩散和界面扩散

### 4.2.1 扩散规律和机理

扩散是材料中存在有浓度梯度时产生的原子定向运动。在一般情况下,原子总是由浓度高处往浓度低处运动,这种扩散称顺扩散。但也有一种原子从浓度低处往浓度高处的扩散运动,如铁中奥氏体分解成珠光体时,碳原子从浓度较低的奥氏体向浓度较高的渗碳体中运动,这种运动称为逆扩散。下面我们主要讨论一维情况的顺扩散。

#### 1. 扩散定律

费克(Fick)第一定律是联系扩散流(通量) $J$  和浓度梯度  $dC/dx$  间关系的

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (4-47)$$

上式中  $D$  称为扩散系数, 与温度有如下关系

$$D = D_0 e^{-E/RT} = D_0 e^{-Q/RT} \quad (4-48)$$

$D_0$  称为与温度无关的频率因子 (*temperature-independent frequency factor*),  $E$ 、 $Q$  称激活能 (*activation energy*)。

Fick 第一定律是稳定态情况, 即在扩散过程中各处的浓度梯度不随时间而变。实际上随着扩散过程的进行, 各点浓度会随时间而变。根据扩散物质浓度变化, 可得 Fick 第二定律:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dC}{dx} \right) \quad (4-49)$$

若  $D$  与浓度无关, Fick 第二定律为

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (4-50)$$

上式是用来描述非稳定态扩散的。这是一个二阶微分方程, 当给定初始条件和边界条件, 就可以求出扩散物质的浓度分布  $C=C(x, t)$ 。

设(4-50)初始边界条件为:

$$\begin{cases} C = C_0, t = 0, & 0 < x < \infty \\ C = C_s, x = 0, & 0 < t < \infty \end{cases}$$

则其解为

$$\frac{C_s - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

或

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4-51)$$

其中:  $\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-z^2) dz$  为高斯误差函数 (*Gaussian error function*),  $C_0$  为  $t=0$  时体内浓度分布,  $C_s$  为表面浓度。由式(4-51)可以证明, 当  $C_0=0, x/\sqrt{Dt}=1$  时, 则  $C_x = C_s/2$ , 即体内浓度等于表面浓度的一半。由于浓度随距离的分布接近指数式, 通常把  $C_x = C_s/2$  对应的距离  $x = \sqrt{Dt}$ , 作为扩散原子在时间  $t$  时的扩散浓度。

## 2. 扩散机理

由于固体是一种凝聚体, 原子作扩散运动时除原子半径小的可直接在填隙位置迁移外, 一般不可能直接从一端运动到另一端, 而只能通过其中的缺陷。现在已证实的扩散机理有填隙原子、空位和原子团互换位置等三种。扩散的本质是一种布朗 (*Brownian*) 运动, 因此扩散系数  $D$  和迁移率  $\mu$  之间应满足以下的 Einstein 关系

$$D = \mu kT \quad (4-52)$$

由(4-48)式, 原子的扩散系数与温度满足的关系是指数式的, 这就是阿伦尼斯 (*Arrhenius*) 关系。Arrhenius 关系存在于许多需要热激活的过程中。在(4-48)式中,  $E$  和  $Q$  表示激活能, 激活能由缺陷的形成能和缺陷在运动时克服的势垒两部分组成。  $Q$  的一般单位是 kcal/mol,  $E$  为 eV。扩散系数可表示式为:

$$D = a^2 \nu A \exp(-Q/RT) \quad (4-53)$$

$$D_0 = a^2 \nu A$$

上式中  $\nu$  为原子振动频率,  $a$  为缺陷跳跃的平均距离,  $A$  为一个与温度和原子浓度有关的系

数,  $\alpha$  为一参数(一维扩散为 1/2, 二维扩散为 1/4, 三维扩散为 1/6)。

### 3. 几种扩散的比较

我们知道杂质原子是通过缺陷而作扩散运动的。显然在表面、交界面和晶界等区域, 缺陷的形成能、浓度和运动时遇到的势垒都不相同, 所以扩散一般可分为体扩散、表面扩散和界面(晶界)扩散等三种类型。

显然在表面或界面处, 缺陷的种类比体内多, 浓度比体内大, 原子跳跃的距离亦比较大, 相应来说, 原子通过其周围的缺陷运动的激活能(即遇到的势垒)都较体内小, 故

$$Q_s < Q_b < Q_l$$

$s, b, l$  分别为表面, 晶界和晶格(体内)的脚标。

(4-53)式中的  $\nu$  是原子的振动频率, 通常

$$\nu_s > \nu_b > \nu_l$$

体内由于原子的凝集性, 缺陷跳跃的距离  $l_i$  是受到明显限制的(大概与晶格常数同数量级), 在界面和表面原子排列较内部疏松, 有较大的空间, 故  $l_s > l_b > l_l$ 。

通过以上定性讨论, 可以看出, 对于同一种成分的材料, 在平衡状态时,  $D_s > D_b > D_l$ 。

在一些资料上, 激活能  $Q$  用材料的熔点  $T_m$  的倍数来表示。如果扩散系统的表示式为  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ , 则对多晶金属与合金, 各种扩散系数的数据如表 4-6 所示。

表 4-6 各种扩散的数据

过 程	$Q$	$D_0$
表面扩散	$13T_m$	0.014
晶界扩散	$17T_m$	0.3
分散位错扩散	$25T_m$	0.3
体内(晶格)扩散	$34T_m$	0.5

以上数据均在温度高于  $0.5T_m$  时测量。

#### 4.2.2 表面扩散

表面扩散是指原子沿着表面区内的物质运输。我们知道, 表面区约为单位面间距(一般

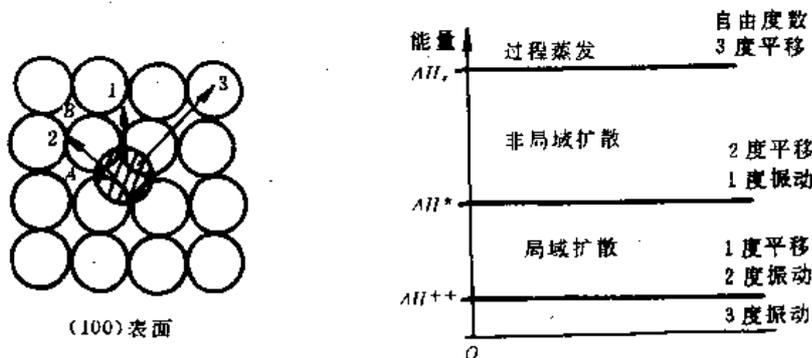


图 4-28 体心立方(100)表面原子的运动及其激活能

(a) 吸附原子的假想平衡位置及可能的跳跃路径

(b) 吸附原子局域、非局域以及蒸发态下的能量图

为  $2 \times 10^{-8} \text{cm}$ ), 所以表面扩散主要发生在距表面 2~3 层原子面的范围。表面扩散不仅依赖于外界环境(温度、气压、湿度、气氛等), 还受到晶面取向、表面化学成分电子结构及表面势等因素的影响, 因此情况比较复杂。

### 1. 表面扩散的主要特征

由表面的 TLK 缺陷模型, 表面上有平台吸附原子和平台空格点, 以及在台阶(ledge, 有的资料译作边壁)处的吸附原子和台阶空格点等缺陷, 它们在扩散时的作用, 与体内的填隙原子类似, 不过它们的形成能与跳跃能(即运动时遇到的势垒, 也称徙动能)比体内小。但表面扩散也有与体内扩散不同之处。以图 4-28 所示的体心立方金属(100)平台上吸附原子的运动为例。由于声子相互作用(热涨落现象), 到某一时刻, 使该原子从平衡位置越过势垒跳跃到邻近位置。其最小能量的路径是沿  $\langle 110 \rangle$  晶向, 图中用 ① 表示。① 要经过一个鞍点, 鞍点位置的能称徙动能, 用  $\Delta H^{++}$  表示。原子的跳跃距离与点阵原子间距同数量级, 当然它也可以到次邻近 A、B 位置上去, 这时的徙动能比  $\Delta H^{++}$  要大一点。由于原子位于表面, 只要它能量足够, 它可以到 ③ 的位置去, 所需的能量为  $\Delta H^*$ 。显然  $\Delta H^{++} < \Delta H^* < \Delta H_s$ 。  $\Delta H_s$  是平台吸附原子的束缚能。通常称 ①、A、B 等位置为局域的, ③ 为非局域的。

图 4-28(b) 标出了吸附原子作局域扩散、非局域扩散和处于蒸发状态下的能量。处于局域扩散态, 原子有二个振动自由度和一个平移自由度。在非局域扩散态时, 则有二个平移自由度和一个振动自由度。对于大分子, 当它作表面定域态或非定域态时, 其自由度分配则更复杂。通过以上分析, 可以看出, 表面扩散和体内扩散的一个主要区别是, 表面扩散时, 原子可能逃逸到固体表面上的三维空隙位置后进入另一个新位置(能量大于  $\Delta H^*$ , 小于  $\Delta H_s$ )。这种情况在体扩散时决不会发生。

### 2. 表面扩散的种类

#### (1) 由于原子浓度梯度引起的表面扩散

对于这种扩散, 当扩散系数已知, 可以用 Fick 第一定律或 Fick 第二定律, 根据边界条件求解, 其步骤与处理体扩散类似。

#### (2) 由毛细管作用力引起的表面扩散

毛细管作用(也就是表面自由能最小化)可以作为表面扩散的一种驱动力。粉体烧结、粒子聚结、晶界沟槽(groove)等都是由于毛细管作用所引起。

如图 4-29 所示, 刚开始时, 两晶粒表面为平面, 晶界面也是平面, 与表面垂直。晶界面张力为  $\gamma_s$ , 它的作用是使晶界尽量缩小。平衡时,

$$\gamma_s = 2\gamma_s \sin\theta \quad (4-54)$$

式中  $\gamma_s$  是固-气表面张力,  $\theta$  为夹角。

在界面张力(界面能)的作用下, 晶界与表面处出现沟槽。沟槽一经形成, 两边的表面出现曲率半径  $R$ 。在相同温度和压力下, 在该处的原子比表面处的原子具有更高的 Gibbs 自由能(也就是化学势  $\mu$ )。化学势差由 Gibbs-Thomson 方程决定:

$$\Delta\mu = \frac{\gamma_s V_s}{R} = \gamma_s V_s K \quad (4-55)$$

式中  $V_s$  为原子体积,  $K$  为表面曲率( $=1/R$ )

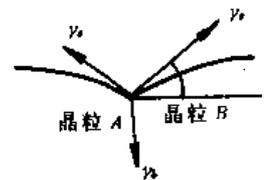


图 4-29 沟槽的形成

$$K = \frac{d^2y/dx^2}{[1 - (dy/dx)^2]^{3/2}}$$

在一般情况下,  $\gamma_b/\gamma_s \approx 1/3$ ,  $\theta$  角较小,  $(dy/dx)^2 \ll 1$ , 故:

$$\Delta\mu = \gamma_b \Gamma_s \frac{d^2y}{dx^2}$$

在晶界处(选为  $x=0$ ), 化学势最高, 由于  $\mu$  的梯度, 将驱使原子由晶界流向两侧, 这种扩散流将使沟槽加深加宽。加深加宽都是在低于熔点(或烧结温度)下发生的, 因此可以用来观察晶界(热蚀)和有限度地控制晶界的形貌。

### 3. 各种材料的表面扩散

#### (1) 金属表面的扩散

近年来对 W、Cu、Ni 等金属表面的自扩散进行了测量, 对 W(110)、(321)、(211) 表面测得的数据较好。实验发现, 表面吸附的杂质对自扩散起着抑制或增强作用。图 4-30 是铜表面自扩散系数  $D_s$  的杂质效应。

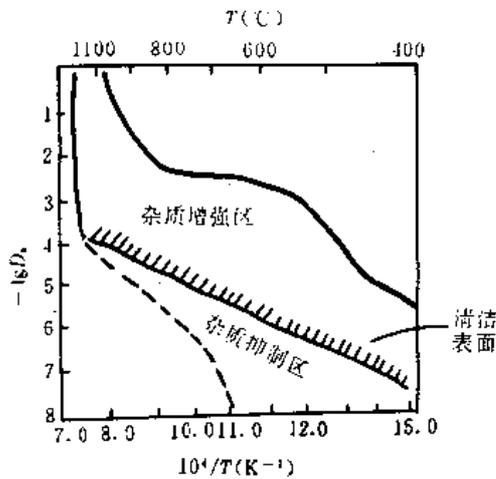


图 4-30 Cu 表面吸附杂质对自扩散系数的影响

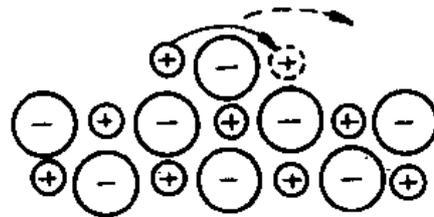


图 4-31 NaCl 表面扩散机理示意图

在铜中, 使表面扩散系数  $D_s$  减小的杂质有 C、Ca、Mn 和  $O_2$ ; 使  $D_s$  增大的有 Cl。

根据实验, 发现了以下规律: 熔点高于衬底材料熔点的杂质(高内聚能), 能使自扩散系数  $D_s$  减小; 熔点低于衬底材料的杂质, 可能使  $D_s$  增大, 通常其增加的量值取决于杂质的覆盖度。

#### (2) 合金表面扩散

对于具有 Schottky 缺陷的  $A_nB_m$  型晶体, 若组元 A 和 B 各自的扩散系数分别为  $D_{sA}$  和  $D_{sB}$ , 则晶体的有效扩散系数  $D_{eff}$  为

$$D_{eff} = \frac{D_{sA} + D_{sB}}{\alpha D_{sB} + \beta D_{sA}} \quad (4-56)$$

上式已通过分别含有 54.4% 和 27.2% 的 Ag 的两种 Au-Ag 二元合金在温度  $T=950^\circ\text{C}$  下的表面扩散研究得到证实。

#### (3) 金属氧化物和碱金属卤化物表面扩散

$Al_2O_3$  中含有少量的 Si 和 Ca 时, 这两种杂质会在自由表面上分凝出来, 形成一个低熔点薄层, 使表面扩散系数  $D_s$  增大。在其它多元材料的表面扩散中, 也观察到这种杂质效应。

对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{UO}_2$  等材料的表面扩散的研究比较困难,因为这些材料中原子(离子)的键合能高,不大可能在表面上发生离解,因此 Al 离子和 O 离子对表面自扩散可以忽略。如上述材料的表面扩散发生在高温下,则很可能是一种局域扩散。

碱金属卤化物的表面扩散激活能很低,在  $3\sim 16\text{kcal/mol}$  之间。可以认为正、负离子几乎有相同的激活能。Volmer 认为,在扩散过程中正负离子交替跳跃,形成中性分子扩散,如图 4-31 所示。

### 4.2.3 晶界扩散

#### 1. 晶界扩散的动力学模型

根据晶界扩散与体扩散之间的关系,哈里森(Harrison)将晶界扩散分为 A、B、C 三种,如图 4-32 所示。根据扩散时的温度和不同的边界条件,可以求出三种动力学模型的浓度与时间、距离的解析式,但处理过程很繁,下面我们仅进行定性分析。

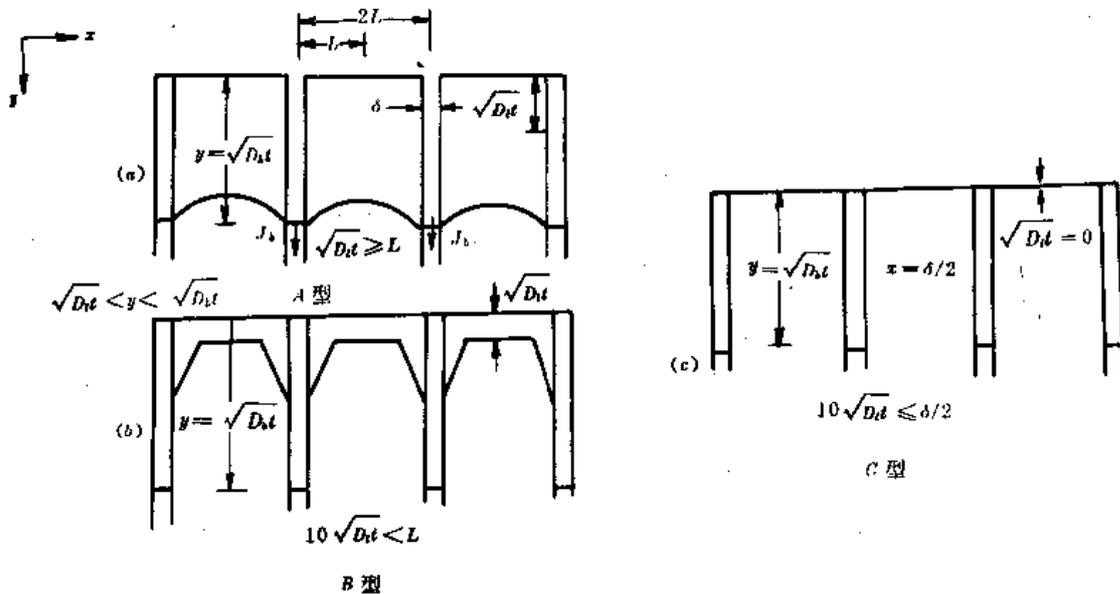


图 4-32 A 型、B 型、C 型晶界扩散动力学示意图

垂直线表示晶粒间界,曲线表示浓度相等的等高线,扩散源与顶端水平横线相合

(1) A 型:

$$(D_b t)^{1/2} \geq L$$

上式中  $D_b$  为晶格扩散系数,晶界宽度为  $\delta$ ,晶界距离为  $2L$ 。A 型扩散的晶粒扩散很快,晶界扩散更快,两种扩散混合起来,基本上可看作“均匀”地往体内渗透。杂质通过晶界往内扩散时,同时往晶粒内扩散(体扩散),因为  $(D_b t)^{1/2} \geq L$ 。晶界宽度  $\delta$  通常为  $5\sim 10\text{\AA}$ ,晶粒的典型尺寸是几百至几千埃,这也是  $L$  的数量级。一般可以认为  $(D_b t)^{1/2}$  是在时刻  $t$  时杂质扩散的深度,所以在 A 型情况杂质分布截面基本上是个平面。

对于 A 型扩散,如果用归一化晶粒尺寸  $A$  (normalized grain size),且  $A$  不大于 0.1,则其截面浓度为

$$C = \frac{M}{(\pi D_b t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_b t}\right) \quad (4-57)$$

上式中  $M$  是  $x=0, t=0$  时杂质(扩散源)总数,  $D_b$  为晶界扩散系数,  $A=L/(D_b t)^{1/2}$ 。

(2)B型:

$$10\sqrt{D_1t} < L$$

这类似于晶格扩散较慢,晶界扩散甚快,扩散的结果是晶界附近“包”上一层杂质。陶瓷晶界层电容器就是利用这类扩散,使在半导体陶瓷晶粒周围包一层绝缘物。

(3)C型:

$$10\sqrt{D_1t} \leq \frac{\delta}{2}, \quad \sqrt{D_1t} \approx 0$$

这是一种极端情况,可以认为杂质只能通过晶界向内部渗透,体内几乎没有。我们知道晶界扩散在低温时就会很显著,一些快离子(如Na、K、Cl等),可以认为在低温时通过晶界渗入了内部各个晶界处,在热处理时,再由晶界向体内扩散,这样很快就把整个样品污染。

#### 4.2.4 界面扩散

##### 1. 基尔肯特(Kirkendall)扩散

如图4-33所示,在具有立方截面的 $\alpha$ 黄铜表面放置很细的铂丝,再电镀纯铜,使铂丝包围在铜和 $\alpha$ 黄铜之间。让试样在785°C温度下保温。实验发现,保温一天后,铂丝向黄铜内移0.0015cm,保温56天后,则铂丝“移动”达0.0124cm,也就是铜-黄铜界面发生了移动,产生此种效应的扩散称Kirkendall扩散。

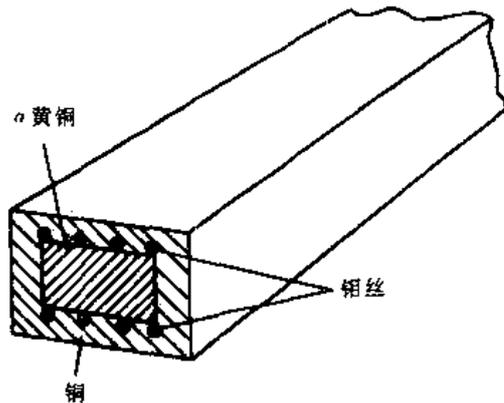


图4-33 Kirkendall扩散

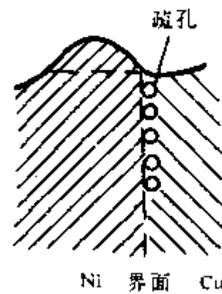


图4-34 Kirkendall疏松

黄铜是铜和锌的合金,在图4-34, $\alpha$ 黄铜中的锌通过界面外部扩散,而铜则往内( $\alpha$ 黄铜中)扩散。实验发现,两种原子在互扩散时,通常是熔点低、质量轻的原子扩散速度快,所以 $\alpha$ 黄铜中锌向铜中的扩散比铜往锌中扩散快。锌在铜中达到一定浓度后就成为 $\alpha$ 黄铜,故保温时间内,铜- $\alpha$ 黄铜界面不断移动,铂丝是固定的,相对来看,它似乎往 $\alpha$ 黄铜中移动了(内移)。目前已经在铜-锡、铜-镍、铜-金、铜-银、金-铝等许多双金属界面处观察到Kirkendall扩散效应。

##### 2. Kirkendall扩散与疏松

Kirkendall扩散的重要特征不仅在于界面的移动,而且在于这移动造成的后果。在铜-镍互扩散时,是靠空位机构进行的。铜扩散流大于镍,这意味着在界面处靠铜的那一方会有一股空穴流流进去。空位的来源是该区附近的位错作特殊的滑移或攀移运动。镍中的空位则不断被铜占有,于是镍界面附近有原子积累并成为扩张区,而靠铜界面附近因空位积累而成

为收缩区。如果空位浓度达到某一极限值时,就会凝集成宏观疏孔,如图 4-34 所示。

Kirkendall 扩散本身是一种体扩散,只有在较高温度下才较明显,这种扩散的后果是在界面附近产生附加应力和疏孔。疏孔吸附了水气、工业污染气体  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等之后,在界面处构成原电池,致使两种金属的交界处易被腐蚀,这种界面对附着力、噪声、接触电阻等也有很大影响。

### 3. 生成化合物的 Kirkendall 扩散

两种金属交界处的 Kirkendall 扩散除生成固溶体外,还能生成金属间化合物。Ni-Al、Ta-Au、Al-Ti、Au-Al 等双金属对交界处,会通过 Kirkendall 扩散生成金属间化合物。

固体器件和集成电路中广泛应用 Au-Al 系接触互连。Au-Al 系的互连有铝膜-金丝、金膜铝丝等形式。这些互连都是通过热压焊或超声焊来达到的。在焊接和热处理过程中,金-铝系间因 Kirkendall 扩散而生成各种金属间化合物。

人们知道得最早的金铝化合物为  $\text{AuAl}_2$ ,因它呈紫色,故称为紫斑。在很长一段时间,紫斑被误认为是金-铝系失效的主要原因。后来才弄清楚,失效与紫斑并无直接关系,而是金-铝间由 Kirkendall 反应扩散产生的疏孔。已知的金-铝化合物共有五种,它们的性能如表 4-7 所示。

表 4-7 金、铝及其化合物的主要性能

	晶体结构	晶格常数 ( $\text{\AA}$ )	电阻率 ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )	线膨胀系数 ( $\times 10^{-5}$ )	威氏硬度	断裂强度 (kg)	颜色
Al	面心立方	4.05	3.2	2.3	20~30		银白
$\text{AuAl}_2$	面心立方	6.00	7.9	0.92	263	10	紫
$\text{AuAl}$	面心立方	6.05	12.4	1.2	249	26	灰白
$\text{Au}_2\text{Al}$	不明	不明	13.1	1.3	130	15	淡黄
$\text{Au}_5\text{Al}_2$	$\gamma$ 黄铜	不明	25.5	1.4	271	54	淡金黄
$\text{Au}_4\text{Al}$	立方晶格	6.92	37.5	1.2	334	19	金黄
Au	面心立方	4.08	2.3	1.42	60~90		金黄

注:不同资料对各种化合物颜色的说法略有出入。

图 4-35 是金铝系在 400℃ 下保温 100 分钟后用电子探针分析出的各种原子浓度分布截面图。

在以上五种金-铝金属间化合物中,虽然  $\text{AuAl}_2$  (紫斑) 经常出现,但  $\text{Au}_5\text{Al}_2$  是主要相; $\text{AuAl}$  (白斑) 仅在低温出现,很难长大; $\text{Au}_2\text{Al}$  的核很难形成,但一经成核,生成速度就很快; $\text{Au}_4\text{Al}$  则不容易长大。图 4-36 是各种金-铝金属间化合物厚度与时间的关系曲线。由图可见,它们都遵从抛物线律。由于生长条件的不同,五种金铝化合物并非永远同时存在。但不论对任何试样, $\text{AuAl}_2$  和  $\text{Au}_5\text{Al}_2$  这两种金属间化合物总是存在的。

由表 4-7 可见,五种金-铝化合物的硬度和断裂强度都比较好。根据有关资料分析,在 300℃ 附近, $\text{Au}_5\text{Al}_2$  相中的铝迅速地向富金区进行 Kirkendall 扩散,在金-铝交界靠近金处形成一定数量的宏观空洞,从而减弱了金-铝键合区的机械强度,这样就增大了器件和电路的失效率。

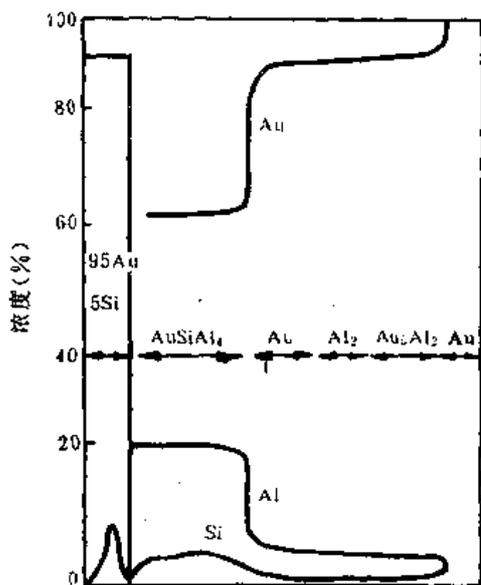


图 4-35 金-铝交界处原子浓度分布截面图

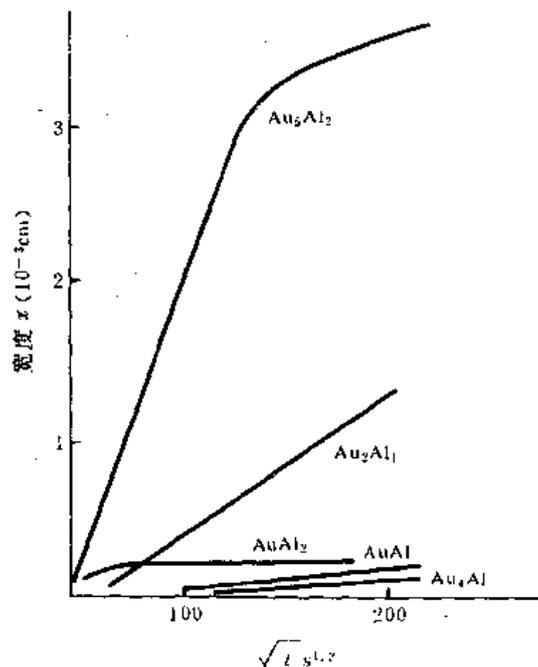


图 4-36 金-铝系在 400°C 时生成的各种化合物厚度(x)与时间(t)的关系

### § 4.3 金属和合金的氧化

在金属和合金的表面,一般都有一层氧化层。这些氧化层有的起着保护表面的作用(如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等),有的则是腐蚀的生成源(如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  等)。金属和合金表面的氧化层大部分是自然生长的,也有是人工生长的(如阳极氧化铝、热氧化的二氧化硅等)。绝大多数氧化物有较宽的禁带和存在不同程度的化学计量比偏离,具有半导体特性,有的还是敏感材料。块状导体和导电带表面生成的氧化物,对电接触、耐磨、耐蚀等有重要影响,一直是一个令人关注的课题。

#### 4.3.1 氧化作用

金属与原子或原子团结合并失去电子时,称氧化反应。当金属与氧、硫、卤素等相互作用时,一般都要失去电子,这就是金属氧化。一些变价金属,当它们从低化合价变为高化合价时,同样会失去电子,这也是一种氧化作用。本节仅讨论金属和合金直接与氧的相互作用,这个过程可表示为:



金属氧化时,其 Gibbs 自由能  $G$  的变化就等于过程中所做的功(为负值)或接受的功(为正值), $G = F + P\Delta V$ 。如果过程是可逆的,则所作功为最大。Gibbs 自由能的变化可表示为:

$$\Delta G = G_{\text{生成物}} - G_{\text{反应物}} \quad (4-59)$$

若  $\Delta G < 0$ , 表示生成物比反应物自由能小, 因此它能稳定地存在; 反之则生成物是不稳定的。许多金属的氧化物的  $\Delta G$  总是负的, 所以绝大多数氧化物在热力学上是稳定的, 金属有发生氧化作用的倾向。

根据(4.58)式, 氧化过程是可逆的, 当氧分压小到一定程度, 氧化物就要分解, 这个压力称分解压力 (*dissociation pressure*)。计算表明, 分解压力可表示为:

$$P = \exp(\Delta G_f^\circ / RT) \quad (4.60)$$

式中  $\Delta G_f^\circ$  是生成 1mol 氧化物所需的自由能,  $R$  是气体常数,  $T$  为温度。形成 1mol 氧化物所需的自由能约为几十 kcal/mol。例如氧化镍  $\Delta G_{1000}^\circ = -59.8 \text{ kcal/mol}$ , 对应的分解气压为  $1.2 \times 10^{-13}$  毛, 这已经是超高真空的范围了。由此可见, 在一般情况下, 氧化物是稳定的, 不会发生分解。

### 4.3.2 金属的氧化

#### 1. 氧化初期

##### (1) 吸附和交换位置

氧化过程首先是氧分子吸附, 与此同时也可能发生解吸(以分子形式的解吸或原子形式的解吸)。随着吸附的覆盖度增大, 在金属表面形成规则的二维氧原子(或氧分子)层。二维吸附层的排列方式受金属表面的晶向以及氧分压和金属表面暴露的时间等因素的影响。一般来说, 刚开始时, 氧吸附是小块的 (*patches*), 如一直暴露在氧气中, 则吸附层会铺满整个表面。氧在清洁表面的结合 (*chemisorption*) 作用如图 4-37 所示。



图 4-37 氧在清洁金属表面的结合

在有些情况下, 吸附氧的表面是重构的, 金属在其原先的晶格位置, 氧原子填补在另一些位置。

由于有很强的电负性, 氧在许多清洁金属的表面是不需要激活能的化学吸附。金属和氧离子间的键是离子性的(一些过渡金属氧化物由于  $d$  轨道, 可能有部分的共价键), 如图 4-38 所示。已经在超高真空下观察到 W、Mo、Rb、Pd、Si、Ge 表面会形成稳定的氧化学吸附层。

对于许多金属来说, 只是在低温和低覆盖度下才是纯化学吸附。当温度升高(原子活动能力增大)和氧覆盖度增大(氧原子数目增加)时, 氧与金属原子会相互交换位置, 氧进入金属的表面层, 形成重构, 这时称生成了赝氧化物 (*pseudo-oxide*), 有的资料也称此为亚氧化物 (*suboxide*), 如图 4-39 所示。已经在 LEED 测试中得到 Al、Ag、Mg、Th、U、Zn、Cu、Cd、Sn、Pb、Fe、Ni、Cr 等金属的赝氧化物衍射图。氧与金属原子交换位置的过程受氧在金属中的扩散系数、溶解度、氧化物的稳定度、氧分压和温度等因素的控制, 同时也受到清洁表面的完整度和晶

向的影响。

关于金属和氧交换位置的问题,目前仅知道一些初步情况,这些资料来源于 LEED 实验。很多 LEED 都需在真空下(低氧分压下)进行,所以它并不能全面地反映实际的氧化情况。毫无疑问,台阶及其它表面缺陷在氧化初期有重要作用,但是它们到底在哪些方面起作用,至今还不太清楚。

Simmons 等人发现,在 Cu 的(111)面上吸附的是密堆积的  $O_2^-$  离子层。Farnsworth 发现 Ge(100)面不是原子吸附。在 Ta 金属表面,氧吸附形成单层 TaO。实验指出在 Ni(100)面,氧吸附时首先是氧分子,然后扩散到一些晶格缺陷处,再分解成氧原子,有时会形成  $Ni_3O$  表面重构。以上事实说明,交换位置过程是很复杂的,各种金属都有其本身的特殊性。

### (2)成核

在氧化初期交换位置生成的膜氧化物仅指是 M 和 O 发生交换位置的区域,尚不能认为已产生了新相。氧化是一种相变过程,与一般新相的形成那样,氧化物的出现首先要有新相核,然后再进一步长大。但是在讨论氧化的文献中,“核”的意义较含糊,认为它的大小是原子尺寸(一般的相核有几百到上千个原子或者更多),然后在这个相核长大。氧化物“相核”的起源还没有完全弄清楚,它的形状和大小与界面能、应力、成分等因素有关。更具体地说,“核”还与氧在金属中的溶解度、过饱和度、扩散系数等有关。

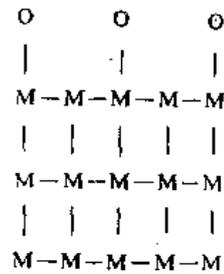


图 4-38 金属表面的氧吸附

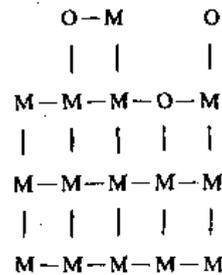
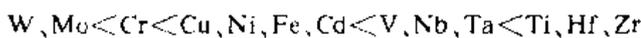


图 4-39 膜氧化物

氧在常见金属中的溶解度如下:



根据氧的饱和程度(与氧分压和溶解度有关),可以生成二维晶核和三维晶核。对于高氧溶解度和低饱和度条件(相当于高温和低氧分压),则生成三维氧化物晶核。已经证实, W、Mo 等最易形成二维氧化物晶核; Fe、Cu、Ni、Cd、Sn、Ta、Ag 等金属易生成三维氧化物晶核。

表面上的杂质对氧化过程有重要影响。Driscoll 曾报导,在 200~300°C 温度范围,硫会阻止铁的氧化。如果硫的覆盖度大于 1/2,则使氧化过程明显变慢。这可能是硫在表面阻止铁与氧交换位置的缘故。

与一般的成核一样,氧化物晶核有均匀(*homogeneous*)和非均匀(*heterogeneous*)两种类型。均匀成核是指表面层附近各点形成晶核的几率相等。非均匀成核是指在某些部位(如表面缺陷和杂质区等)形成晶核的几率大。

对于一个清洁的金属表面,如果温度较低(如室温附近),氧分压也低,这时的临界“相核”尺寸较大,晶核形成的几率甚小。在台阶、转折区域,形成“相核”的临界能小,核的尺寸也小,这样成核的几率相对来说比在平台上就要大得多。通常氧化物相核大都在台阶、转折处出现,因此是非均匀成核。

如果氧分压高,环境温度也高,这时临界相核尺寸小,氧和金属的活动能力都很大,所以在清洁表面成核的几率几乎一样,故这是均匀成核。这时在金属表面就会瞬间生成很薄的一层氧化膜。

由于实际表面的不均匀性和杂质等因素的影响,在氧化过程中,实际上经常是非均匀成核。

## 2. 氧化物的长大及其规律

新相成核以后,就以二维或三维形式生长,直到可以观察到它们的存在。当氧化物厚度达几百到几千埃时,已能清晰地将其与金属分开,这已是后期(*later stage*)。一般而言,这种厚度的氧化膜是不均匀的,存在应力、裂缝、成分不均匀和晶粒大小的不均匀。例如铜在 150°C 时在大气中氧化,或在 100°C~150°C、 $10^{-2}$  毛氧分压下氧化生成的氧化亚铜,由大小两种颗粒(一种尺寸为 20~80 Å,另一种为 3000 Å)组成。有的膜长到一定厚度就基本停止(如 Al、Ta、Pt、Si 等),另一些(Fe、Mg 等)则不断生长呈鱼鳞状。下面我们进一步讨论氧化物长大的有关情况。

### (1) 氧化物的形态

从某种程度上来说,氧化物的长大是一种反应扩散,在这个过程中,明显地产生应力、杂质偏析、晶粒不均匀等。所以一般来说,氧化物(氧化膜)在成分上和结构上都是不均匀的。为此,有必要对氧化物的形态(*oxide morphology*)进行讨论。

有些金属可能有几种氧化态,但在氧化过程到底以那种相存在,则受热力学判据和动力学判据的控制。我们知道,氧化是一种反应扩散,为此在确定是何种氧化态存在时,动力学判据比热力学判据更为重要。就 Cu 而言,根据热力学判据,CuO 比 Cu<sub>2</sub>O 要稳定;但是实际上铜氧化之后,表面存在的是 Cu<sub>2</sub>O。同样在 273°C 时,钠表面生成的是在热力学上不稳定的 NaO<sub>2</sub>,而不是 Na<sub>2</sub>O。这只能从动力学判据来说明。一些变价金属(如过渡元素),它们的氧化膜具有多层结构(如 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO/Fe),也可由动力学判据来解释。一般来说,靠近金属处,氧化物中金属的比例要大一些。这也就是说,从动力学角度来看,很多金属氧化物膜是非化学计量的。

表面氧化物的结构也会因外界条件而变。以铝为例,当温度低于 425°C,其表面生成非晶态的氧化铝;在高温时,能生成良好的晶态  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;由阳极氧化得到的氧化铝也是非晶态的(有时也含有少量晶态)。

温度、氧分压、杂质以及生长条件,对氧化物的形态有非常重要的影响。在这些方面对硅的高温氧化和铝的阳极氧化已做过仔细的研究,并得出了不少有实用价值的结论。

### (2) 氧化物的特殊生长

从实验中发现,氧化物(氧化膜)的生长是不均匀的,所以它的厚度并非到处一样,这样使氧化物的表面有各种形态。解理后的 Te 表面,在室温下暴露在空气中几分钟后,表面就被氧化,并出现瘤子(*nodular*)。铜在 300°C 的大气中暴露 12 小时后,在电子显微镜下可观察到许多宽几百埃、长几微米的氧化物晶须(*oxide whiskers*)。

某些氧化物晶须常在低氧分压和高的氧化温度条件下生成。在高温下,氧化物生长速度很快,这时因为氧分压低,就来不及再形成核,而是在已有的核上长大,于是就长成晶须。如果是二维核,则生成层状(*lamellar*)。一般认为,晶须生长与螺位错有关,层状生长与位错近邻并合有关。

在低温(室温到数百 K),表面扩散大为降低,任意随机分布的氧化物小颗粒有进一步聚结(*agglomeration*)的趋势,这样就会产生瘤状氧化物表面。有人在电子显微镜下观察到铜表面在 150.C 下氧化的情况:有一种 30 Å 左右的“核”和 1000 Å 左右的多面体(*polyhedra*);“核”的密度随时间而变化,而多面体密度则不随时间而变,核聚合在一起成为比较均匀的膜,而 *polyhedra* 则长大成瘤状物。

### (3) Pilling-Bedworth 比与氧化膜的肿泡和裂缝

在金属氧化过程中,生成的氧化物以薄膜的形式分布在块状材料的表面。如果这种膜很致密而均匀,则起到保护作用。金属氧化到一定厚度之后,氧化过程基本停止,Au、Al 等氧化就具有这种特性。但也有一些氧化膜有肿泡和裂缝(如 Fe 的氧化膜),这种氧化膜是起不到保护作用的。

若氧化物的摩尔体积为  $V_{ox}$ ,金属的摩尔体积为  $V_m$ ,则称  $V_{ox}/V_m$  为 Pilling-Bedworth 比。如  $V_{ox}/V_m > 1$ ,则氧化膜是连续的,具有保护作用,氧化过程会逐渐减慢; $V_{ox}/V_m < 1$ ,则氧化膜是多孔的,不连续、无保护作用。表 4-8 是一些 Pilling-Bedworth 比的数据。

表 4-8 Pilling-Bedworth 比

金 属	氧化物	Pilling-Bedworth 比
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28
Cu	Cu <sub>2</sub> O	1.64
W	WO <sub>3</sub>	3.35
K	K <sub>2</sub> O	0.45
Mg	MgO	0.81

可以认为,氧化物是在金属的表面延伸出去的,如果氧化物的摩尔体积略大于金属,则氧化膜只能作致密的生长,才能与基体(金属)相匹配;如果两者差别太大,则匹配过程中产生很大的附加应力,将导致氧化膜破裂,金属就没有了保护层,氧化就不断地发生。如 W 的 Pilling-Bedworth 比是 3.35,数值太大,WO<sub>3</sub> 膜易于开裂。如果该比值小于 1,则氧化膜填不满金属表面,当然起不到保护作用。Pilling-Bedworth 比是一条经验规则,例外的情况也不少。

氧化膜与金属之间的应力是产生开裂肿泡的一个主要原因,除了 Pilling-Bedworth 比与此有关外,氧化的速率、热处理过程、晶面的方向和杂质等也是非常重要的因素。

### (4) 氧化物的长大规律

实验中发现,氧化物长大时,一般是按照下面的一种或几种规律:

$$\text{线性律} \quad x = k_1 t \quad (4.61)$$

$$\text{抛物线律} \quad x^2 = k_2 t \quad (4.62)$$

$$\text{立方律} \quad x^3 = k_3 t \quad (4.63)$$

$$\text{对数律} \quad x = k_4 \ln(k_5 t + t_0) \quad (4.64)$$

$$\text{反比对数律} \quad 1/x = k_6 - k_7 \ln t \quad (4.65)$$

式中  $x$  是氧化物平均厚度, $t$  是氧化时间, $k_1 \sim k_7$  以及  $t_0$  均为常数。由于氧化物实际上是非均匀生长, $x$  是平均厚度,通常要测定一定数目的样品,由平均值来确定  $x$ 。

可以将(4-61)~(4-65)式写成以下普遍式:

$$x^n = kt \quad (4-66)$$

实验中发现,有相当数量的金属氧化物生长时  $n$  会大于 3。对于一个固定的氧-金属系统,氧化物的生长速率增加,式(4-66)中的  $n$  就减小。实验中发现,低温下,氧化物生长规律是对数律;温度上升时,生长规律逐步变成立方律、抛物线律直到直线律。并非所有金属氧化物的生长都要经过这四种规律,例如立方生长律就很少观察到。在很多场合下,随温度的升高,对数律很快转变为线性律。

一般来说,不同金属氧化物生长规律的转变温度并不相同。对于一些典型金属,对数律转变为抛物线律大约发生在几百摄氏度,而从抛物线律转变到线性律发生在一千摄氏度左右。

氧化层厚度与生长规律间存在一个简单关系。低温下,很薄的氧化膜按照对数律增长;中等厚度的氧化膜按抛物线律增长;较厚的或鱼鳞状(*scales*)氧化膜按线性律增长。

实验中还发现,不论是那一种生长规律,其速度常数  $k$  与温度都满足 Arrhenius 关系( $k \propto e^{-Q/RT}$ ),这表示氧化是一个热激活过程。

### 3. 氧化物生成的扩散模型

氧化物新相(晶)核生成之后,它的长大要靠扩散才能进行。在生长过程中,每个相核将长大成晶粒。扩散应包含体扩散和晶界扩散两种。为了不涉及晶界的细节,简化讨论,下面主要从体扩散(晶格扩散)的角度来进行分析。

实际上氧化层长大(增厚)除了氧离子往内扩散外,金属离子也可能扩散到表面与氧化合。图 4-10 是金属离子通过空位扩散机理在表面生成氧化物的示意图。(a)为起始状态,它表示出扩散时相界面处金属移动的途径,旁边的数字为移动次序。电子通过热电子发射或隧道效应越过内表面进入氧化物,然后迅速到表面,使氧离子化成负离子,并与金属正离子化合成氧化物。

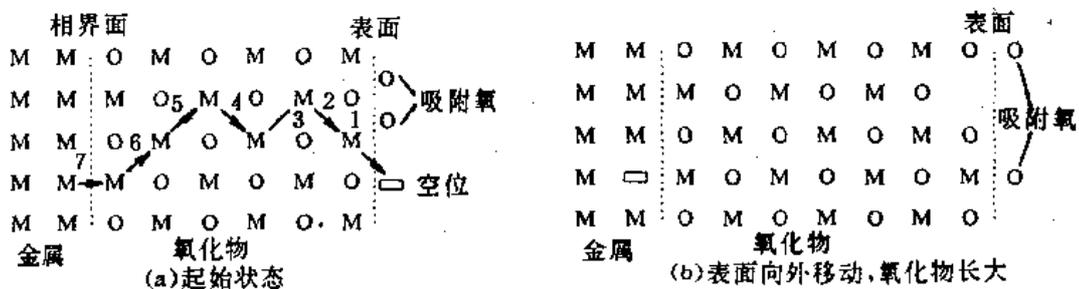


图 4-10 金属离子向外扩散生成氧化物示意图

随着金属不断地往金属表面扩散,氧化层愈来愈厚[图(b)],表面向外移,金属-氧化物内表面不断地积累空位,空位又逐步凝集为空洞,在这些空位与空洞处会有较大畸变能。如果氧化层不断增加,附加的畸变能往往使氧化膜破裂,这种情况曾在 In、Ni、Cu、Co 和 Fe 等金属膜中观察到。研究中还发现,有一些金属离子能以填隙式扩散机理而形成氧化物,例如 ZnO 的长大就是通过  $Zn^{2+}$  填隙离子的扩散。

金属的氧化过程相当复杂,往往金属离子与氧离子可能同时参与,但一般来说,它们的贡献并不一定相同。现在已经可用示踪放射性同位素等方法来确定(金属)氧化过程中内表面和表面的移动,以证实金属离子和氧离子的运动情况。图 4-11 是生成氧化膜的各种可能途径示意图。

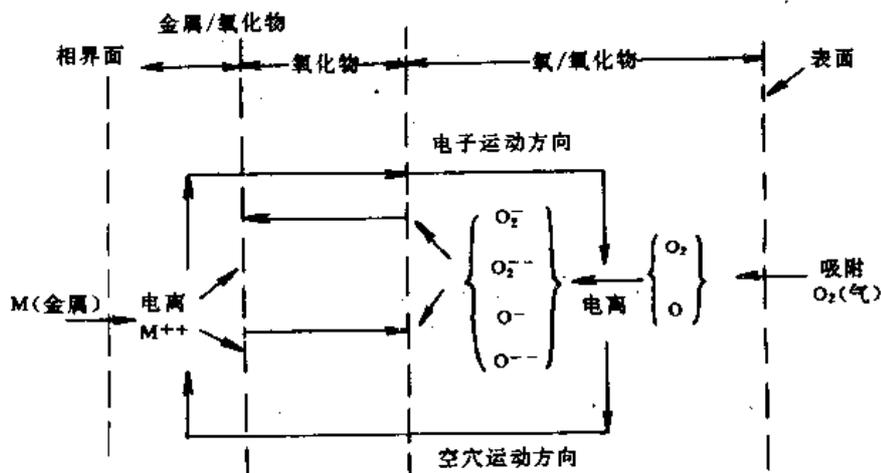


图 4-41 生成氧化物的各种可能途径示意图

由图 4-41 可见,金属首先电离后再穿透过氧化层去和  $O_2$ 、 $O_2^-$ 、 $O^-$  或  $O^{--}$  等发生反应,同时发射出一个自由电子。同理氧则先离化成各种电离态,穿透过氧化层与离化的金属离子反应,同时发射一个空穴。

#### 1. 氧化物生长公式的推导

用反应扩散来讨论氧化膜的生长,是 Pilling 和 Bedworth 于 1923 年提出的。后来经 Mott 和 Wagner 等人的修改补充,在讨论氧化膜生长规律时,可以得到半定量的结果。这个理论认为,氧化速率决定于氧通过氧化物层的速度。在讨论氧原子扩散时,按照 Fick 第一定律,氧扩散流为:

$$j = -D \frac{d[O]}{dy} \quad (4-67)$$

式中  $D$  是扩散系数,  $[O]$  是氧在氧化物区中的浓度,  $0 \leq y \leq x$ 。如果假定  $j$  和  $D$  是常数,在每个界面处氧浓度确定, (4-67) 式可写成:

$$j = -\frac{D([O]_x - [O]_0)}{x} \quad (4-68)$$

每个氧原子扩散进去后,就增加了  $\Omega$  体积的氧化物,则氧化物厚度  $x$  的变化率为:

$$\frac{dx}{dt} = \Omega j = -\frac{\Omega D([O]_x - [O]_0)}{x} \quad (4-69)$$

由 (4-69) 式和一定的边界条件,可以得知  $x$  随  $t$  的变化满足式 (4-62), 即抛物线律。

实际上在生成氧化物的反应扩散时,扩散单元是离子(严格讲是缺陷离子)。在离子作扩散运动时,不但受到浓度梯度的影响,还要受到氧化物中电场的作用。

氧化物中电场的来源有两个:第一个是由于氧有高的电子亲合势,当氧原子或氧分子吸附在氧-氧化物的表面之后,它能从氧化物中或金属那里(通过隧道效应)俘获一个电子。如果此电子来源于金属,则在氧化物-金属界面附近的金属一侧就有一个正电荷(往往就是  $M^+$ );如果电子来源于氧化物(电子陷阱能级上的电子),则在氧-氧化物表面附近产生一个正空间电荷区。电场的第二个来源是氧化物中固有的带电缺陷或杂质产生的空间电荷区电场。

在氧化时,氧化物中传输的离子或空位(也带电)在运动时,为了保持电中性,一般都有等同电量的电子或空穴跟在其附近一起运动。由于离子或空位的迁移率远小于电子和空穴,实际上它们并不能永远在一起,必然是分开的。这样就在氧化物中形成空间电荷和电场。

当扩散有附加电场时,必须对 Fick 定律进行修正,即:

$$j = -D \frac{dC}{dx} - \mu Zq \frac{dV}{dx} \quad (4-70)$$

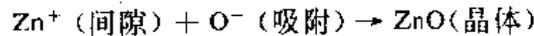
式中  $C$  是扩散离子的浓度,  $\mu$  是迁移率,  $Z$  是离子的电荷数,  $q$  是电子电荷,  $V$  是电势。迁移率  $\mu$  和扩散系数  $D$  之间有 Einstein 关系相联系。

若  $V=V(x)$  关系已知,则求解方程(4-70)之后,再用类似(4-69)式的方法,可以求出氧化物的生长规律  $x=x(t)$ 。

通过以上讨论,可以看出,实际决定氧化物生长规律的是氧化物相中的势场  $V(x)$ ,但是  $V(x)$  很难计算。到目前为止,在讨论氧化物生长规律方面已进行的工作是对  $V(x)$  进行各种简化,求出其生长规律的解析式,然后与实验结果进行分析、比较。

Mott 认为在低温下,当氧化膜很薄时,在氧化物间有一个很强的电场  $V(x)$ ,它在离子迁移中起重要作用。假定氧化物两边有一个恒定的电势差,则生长率由氧化物-金属界面的离子速度控制。由此可以得到一个近似对数的生长律,这就是 Mott 公式。可以用 Mott 公式来解释常温下铝、金等金属表面氧化膜的生长规律。Grimley 和 Trapnell 指出,在 Mott 假设中,如果认为电场是恒定的,就可得到一个线性生长律。

Wagner 认为氧化时发生的反应是以离子形式通过氧化物的。不论是金属离子从金属内部通过氧化物层到表面与氧起反应,还是氧离子(通过空位)穿过氧化层到氧化物-金属界面处与金属起反应,都是离子形式运动。如果金属氧化生成  $n$  型氧化物,金属离子从一个间隙到另一个间隙运动,遇到吸附的氧离子则发生化合。锌的氧化就是这样,可表示为:



如果金属氧化生成  $p$  型氧化物,则主要是阳离子空位运动。Wagner 假定离子和电子在氧化物中相互独立运动,并处于热平衡状态。求解类似(4-70)的方程,可得到抛物线型的生长律。

由此可见,(4-61)~(4-65)各种生长律由不同的内场  $V(x)$  决定。不同温度时,氧化层内的缺陷种类和分布不同, $V(x)$  也不同,因此在不同温度下有不同的生长规律。

前面已经指出,实际生长的氧化物膜中的杂质和缺陷的分布是不均匀的,它的两个界面(氧-氧化物和氧化物-金属)也不可能是平行的。界面处和氧化物内的晶界和位错是扩散的捷径。低温氧化时,沿着位错和其它缺陷的质量迁移起着重要作用。缺陷对氧吸附和解吸有直接作用,特别是氧化物表面有宏观裂缝、空洞时,氧可能通过这些宏观缺陷与金属反应,而不用通过生成的氧化物层。一般认为高温时,很多金属氧化物生长呈线性律主要是与表面区附近裂缝有关。

金属的氧化是一个很复杂的问题,它涉及到生长过程中的细节[主要是  $V(x)$  的形式,也就是氧化层中空间电荷的分布],通过前面的讨论,我们可以看到,同一种生长规律可以有不同的生长机理。表 4-9 列出了各种生长律对应的长大机理及有关的例子。

表 4-9 一些生长律及其可能的机理

生长规律	决定此规律的可能机理	已研究过的例子
线性律	气体和金属接触后氧化物表面有裂缝	Ta+O <sub>2</sub> (800~950℃)
	缓慢的表面反应,离子或电子穿过氧化层时被恒定电场加速	Fe+O <sub>2</sub> (20℃)
抛物线律	双极扩散(ambipolar diffusion), 离子输运时受到恒定电势差作用 氧在氧/氧化物表面的并合	Co+O <sub>2</sub> (1000~1350℃)
立方律	氧化物老化时扩散特性的变化 氧在表面被电离	
对数律	慢电子隧道	Ni+O <sub>2</sub> (200℃)
	离子穿过氧化物/金属界面被恒定势加速	Al+O <sub>2</sub> (20℃)
	电子输运时受恒定电场减速	Zn+O <sub>2</sub> (300~375℃)
	离子扩散时受氧化物中空洞阻塞 离子沿细孔(pore)扩散时受阻塞 氧在表面离化	Sn+O <sub>2</sub> (190~220℃)

### 4.3.3 合金的氧化

合金氧化的微观机理及其一般规律与纯金属很类似,下面我们主要讨论合金氧化时的一些特殊性。

#### 1. 一般情况

当 A B 两元合金氧化时(设 B 为溶质),可能生成 A 的氧化物(含有部分 B 溶质)和 B 的氧化物(A 作为溶质溶解于此氧化物中)。

合金中溶剂成分 A 不断地氧化为 AO,必然引起溶质 B 富集,到一定程度后,B 也开始氧化,并逐步产生 BO 相。如果 BO 能形成完整而附着性良好的膜,则随后的氧化取决于 A 离子和氧离子在 BO 中的渗透性。若 B 元素对氧的亲合性比 A 元素高,则会逐步形成 BO 的外表面,AO 就在内层。要是 BO 具有挥发性,虽然它氧化得快,但最终的表面仍是 AO。

若 BO 形不成完整的膜,则 AO 就不断的扩大,最终的表面由含有 BO 小岛的 AO 组成。

溶质氧化物与溶剂氧化物间可以互溶,也可以产生反应,如氧化铝和氧化亚铜、氧化铜之间发生的反应



以上产物在某种程度上也可以看作是 A 和 B 的两相氧化物。

但更通常的情况是氧化物间没有明显的互溶,元素间的互扩散受到动力学的限制,这样就导致生成双层氧化物。NiCr 合金的氧化即属此例。Cr 氧化物生长速率较 Ni 氧化物快。如 Cr 含量少于 10% 时,则在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内层上形成 NiO;若 Cr 含量为 25%,则有 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的外层,NiO 内层很少或甚至没有。Cr 有形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒的倾向,往往在微粒周围生成 NiO。Ni-20%Cr 合

金的扫描俄歇微区分析和光电子能谱分析表明,800℃氧化时,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶粒表面生成一层5000Å的NiO,所有合金的GB(晶界)上有一层1000Å宽,2000Å厚的Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

在Fe-Si、Fe-Cr合金氧化时也观察到双层氧化物。在以上两种合金中,Cr、Si的含量较少,但能在较疏松的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(外层)内形成抗蚀的SiO<sub>2</sub>或Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层,铁在这些内层氧化物中的扩散系数很小,不能再到表面上来被氧化,SiO<sub>2</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>减缓了铁的氧化过程。故Fe-Si和Fe-Cr合金的抗蚀能力远大于Fe。

若合金表面生成的氧化物对氧来讲具有可渗透性,而且氧在合金中有较高的溶解度,溶质的扩散系数又相对地较小,那么氧可以渗过合金的氧化层并将溶质氧化,于是在合金表面的氧化物下还存在有氧化物微粒的内表面层,这一层称为次氧化膜,以上过程称内氧化作用。在Cu-0.1%Si合金中发现这种内氧化过程,在1000℃时次氧化膜的厚度的增长满足抛物线律。一般认为,氧首先经晶界扩散,然后将Si氧化成SiO<sub>2</sub>。

在合金氧化时,有时会生成真正的双重氧化物。这种情况经常发生在铁、铝合金系列中,一般生成尖晶石或硅酸盐。它们以二价和三价金属(Me<sup>2+</sup>, Me<sup>3+</sup>)和氧化合成Me<sup>+2</sup>OMe<sup>+3</sup>O<sub>3</sub>的形式。如Al-Mg合金和Al-Zn合金氧化时,会分别生成MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。若这些尖晶石结构较完整,则具有良好的抗氧化能力。硅酸盐氧化物常发生在含硅的合金之中。

#### 4.3.4 III-V族化合物半导体的热氧化

在现代硅器件和集成电路生产中,二氧化硅膜起着关键性的作用。它一方面起着表面保护作用,降低Si的表面态,同时作为扩散掩膜;另一方面在MOS器件中又是MOS结构的氧化层介质。现代硅器件的表面保护层除了二氧化硅外,还可淀积氮化硅。III-V族化合物半导体GaAs迁移率高,是极有前途的一种材料,但是它的热膨胀系数与二氧化硅、氮化硅等介质膜的差别很大,不能用它们来作保护膜。GaAs只能用自(体)氧化物作为器件的保护层。目前GaAs自氧化膜可以用热氧化、阳极氧化和氧等离子体氧化等方法来制备。

III-V族化合物半导体的热氧化过程类似于合金,即首先生成AO、BO岛,直至表面覆盖,而且可能将氧化物分成二层,但也有它本身的特性。

(1) III-V族化合物中,过剩元素A或B的溶解度很小,而合金则往往在一较宽的范围互溶。

(2)与合金相比,III-V族化合物中自扩散很低,这样就会在化合物半导体和氧化物之间的内表面上产生一种元素的耗尽。

(3) III-V族化合物主要是共价键结合,所以束缚能(与激活能有直接关系)很大。

表4-10是GaAs、GaP的有关性质,表4-11是镓、砷、磷氧化物的性质。

表4-10 GaAs、GaP和它们元素的热力学和化学性质

元 素	离子半径 (Å)	氧化电位 (V)	熔 点 (C)	蒸汽压(毛),450℃
O	1.40			
Ga	0.62	+0.65	30	10 <sup>-11</sup>
As	0.47	-0.25	升华	10 <sup>1</sup>
P	2.12			10 <sup>2</sup>

续表

化合物	生成热 $\Delta F$ (kcal/mol)	熔 点 ( $^{\circ}\text{C}$ )
GaAs	-17	1238
GaP	-24.4	1450

表 4-11 镓、磷、砷氧化物的性质

氧化物	生成热 $\Delta F$ (kcal/mol)	熔 点 ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	-214(-238)	1725
$\text{As}_2\text{O}_3$	-136	
$\text{As}_2\text{O}_5$	-151	315(分解温度)
$\text{P}_2\text{O}_5$	-323	580, 在 $300^{\circ}\text{C}$ 升华

由表中数据可见:

- ① Ga 比 As、P 有较高氧电位, 因此氧化快。
- ② Ga 蒸汽压很低, 而 As、P 蒸汽压很高, 因此 As 和 P 很可能从表面挥发。
- ③  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的熔点高, 蒸汽压低, As、P 的氧化物熔点低, 它们的蒸汽压高, 因此 As、P 氧化物挥发速率比  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  大。

④  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的生成热比砷氧化物大, 这表明  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  比砷的氧化物的热力学稳定性要高。

由此可以作出以下结论: GaAs 在热氧化时, As 在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  中扩散速率很高, 但溶解度很小。As 扩散到表面时很快氧化, 这些氧化物不是挥发掉, 就是自行分解。因此 GaAs 表面自氧化后, 表面的主要成分是纯的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 。自氧化的 GaAs 表面富 Ga, 在氧化物与 GaAs 界面存在一个 Ga 浓度最低点, 在氧化物的不同深度都有 As, 在界面附近富 As, 并且以元素形式存在。氧化速率和热处理条件对氧化物的组成有一定影响, 而对 As 的分布和价态变化影响尤为明显。

## § 4.4 表面力

### 4.4.1 表面力及其主要类型

表面力(surface force)是指两个表面间存在有某种媒质时相互间的作用力。表面力与物体间的附着性、粘结性、润湿、液体在表面的铺展、表面覆盖、摩擦力、润滑、复合材料中各相的分布、粉体的流动性等现象有关。表面间的作用涉及表面区原子间的作用、中间媒质中原子与表面原子的相互作用, 是一个多体问题, 计算很复杂。下面我们按照表面间各种互作用机理来叙述主要的表面力。

#### 1. Van der Waals 力

所有粒子间都有 Van der waals 力的作用。这是一种电矩间的耦合作用, 并不产生电子的

转移。Van der waals 是一种吸引力,分以下三种类型:

(1)原子(分子)固有电矩相互耦合而产生的引力,常称 Keeson 吸引力。

(2)容易极化的原子(分子或媒质)被固有电矩(或外场)感生出的诱导电矩(也称感应电矩),这些电矩作定向排列而使系统能量减少,于是产生了吸引力。这种引力称 Debye 力。

(3)对于没有固有电矩的原子或分子,由于电子的波动性,造成了电子云分布的涨落,导致瞬间电矩的发生。瞬间电矩的同步定向排列,也能产生吸引力。此力称 London 力又称色散(*dispersion*)力。在很多场合, Van der waals 力指的是 London 力。

分子间的 Keeson 力、Debye 力和 London 力都是吸引力,与距离  $d$  的关系为正比于  $d^{-7}$ 。从原子尺度上看, Van der waals 力是一种长程力,从宏观尺度来看则是一种短程力。

电磁场以光速传播,如果原子(分子)间的距离较远,当发生耦合作用,电场从某一瞬间电矩传到另一瞬间电矩返回时,由于涨落电矩的转动,前一电矩已不再是原先状态,因而会产生一个推迟效应(*retardation*)。由于推迟效应,当原子(分子)间距离较远时, London 力与距离的关系为正比于  $d^{-8}$ 。

对于两个宏观物体间的 Van der waals 力应将两表面原子间的 Van der waals 力逐一计算。Hamaker 计算了两个半径为  $R_s$  的颗粒,当它们间距为  $D$  时, Van der waals 力  $F(D)$  表达式为

$$F(D) = - \frac{AR_s}{12D^2} \quad (4-73)$$

$A$  称 Hamaker 常数,与颗粒的极化率和原子密度有关。上式是个近似公式,也没有将推迟效应考虑进去。由(4-73)可见,作用力与距离的关系具有长程力的性质。

两个相隔一定距离的物体间的 Van der waals 力,除了由它们本身的原子分布和介电常数决定外,还与它们间媒质的性质有关。研究指出,高频介电响应(折射率和紫外吸收频率)对 Van der waals 力有重要影响。对于一个物体 1、2 中间夹有媒质 3 的三体系统,如果不考虑推迟效应,并认为它们的紫外弛豫频率都是  $\omega_0$ ,则 Hamaker 常数可表示为

$$A_{132} = \frac{3kT}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2 + 2b^2m^2)(n_2^2 + n_3^2 + 2b^2m^2)} \quad (4-74)$$

式中  $n_i$  ( $i=1,2,3$ ) 为媒质  $i$  的折射率,  $b = \frac{2\pi kT}{\hbar \omega_0}$ , 在多项式累加中,  $m=0$  的项约占  $A_{132}$  值的一半。

实际上三种材料的弛豫频率完全一样的情况很少,故 Hamaker 常数的表示式比(4-74)要更复杂。由(4-74)可见, Van der waals 力由三种媒质折射率间的关系而定,所以可以通过改变折射率来控制 Van der waals 力。例如中间媒质与两边媒质之一相同,则  $A_{132}=0$ ,  $F(D)=0$ ; 当  $n_1 > n_3 > n_2$ , 则  $A_{132} < 0$ , 由(4-73)可见  $F(D) > 0$ , 这时的 Van der waals 力表现出排斥力的性质。这种情况在原子、分子间是绝对不会发生的。

## 2. 静电力

表面吸附(或解吸)电子或离子之后就带电,这样两个表面间直接产生库仑作用力,这种力称静电力(*electrostatic force*)。

(1)非极化环境下的静电力

表面电荷的数目除与表面性质有关外,环境(周围的媒质)对它也有重大影响。一般来说,同种材料颗粒的表面积累的是相同电荷,所以表面间相互排斥;不同材料颗粒因带异号

电荷而吸引。要是个颗粒不带电,只要它的介电常数比周围媒质大,也会被另一带电颗粒通过镜象效应而吸引。

库仑作用是一种很强的长程作用力,在所有表面力中,静电力是最强的一种。当它存在时,系统的性质主要由它决定。

### (2) 极化环境下的静电力

当物体浸在诸如水之类的极性溶剂中时,为了要达到化学平衡,会发生离子性的表面吸附或解吸,交界面上产生电荷积累。溶入极性溶剂中的异电荷离子(counterion)会吸引表面。在溶液中的异电荷离子在交界面附近形成一个电荷扩散层,于是界面和异电荷扩散层就成为一个电偶极层。电偶极层的厚度与溶液中异电荷离子浓度有关,离子浓度越大,电偶极层就越薄。电偶极层的厚度可用 Debye 长度  $\lambda$  来表示:

$$\lambda = \left[ \frac{q^2 \sum_i \rho_i Z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right]^{-1/2} = \left( \frac{2000 q^2 N_A l}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{-1/2} \quad (4-75)$$

上式中  $\rho_i$  是  $i$  种离子的密度,  $Z_i$  是它的离子价,  $\epsilon_r$  为溶剂相对介电常数,  $l$  为离子强度(ionic strength),  $N_A$  是 Avogadro 常数。

前面已经提到,同种材料的表面聚集同号电荷而产生排斥力。在极性媒质中,由于溶剂中异电离子的存在而产生屏蔽作用,故使同种粒子间的库仑静电斥力大为减小。这时的静电排斥力可以用 Poisson-Boltzmann 方程来描述,这个方程相当复杂,一般只能用数值计算。如果异电荷扩散层对称分布,表面间距离较大( $D > \lambda$ ),则 Poisson-Boltzmann 方程的线性近似表达式为:

$$F(D) = (64 \rho kT \lambda) [\text{th}(2q\phi_0/4kT)]^2 \exp\left(-\frac{D}{\lambda}\right) \quad (4-76)$$

上式中  $\rho = \sum_i \rho_i$ ,  $\phi_0$  为表面势(surface potential),它与表面电荷密度  $\sigma_0$  有以下关系:

$$\sigma_0 = - (4 \rho Z q \lambda) \text{sh}(Zq\phi_0/2kT) \quad (4-77)$$

由上式可见,在极性媒质中,表面作用力  $F(D)$  随距离  $D$  的增加而指数式衰减,此力随距离的变化比静电库仑力要快得多。测量表明,当表面间的距离大于 1 个 Debye 长度  $\lambda$  时,公式(4-76)与实际符合得很好。近来还发现,当表面间距离为几个纳米( $< \lambda$ )时,公式(4-76)与测量值也很接近。

### 3. 溶解力

两个表面均浸在液相中时,它们间的作用力很大程度受到液体和表面间互作用的影响。一般来说,表面会发生不同程度的“溶解”,在极性表面上可能产生极性溶液分子的定向排列(如水分子或羟基),也可能液体分子通过氢键占据表面位置,这样液体会使表面改性而影响它们间的互作用。液相与固相的作用区称溶解层(solvation layer),有一定厚度。溶解层是一个过渡区,起着表面和液相匹配的作用,它的结构是不均匀的。一旦两个表面靠得很近,溶解层就会重叠,引起系统的能量随距离而变,这意味着存在着一种表面力。以上的这种表面力称溶解力(solvation force),它是一种排斥力。溶解力是表面间液相媒质作某种排列(溶解层)而引起的,它涉及到中间媒质中原子的排列(结构),在一些资料上又称为结构力(structure force)。如果溶液是水,溶解力就称为水合力(hydration force)。

### 4. 疏水力

两个疏水性的表面沉浸在水中时,会产生一种长程吸引力,称疏水力(hydrophobic force),

它比 Van der waals 力要强,在 70nm 的距离时仍有明显作用(Van der waals 力在大于 40nm 就不明显了)。疏水力是 80 年代后发现的,至今还没有完整的解释,一般认为氢键可能在其中起关键作用。

### 5. 毛细力

在很窄的缝中或毛细管中,气体很容易凝集,此称毛细管现象。对于两个很靠近的表面,气体也会在其中凝集。如果凝聚的液体与表面有较好的润湿性(接触角  $\theta < 90^\circ$ ),两表面相距为某一临界距离时,会产生液相桥(liquid bridge)而将两表面沾在一起。临界距离与(4-76)式的 Kelvin 半径  $r_k$  有关

$$r_k = \frac{\gamma V}{RT \lg(P/P_s)} \quad (4-76)$$

上式中  $V$  为摩尔体积, $P/P_s$  为气体的相对气压。若  $P/P_s < 1$ ,则  $r_k < 0$ ,形成一个凹弯月面。

由上图可见,液相桥存在于弯月面间,弯月面的曲率半径是负值,于是产生一个负的 Laplace 压力  $\Delta P$

$$\Delta P = \gamma/r_k \quad (4-77)$$

Laplace 力是引力,在此称毛细力(capillary force)。对于两个半径为  $R_s$  的小球,其中有凝聚弯月面的液相桥时,毛细力可表示为

$$F = 2\pi R_s \gamma \cos\theta \quad (4-78)$$

毛细力是一种比较大的表面力。一些很细的粉体,在干燥环境中能自由地相对滑动,表现出很好的流动性。一旦环境湿度较大,粉体表面吸附水气并产生毛细力,它们立即粘结成块。

### 6. 流体动力学表面力

当两个颗粒沉浸在粘滞性的液体中并作相对运动时,表面间会产生一种流体动力学的作用力称流体动力学力(hydrodynamic force),它通过流体的切应力而传递。如果两个颗粒作相向运动,液体的粘性将阻止它们靠拢,这时流体动力学力是一种排斥力。相反,当两个粒子要分开时,粘性又阻止它们离开,这时流体动力学力又以吸力的形式出现。这种力在颗粒碰撞时起延时作用,颗粒碰撞而分开时又产生吸引作用。

在决定胶体的稳定性和形态以及浆料的流变触变性质时,流体动力学的表面力起着关键的作用。它在烧结、润滑、裂纹传播等过程也很重要。

### 7. 短程表面力

如果表面间的距离非常靠近,则表面上原子的电子发生转移或重叠形成化学键或氢键,它们是很强的短程吸引力。如果进一步靠拢,则由于内壳层电子云重叠,由 Pauling 效应而引起 Born 排斥力,这是一种极短的短程力。以上短程力大概在 0.1nm 到 0.2nm 范围内起作用,所以也可以称为“接触”力(“contact” force)。接触力的性质由表面原子(分子)的化学性质决定,它在颗粒凝聚后作怎样的分布,以及附着力、断裂、磨擦等方面,有重要作用。

接触力虽然是一种短程力,但能对前面讨论过的一些长程表面力发生影响。例如在溶剂与表面间的化学键或氢键决定溶解表面力的大小。短程力也会影响气体在表面的吸附、解吸

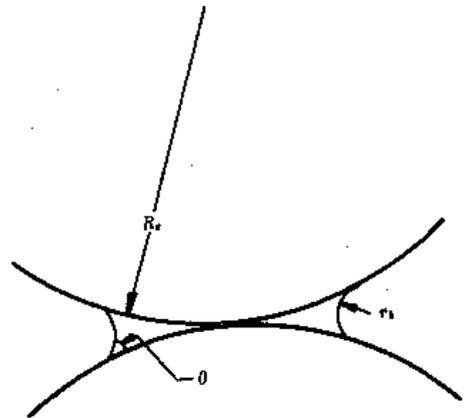


图 4-42 两个表面间由液相桥产生的毛细表面力

及液相和界面的接触角,从而影响毛细表面力。当表面活性剂或聚合物吸附在表面后,产生的有限尺寸(*finite-size*)效应和空间排斥(*steric repulsion*)效应中,Born 斥力在起作用。

#### 4.4.2 影响表面力的主要因素

##### 1. 表面活性剂

表面活性剂(*surfactant*)是一些易于被表面吸附的分子。它们是一种两性(*amphiphilic*)分子,有一个极性的亲水性的“头”(*hydrophilic “head”*),能溶于水,但不溶于油,又有一个疏水的非极性的“尾巴”(“*tail*”)。在溶液中,表面活性剂很快在表面吸附,如果是极性表面,则亲水头向下;对于非极性表面,则疏水的尾向下,如图 4-43 所示。

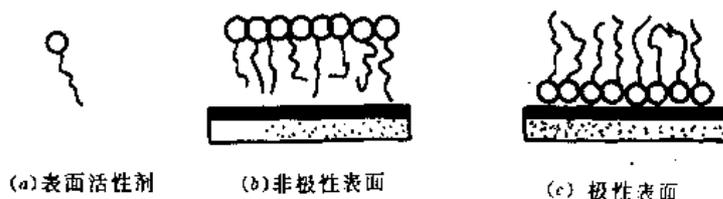


图 4-43 表面活性剂在非极性表面和极性表面的改性作用

表面活性剂在表面吸附之后,将使表面改性,因而强烈地影响表面力。疏水性的颗粒在水溶液中会由于疏水表面力的作用而凝集。如果有离子性的表面活性剂溶解到水中,它们被吸附在颗粒表面,将其疏水性的一端靠近表面,另一头进入水溶液,这样就减弱起吸引作用的疏水表面力,同时形成电偶极层,产生具有排斥作用的表面力。所以有了表面活性剂之后,颗粒不会聚集,能悬浮在水中。对于悬浮的亲水性的颗粒,表面活性剂的亲水端吸附到颗粒表面后,中和了表面电荷,使表面成为疏水性的,在疏水表面力的作用下,颗粒将聚集。

Van der waals 力也会受到表面活性剂的影响。如果表面活性剂的折射率的大小在颗粒和溶剂之间,由(4-74)可知, Van der waals 力会减小。如果 Van der waals 力很强,则吸附在表面的表面活性剂分子将阻止颗粒直接接触,这一效应称空间稳定化(*steric stabilization*)。空间稳定化效应使颗粒保持很小距离,不致产生粘结(*adhering*)。

##### 2. 聚合物的影响

如果溶剂对聚合物的溶解度很小,称不良溶剂,这时聚合物很容易在表面吸附。与聚合物链段(*segment*)亲合性好的溶液称良溶液,这时聚合物不易发生吸附。聚合物在表面吸附之后形成一个聚合物层,产生空间稳定效应,并减弱 Van der waals 力。对于很小的颗粒, Brownian 运动使它们成为均匀的悬浮体。在一个不良溶液中,如果聚合物的分子量很大,可能同一个聚合分子被吸附在几个颗粒上,将它们连结在一起,形成桥状絮凝(*bridging flocculation*),破坏悬浮体的稳定性。

在良性溶剂中,聚合物不会在粒子表面吸附,这时有两种情况会发生:①聚合物的链被溶解在两个表面之间的一个很小范围,这会使链的位形熵(*configuration entropy*)减小,自由能上升,于是产生排斥力,阻止颗粒靠拢,此称耗尽稳定作用(*depletion stabilization*)。②聚合物被逐出两表面交界区,这时移动熵或混合熵会变小,但位形熵不变。由于交界区和溶液其它区域中聚合物的浓度差,会产生一个渗透压,它是一种引力,使颗粒互相靠拢,这个现象称耗尽絮凝(*depletion flocculation*)。如果聚合物带电,也产生类似的现象,但情况比上面讲的更为复杂。悬浮液中加入聚合物,会明显影响颗粒的表面力,其程度决定于聚合物、溶剂和颗粒表面

的化学性质以及温度、颗粒浓度和聚合物的分子量等。图 4-44 是聚合物(不带电)对表面力影响的示意图。

### 3. 杂质

杂质原子或分子通常会在表面吸附,也能迁移到交界面地区,所以它们主要影响短程表面力。杂质可能进入表面一些位置,对表面活性剂或聚合物的吸附势垒发生影响。在表面的杂质,使 Van der waals 力和短程表面力减弱,起着类似空间稳定化的作用。表面电荷、润湿性等也与表面杂质有关,故杂质会间接影响静电表面力和毛细表面力。

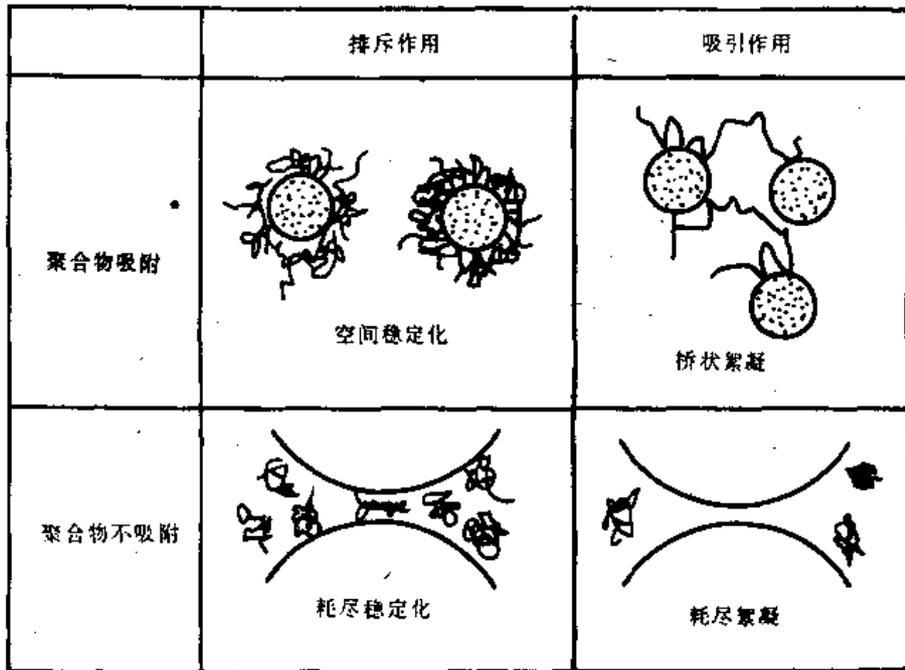


图 4-44 聚合物对表面力的影响

### 4. 1. 3 表面力对材料工程的影响

#### 1. 胶体的稳定性

在极性溶剂中,颗粒间的主要表面力是电偶极矩层的排斥表面力和色散吸引表面力的代数和。排斥力随离子距离的增加而指数式衰减,它的大小依赖于离子强度;吸引力与距离是幂指数关系,不受离子强度的影响。当颗粒间距离很大或很小时,幂指数项占优势,这时表现出吸引作用;而中等距离时,排斥项为主。所以在胶体状态时,颗粒能保持一定距离而不凝集。

电矩的有效排斥距离,主要取决于悬浮液中的离子强度(*ionic strength*),如果能弄清颗粒表面的荷电机理,就可以控制表面力,从而决定颗粒是作为胶体状分布或凝聚。因为溶液中颗粒若要靠拢,会遇到一个势垒,一旦克服这个势垒,吸引力就起作用,颗粒聚集( $D=0$ )。这是一个不可逆过程,颗粒一经聚集,就很难再将它们分开。许多氧化物粉体分散在水中后,表面电荷主要是质子,其电荷浓度可以通过温度、pH 值、表面活性剂等来加以控制,从而影响表面力的作用距离与大小。在应用上,可以通过以上方法,来控制粉体颗粒的大小和分布。

#### 2. 粉体加工

陶瓷工艺的主要过程是粉碎颗粒(粉体),对不同成分的粉体分散和混合,造粒,成型,除去不需要的添加剂后进行烧结。在分散混合、成型和烧结等工序中,表面力都有重要作用。

粉体的分散和混合有“干”法和胶体(湿法)两种。“干”法是在大气环境下,将粉体分散混合,粉体颗粒被气相包围。“干”法过程中的主要表面力有 Van der waals 力、静电力、毛细力和接触力。Van der waals 力不易受气相中添加物的影响,而静电力和毛细力则强烈依赖于湿度。在低湿度下,颗粒经常带电,不能生成凝聚的水桥,粉体便于分散和混合,有好的流动性。当湿度较高时,颗粒表面在吸附水后静电力强烈减小(或消除),并形成水桥,颗粒很快聚结,不易混合均匀,流动性变差。偏析在表面的杂质,对静电力和毛细力也会发生类似于水分子的作用。

胶体法将颗粒(粉体)悬浮在液相中,这时颗粒的表面力有:①Van der waals 力,由颗粒与溶剂间光学性质不匹配而引起[见公式(4-73)];②疏水表面力;③静电力(特别对表面电荷密度大的和多价的异电离子);④毛细表面力;⑤电偶极矩力;⑥空间效应表面力(由表面活性剂或聚合物引起);⑦耗尽稳定化力,⑧溶解表面力等。以上诸表面力中除静电力可以是排斥力或吸引力外(颗粒带同号电荷为排斥,异号电荷为吸引)①~④是吸引力,其余为排斥力。如果在液相中要使颗粒分散性好的话,则要使它们间有一定的排斥力,反之要凝集的话,则要有吸引力。

### 3. 表面力在高温过程中的作用

在烧结初期,对有的含有玻璃相的陶瓷,由于玻璃熔化并润湿其它氧化物粉体,于是产生毛细表面力,对陶瓷的致密化作出贡献。在烧结后期,短程表面力、结构表面力和杂质等起作用。溶解表面力和结构表面力能决定晶界相的厚度。陶瓷的高温蠕变就是由玻璃晶界相决定,氧化锌压敏电阻的性能与稳定性也与氧化铍晶界相的结构及分布密切相关。在高温烧结时通常伴随扩散、固相反应、相变和杂质偏析等过程,情况比较复杂,要从定量上来分析表面力的作用,目前尚有困难。

陶瓷表面金属化层的附着力与陶瓷-金属交界面的表面力有直接关系。我们在 § 2.4 中讨论的镜像力就是表面力中的一种。陶瓷金属化通常在高温下,所以还有扩散和化学反应等来加强表面力。

### 4. 表面力与材料中的裂缝

脆性材料(如陶瓷或玻璃)中裂缝在通过单位面积时所需要的最小能量是此材料表面能的两倍。对于块状的脆性材料,在表面能中,长程的表面力的贡献甚少,主要由短程本征键起作用。在干燥环境下,裂缝在形成和传播过程中带电,则在界面能中,静电表面力就变得非常重要。同样,在潮湿环境中,毛细表面力则会有重要作用。

溶解表面力和结构表面力对裂缝是否愈合很重要。裂缝可以从环境中吸附一层至二层的杂质分子或外来物而愈合。这些分子可能与表面键合,也可能是物理吸附。当裂缝闭合时,分子可以看作被界面俘获。如果裂缝处有一层液相,也能使它愈合。

裂缝形成之后,排斥性的表面力使裂缝继续扩大,而吸引性的表面力使裂缝闭合,所以表面力在确定裂缝剖面的精细结构、材料的破裂动力学和裂缝的可逆性等方面,有重要作用。

此外,在复合材料中各相间的分布,复合材料的强度及电性能、摩擦力、陶瓷润滑性等也与表面力是密切相关的。

## § 4.5 分形、逾渗和有效媒质理论

### 4.5.1 分形的概念

自然界中存在着许多非常不规则、无条理、变幻莫测的图形或现象。例如星云分布、海岸线的形状、凝集体、相变、气候变化等等。对于这些现象，用以往的欧几里德几何或理论是无法进行处理的，而分形(fractal)则是用来描述这些无规则现象的一个理想的方法。fractal曾一度被译为分数维、断片、裂殖和分维体，它研究自然界中没有特征长度而又具有自相似性的形状和现象。

图 4-45 是一根具有分形特性的 Koch 曲线。若将 Koch 曲线区间 $[0, \frac{1}{3}]$ 中的图形放大

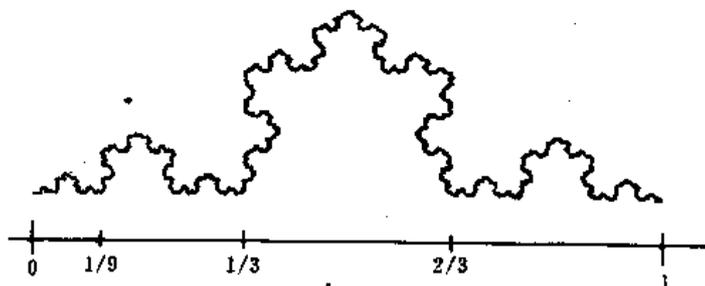


图 4-45 Koch 曲线

- 三倍的话，就得到原来的图形。 $[\frac{2}{3}, 1]$ 的图形也有以上情况。要是将 $[0, \frac{1}{3}]$ 的图形放大九倍也能得到原先的 Koch 曲线。总之，对于曲线上不论多小的部分，只要将它们放大适当倍数，都能得到与原来相同的图形，这称自相似性。显然，对于以上情况，是不存在特征长度的。

分形内部任何一个相对独立部分，在一定程度上都是整体的再现和缩影，这一情况称自相似。独立部分称分形元(fractal unit)。分形中的自相似可以是绝对的相同，也可以是统计意义的相同。天上的积雨云从望远镜中看到的形状与肉眼观察到的基本相同；放大镜下的雪花也是这样。但积雨云、雪花同 Koch 曲线不同，人们见到的仅是具有同样复杂性的形状，它们是统计意义上的自相似。分形除表现为前面讨论的几何实体，还可是“功能”或信息。因此有自然分形、时间分形、社会分形和思维分形等类别。本节主要讨论的是表面分形，它是一种几何分形。

### 4.5.2 分维

分形不存在特征长度，而具有无限嵌套的自相似，人们不能用长度、重量、体积等参数来对它进行量度和描述。研究表明，用于描写空间和客体的一个维数(dimension)参量，经过一定的“改造”之后，以分维(fractal dimension)的形式，可作为描述分形的定量参量。分维也称分形维或分数维。

#### 1. 经典维数

在欧几里德空间(简称欧氏空间)，确定其中一个点位置所需要的相互独立的坐标数目，就是此空间的维数。显然直线构成的空间是一维的，平面空间是二维的，立体空间是三维的。确定物体或几何图形中任意一个点所需要的独立坐标数，就是该物体或几何图形的维数。这

种维数称经典维数, 又称欧氏维数。根据定义, 经典维数是独立坐标数, 而坐标必定是整数个, 所以经典维数必定是整数。通常经典维数用  $D$  表示。

## 2. Hausdorff 维数

设有一条一维的曲线, 长度为  $L$ 。用“半径”为  $r$  的线段(长度  $2r$ )去对它量度, 测量的结果是  $N(r)$  段, 故

$$N(r) = \frac{L}{2r} \quad (4-79)$$

上式表示, 长度  $L$  的线段中有  $N(r)$  个“半径”为  $r$  的单位线段:

$$N(r) = \left(\frac{1}{2}L\right)^{D-1} = Cr^{-D} \quad (D=1, C = \frac{1}{2}L) \quad (4-80)$$

对于一个二维的圆, 设其面积为  $S$ , 用半径为  $r$  的圆面积作单位来量度, 结果为  $N(r)$ , 则

$$N(r) = \frac{S}{\pi r^2} = \left(\frac{S}{\pi}\right)r^{-2} = Cr^{-D} \quad (D=2, C = S/\pi) \quad (4-81)$$

对于一个三维球体, 体积为  $V$ , 用半径为  $r$  的球作为量度单位, 其结果为  $N(r)$ , 则

$$N(r) = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)r^{-3} = Cr^{-D} \quad (D=3, C = 3V/4\pi) \quad (4-82)$$

以上表达式分别是在一维( $D=1$ )、二维( $D=2$ )和三维( $D=3$ )条件下的结果。如果对一个客体用半径为  $r$  作单位来对它的“容积”进行量度, 其结果  $N(r)$  若满足以下关系

$$N(r) = Cr^{-D_f} \propto r^{-D_f} \quad (4-83)$$

则客体的维数为  $D_f$ 。  $D_f$  又称豪斯道夫(Hausdorff)维数。

Hausdorff 维数还有一个较简单的表达式。我们知道, 直线是一维的, 若将直线的长度增至原来长度的  $L$  倍, 所得线段  $K$  倍于原线, 则  $K$  必等于  $L$ 。

$$K = L = L^D \quad (D=1)$$

若将正方形每边长度增至原来的  $L$  倍, 而新的正方形等于原先的  $K$  倍, 则必有

$$K = L^2 = L^D \quad (D=2)$$

同理, 对三维的立方体每边边长增至原来的  $L$  倍, 得到  $K$  倍于原立方体的新立方体, 则有

$$K = L^3 = L^D \quad (D=3)$$

可以将上述一、二、三维的结果推广至  $D_f$  维: 对于某客体, 如沿其每个独立方向扩大  $L$  倍, 可得到  $K$  倍于原客体的新客体。由以上讨论归纳可得下式

$$K = L^{D_f}$$

故 
$$D_f = \frac{\ln K}{\ln L} = \frac{\lg K}{\lg L} \quad (4-84)$$

(4-84)和(4-83)是等效的, 在使用上(4-84)式更方便。

按照 Hausdorff 维数的定义, 只要  $N(r)$  满足正比于  $D_f$  次方,  $D_f$  就是维数, 所以没有必要规定一定是整数。前面讨论的 Koch 曲线的 Hausdorff 维数是  $\lg 4/\lg 3 = 1.2618\dots$ 。

## 3. 相似维数

如图 4-46 所示的边长为  $2l$  的正方形  $A$ , 其维数为  $D=2$ , 将它分为  $N=4$  个边长为  $l$  的小正方形(均以  $B$  表示)。  $B$  是  $A$  的局部, 也是正方形, 各  $B$  之间彼此相同, 经过平移可以彼此重合。这样局部与整体相似, 局部与整体相似比用  $\beta$  表示( $\beta=l/2l=\frac{1}{2}$ ), 故

$$N = 4 = \left(\frac{1}{1/2}\right)^2 = \left(\frac{1}{\beta}\right)^2$$

$$\frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = 2 = D \quad (4-85)$$

以上公式对三维和一维情况也同样成立,即:

$$\frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = 3 = D \quad (4-86)$$

$$\frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = 1 = D \quad (4-87)$$

将(4-85)~(4-87)进行归纳,可对相似维数  $D$ , 作如下定义: 设某客体可分为  $N$  个局部, 每个局部按相似比  $\beta$  与整体相似, 则其相似维数  $D$ , 为

$$D = \frac{\ln N}{\ln(1/\beta)} = -\frac{\ln N}{\ln \beta} = -\frac{\lg N}{\lg \beta} \quad (4-88)$$

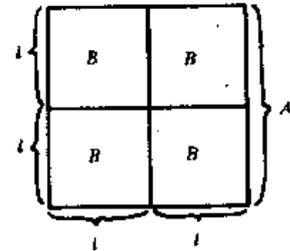


图 4-46 正方形的分割示意图

显然  $D$ , 不必为整数。

可以证明 Koch 的相似维数  $D$ , 和 Hausdorff 维数  $D_f$  是相同的。对某些分形曲线或图形, 有时用相似维数来分维更方便一些。

#### 4. 其它维数

自然界中分形种类繁多, 用来描述它们的特征分维也有多种形式, 而且有时各不相同。用哪种定义的分维数来描述客体更好, 要采用“具体问题具体分析”的办法来处理。除前面介绍的维数外, 还有关联维数、容量维数、李雅普诺夫(Lyapunov)维数、复维数、模糊维数等等。

#### 4.5.3 表面分形

随着表面科学的蓬勃发展和表面分析技术的不断提高, 已能够在原子尺度上来分析讨论表面的组成与其物理化学性质的关系。早在 1931 年 Taylor 就指出表面的不均匀性和不规则性。§ 2.1 中提出的 TLK 模型就是对实际的固体表面的一种修正。TLK 模型仍是以欧氏几何为基础的: 表面是二维的, 具有点阵结构, 它的不规则性反映在表面存在有各类缺陷。对于一个肉眼看来是平滑的表面, 如果在数十埃到数百埃的范围观察时, 有 75% 以上的固体表面是分形的。特别对于象硅胶和阳极氧化铝等多孔材料的表面, 则更是“千孔百疮, 支离破碎”, 必须用分形来处理。

##### 1. 表面分形的描述

一个光滑的表面  $D=2$ , 对于很粗糙的表面, 它有可能充满整个空间, 故  $D \approx 3$ 。从投影角度来看, 光滑表面对应于光滑曲线, 故  $D=1$ , 粗糙表面的投影则  $D \approx 2$ 。表面的分形特征表现在它具有自相似性, 经过线性变换之后(放大或缩小)仍能保持原来的形状(状态)。满足这种线性变换有一定的限度:  $L_{\max}$  与  $L_{\min}$ 。  $L_{\max}$  为最大尺度, 一般认为就是实体的大小;  $L_{\min}$  为最小尺度, 与测量手段有关。如用人眼观察  $L_{\min}$  为 1mm, 用光学仪器,  $L_{\min}$  为 1 $\mu$ m, 用电子显微镜,  $L_{\min}$  可达 nm,  $L_{\min}$  的极限为原子尺度。可以用以下几个参数来描述表面分形。

##### (1) 自相似维数

许多表面的分形不是理想的几何自相似, 而是一种统计性的自相似。统计自相似反映了一定的随机性(random), 这时分维数  $D$  与材料的质量( $M$ )及其尺寸( $R$ )有以下关系:

$$M \propto R^{D_w} \quad (4-89)$$

$D_w$  通常不是整数。以上分形称质量分形,  $D_w$  称质量维。

### (2) 海岸线分维

对于分形的表面, 它的轮廓标度 (profile scale) 长度  $L$  与测量长度  $l$  之间满足以下关系

$$L(l) \propto l^{1-D_c} \quad (4-90)$$

轮廓线也称海岸线 (coastline), 故  $D_c$  称海岸线分维数。

### (3) 容量维数

一个分形表面, 若用半径足够小的球 (简称  $\epsilon$  球) 去覆盖或填充, 所需小球最少量  $N(\epsilon)$  与  $\epsilon$  的关系为

$$N(\epsilon) \propto \epsilon^{-D^c} \quad (4-91)$$

$D^c$  称容量维数,  $D$  的严格定义为:

$$D^c = \frac{\ln N(\epsilon)}{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln(1/\epsilon)} \quad (4-92)$$

$D^c$  由数学家柯尔莫哥夫 (A. N. Kolmogorov) 所定义, 故又称 Kolmogorov 容量维。容量分维数提供了用原子、分子 (即  $\epsilon$  球) 吸附法来研究表面分形的一个依据。

### (4) 不同高度相关函数

粗糙表面的高度是随机不同的, 在其侧面 (interval) 上  $x$  处, 它的距离是  $h(x)$ , 可以定义一个高度不同相关函数  $C_h(x)$

$$C_h(x) = \langle h(x) - h(x + x_0) \rangle_{|x|=x}$$

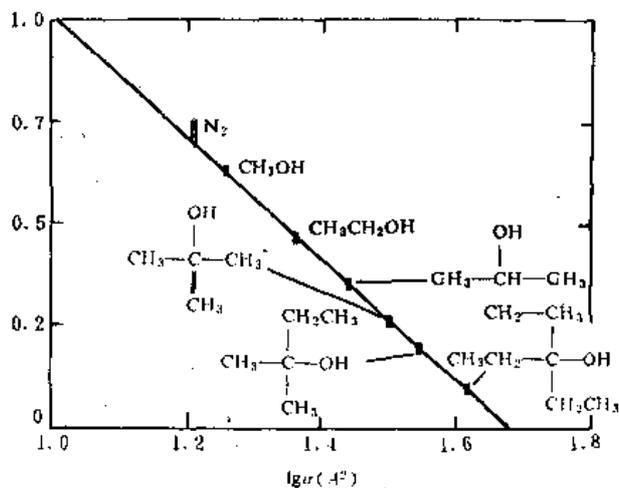


图 4-47 硅胶表面分维的测定

$x_0$  为某参考点,  $\langle \quad \rangle$  表示平均值。  $C_h(x)$  可以用来描述表面的粗糙情况。对于自相似, 各个方向的分布是相同的, 所以在相关函数中只要用两点间的距离  $x = |x|$  来表示就可以了。

一般的相关函数可能是指数型  $e^{-x/x_0}$  或高斯型  $e^{-x^2/2\sigma^2}$ , 但这不能满足分维的要求。自相似分形的相关函数是幂指数型:

$$C_h(x) \propto x^H \quad (4-93)$$

$H$  称 Hurst 指数,它与分维数  $D$  有以下关系

$$D = D_f - H \quad (4-94)$$

## 2. 表面分形的观测

### (1) 吸附法

表面发生化学吸附时一般是单分子层。吸附的分子相当于  $e$  球,吸附的总摩尔数相当于  $N(e)$ 。改变表面吸附的分子类型( $e_1, e_2, \dots, e_n$ ),得到不同的  $N(e_1), N(e_2), \dots, N(e_n)$ ,由此可以计算出表面的容量维数。图 4-47 是氮和几种大小不同的醇分子在硅胶表面的吸附结果,可见实验数据点都较好地分布在双对数坐标的直线上。由图的斜率,测得硅胶表面的分维数为  $2.97 \pm 0.02$ 。用吸附法对很多种材料的分维数进行测量,测得的分维数有接近 3 的大值,2.5 的中间值和接近 2 的小值。例如石英沙、海沙和方镁石粉的分维数分别是 2.55、2.57 和 1.95。

### (2) 电镜研究表面分形

扫描电镜和透射电镜是研究材料分形的二种主要工具,但其研究的尺度未达到原子尺度。

1991 年 L. A. Bursill 等人用高压高分辨率电镜(HREM)对  $MgO$ 、 $NiO$  和  $BaTiO_3$  三种材料的表面进行了研究。观测的尺度从  $\mu m$  到  $nm$ (原子线度)。他们用海岸线分析法得到图 4-48 的结果。

由图 4-48 可见,在双对数图上出现的是二根或三根直线,这表示在  $l_{min} < l < l_{max}$  的范围,分形是多重的(*bi-fractal*)。分维数的典型值为: $l_{min} = 2 \text{ \AA}$ ,  $D_c = 1.03 (D = 2.03)$ ;  $l \geq 20 \sim 40 \text{ \AA}$ ,  $D_c = 1.08 (D = 2.08)$ ;  $l \geq 40 \sim 100 \text{ \AA}$ ,  $D_c = 1 (D = 2)$ 。在不同  $l$  的范围出现三种分维数反映了三种不同的表面现象。在  $l = 2 \text{ \AA}$  时,基本是原子过程,可能有原子尺寸的台阶而引起表面的不平整。 $l \geq 20 \sim 40 \text{ \AA}$ ,表面有小晶面(*facets*),所以分维数略有增加。在  $l \geq 40 \sim 100 \text{ \AA}$ ,  $D_c = 1 (D = 2)$  反映的长距离性质,在此尺度范围, $MgO$ 、 $NiO$  和  $BaTiO_3$  的解离面接近于一个平面,所以不会发生生长距离扩散。

Bursill 等人通过测量不同高度相关函数得到这三种氧化物的 Hurst 指数  $H$  的范围是 0.75

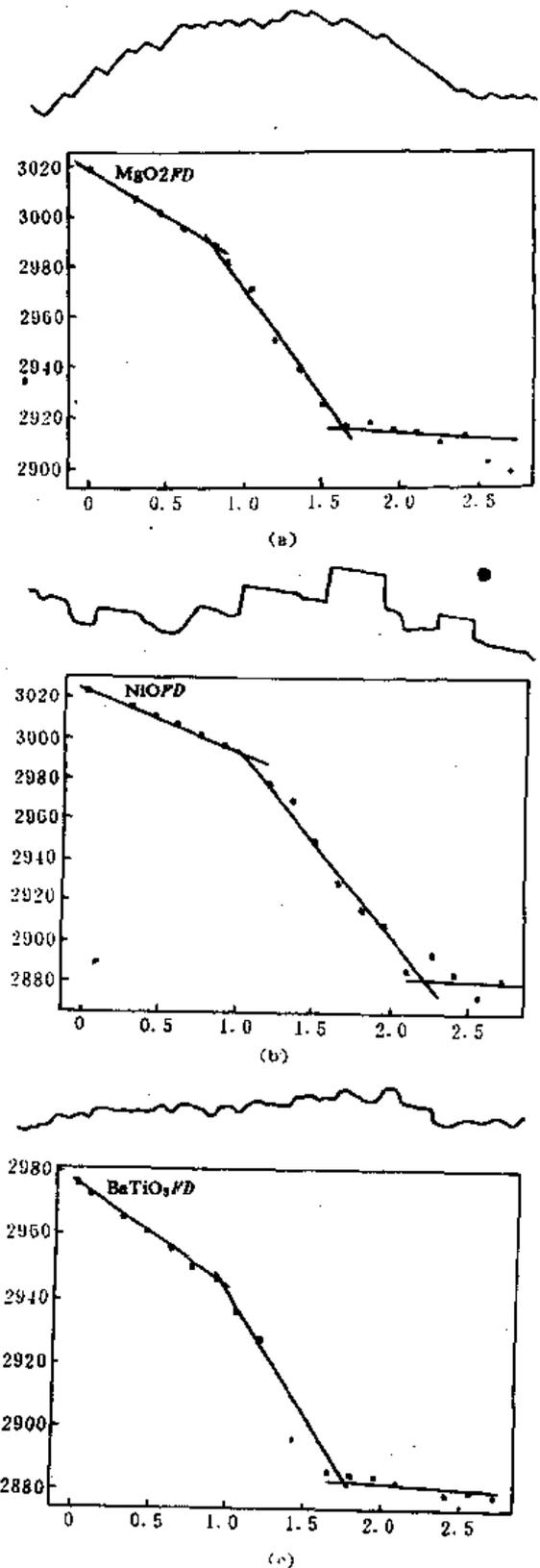


图 4-48 海岸线分析法  $\lg l$  与  $\lg L$  图  
(a)  $MgO$ , (b)  $NiO$ , (c)  $BaTiO_3$

$\leq H \leq 1 (D = 1.25 \sim 2)$ 。这表示这些材料的表面分形与 Brownian 扩散过程 ( $H = 0.5$ ) 无直接关系。

除了以上两种研究材料分形方法外,小角度光散射和中子散射法也逐步得到广泛应用。

### 3. 分形与材料性能的关系

#### (1) 材料断裂的分形性

材料在承受的拉力或冲击力超过某一值时,就发生断裂,其临界值称断裂强度。断裂面一般都很粗糙而不整齐,它的边界也非常不规则。经过仔细的测定和分析,发现断裂面和边界均具有分形的特征。

我们可以将断裂面看作是裂缝“移动”造成的。若断裂面分形,则裂缝周边长度也应具有分形的特征,故

$$N(r) \propto r^{-D}$$

上式中  $N(r)$  是尺度为  $r$  的“标尺”覆盖整个周边的数目。Mandelbrot 等人在 1984 年研究了 300 号锰钢样品,测得  $D_f = 1.28$ ,即断裂面的分维  $D$  为 2.28。与此同时,Mandelbrot 还发现了经热处理后,断裂冲击能 (*impact energy*) 与分形的关系。当热处理温度从 430°C 降到 300°C 时,随着温度的降低,锰钢的分维数减小,冲击能上升,如图 4-49 所示。产生这种关系的原因至今还没有满意的解释。

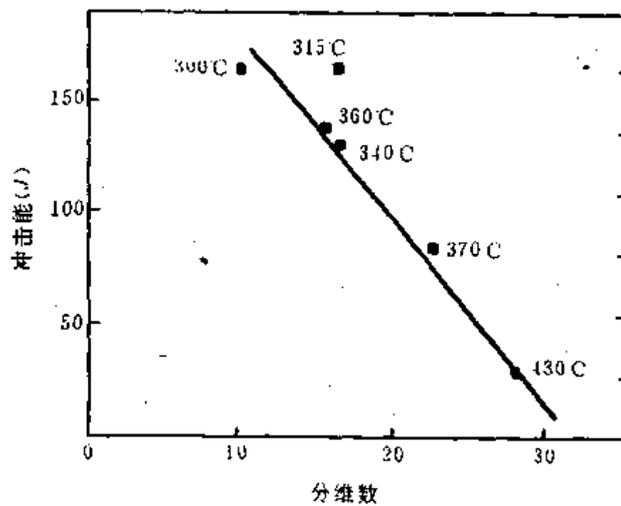


图 4-49 表面分形与冲击能的关系

#### (2) 凝聚体的分形

碳黑 (*black carbon*) 是一种颗粒凝聚体,具有分形的特征,分形维数对它的性质有很直接的关系。Backelar 用透射电镜,根据质量分形关系式,对几种不同牌号的碳黑(用作干电池)进行测量。发现分形维数与比表面、劲度试验 (*stiffness test*)、内阻等有表 4-12 所示的关系。

表 4-12 碳黑质量分维数与物性的关系

样 品	质量分维数	比表面 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	劲度试验 ( $\text{cm}^3$ )	内 阻 ( $\Omega$ )
A	1.46	120	>50	0.25
B	1.70	70	34	0.32
C	1.80	35	31	0.43

不同牌号的碳黑的形成过程不同,所以反映出不同的分形特征。物体中不同的生长过程(如扩散,限制聚集,凝胶……)反映了原子的不同运动方式,所以有不同的分形。从这个意义上来说,可以认为分维数  $D$  的大小,包含了生长过程的信息。

### (3) 表面分形对材料性能的影响

表面的分形反映了表面凹凸的程度。对于分维数介于  $2\sim 3$  间的表面,其表面的复杂程度随  $D$  的增加而增大。对于  $D\approx 3$  的表面,已不能将它看作一个薄层,而应认为占有体积,这时表面疏松,有丰富的孔隙,复杂的皱褶、卷曲,有很大的比表面,在小尺度范围看,其结构有如迷宫。这种表面的吸附、催化和化学反应都会非常强烈。用作脱色或脱臭的活性碳和用于干燥的硅胶,它们的表面分维数几乎都是 3,所以只要很少量的活性碳或硅胶,就能表现出很强的效果。在  $10\text{\AA}$  至  $100\mu\text{m}$  范围内,砂岩表面的分维数为  $2.7\sim 2.8$ ,所以它在自然界中容易风化。固体在液体中的溶解度也与表面分形有直接的关系。冰糖、白糖在水中的溶化比较慢,而表面粗糙的分维数大的方糖一旦浸入水中,就马上溶化。这是溶解速度随表面分维数增加而增大的一个极好的例子。

前面我们讨论的是自相似分形,它揭示的只是在均匀膨胀或收缩变换下图形(或系统)的性质。一般只要用一个分(形)维数就足以将它描述。但是大自然是丰富而复杂的,存在的分形状态并不是简单的自相似。例如在晶体生长时往往并非各向同性。一个粗糙表面可以看作是由一个原始光滑平面发展而成。由于生长的各向异性,最简单的情况是生长速度在垂直于起始表面与平行于起始表面不同,因此不能用自相似分形来描述。在讨论表面分形时,更能反映实际的是自放射分形(*self-affine fractal*),它按照在不同方向上以不同的比例来扩展或收缩,所以即使是无序生长的(*disorder growth*)表面也能给以描述。

维数从数学意义上讲是表示一个集合有多大的空间,包含着集合几何性质的信息。如果一个集合(系统)比较复杂,不同的维数定义可能得到不同的维数值。对于复杂的分形,要采用多种维数来表征或描述。如在自仿射分形中,就有间隙维数、质量维数、整体维数和局部维数等。实际工作中要根据研究的对象和要解决的问题,努力找出对系统起主导作用的那个维数,这是我们研究材料分形的主要目的。

在材料科学中涉及分形的有逾渗(*percolation*)、多孔材料、胶体聚集、枝状生长、晶体异常生长、电击穿、稀磁体(*dilute magnetis*)以及聚合物科学等。分形这一概念在 1975 年首先由 Mandelbrot 提出,在材料科学与表面科学中,对于分形的研究,还有待进一步深入。

## 4.5.4 逾渗

### 1. 逾渗现象

逾渗的概念首先是从液体在某种多孔媒质渗透这一现象引进的。在多孔媒质中有两种区域,一种是液体能通过的(孔、缝),另一种是液体通不过的。通与不通的区域随机分布,当达到某一比例时液体能突然流通(或突然阻塞),这就是逾渗。*percolation* 在有的资料上译为渗透。我们以一个二维正方导电网络作比喻。如果在格点  $x, y$  位置上打一个孔,我们说出现了异常(*disorder*)。这些孔是随机在格点上出现的。要是两个孔相遇成近邻,如对某个  $y$  值,在  $x_i$  和  $x_{i+1}$  处都有孔的话,则电流就不能从  $x_i$  到  $x_{i+1}$  流动,但仍可以从其它支路上通过。显然随着孔数目的增加,网络的电导  $G$  将减小。对于以上的情况,当孔的数目占总结点数的 40% 时,  $G$  就会突然下降到零。这样一个系统我们可以用两个参数来描述:格点上没有出现孔的

几率  $p$  和完整格点连成一条在电极两边形成通路的几率  $P(p)$ 。  $P(p)$  和  $G(p)$  都是  $p$  的函数。当  $p=0.6$  时,  $G(p)$  和  $P(p)$  都趋近于零, 所以逾渗存在一个尖锐的转变点, 称逾渗阈值 (percolation threshold)。在阈值附近, 系统的长程联系性突然消失 (或突然出现), 系统的重要性质以“行”或者“不行”的方式突发性地发生。

逾渗理论能处理强无序, 在描述空间随机过程方面, 它提供了一个明确、清晰、直观而令人满意的模型, 已在很多方面得到应用。表 4-13 是 1983 年 Zallen 列举出的逾渗理论可供应用的场合。表中列出的十五种不同的现象大部分是物理的, 还有生物和化学的, 其中约有一半是宏观现象。

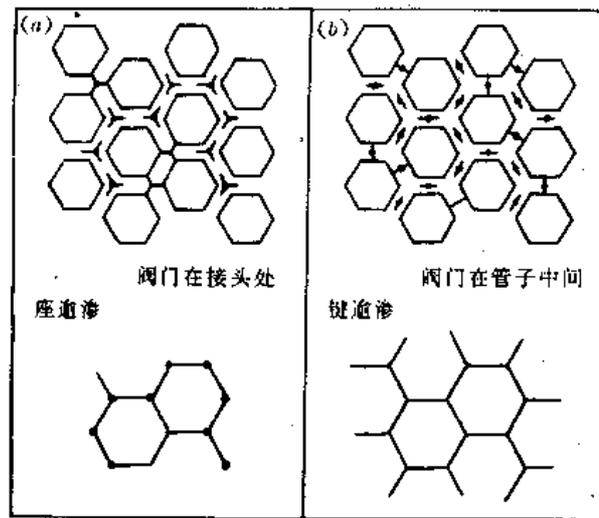


图 4-50 座逾渗与键逾渗的比较

表 4-13 逾渗理论的应用

现象或体系	转变
多孔介质中流体的流动	局部/扩展的变湿
群体中疾病的传播	抑制/流行
通讯或电阻网络	不连结/连结
导体和绝缘体的复合材料	绝缘体/金属
超导体和金属复合材料	正常的/超导的
不连续的金属膜	绝缘体/金属
螺旋状星系中恒星的随机形成	非传播/传播
核物质的夸克	禁闭/非禁闭
表面上的液 He 薄膜	正常的/超流的
弥散在绝缘体中的金属原子	绝缘体/金属
稀磁体	顺磁性的/铁磁性的
聚合物凝胶化, 流化	液体/凝胶
玻璃化转变	液体/玻璃
非晶态半导体的迁移率边	局域态/扩展态
非晶态半导体中的变程跳跃	类似于电阻网络

## 2. 座逾渗与键逾渗

逾渗的种类甚多。下面介绍的座逾渗与键逾渗属于点阵逾渗,即从周期性点阵出发来研究。这是两种基本逾渗。

### (1)座逾渗

一个点阵由点和中间连线(键)所构成。座逾渗中,每个座或者是连通的(通畅的),或者是不连通的(堵塞的),相应的几率是  $p$  或者  $1-p$ 。每一座的几率  $p$  不受其周围邻近点的影响。通常称通畅座和堵塞座分别为“已占座”和“空座”。

### (2)键逾渗

相邻点的连线(键)彼此连结,每条键或者是连或者不连,连结的几率为  $p$ ,不连结几率为  $1-p$ 。下面我们将用通畅或堵塞来表示键逾渗中的连结或不连结。

图 4-50 是一个用来比拟座逾渗与键逾渗的水管系统图。座逾渗相当于阀门在接头处,而键逾渗相当于阀门在管子中间。此外还可能有座-键逾渗的混合逾渗过程,这相当于阀门既在管子中间也在接头处。

### (3)集团

一组互相连结的座或者键称为集团(*cluster*)。对于座逾渗,若两个已占座可以通过一系列的已占座的路径连结起来,则称这两已占座属于同一集团。同样对于键逾渗,若两条键可以通过至少一条由联键连成的路径连结起来,则称这两条键属于同一集团。

集团中座或键的数目( $s$ ),能提供相应集团的容量或体积(质量)的信息。在逾渗系统中,集团的数目较多,所以用平均集团大小  $s_m(p)$  表示。当  $p=0$ ,  $s_m=1$ ,表示最低密度集团,这是单格点集团。随着  $p$  的增加,  $s_m(p)$  不断增加,到逾渗阈值  $p_c$  时,  $s_m$  变为无限大。

集团中两个座(对键逾渗为两条键的中心)的最大长度  $l$  称集团的跨越直径或跨越长度。在某个  $p$  值下,将所有集团的  $l$  取平均值,即得平均跨越长度  $l_m(p)$ 。  $l_m$  提供了体系颗粒性的长度信息。在逾渗阈值前,它非常细小,到接近阈值时,急剧粗化。

### 3. 逾渗的特征函数

图 4-51 是正方点阵的座逾渗,在三个不同  $p$  值(已占座百分率)下的不同大小( $s$ )集团。可以看出  $p=0.75$  时,出现无限集团,此称逾渗集团或逾渗通路。尽管逾

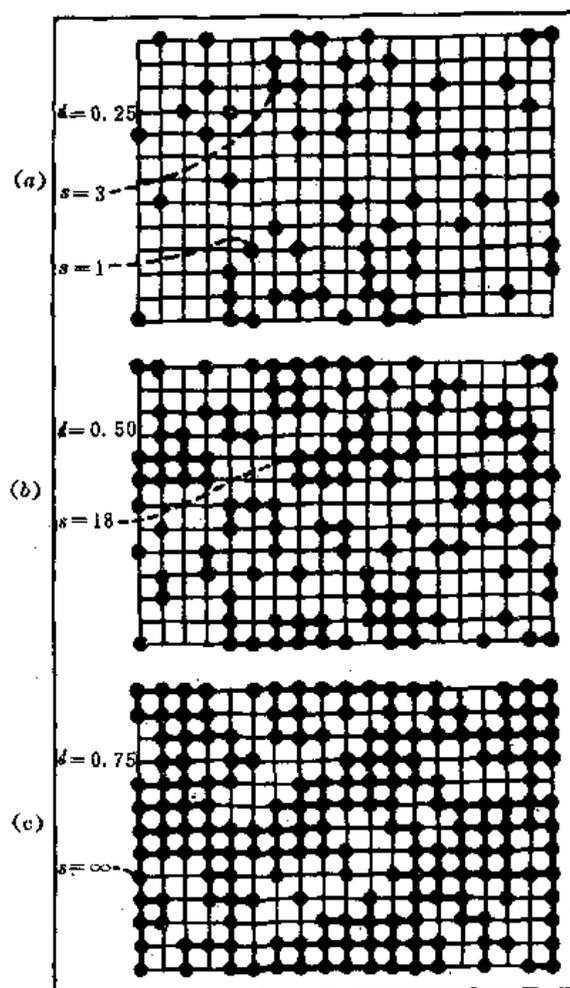


图 4-51 正方点阵座逾渗在三个不同  $p$  值时的不同大小( $s$ )的集团

渗集团是无限大( $s \rightarrow \infty$ ),但它没有将全部点阵占领,还有一些有限大小集团与空座“岛”同时并存。

如果我们讨论导电过程的逾渗,可以用集团平均大小  $s_w(p)$ ,集团平均尺寸  $l_w(p)$ ,产生逾渗通路几率  $P$  和电导  $\sigma$  四个参数对系统加以描述,它们都是  $p$ (已占座比率)的函数,称逾渗特征函数。

当  $p$  较小时,不会产生逾渗通路,  $P=0$ ,电导率  $\sigma$  也为零,  $s_w$  和  $l_w$  都比较小。当  $p$  达到某个阈值  $p_c$  时,开始出现逾渗通路 ( $P>0$ ),  $\sigma$  也有一定的大小,  $s_w, l_w$  突然增大,以上表明在  $p_c$  点系统的连结性已很高,出现了无限扩张的连结网络,  $p_c$  就是逾渗阈值。图 4-52 是二维正方点阵键逾渗的特征函数与  $p$ (联键百分率)的关系曲线。因为  $P(p)$  和  $\sigma(p)$  在  $p_c$  前是零,  $s_w(p), l_w(p)$  在  $p$  低于  $p_c$  时为有限值,高于  $p_c$  时为无限大,它们可看作对  $P(p)$  和  $\sigma(p)$  的补充。  $P(p)$  和  $\sigma(p)$  在  $p$  大于  $p_c$  时为有限值,  $P(p)$  在  $p_c$  附近随  $p$  的增大速率大于  $\sigma(p)$ 。

#### 1. 阈值附近逾渗函数的性质

##### (1) 临界指数和分形

在阈值附近  $|p-p_c| \ll 1$  时,逾渗函数与相对阈值的距离  $|p-p_c|$  依从幂次律:

$$(p_c - p) \rightarrow 0; \quad s_w \sim \frac{1}{(p_c - p)^\nu} \quad (4-95)$$

$$l_w \sim \frac{1}{(p_c - p)^\beta} \quad (4-96)$$

$$(p - p_c) \rightarrow 0; \quad P \sim (p - p_c)^\nu \quad (4-97)$$

$$\sigma \sim (p - p_c)^t \quad (4-98)$$

$\nu, \nu, \beta, t$  称临界指数,它们决定逾渗函数在阈值区的幂次律,这种性质又称标度行为。临界指数不依赖于点阵几何结构的细节,只要维数相同,不论何种点阵,它们都有相同的指数。表 4-11 是在阈值附近标度行为的临界指数。

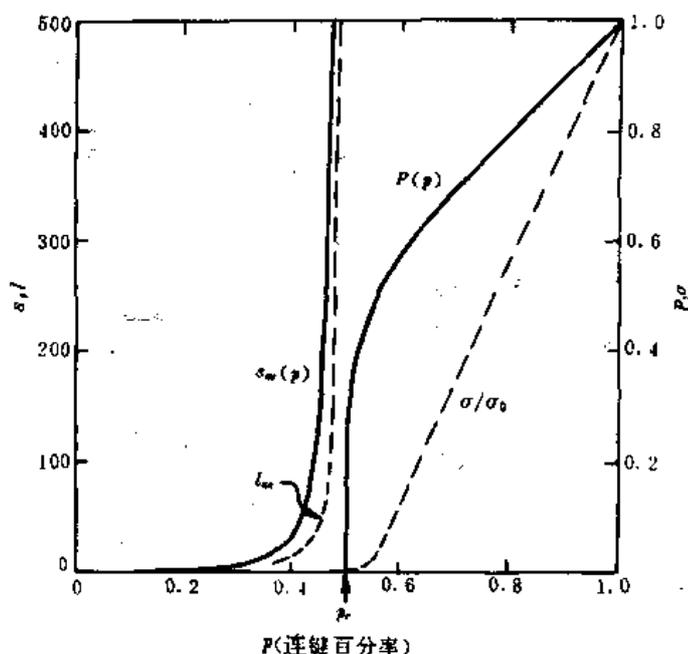


图 4-52 正方点阵键逾渗的特征函数与联键百分率  $p$  的关系

表 4-14 阈值附近的标度形为和临界指数

接近 $p_c$ 时的函数形式	临界指数	$d$ 维的临界指数	
		$d=2$	$d=3$
$P(p) \sim (p-p_c)^{\beta}$	$\beta$	0.14	0.40
$n(p) \sim (p-p_c)^t$	$t$	1.1	1.65
$s_m(p) \sim (p_c-p)^{-\gamma}$	$\gamma$	2.4	1.7
$l_w(p) \sim (p_c-p)^{-\nu}$	$\nu$	1.35	0.85

在阈值附近出现的非常大的逾渗集团是一种不结实的、网状的、轻而薄的“只有皮没有肉”的集团。当  $p \rightarrow p_c$ , 集团  $s \rightarrow \infty$ , 但  $s$  与跨越长度  $l$  间有以下关系:  $s \sim l^f$  ( $l \sim s^{1/f}$ )。该式表示长度量纲与量度容量或体积量  $s$  的联系, 这是一个分形结构的关系式, 故  $f$  具有分形维数的意义。通常在二维情况  $f=1.9$ , 三维时  $f=2.6$ 。分维数  $f$  能具体地描绘出阈值附近逾渗集团的“轻而薄”“只有皮没有肉”的特征。

(2) 阈值附近的  $P(p)$  与  $\sigma(p)$

由图 4-52 可见,  $p < p_c$  时,  $P(p) = \sigma(p) = 0$ 。当  $p$  约大于  $p_c$  时, 逾渗几率  $P(p)$  迅猛增长, 但  $\sigma$  的增加比较缓慢。经过阈值  $p_c$  后  $P(p)$  发生爆炸式增长, 这是由于原来有限大小的集团, 只要增加一条联键(对座逾渗则为加上一个已占座)后, 就立即成为无限大集体的一个部分, 故能对逾渗几率  $P(p)$  作出贡献。但是从电流流动的观点来看, 新连上的集团大部分没有增加使电流流过样品的新的平行通路, 它们只是在原来的扩张网络上附加了一些叉路, 成为“死胡同”(dead end), 对电导不能有所贡献。刚超过阈值时这种死端支路在逾渗通路中占绝大多数, 只有极少百分比的支路组成逾渗导电通路, 成为导电的“骨干”(back bone), 对电导有贡献。这就是刚超过  $p_c$  时  $\sigma(p)$  增长很慢的原因。随着  $p$  的增加, 逾渗通路中可参与导电的部分逐步增加, 直到  $p \rightarrow 1$ , 全部都作贡献。

(3) 不同点阵上的键逾渗与座逾渗的临界浓度

表 4-15 列出了点阵不同时的键(座)逾渗的临界浓度(阈值)。表中第三、四列分别为键逾渗与座逾渗的浓度阈值。显然  $p_c$  对于不同点阵有很大的不同, 这意味着它对局部结构很敏感。由表还可以看出, 配位数  $Z$  增加,  $p_c$  减小。这是因为配位数  $Z$  是点阵本身连结性的量度, 点阵连结性越高, 形成无限集团所需的已占座(或联键)的浓度就越低, 在一定维数下不同结构的  $Zp_c$  接近一个常数。类似地, 即使点阵结构一样, 由于较高维数下有较高的连结性, 所以随着维数的增加,  $p_c$  则有减小的趋势。由表 4-15 还可以看出, 键逾渗比座逾渗容易发生, 即对于同一种点阵,  $p_c^{键} < p_c^{座}$ 。

在研究凝胶、电阻器、热敏电阻、压阻(piezoresistor)时, 要用座-键混合逾渗的概念。对于一个聚合物-导电颗粒的系统, 在考虑电过程时, 首先是在一个规则的点阵格点上, 发现导电颗粒的几率为  $p_s$ (相当于座逾渗), 其次还要导电颗粒相遇的几率  $p_b$ (相当于键逾渗)。只有在  $p_s$  和  $p_b$  在满足一定条件时, 才能形成无限的导电颗粒集团, 这时系统成为导体(或凝胶)。图 4-53 是一个假设系统(hypothetical system)发生座-键混合逾渗的逾渗区与非逾渗区。图中  $p_{cs}$ 、 $p_{cb}$  表示座逾渗和键逾渗的阈值, 在图的上部可能产生无限集团, 使系统成为导体(或连通)。象图 4-53 那样的相转变曲线, 可用计算机模拟或者由实验测定。

表 4-15 不同点阵上的键逾渗与座逾渗的临界浓度  $p_c^{bond}$  与  $p_c^{site}$

维数 $d$	点阵或结构	$p_c^{bond}$	$p_c^{site}$	配位数 $z$	填充因子 $\nu$	$z p_c^{bond} \text{①}$	$\nu p_c^{site} \equiv \phi_c \text{①}$
1	链	1	1	2	1	2	1
2	三角形	0.3473	0.5000	6	0.9069	2.08	0.45
2	正方形	0.5000	0.593	4	0.7854	2.00	0.47
2	Kagome	0.45	0.6527	4	0.6802	1.80	0.44
2	蜂房形	0.6527	0.698	3	0.6046	1.96	0.42
						2.0 ± 0.2	0.45 ± 0.03
3	面心立方	0.119	0.198	12	0.7405	1.43	0.147
3	体心立方	0.179	0.245	8	0.6802	1.43	0.167
3	简立方	0.247	0.311	6	0.5236	1.48	0.163
3	金刚石	0.388	0.428	4	0.3401	1.55	0.146
3	无规密堆积		[0.27] <sup>②</sup>		0.637[0.6] <sup>②</sup>		[0.16] <sup>②</sup>
		同左	同左	同左	同左	1.55 ± 0.1	0.16 ± 0.02
4	简立方	0.160	0.197	8	0.3084	1.3	0.061
4	面心立方		0.098	24	0.6169		0.060
5	简立方	0.118	0.141	10	0.1645	1.2	0.023
5	面心立方		0.054	40	0.4653		0.025
6	简立方	0.094	0.107	12	0.0807	1.1	0.009

注：①最后两列代表两个近似的维数不变量，对于统一不同点阵的阈值数据有用。

②结果来自图 4-13 所示类型的实验。

在研究金属-绝缘体(或导体-超导体)相变时，用连续媒质逾渗理论求得的电导率(或电阻率)的逾渗方程为

$$\sigma_m \propto \left( \frac{1-f}{f_c} \right)^t \quad (4-99a)$$

或 
$$\rho_m \propto \left( \frac{1-\phi}{\phi_c} \right)^t \quad (4-99b)$$

上式中  $f$  为绝缘相的体积， $f_c = 1 - \phi_c$ ，其中  $\phi_c$  为高电导相的阈值体积百分数。

$t$  相当于点阵模型的逾渗函数中的  $t$  [见(4-98)式]。连续媒质逾渗理论的  $t$  大小为 1.65~2.0。经过对很多复合材料的测量，在金属-绝缘相变点附近， $\sigma_m$  大都符合(4-99a)式，但  $t$  有时超出理论值。在碳-聚合物复合材料的导体-绝缘体相变的研究中，Carmona 等发现，导电相为碳粒子时  $t=1.95$ ，如为石墨， $t=3.1$ ；Mclacham 等片状石墨加压后，发现  $t$  值在 1.5~2.8 之间；而 Balberge 测得的  $t$  则高达 4。实验中发现，如果导电颗粒几何形状复杂， $t$  值就大。以上结果表明，在逾渗阈值附近，导电颗粒

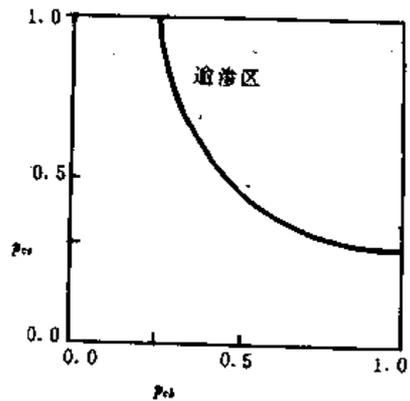


图 4-53 座-键混合逾渗相转变曲线

间产生了相关效应。粒子本身的分形、粒子在聚合物中分形分布以及粒子间的隧道效应都会对电导和  $t$  作出贡献。

#### 4.5.5 有效媒质理论

##### 1. 简单的有效媒质理论

对于一个如图 4-54 所示的二元成分系统(2-component system), 媒质 1 被其它可能是 1 或 2 的媒质所包围。阴影区的媒质 1 除可能受到媒质 2 的作用, 也可能受到媒质 1 的作用。要具体计算这个二元系的有关物理性质将相当复杂。

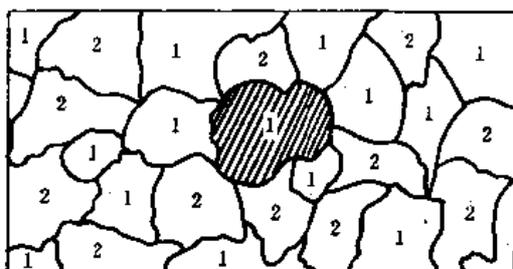


图 4-54 二成分混合物示意图

有效媒质理论采用一种“平均了的媒质”来代替媒质 1、2 对阴影区的作用, 这样使问题大为简化。“平均了的媒质”就是有效媒质。为了明确起见, 我们讨论这个二元系的电导。

有效媒质理论认为: ①阴影区周围的介质是均匀介质, 电导率为  $\sigma_m$ ; ②将阴影区看作半径为  $a$  的圆球, 其电导率为  $\sigma_1$ 。由于媒质 1 和媒质 2 电导率不同, 球上将感生电荷, 此球具有电偶极矩。

当外加电场  $E$  时, 极化  $P$  为

$$P = Ea^3(\sigma_1 - \sigma_m)/(\sigma_1 + 2\sigma_m) \quad (4-100)$$

若单位体积内有  $N_1$  个媒质 1 的球, 则单位体积的极化  $P_1$  为:

$$\begin{aligned} P_1 &= EN_1 a^3 (\sigma_1 - \sigma_m) / (\sigma_1 + 2\sigma_m) \\ &= V_1 E (\sigma_1 - \sigma_m) / (\sigma_1 + 2\sigma_m) \end{aligned} \quad (4-101)$$

$V_1 = a^3 N_1$  为媒质 1 所占的体积。我们将媒质 2 亦采用同样的方法考虑, 所以也会在它的球体产生电荷, 它的极化为  $P_2$ :

$$P_2 = V_2 E (\sigma_2 - \sigma_m) / (\sigma_2 + 2\sigma_m) \quad (4-102)$$

再考虑如图 4-55 所示的 I、II 两个区域。I 为均匀媒质的导体, II 为二相的混合区, 有效电导率为  $\sigma_m$ 。现在认为均匀区 I 的电导率也是  $\sigma_m$ 。令  $E_1$  为区域 I 的电场强度,  $E_2$  为区域 II 的电场强度。区域 I、II 的电导率相同, 故流过的电流也相同。根据欧姆定律

$$J = \sigma E$$

故

$$E_1 = E_2$$

且由

$$D = E + 4\pi P$$

和

$$\text{div} D = 4\pi \rho = 0$$

可得

$$\text{div} E = -4\pi \text{div} P$$

$$E_1 - E_2 = -4\pi(P_1 + P_2) = 0$$

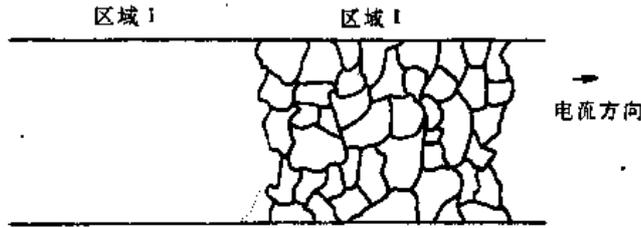


图 4-55 电流在二区域的传输

故由  $P_1 + P_2 = 0$  得  $\sigma_m$  的方程式:

$$V_1(\sigma_1 - \sigma_m)/(\sigma_1 + 2\sigma_m) + V_2(\sigma_2 - \sigma_m)/(\sigma_2 + 2\sigma_m) = 0$$

$$\sigma_m = \frac{1}{4}[(3V_2 - 1)\sigma_2 + (3V_1 - 1)\sigma_1$$

$$+ \frac{1}{4}\{[(3V_2 - 1)\sigma_2 + 3(V_1 - 1)\sigma_1]^2 + 8\sigma_1\sigma_2\}^{1/2}] \quad (4-103)$$

也可以将上式表示成一个简便的形式

$$\sigma_m = F\sigma_1 \quad (4-104)$$

其中

$$F = a + (a^2 + \frac{1}{2}x)^{1/2}$$

$$a = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{3}{2}V_1 - \frac{1}{2}\right)(1-x) + \frac{1}{2}x\right]$$

$$x = \sigma_2/\sigma_1$$

现在我们讨论二元系由电导率高的相( $\sigma_1$ )和电导率低的相( $\sigma_2$ )组成的情况。电导率低的相以椭球形式分布在高电导率相中,所以是一种各向异性媒质。这时有有效媒质的电导率  $\sigma_m$  满足以下方程:

$$\frac{f(\sigma_1 - \sigma_m)}{\sigma_1 + \left(\frac{1-L}{L}\right)\sigma_m} + \frac{(1-f)(\sigma_2 - \sigma_m)}{\sigma_2 + \left(\frac{1-L}{L}\right)\sigma_m} = 0 \quad (4-105)$$

$L$  为去极化因子 (*depolarization coefficient*),  $f$  为低导电相体积分数。如低导电相呈球状分布,则为各向同性媒质  $L=1/3$ ,则上式就简化为(4-103)式。如果二元系中有一相是绝缘相  $\sigma_2=0$ ,则

$$\sigma_m = \sigma_1 \left(1 - \frac{f}{1-L_f}\right) \quad (4-106)$$

若  $f=1-L_f$ ,  $\sigma_m=0$ ,即发生导电相-绝缘相的相变,这时的  $f$  用  $f_c$  表示,称临界体积分数,也可称为逾渗阈值。如果绝缘相是球状分布,  $L_f=1/3$ ,则  $f_c=2/3$ 。

## 2. 广义的有效媒质方程

对于一个二元相系,二元相间的分布有如图 4-56 那样的五种情况。图中黑色表示导电相,白色的是绝缘相。图中(a)和(e)都是非对称媒质,(a)中导体是母相,  $\sigma_i=0$ 。(e)中绝缘体是母相,  $\rho_i=0$ 。它们的电导率和电阻率可表示为

$$\sigma_m = \sigma_1(1-f)^{3/2} = \sigma_1(1-f)^{1/(3-L_f)} = \sigma_1(1-f)^{n_f} \quad (4-107)$$

$$\rho_m = \rho_1(1-\phi)^3 = \rho_1(1-\phi)^{1/L_\phi} = \rho_1(1-\phi)^{n_\phi} \quad (4-108)$$

式中  $L_f$  为低导电相的去极化因子,  $L_s$  为高导电相的去极化因子,  $m_f$  为低导电相椭球任意取向时的指数,  $m_s$  为高导电相椭球任意取向指数,  $f$  为低导电相的体积分数,  $\phi$  为高导电相体积分数。(a)表示导电相完全润湿非导电相,而且把它完全包了起来,(e)的情况与此类似。

(b)和(d)相对于中等湿润或包覆(*coating*)。对于这样的复合材料(b)若  $\sigma_i = 0$ , 可用一个内插的公式来表示

$$\left. \begin{aligned} \sigma_m &= \sigma_s \left( 1 - \frac{f}{f_c} \right)^{f_f/(1-L_f)} && \text{椭球定向分布} \\ &= \sigma_s \left( 1 - \frac{f}{f_c} \right)^{m_f f_c} && \text{椭球混乱取向} \\ &= \sigma_s \left( 1 - \frac{f}{f_c} \right)^t && \text{一般情况} \end{aligned} \right\} \quad (4-109)$$

上式是由 Mcfachlan 提出来的,与逾渗方程很相似。

对于(d)的情况,若  $\rho_h = 0$ , 则可得

$$\left. \begin{aligned} \rho_m &= \rho_s \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_c} \right)^{\phi_f/(1-L_s)} && \text{椭球定向分布} \\ &= \rho_s \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_c} \right)^{m_s \phi_c} && \text{椭球混乱取向} \\ &= \rho_s \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_c} \right)^t && \text{一般情况} \end{aligned} \right\} \quad (4-110)$$

(4-110)式也与逾渗方程相似。

指数  $t$  由下式决定

$$t = \frac{f_f}{1-L_f} = \frac{\phi_f}{L_s} \quad \text{或者} \quad t = m_f f_c = m_s \phi_c \quad (4-111a)$$

利用  $f_c = 1 - \phi_c$  关系,可以得到下列的一组表示式:

$$\left. \begin{aligned} f_c &= \frac{1-L_f}{1-L_f+L_s} = \frac{m_s}{m_f+m_s} \\ \phi_c &= \frac{L_s}{1-L_f+L_s} = \frac{m_f}{m_f+m_s} \quad (4-111b) \\ t &= \frac{1}{1-L_f+L_s} = \frac{m_f m_s}{m_f+m_s} \end{aligned} \right\}$$

从原则上说,这些方程可以用来描述分散在母相中粒子的形状和分布。

图 4-56 中的(c)是一种对称媒质,对应于两相互不润湿的情况,可用(4-106)式来描述  $\sigma_{ij}$ 。

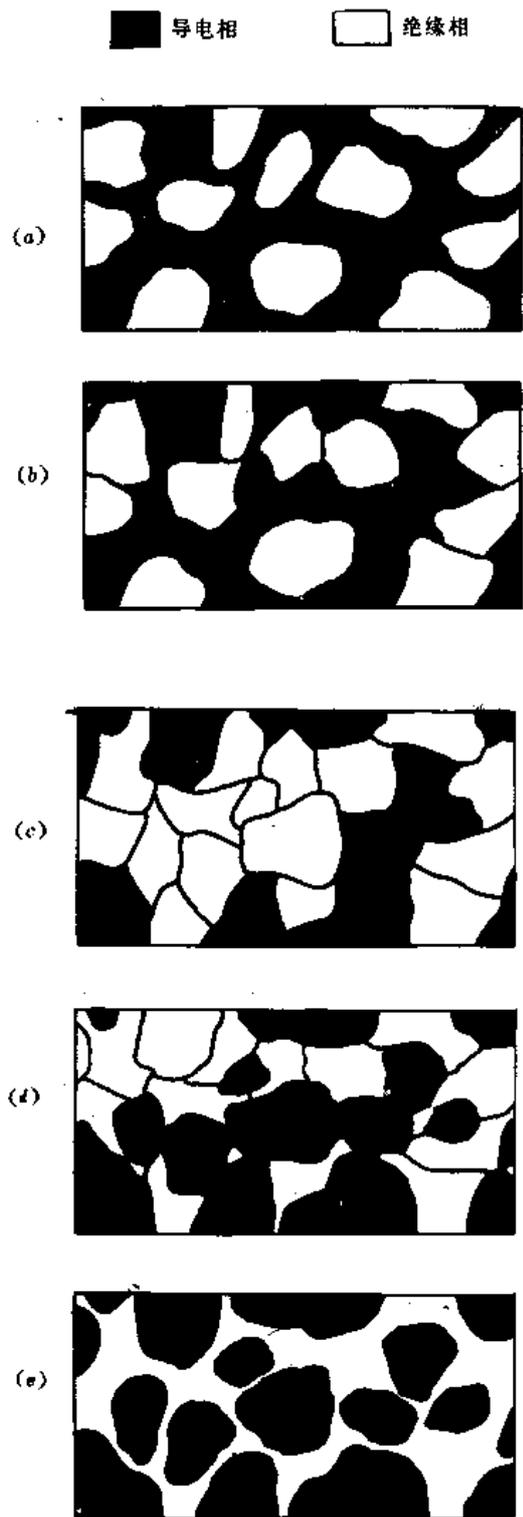


图 4-56 二元相系中各相的分布

$=0$  的情况。如果是  $\rho_i=0$  (超导相存在), 则电阻率可表示为

$$\rho_m = \rho_i(1 - 3\phi) = \rho_i(1 - \phi/L_s) \quad (4-112)$$

在以上各种表达式中, 都包含着  $\sigma_i=0$  或  $\rho_i=0$  等假设。实际上, 即使是绝缘体, 它的电导率并不是零, 所以上面的公式并不能正确的表达复合材料的电导或电阻。Mclachlan 于 1988 年提出广义有效媒质 (*general effect media* —— GEM) 方程, 用来描述复合材料的电导。GEM 方程为

$$\frac{f(\sigma_i^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_i^{1/t} + A\sigma_m^{1/t}} + \frac{(1-f)(\sigma_i^{1/t} - \sigma_m^{1/t})}{\sigma_i^{1/t} - A\sigma_m^{1/t}} = 0 \quad (4-113)$$

式中  $\sigma_m$  为有效电导率, 其它各符号同前, 常数  $A$  为:

$$A = \frac{1 - \phi_c}{\phi_c} = \frac{f_c}{1 - f_c} = \frac{1 - L_f}{L_s} = \frac{m_e}{m_i} \quad (4-114)$$

$A$  依赖于复合材料的特殊性和要讨论的是复合材料的哪种性质 (如电导率、电阻率、介电常数等)。

GEM 方程并不是从理论上推导出来的, 而是“拼凑”出来的, 它的正确性可由实验或计算机模拟来获得证实。通过下面的简单讨论, 可以看到, 它基本上包含了我们前面讨论过的一些方程。

(1) 当  $L_f=L_s, t=1$ , GEM 方程简化为对称媒质方程 (4-105)。

(2) 有三种情况:

①  $L_f=L_s=0, A=\infty, \sigma_m = f\sigma_i + (1-f)\sigma_s$ , 这相对于两种媒质的算术平均或并联相加。

②  $L_f=L_s=1, A=0, 1/\sigma_m = f(1/\sigma_i) + (1-f)(1/\sigma_s)$ , 这是调和平均值, 是一个串联相加。

③  $L_f=L_s=1/2, A=1/2, \sigma_m = (\sigma_i\sigma_s)^{1/2}$ , 这是几何平均值。

(3) 当  $L_s=0$  或  $f_c=1$  和  $\sigma_i=0$ , GEM 方程简化为由导电相为母体的非对称电导表示式  $\sigma_m = \sigma_s(1-f)^t$ , 即公式 (4-109)。 $L_s=0$  表示电流全部由紧密接触的导体母相中的通路通过。如果  $L_f=1$ , 或  $f_c=0$  ( $\phi_c=1$ ) 和  $\sigma_s=\infty$  ( $\rho_i=0$ ), GEM 方程简化为由差导电相为母相的非对称媒质的表示式  $\rho_m = \rho_i(1-\phi)^t$ , 即公式 (4-110)。 $L_f=1$  的物理意义是电流大部分由分散在母相中的良导电相流过。

(4) 若  $\sigma_i=0$ , GEM 方程可简化为  $\sigma_m = \sigma_s(1-f/f_c)^t$  [公式 (4-107)]; 若  $\sigma_s=\infty$ , 则简化为  $\rho_m = \rho_i(1-\phi/\phi_c)^t$  [公式 (4-108)]。这两个方程在数学表达式上与逾渗方程非常相似。

由上面的讨论可以很清楚地看到, 以前讨论过的一些有效媒质方程, 都是 GEM 方程的一些特例。近年来对许多二元复合导电材料的电阻率 (电导率) 的测量表明, GEM 方程与实际符合得相当好。此外 GEM 方程还可以用来描述复合材料的热导率 ( $\lambda$ )、静磁导率 ( $\mu$ ) 和介电常数等物理参量。

### 3. 混合规则

对于二元复合材料的电导率 (电阻率)、介电常数、静磁化率等的大小, 可以按照两相间某些简单的分布情况加以估计。下面我们用电导率  $\sigma_m$  为例来进行讨论, 所用的符号意义同前。

(1) 并联方程用来描写两相的排列平行于电流方向:  $\frac{1}{\sigma_m} = \frac{f}{\sigma_i} + \frac{1-f}{\sigma_s}$ , 它相当于 GEM 方程的  $L_f=L_s=1$  的情况。

(2) 串联方程用来描写两相的排列垂直于电流方向:  $\sigma_m = f\sigma_i + (1-f)\sigma_s$ , 它相当于 GEM

方程的  $I_f = I_s = 0$  的情况

(3)一般对数混合规则的表示式为

$$\sigma_m^n = f\sigma_1^n + (1-f)\sigma_2^n \quad (4-115)$$

显然,  $n=1$  就是串联混合;  $n=-1$  是并联混合;  $-1 < n < 1$ , 就是串、并联混合; 所占的比例, 由  $n$  的大小决定。当  $n \rightarrow 0$ , 上式可表示为

$$\lg \sigma_m = f \lg \sigma_1 + (1-f) \lg \sigma_2 \quad (4-116)$$

上式称 Lichtenecker 规则, 这种混合称对数混合。如果  $f=1/2$ , (4-116) 式给出几何平均值。经过计算机模拟得知, 当  $I_f \rightarrow 1, I_s \rightarrow 0$  或者  $m_f \rightarrow \infty$  和  $m_s \rightarrow \infty$ ; 也就是说对于任何的  $f$  或  $\phi$ ,  $t \rightarrow \infty$ , GEM 方程可简化为 Lichtenecker 规则。

(4)对于均匀分布在电导率是  $\sigma_1$  媒质中的球状导电相(电导率  $\sigma_2$ ), 目前普遍用 Wliner 规则:

$$\frac{\sigma_m - \sigma_1}{\sigma_m + 2\sigma_1} = \phi_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_2 + 2\sigma_1} \quad (4-117)$$

式中  $\phi_2$  为球状导电相的分数。这个表示式是从 Clausius-Mossotti 方程而来。我们在 § 3.7 中讨论晶界电导时曾用过此表示式。

(5)用串联或并联方式来描述的媒质, 具有明显的各向异性。从应用的角度上看, 人们希望复合材料在大尺寸内是各向同性, 而且是均匀的。从技术上来说, 这是基本上能办到的。Hashin 和 Shtrikman 用变分法, 得到了二元系(均匀混合的)电导率的最高值  $\sigma_{upper}$  和最低值  $\sigma_{lower}$  的表达式:

$$\begin{aligned} \sigma_{upper} &= \sigma_2 + \frac{f}{\frac{1}{(\sigma_1 - \sigma_2)} + \frac{\phi}{3\sigma_2}} \\ \sigma_{lower} &= \sigma_1 + \frac{\phi}{\frac{1}{(\sigma_2 - \sigma_1)} + \frac{f}{3\sigma_1}} \end{aligned} \quad (4-118)$$

以上的几种混合规则, 提供了估计复合材料电阻率(或电导率)的重要依据。

## § 4.6 电 迁 移

### 4.6.1 电迁移现象和规律

电迁移(electromigration)是在大电流密度下(大于  $10^6 \text{A/cm}^2$ )导体中发生的一种定向质量迁移现象, 又称电迁动或电徙动。这种现象早在 1861 年被杰拉丁(Gerardin)在 Pb-Sn、K-Na、Au-Hg、Bi-Hg 等液态合金中观察到, 但一直没有很好解释和引起重视。因为在块状材料中要形成  $10^6 \text{A/cm}^2$  的电流密度不太容易, 而且在这样大的电流密度下产生的焦耳热足以使块状材料熔化。而在薄膜导电带中要形成大于  $10^6 \text{A/cm}^2$  的大电流密度是比较容易实现的。例如对于一个截面积为  $100 \mu\text{m} \times 1000 \text{\AA}$  的薄膜, 流过的总电流为 0.1A 时, 对应电流密度就能达到  $10^6 \text{A/cm}^2$ 。由于薄膜材料的良好散热性, 因此在这样的电流密度下, 升高的温度较低 ( $0.3T_m < T < 0.7T_m$ )。所以, 电迁移现象容易在薄膜导体中发生。电迁移和通常所说的银离子迁移是两种性质完全不同的现象。电迁移发生在大电流密度之下, 在银膜中, 银离子从负

极向正极迁移,而银离子迁移发生在高温、高湿和强直流电场的场合,银离子由正极向负极迁移,其运动方向正好和电迁移相反。

随着元器件的小型化和高密度集成化,元器件或集成电路中的导电带宽度设计得越来越窄。例如在超大规模集成(VLSI)电路中,目前的线宽已接近 $0.1\mu\text{m}$ 。如果设计不当或工艺过程操作不注意,往往会使薄膜导电带流过的电流密度接近或超过 $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ ,于是在薄膜中发生电迁移现象,造成元器件、电路的退化或失效。现在普遍认为,电迁移与元器件和电路的可靠性有直接关系。国外已对多种导电薄膜中的电迁移现象进行过研究,其中对半导体器件和集成电路中广泛使用的Al及其合金膜研究得比较透彻,另外对Ti-Au膜也进行过较系统的研究。

由于铝膜广泛应用于半导体器件和集成电路中作导电带,对铝膜的电迁移现象研究得较早,对它的规律性也了解得较清楚。下面以铝膜为例来描述薄膜材料中的电迁移。

在电流密度为 $10^5\sim 10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 的直流负荷下,首先铝膜表面的阴极附近出现小孔,然后逐步形成明显的空洞;在阳极附近出现小丘和晶须,如图4-57所示。如果长时间使导电带处于高电流密度状态,则阴极处的空洞越来越大,最后使元器件失效或电路开路;在阳极附近,小丘和晶须的密度会愈来愈大,同时它们的长度也不断增加。例如有人在显微镜下观察到长为 $100\mu\text{m}$ 、宽 $1\mu\text{m}$ 的铝晶须(这在VLSI中,已经是可观的尺寸了)。如果晶须间互相接通,则发生短路。此外,生长中的小丘或晶须活动能力很强,在多层布线中,它们往往能把用作隔离的介质层“顶穿”,造成层与层之间的通路。

实验中发现,电迁移具有结构敏感性。例如,对于同样尺寸的铝导电带,如果是单晶膜,在 $175^\circ\text{C}$ , $J=2\times 10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 的负荷下,经2600小时而不失效;而多晶铝膜在同样负荷下,经过30小时就因电迁移而产生明显的裂缝。

电迁移是一种复杂的运动,图4-57仅仅是一种示意图。由于电流通过时产生的焦耳热以及导电带结构的不一致,会在导电带上形成明显的温度梯度,于是在电迁移时,同时发生热迁移(thermo-migration)。实际上,发生迁移时,在导电带上小丘、晶须、空洞和裂缝等的出现是随机的,即它们能够出现在导电带的任一部分,而不一定是图4-57所示的在正负极附近。

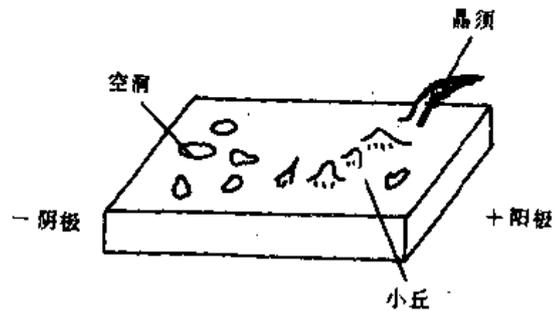


图4-57 导电带中电迁移示意图

电迁移时,金属离子的迁移方向与金属中载流子的运动方向一致。铝、金、铜、银、铁等膜中的载流子是电子,故离子迁移方向由负极向正极;而锌、镉、钨等金属结构复杂,其中空穴是主要载流子,电迁移时发现,这类金属离子是由正极向负极迁移。

#### 4.6.2 电迁移的机理

薄膜中发生电迁移时,可以设想有一股粒子流( $J_s$ )的物质作定向运动。由于薄膜是固态凝集体,晶体中的原子不能作整体运动,因此能作“定向”运动的只能是晶体中的缺陷离子,而这些缺陷离子大部分是处于晶界和表面的位置。设在电迁移时,外界作用力为 $F$ ,离子迁移率为 $\mu$ ,则

$$J_s \propto \mu F \quad (4-119)$$

由 Einstein 关系, 上式可改写为

$$J_s \propto \frac{D}{kT} F \quad (4-120)$$

$D$  为扩散系数。

假定所讨论的金属中载流子是电子, 且作电迁移运动的缺陷离子(正离子), 受到两个方面的作用力。

(1)  $F_e$ , 外电场作用于缺陷正离子的库仑力

$$F_e = qZ\mathcal{E} \quad (4-121)$$

其中  $q$  为电子电荷,  $\mathcal{E}$  为外电场,  $Z$  为离子价。外力与电场方向一致, 由正极到负极。

(2)  $F_c$ , 载流子与缺陷正离子发生碰撞, 并把从外电场得到的能量大部分交给它

$$F_c = \langle dP/dt \rangle \quad (4-122)$$

$\langle dP/dt \rangle$  是晶格动量变化率的平均值。理论计算得到  $F_c$  的表示式为

$$F_c = -\frac{1}{2}qZ \frac{n}{\rho} \cdot \frac{\rho_e}{n_e} \cdot \frac{m_0}{m_e^*} \cdot \mathcal{E} \quad (4-123)$$

式中,  $n$  为单位体积的离子数,  $\rho$  为薄膜电阻率,  $n_e$  为单位体积中作电迁移的离子数,  $\rho_e$  为因离子作电迁移而引起电阻率的增加,  $m_0$  为电子惯性质量,  $m_e^*$  为电子有效质量。

如果电流密度很小, 则  $F_c \ll F_e$ , 离子基本上不作电迁移。在大电流密度下,  $F_c$  能比  $F_e$  大一个以上的数量级, 于是缺陷离子在电子的不断碰撞下发生迁移, 在有的资料上称此为电子风 (electron wind)。于是在强烈的电子“风”吹动下, 金属离子从负极向正极发生迁移运动。

电迁移时, 离子所受的总力为

$$F_B = F_e + F_c = \frac{1}{2}qZ \left( 2 - \frac{n}{\rho} \cdot \frac{\rho_e}{n_e} \cdot \frac{m_0}{m_e^*} \right) \mathcal{E} = qZ^* \mathcal{E} \quad (4-124)$$

式中

$$Z^* = \frac{1}{2}Z \left( 2 - \frac{n}{\rho} \cdot \frac{\rho_e}{n_e} \cdot \frac{m_0}{m_e^*} \right) \quad (4-125)$$

一般称  $Z^*$  为有效离子价,  $Z^*q$  为离子有效电荷。由式(4-124)可见,  $Z^*$  越大, 则离子受到的  $F_B$  就越大。  $Z^* > 0$ ,  $F_B$  与电场  $\mathcal{E}$  同向, 相应于被“空穴风”吹动;  $Z^* < 0$ ,  $F_B$  与电场  $\mathcal{E}$  反向, 相应于被“电子风”吹动。由此可见, 有效离子价的大小, 直接反映了材料抗电迁移的能力。

上面的离子电迁移是在晶格内进行的, 离子流  $J_i$  可用下式表示:

$$J_i = \frac{N_i D_i}{fkT} Z_i^* q \mathcal{E} \quad (4-126)$$

式中,  $N_i$  是离子密度,  $D_i$  是晶格扩散系数,  $Z_i^* q$  是有效电荷, 由式(4-125)表示,  $f$  为取决于晶格类型的修正因子。由微分形式的欧姆定律  $\mathcal{E} = \rho j$  可得:

$$J_i = \frac{N_i D_i}{fkT} Z_i^* q \rho j \quad (4-127)$$

对于多晶薄膜, 必须考虑原子通过晶界的电迁移。这时的晶界原子流可表示为

$$J_b = N_b \frac{\delta}{d} \frac{D_b}{fkT} Z_b^* q \rho_b j \quad (4-128)$$

式中,  $\delta$  是晶界的有效宽度,  $d$  是晶粒平均尺度, 脚标  $b$  表示与晶界有关。杂质在晶界主要是

偏析的, 设  $\beta$  为富集系数, 则可令  $N_i = \beta N_i$ ,  $\delta$  可令为  $10 \text{ \AA}$ ,  $Z_i^*$  和式 (4-125) 类似。在 § 18 中, 我们已知  $D_b > D_i$  (特别是在温度较低时), 所以  $J_b$  显然大于  $J_i$ 。已经测定, 在  $175^\circ\text{C}$  时 Al 薄膜中 Al 电迁移的  $J_b/J_i$  值为  $10^6$  数量级; 在  $225^\circ\text{C}$  时 Cu 在 Al 薄膜晶格迁移和晶界迁移之比约为  $10^4$  数量级。因此在研究导电薄膜的电迁移时, 可以忽略晶格电迁移, 只考虑晶界的电迁移。

有效离子价  $Z^*$  是用来反映材料电迁移难易程度的。表 4-16 为常用金属材料的  $Z^*$ 。

表 4-16 常用金属材料的  $Z^*$

材 料	Au	Ag	Cu	Al	Li	Cd	W	Co	Pt	$\beta\text{-Zr}$
$Z^*$	-8	-26	-5	-30	-1.4 $\pm 0.2$	-3.2 -0.15	+20	+1.6	+0.3	$\approx 0$

#### 4.6.3 平均失效时间 MTF

目前对元件的失效都采用统计方法。在电迁移时, 由统计法求出平均失效时间 MTF (*Mean Time to Failure*), 并用它来描述材料抗电迁移的能力, 显然 MTF 越大, 则越佳。有时平均失效时间也可以指中值失效时间 (*Median Time to Failure*)。在有的资料上, MTF 又写作  $t_{50}$  或  $t_{50\%}$ 。MTF 表示在同样试验条件下, 使同一种薄膜材料的电阻增大一倍所需的时间。

MTF 与很多因素有关, 其中最重要的是电流密度, 一般可以表示为

$$\text{MTF} \propto J^{-n} \quad (4-129)$$

$n$  称电流密度指数, 是一个很重要的量, 它与薄膜工作温度、温度梯度以及薄膜的几何形状等因素有关。 $n$  的数值为  $1 \sim 10$ , 在加速寿命试验中,  $n$  值的大小直接影响外推正常工作条件下的寿命。实际上  $n$  与电流密度也有关系, 因为电流密度越大, 焦耳热就越大, 在导电带中形成的温度梯度也越大, 也就越容易发生电迁移。几种不同金属膜的  $n$  值见表 4-17。

表 4-17 几种金属膜 MTF 与电流密度  $J$  的关系

材 料	电流密度范围 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$n$
Al	$10^5$	1.5
Al	$(0.5 \sim 2.8) \times 10^5$	2
Al	$(1 \sim 2) \times 10^6$	4.5
Al (700 $\text{\AA}$ 厚)	$(1 \sim 3) \times 10^5$	10
Ti/Au	$10^5$	4
Au	$(1 \sim 7) \times 10^5$	7

一般来说, 在低电流密度下, 可认为  $n=1$ ; 随着电流密度的增加,  $n=1.5 \sim 2$ ; 在很强的电流密度下,  $n=6 \sim 7$ 。对 VLSI 电路, 铝膜在  $j = (2 \sim 5) \times 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ ,  $T = 85^\circ\text{C}$  负荷下,  $n$  为 1.5 左右。

MTF 的一般表示式为

$$\text{MTF} = A_n j^{-n} \cdot \exp(Q/RT) \quad (4-130)$$

上式中  $A_n$  为与失效机理、导电材料形状和衬底材料和表面保护层等有关的一个参数,  $j$  为电流密度,  $n$  为指数,  $Q$  为激活能。

对于铝导电带,在电流密度为  $10^6\text{A}/\text{cm}^2$  左右时,由实验得到的 MTF 的表示式为

$$\frac{Wd}{\text{MTF}} = AJ^2 \exp(-Q/RT) \quad (4-131)$$

上式中  $W$  为膜的宽度,  $d$  为膜厚,  $Q$  为激活能,  $A$  为与导电带金属有关的常数。由实验发现铝膜的 MTF 有如下规律:

1. MTF 随导电带长度增加而减小;
2. 导电带宽度在  $0.2\sim 1\text{mm}$  的范围内, MTF 随宽度的增加而增大;
3. 晶粒尺寸变化保持一定的情况下, MTF 随平均晶粒尺寸的增大而增大;
4. 如果晶粒平均尺寸保持不变, MTF 随晶粒尺寸分布范围增宽而减小。

以上这四条规律在设计导电带的工艺规范时极有参考价值。表 4-18 为几种金属导电带的 MTF 值。

表 4-18 几种金属的 MTF 值

材 料	$J(10^6\text{A}/\text{cm}^2)$	试验温度( $^{\circ}\text{C}$ )	MTF(h)
Al	10	167	780
Al	20	185	19
Cr-Au	1.0	195	13500
Cr-Au	2.0	219	1500
Ti-Au	0.98	179	20000
Ti-Pt-Au	0.9	180	4600

#### 4.6.4 增强抗电迁移能力的主要措施

##### 1. 设计上采取的措施

首先选用抗电迁移能力较强的导电材料(亦即  $Z^*$  小的材料)作导电带。国外有的研究者试图用  $\text{Co}(Z^* = +1.6)$ 、 $\text{W}(Z^* = +2.0)$  来代替  $\text{Al}(Z^* = -30)$ 。在设计导电带或互连接触时,应尽可能避免电流密度大于  $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 。实验证明,即使是最容易发生电迁移的铝膜,如果它工作时的电流密度不大于  $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ ,则电迁移在一般情况下是不易发生的。另外合理的热设计,避免过大的温度梯度出现,对增大抗电迁移能力是非常重要的。特别是电路中有发热元件(如大功率晶体管或电阻器等)时,更应注意到这点。有资料曾报导,如散热设计得不合理,在某些功耗元件附近温度梯度可达  $12000^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 。另一资料指出,由于温度梯度的存在,能使公式(4-130)中的  $n$  从  $1.5\sim 2$  增大到  $6\sim 7$ ,这样会使 MTF 大为下降。

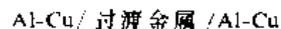
##### 2. 工艺上的措施

首先是严格工艺操作,防止在质软的金、铝等膜表面形成划痕。由于划痕的出现,使导电带的有效截面积大为减小,于是在划痕附近的电流密度可能大于  $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ ,容易引起电迁移而使元器件、电路失效。

对导电带进行掺杂也能有效地增强抗电迁移能力。已经证实,氧、硅、锡、镁、银等杂质能使铝膜的抗电迁移能力明显增大。但导电带除要能抗电迁移外,还要求有高的电导率,附着性好,有焊接相容性等,因此实验上可选用的杂质是有限的。对于铝导电带,目前常掺  $1.5\sim 2\%$  的硅和  $4\%$  的铜,这种导电带的 MTF 比纯铝膜大 70 倍,比  $\text{Al-Si}$  膜大 3 倍。研究表明铜原

子分凝在铝多晶膜的三叉点,以  $\text{CuAl}_2$  金属间化合物的  $\theta$  相存在。当 Cu 浓度超过固溶时,在晶界处沉积,占据了晶界处的空位,减少了沿晶界迁移的 Al 离子流。有这种  $\theta$  相时,发生电迁移的激活能  $Q$  比纯铝高 0.3eV,因而提高了 MTF。

近年来还采用多层结构的办法来提高掺铜铝膜的抗电迁移能力,其多层结构为:



过渡金属为 W 等。经过在一定温度下的热处理,让铝和过渡金属形成一层金属间化合物。由于 Al 与过渡金属的  $d$  电子形成了部分共价键,使铝电迁移的激活能增加。这种办法能使铝膜的 MTF 提高一个数量级。

Vaidya 等用电子束蒸发,使  $2\mu\text{m}$  的 Al-0.5%Cu 导电带形成一种“竹节”晶粒结构 (“bamboo” grain structure),使晶界与电流方向垂直。因这种结构的薄膜发生电迁移时主要在晶粒内,而晶格迁移速率比晶界迁移速率要慢得多,故竹节晶粒结构能使 MTF 增大一个数量级。采用磁控溅射法淀积 Al-Cu 和 Al-Cu-Si 的导电薄膜时,其晶粒尺寸为  $0.3\mu\text{m} \sim 0.75\mu\text{m}$ ,且晶粒分布均匀,也具有有良好的抗电迁移能力。

淀积表面绝缘保护层往往能增强导电薄膜的抗电迁移能力。这一方面是这种表面保护层能起到减小金属原子作表面扩散电迁移和晶界扩散率的作用。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的覆盖层能使 Cu 在 Al 中的晶界扩散率降低 40%。另一方面是表面覆盖层的有助于保持温度平衡,减小温度梯度。在 Al 膜表面用阳极氧化法形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层,可使铝膜的 MTF 增大 10 倍。实验还证明,铝膜表面淀积  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等保护膜,也能使 MTF 明显增加。另外在 Ta-Au-Ta 导体上溅射一层  $\text{SiO}_2$ ,能使 MTF 增大 30 倍。

## 参 考 文 献

1. 华中一, 罗维昂, 表面分析, 复旦大学出版社, 1989。
2. 游效曾, 结构分析导论, 科学出版社, 1980。
3. L. C. Feldman, J. W. Feldman (严燕来, 蒋平译), 表面与薄膜分析基础, 复旦大学出版社, 1989。
4. 吴清辉, 表面化学与多相催化, 化学工业出版社, 1991。
5. 方俊鑫, 陆栋, 固体物理学(下册), 上海科学技术出版社, 1981。
6. 熊欣等, 表面物理, 辽宁科学技术出版社, 1985。
7. 恽正中等, 半导体与薄膜物理, 国防工业出版社, 1981。
8. 金森, 顺次郎, 固体物理(日), 13(3), 1978。
9. 恩地, 腾, 应用物理(日), 48(5), 1979。
10. (日)玉井康胜, 富田彰著, 固体化学, 朝仓书店, 1972。
11. 土桥正二(日)著, 黄占杰等译, 玻璃表面物理化学, 科学出版社, 1986。
12. 冯端等著, 金属物理学, 科学出版社, 1987。
13. R. W. 卡恩, 物理金属学(中册), 科学出版, 1984。
14. W. D. 金格瑞等著, 陶瓷导论, 中国建筑工业出版社, 1982。
15. 郭维廉, 硅-二氧化硅界面物理, 国防工业出版社。
16. (美)J. M. 波特等著, 张永康译, 薄膜的相互扩散和反应, 国防工业出版社, 1983。
17. 李标荣, 张绪礼, 电子陶瓷物理, 华中理工大学出版社, 1991。
18. 闻立时, 固体材料界面研究的物理基础, 科学出版社, 1991。
19. 谢希德, 固体物理学(上册), 上海科学技术出版社, 1961。
20. 曲喜新, 薄膜物理, 上海科学出版社, 1986。
21. 中村胜吾, 表面物理, 学术书刊出版社, 1989。
22. 成电译丛, 电子陶瓷专集(一), 1980。
23. 向江和郎, セラミックス, 16, 1981。
24. 黄光辉等, 催化原理, 科学出版社, 1983。
25. A. W. 亚当森, 表面的物理化学, 科学出版社, 1985。
26. R. 戈默, 金属表面上的相互作用, 科学出版社, 1985。
27. S. R. Morrison, 表面化学物理, 北京大学出版社, 1984。
28. C. G. 斯科特等, 磷光体和半导体表面物理, 科学出版社, 1982。
29. 田丸谦二, 动态多相催化, 上海科学技术出版社, 1982。
30. 高安秀树(日), 分数维, 地震出版社, 1989。
31. 邱碧秀, 电子陶瓷材料, 徐氏基金出版, 1990。
32. R. 泽仑, 非晶态固体物理学, 北京大学出版社, 1988。
33. D. P. Woodnuff and T. A. Decher, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, 1986。

34. J. M. Blakely, *Surface physics of Materials*, Vol. 2, Academic, New York, 1975.
35. Siegfried Hofmann, *Surface and Interface Analysis* Vol 93-20(1986).
36. J. A. Strozer et al. , *Surface Physics of Materials*, ed. by J. M. Blakeley, Academic Press, New York, 1975, Chap. 1.
37. V. E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.* 14(1983) 477-481.
38. V. E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* 48(1985) 1481-1541.
39. R. W. Lappa, *Thin Solid Films* 85 (1981) 349-358.
40. H. Ohetemi, et al. , *Prog. Surf. Sci.* 23 (1986) 55-316.
41. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, New York, 1982.
42. Guy Tissier, et al. , *IEEE Trans. CHMT-5*, No. 2, (1982) 271-224.
43. H. Glerter and B. Chalmers, *Proc. Mat. Sci.* 16 (1972) 219.
44. S. M. Hu *Appl. Phys. Lett.* 27(1975) 165.
45. J. R. Patel, *J. Appl. Phys.* 43(1972) 2850.
46. Howard R. Huff, et al. , *Solid State Technology* 28 (3) (1986) 103-118.
47. Y. C. Cheng, *Prog. Surf. Sci.* 8(5) (1977) 181-218.
48. K. Jagannadham and J. Narayan, *Philos Mag* 59(5) 917-937(1989).
49. *ibid.* , *Mater. Sci. Eng.* , 138(1991)5-21.
50. R. H. Hoel and M. Ruhle, *Interface Science and Engineering' 87 (An International Conference on the Structure and Properties of Internal Interface)*, C5-177.
51. A. M. Stonenam and P. W. Tasker, *ibid.* , C5-99.
52. G. Tremouilles and K. Portier, *ibid.* , C5-299.
53. P. S. Ho et al. , *ibid.* , C5-49.
54. *Surface Physics of Materials*, Vol. 1, ed. by J. M. Blakely, Academic Press, New York, 1975.
55. F. G. Moliner and F. Froes, *Introduction to the Theory of Solid Surfaces*, Cambridge University Press, London, 1979.
56. *Surface Physics of Phosphors and Semiconductors*, ed. by C. G. Scott and C. E. Reed, Academic Press, London, 1975.
57. V. E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.* 14(1983) 175-200.
58. M. Tsukada, et al. , *Prog. Surf. Sci.* 14(1983) 113-174.
59. W. Gopel, *Prog. Surf. Sci.* 20 (1985) 9-103.
60. S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surface*, Plenum, New York, 1977.
61. *The Oxide Handbook* (2nd ed. ), ed. by G. V. Samsonu, 1982.
62. W. D. Kingery, *Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*, ed. by Lionel M. Leunson, 1981.
63. Yet-Ming Chang and Touichi Takagi *J. Am. Ceram. Soc.* 73(11) 3278-3291(1990).
64. H. J. Leamy, et al. , *Surface Physics of Materials*, Vol. 1, P. 121, ed. by J. M. Blakely, Academic Press, New York, 1975.

65. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
66. *Adsorption On Metal Surface*, ed. by J. Benard, Elsevier Scientific Publishing Company, 1983.
67. H. P. Boehm and H. Knozinger, *Catalysis Science and Technology*, Vol. 4, P. 39, ed. by J. R. Anderson and M. Boudart, New York, 1983.
68. S. B. Desu and D. A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.* 73[11] 3391-3421(1990).
69. M. Prutton, *Surface Physics* (2nd ed. ), Clarendon Press, Oxford, 1983.
70. A. P. Bonzel, *Surface Physics of Materials*, Vol. 2, P. 280, ed. by J. M. Blakely, Academic Press, New York, 1975.
71. W. Gopel, *Prog. Surf. Sci.* 20(1) (1985) 9-103.
72. Helmut Poppa, *ibid* 37 (1976) 43-64.
73. R. C. Adams, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1(1) (1983) 12-18.
74. R. G. Horn, *J. Am. Ceram. Soc.* 73(5) 1117-1135(1990).
75. M. D. Pashley and J. B. Pethice, *J. Vac. Sci Technol. A* 3, 375-361(1985).
76. J. Feder, *Fractals*, Plenumpress, 1988.
77. N. E. Necusack, *The Physics of Structurally Disordered, An Introduction*, Iop Publishing Ltd. , 1987.
78. S. H. Liu, *Solid State Physics*, Vol. 39, pp207-273(1986).
79. H. Van Damme, *etal*, *Carbon* 26(1), 1988.
80. D. W. Schaefer and K. D. Keafer, *Phys. Lett. ,* 53, 1383(1984).
81. D. S. McLachlan, *etal. , J. Am. Ceram. Soc. ,* 73(8), 2187-2203(1990).
82. L. A. Bursill, *etal. , Phils. Mag. A,* 54(2), 443-464(1991).