

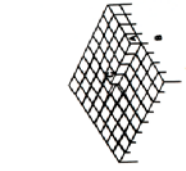
### 1 三种润湿

附着  $W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{sl} > 0$   
 浸渍  $W_i = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} > 0$   
 铺展  $\phi = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} > 0$

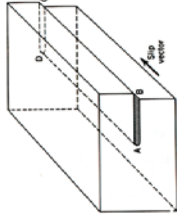
- $\phi > 0$ , 必有  $W_a$  和  $W_i > 0$ , 能铺展则必能附着和浸渍, 反之不一定。
- $\gamma_{sg} \uparrow$ ,  $\gamma_{sl} \downarrow$ , 对于三种润湿均有利。
- $\gamma_{lg} \uparrow$  对于粘附有利, 对于铺展不利, 对于浸渍无影响。
- 不管对什么液体和固体而言, 附着润湿总是可以发生的。

### 2 接触角

$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$   
 $W_a = \gamma_{lg}(\cos \theta + 1)$   
 $W_i = \gamma_{lg} \cos \theta$   
 $\phi = \gamma_{lg}(\cos \theta - 1)$   
 接触角可以判定附着、浸渍, 不能判定铺展



(a)



(b)

Figure 2.2.1. One type of screw dislocation giving rise to (a) atomic steps at the surface and (b) the slip plane that produces the dislocation and, ultimately, the defects at the surface (steps and kinks).

对于金属或离子晶体而言, 这种位错的密度为

$$10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$$

而位错密度较小的如半导体或绝缘体, 其位错密度在  $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , 那么每个平台大约含  $10^{15} / 10^6 = 10^9$  个原子

### 2.1.2 表面结晶学(二维结晶学)

1. 二维晶体原子的排列可以看作一些点的二维集合, 用二维晶格(网格)的点阵加上基元来描述。

网格是平面上“点”(也称格点或结点)沿两个方向周期排列所形成的无限点阵。

聚集在一起的作为有序排列基础的那些原子集合(或原子基团)称为基元。

网格+基元-----确定表面结构

简单结构: 基元可以由一个原子组成, 此时网格点就代表原子;

复杂结构: 基元可以由许多原子组成, 格点可以代表其中任何一种原子, 也可以代表该原子基团质心。

### 二维结晶学

※※※三种润湿过程均是流体从平固体表面置换另一流体, 不适用毛细管及多孔物质等表面

3 接触角滞后:

固体表面不均匀性、  
 污染物质及污染程度、  
 表面粗糙度

4 固体的润湿临界表面张力  $\gamma_c$  物理意义

5 高能表面的润湿与自憎

6 超疏水、超亲水 粗糙表面

7 超亲水到超疏水的可逆转变: 温度、光照(紫外光)

### 2.1.1 固体表面的突出特点

A 表面的不均匀性、不完整性  
 (在固体表面的原子和分子活动性很小, 没有绝对平整的固体表面, 表面层原子和离子的中心不处于同一平面)

主要原因:

表面点缺陷 (间隙离子(Frenkel缺陷)和空位(Schottky缺陷)两类)

非化学比 (非化学比意为在一定种类的晶体中表现出对化学配比的明显偏离。严格讲, 所有的晶体都是非化学配比的。

(1) 一种原子的一部分从有规则的结构位置中失去,

如  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ;

(2) 存在超过结构所需的原子, 如  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ ;

(3) 被另一种原子取代, 如  $\text{La, Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-x}$  )  
 位错 (棱位错和螺旋位错)

### 2.1.1 固体表面的突出特点

A 表面的不均匀性、不完整性

主要表现:

- ① 绝大多数晶体是各向异性, 因而同一晶体可以有許多性能不同的表面。
- ② 同一种物质制备和加工条件不同, 表面性质不同。
- ③ 晶格缺陷、空位或位错造成表面不均匀。
- ④ 在空气中暴露, 表面被外来物质污染, 吸附外来原子占据不同表面位置, 形成有序或无序排列, 也引起表面不均匀。
- ⑤ 固体表面具有一定的粗糙度。无论怎么光滑, 从原子分子尺寸衡量, 实际上也是凹凸不平的。

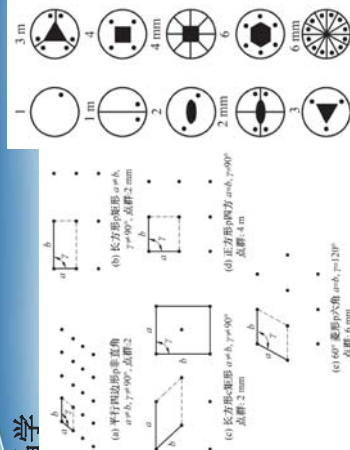
### 二维结晶学

晶格参数

a

b

$\gamma$



10个二维点群 (三维32个点群)  
 5种二维布拉维点阵 (三维14个)

### 二维结晶学

2. 密勒指数

一个二维点阵可以从不同的方向划分成平行且等距的原子排(要求所有格点都毫无遗漏地包含在原子排里), 这样的原子排称为晶列。

为了表示晶列取向, 可作一坐标系, 令坐标轴与基矢 a, b 平行, 设晶列在 a, b 轴上交点的坐标为  $r_a$  和  $s_b$ , 可以证明  $r_a$  和  $s_b$  的倒数为整数比。

$$(1/r) : (1/s) = h : k$$

如 (h) 和 (k) 互质 (h, k 不互质则取互质整数比), 就用来作为晶列标志, 代表一组相互平行的晶列, (h, k) 称为密勒 (晶列) 指数。

## 二维结晶学

### 2. 密勒指数

- 利用密勒指数和晶格单元常数，可求得相应一组晶列的相邻晶列间距。

布拉维点阵	晶列间距计算公式
斜方格子(p)	$\frac{1}{d^2} = \frac{k^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{b^2 \sin^2 \gamma}$
矩形格子(p与c)	$\frac{1}{d^2} = (h/a)^2 + (k/b)^2$
正方格子(p)	$\frac{1}{d^2} = (h^2 + k^2)/a^2$
六角格子	$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right)$

10

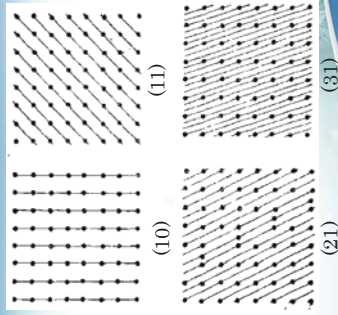
## 二维结晶学

### 2. 密勒指数

简单密勒指数的原子排，

原子密度较大，

原子间的距离也较大



11

## 二维结晶学

### 3. 表面结构的表示方法

多数的情况是：  
 $a_s = m_1 a + m_2 b$   
 $b_s = m_3 a + m_4 b$

(1) 如果 $a_s$ 和 $b_s$ 之间的夹角，即表面晶格单元相对于衬底晶格夹角等于 $a$ 和 $b$ 之间的晶格单元转过了一个角度 $\alpha$ ，则可用下式表示表面结构：

$$R(h, k, l) = \frac{a_s}{a} \times \frac{b_s}{b} - a - D$$

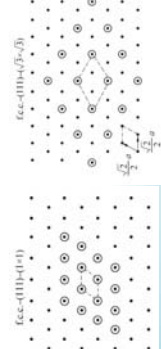
13

## 二维结晶学

### 3. 表面结构的表示方法

(2) 更为复杂的表面结构一般用矩阵记号

$$\begin{pmatrix} a_s \\ b_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$



14

## 二维结晶学

### 3. 表面结构的表示方法

通常取与表面平行的衬底网格作为参考网格。设衬底网格基矢为 $a$ 和 $b$ ，表面网格基矢为 $a_s$ 和 $b_s$ ，则最简单的情况是：

$$a_s = p a, \quad b_s = q b$$

此处， $p, q$ 是整数，即表面网格基矢和衬底基矢平行，此时表面结构用下式表示：

$$R(hkl) = P(p \times q) - D$$

式中， $R$ 表示衬底材料， $(hkl)$ 是晶面指数， $D$ 是覆盖层的化学元素符号，如为清洁表面，则不写出 $D$ ，表示的为表面重组的结构。

$P$ 表示原始的，可写可不写，

$C$ 表示带心的。

12

### 3. 表面结构的表示方法

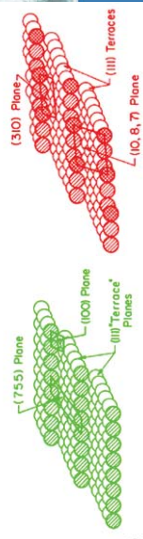
高密勒指数

表面的原子结构是由平台、阶梯和折皱所组成  
 高密勒指数面可以分解成低密勒指数面来表示

$$Pt(755) = Pt(S) - [5(111) + 2(100)]$$

$S$ 表示带有阶梯

$$Pt(10.8.7) = Pt(S) - [7(111) + 2(100) + (110)]$$



5

## 2.2 典型的晶体表面结构

### 2.2.1. 金属晶体表面

热力学适宜的稳定的表面是那些具有紧密堆集的原子平面，也就是结晶学上低密勒指数平面。例如面心立方晶胞(fcc)的(100)和(111)体心立方晶胞(bcc)的(110)。

许多干净的低密勒指数的金属表面，

- A: 表面单胞多为(1×1)结构。
- B: 表面单胞与体相单胞在表面上的投影相等。
- C: 其表面键长类似于体相键长。
- D: 最上层在z方向(垂直表面的方面)上与第二层的间距接近于体相值，变动在5%以内。

16

### 2.2.2. 原子晶体表面

② GaAs等在IV族两旁的金属形成的化合物，平均每个原子有四个价电子，性质与硅和锗等半导体相近。

GaAs，它的(110)晶面为(1×1)结构，只是表层的阴离子在z轴方面相差约50pm，阳离子比阴离子离第二层近。

如果是(111)和(1-1-1)极性晶面则发生重组，其主要原因是非化学计量。

砷化镓可作半导体材料，其电子迁移率高、介电常数小，能有效引入深能级杂质、电子有效质量小，能带结构特殊，可作外延片，或用于光电元件和高频通讯元件。



### 2.2.2. 原子晶体表面

① Si等半导体的成键具有更为局部化和方向特性，金属则为非局部化键合。所以半导体表面比金属表面需要较大的重新排列。

和金属不同，一些低密勒指数的半导体表面

- A: 发生表面重组的现象很普遍。
- B: 不同类型的表面结构具有各自很明确的稳定性温度范围，当温度高或低于这个范围，表面就从某一表面结构转变为另一结构。

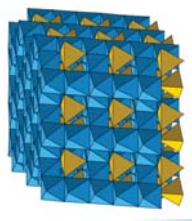
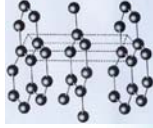
Si(111)面在常温超高真空裂开时，其结构为(2×1)，升温到673K左右，转变为(1×1)，再加热到873-973K，又由(1×1)转为(7×7)，在1073K以上则变成(2×2)结构。

17



### 2.2.3 层状晶体表面

对层状半导体化合物来说，如 $\text{MoS}_2$ ，每个层中S原子与S原子共价键合，层与层靠范德华力，每一个过渡金属原子Mo层夹在硫原子平面之间，这类晶体的(0001)面其表层未发生重组，只是表面顶层和层间有少许收缩。

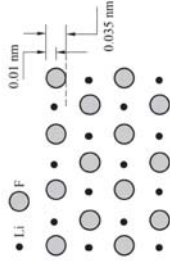


19

### 2.2.4 离子晶体表面

离子晶体由带有正负电荷的离子交替排列组成的点阵，体相内可能是库仑力，而在表面因为表面底下的离子半径空回产生一个净电场，该电场极化表面层的离子，但是对正负离子的影响不同（电荷和大小都不同），从而造成表面的起伏不平。

$\text{LiF}$  (100) 面的表层，Li在上，F在下，二者不在一个平面上。



20

### 氧化物表面

这类化合物很重要，但是研究相对较少。但是是一些氧化物研究结果表明，其表面发生重组，产生重组的原因有两个方面：**非化学计量和氧化态变化**。

(R)  $\text{TiO}_2$ 的(100)面。将样品加热，氧自表面丢失，表面结构形成一系列(1×3)、(1×5)、(1×7)单胞形式的变化。而将(1×7)结构的表面在氧中加热又回到(1×3)表面结构。

表面结构的变化与表面层丢失氧和形成有序氧空位有关，同时根据电子损失推测还曾探知表面有**低价钛离子**出现。

21

### 氧化物表面

$\text{BaTiO}_3$ 和 $\text{SrTiO}_3$ 晶体表面结构和组成随温度和工艺条件而变化。

化学计量的 $\text{SrTiO}_3$ 晶体表面含有很大浓度的 $\text{Ti}^{3+}$ 离子，加热以后 $\text{Ti}^{3+}$ 浓度明显改变，再冷却又回到原来数值。

当经900K高温用惰性气体离子轰击表面后，表面组成完全改变，形成 $\text{SrO}$ 表面化合物，这些化合物在300-1100K范围内稳定存在。

22

### 2.2.5 分子晶体表面

$\text{Pt}$  (111) 表面在125-155K下暴露在水的蒸汽中，流量是 $10^{14}$ 分子 $\text{cm}^{-2}\text{s}$ ，几分钟，冰就在 $\text{Pt}$  (111) 上生长起来，衍射图象表明其表面结构为



它是平行于 $\text{Pt}$  (111) 面生长的面心立方晶体的(111) 面的表面。

同样在105-200K之间生长**苯的有序表面结构**，相当于(001)面平行 $\text{Pt}$  (111) 面生长的单斜晶体的表面结构。

23

### 2.3 固体表面重排机理

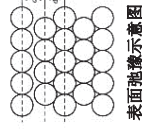
通过前面几种典型的固体表面结构的介绍，所有这些晶体从原子尺度上讲都展现为有序的表面结构，并且大体可以分为两类，

**第一类**是表面单胞等体相单胞在表面上的投影，即这些表面具有底物结构，多数金属属于这一类。

**第二类**表面结构改变，如多数半导体表面，其单胞大小为体相单胞的整数倍，即表面原子进行了重新排列。其它一些体系也观察到类似表面重组的现象。

为什么表面会发生**原子重排**呢？有哪些决定因素？

25



表面弛豫示意图

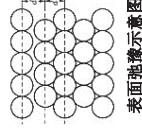
### 2.3 固体表面重排机理

#### 2.3.1. 表面弛豫作用：

表面结构的重组可以是**表面原子在垂直表面的方向以网期的方式移动而形成**的。

当某一表面形成时，为了降低体系的能量，表面原子移到一个新的稳定平衡位置，而改变了最顶层与第二层的间距，形成折皱的周期起伏的表面，这种移动称为弛豫作用。

26



表面弛豫示意图

### 2.3 固体表面重排机理

#### 2.3.1. 表面弛豫作用：

移动后表面不仅改变了层间距，键角也发生了变化，但**表面原子的最近邻数目和转动对称性未变**。

最外表面的移动距离可以为体相的百分之几到十几，并随着回体相内层深度的增加，层与层之间很快变成正常的层间距。

通常观察到的大多是**收缩层间距，但是膨胀也是可能的**。

27