

表面物理讲座第七讲 表面缺陷和表面扩散

吴自勤

(北京大学物理系)

表面缺陷和表面扩散在真空镀膜、薄膜半导体器件工艺、粉末冶金、多孔载体上催化剂颗粒的稳定性等实际问题中有重要的作用，得到了广泛的重视。本讲主要介绍晶体表面的原子结构、表面缺陷、表面扩散和有关的一些实验研究方法。

一、晶体表面的原子结构

理想的具有平移对称性的晶体结构应该是无限的。从这个角度看，晶体表面也是一种面缺陷，在表面上原子的周期性排列突然中止，相当一部分原子键被断开。表面能的数量级约为 $1000\text{erg}/\text{cm}^2$ ；大角晶界、相界面能约为 $500\text{erg}/\text{cm}^2$ ；固液界面能约为 $100\text{erg}/\text{cm}^2$ ；层错能约为 $50\text{erg}/\text{cm}^2$ ，由此可见表面能很大，晶体表面是一种严重的面缺陷。

表面能可以粗略估计（只考虑最近邻原子之间的键能），例如配位数为 z 的金属升华时，每一原子平均断开了 $z/2$ 个键，因此 $Q/N =$

$zu_{AA}/2$ ，这里 Q 是一克原子的升华热， N 是阿伏伽德罗数， u_{AA} 是键能。如果面积为 S 的表面原胞被断开的键数为 n_0 ，则比表面能 σ 为

$$\sigma = n_0 u_{AA} / 2S = n_0 Q / zNS.$$

不同表面的 n_0/S 不同，因此比表面能是各向异性的。

表面的原子结构告诉我们：表面原子按其离几何表面的距离区分为 1, 2, 3, ... 层(图 1)，它们都有被断开的键，但被断开的键数各层有所不同。如果第 1 层原子被移去，图 1 中第 6 层原子就成为表面原子。

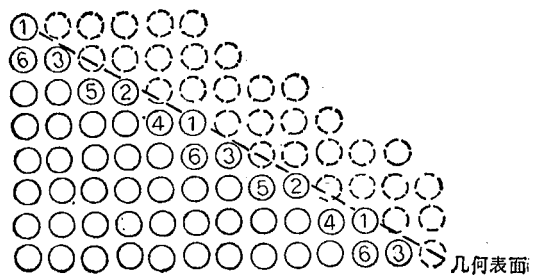


图 1 表面原子和它们的分层

表 1

面心立方金属表面		(111)	(100)	(110)	(311)	(331)	(210)	(211)
配位数	1层	9	8	7	7	7	6	7
	2层			11	10	9	9	9
	3层					11	11	10
断键数 n_0		3	4	6	7	9	10	10
原胞面积 $S(a^2)$		$\sqrt{3}/4$	$2/4$	$\sqrt{8}/4$	$\sqrt{11}/4$	$\sqrt{19}/4$	$\sqrt{20}/4$	$\sqrt{24}/4$
$n_0/S \left(\frac{1}{a^2}\right)$		6.92	8	8.48	8.43	8.25	8.95	8.16

表 2

体心立方金属表面		(110)	(100)	(211)	(310)	(111)	(321)	(210)	(332)
配 位 数	1层	6	4	5	4	4	5	4	4
	2层			7	6	7	6	6	6
	3层					7	7	6	7
	4层								7
断键数 n_0		2	4	4	6	6	6	8	8
原胞面积 $S(a^2)$		$\sqrt{2}/2$	$2/2$	$\sqrt{6}/2$	$\sqrt{10}/2$	$\sqrt{12}/2$	$\sqrt{14}/2$	$\sqrt{20}/2$	$\sqrt{22}/2$
$n_0/S \left(\frac{1}{a^2} \right)$		2.83	4	3.26	3.79	3.46	3.21	3.58	3.42

表 1 和表 2 给出了面心立方金属和体心立方金属若干表面(按密排程度排列)各层表面的配位数、原胞内被断开的键数 n_0 和原胞面积 S (以 a^2 为单位, a 为晶格常数)。由表可见,单位表面的断键数并不随密排程度而单调地变化,如体心立方金属的次密排 (100) 表面上单位面积的断键数就很大。

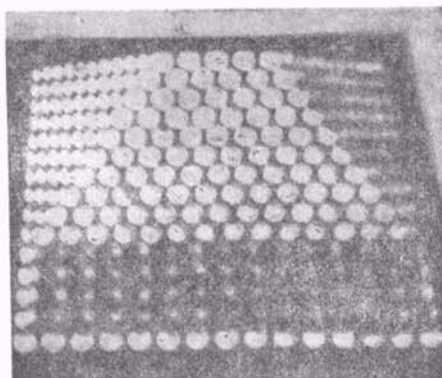


图 2 体心立方金属的(110)表面

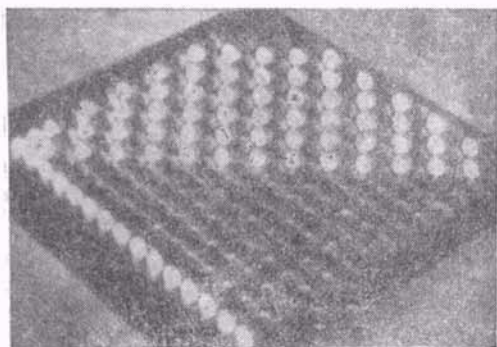


图 3 体心立方金属的(211)表面

图 2 和图 3 是体心立方金属的 (110) 和 (211) 表面原子模型(用图中下方表示的 (100) 面堆成)^[4]。在 (211) 表面可以清楚看到表面的 1 层、2 层原子。体心立方金属中除 (110) 和 (100) 外,其它表面都有不止一层的表面原子。面心立方金属中除 (111) 和 (100) 外,其它表面都有不止一层表面原子。

表 3 给出了六角密排金属各层表面原子的配位数和表面原胞内断键数。由于这类金属中每一个格点代表两个原子(即基元由两个原子组成),所以在某些表面[如 (100), (101) 等]上有两种原子排列,表面原胞内断键数也相应地不同。图 4 是两种 (100) 表面、两种 (101) 表面原胞内的原子排列示意图。金刚石结构也是复式结构,某些表面[如 (111)]原胞内断键数也可以不同。

表 3 六角密排金属的表面原子配位数和断键数

六角密排金属表面		(001)	(100)	(100)'	(101)	(101)'
配 位 数	1层	9	8	6	8	6
	2层		10	10	9	10
	3层					11
断键数		3	6	8	7	9

由于表面能很大,表面几层原子之间的距离可以增大或减小以降低表面能,如 Al(110), Mo(100) 和 W(100) 表面最外面的两层原子间

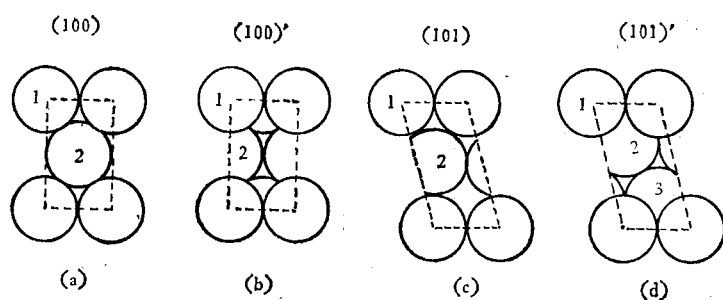


图4 六角密排金属的(100)和(101)表面

距离比体内分别减小5—15%，11—12%和6%，这种现象叫做表面弛豫。密排面的表面弛豫不那么显著。

为了减小表面能，表面原子还会重新排列，形成和大块晶体延伸出来的表面结构不同的结构，即所谓表面重构。这种现象在半导体中，在贵金属和难熔金属的非密排面上和在某些氧化物表面上均会发生。

二、台面、台阶、弯结 (TLK) 模型

从图3已经可以看到，体心立方金属(211)表面原子排列形成沟槽、可以把它看作由1晶列宽(110)和1晶列宽(101)交替组成，它们的交线是 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 晶列。(211)由(110)、(101)组成，条件是三者都和 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 平行，即三者同属于 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 晶带。面心立方金属的表面也可以类

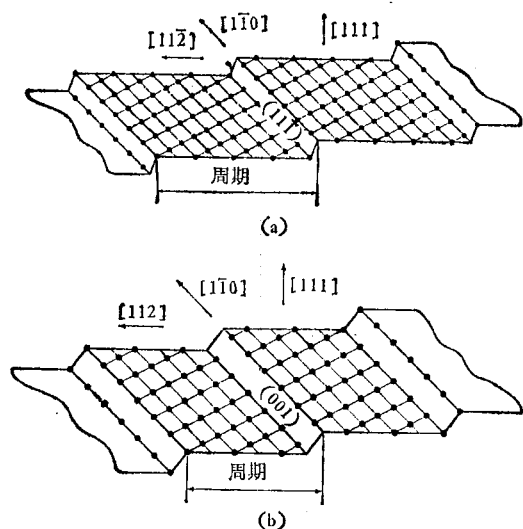


图5 面心立方金属的(997)表面(a)和(557)表面(b)

似地看作由两种密排或较密排的面交替组成。如(997)表面由8晶列宽(111)和1晶列宽(11 $\bar{1}$)组成，(557)表面由5晶列宽(111)和1晶列宽(001)组成(图5)。由此可见上述表面可以看成由台面和台阶组成。

另一些表面则应看成由台面、台阶和弯结组成的结构(Terrace-Ledge-Kink结构)，如图6所示，面心立方金属的(532)表面由(111)台面和(20 $\bar{1}$)台阶组成，而台阶方向是 $[1\bar{1}3]$ 晶列，这个 $[1\bar{1}3]$ 台阶上出现周期性的弯结。弯结密度可以由弯结间的密排原子数的倒数表示，在图6中是1/3。

上述表面的台阶高度是一个原子层厚。台阶高度可以是几个原子层厚，图7的面心立方金属(210)表面就由4晶列宽(100)和2晶列宽(010)交替组成。

晶体表面 (hkl) 可以标记¹⁾为

$$m(h'k'l') \times n(h''k''l'') - [uvw],$$

这里 m, n 分别表示 $(h'k'l')$ 和 $(h''k''l'')$ 上有几个 $[uvw]$ 晶列宽。一般取 $m > n$ ， n 表示台阶高度， $n = 1$ 时可以略去。 $[uvw]$ 如果是密排方向，台阶上无弯结，反之就有弯结。

同一表面可以有不同的组合方式，如(210)可以是 $2(100) \times (010) - [001]$ ，也可以是 $2(111) \times (10\bar{1}) - [1\bar{2}1]$ 等等。为了避免混淆，一般将台面 $(h'k'l')$ 取为最密排面或次密排面，

1) 这里的标记和文献[2]略有不同，按文献[2]，图7的(210)为 $5(100) \times 2(010)$ ，而单原子层台阶的(210)为 $3(100) \times 1(010)$ ，这样同样的(210)的 $m:n$ 分别为5:2和3:1，这里的标记得到的 $m:n$ 分别为4:2和2:1。另外这里增加了台阶的方向 $[uvw]$ ，利用它可以判别有无弯结。

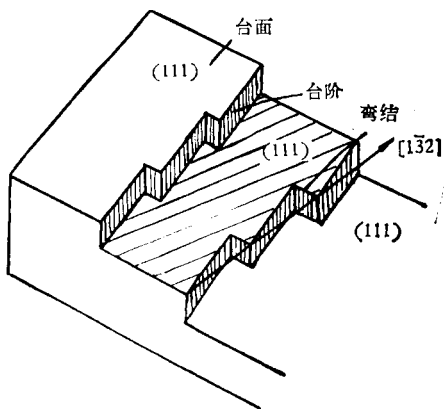


图6 面心立方金属的(532)表面

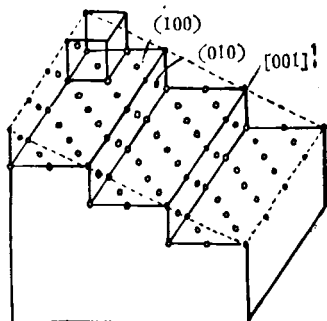


图7 面心立方金属的(210)表面,台阶高度为两个原子层厚

同时要求台阶面($h''k''l''$)尽可能密排并和台面夹成尽量接近 90° 的角。

要获得给定 TLK 结构的表面可先进行计算,再定向切割单晶并抛光、退火和净化表面。例如需要 $5(111)\times(100)-[01\bar{1}]$ 表面,可先计算出(111)、(100)上 $[01\bar{1}]$ 晶列宽度分别为 $\frac{\sqrt{6}}{4}a$ 和 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ (a 晶格常数),计算出(111)和(100)夹角为 54.7° ,这些几何关系可在 $(01\bar{1})$ 内表示出来如图8所示[纸面即为 $(01\bar{1})$],●表示有原子在纸面,×表示原子在纸面前后],然后计算出所需表面和(111)的夹角约为 9.5° 。

更复杂的表面的台面宽度不一定都相同,

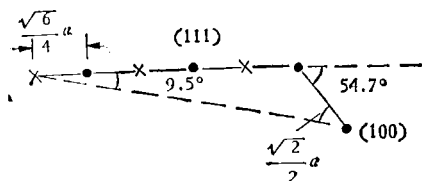


图8 给定结构 $5(111)\times(100)$ 的表面位向的计算

如图1上台面宽度是1,2,2,1,2,2...个晶列。另外,实际表面上台面宽度和弯结间距离也常常不一定那么均匀。

三、表面缺陷

表面点缺陷可以分为(参看图9):

1. 表面空位,一般指台面上的空位。台阶上的空位相当于相距一个原子的两个弯结。

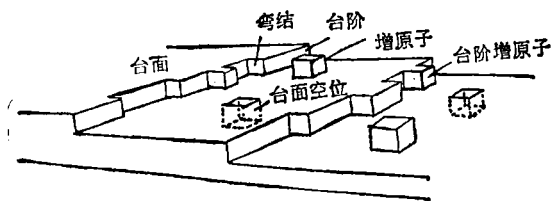


图9 表面点缺陷

2. 表面增原子,一般指台面上的同类增原子,也可以有台阶增原子。而与基体异类的增原子常被称为吸附原子。

3. 表面合金原子,一般指取代了台面上基体原子的异类原子。表面合金原子可以和体内合金原子浓度有显著的不同,这种现象叫做表面偏析。

除上述表面点缺陷外,体内刃型位错在表面露头,使表面出现半原子列。晶粒间界在表面处会引起线状表面缺陷。总之,体内线缺陷和面缺陷都会在表面引起缺陷,但这方面的研究还少,以下主要讨论表面点缺陷。

四、表面点缺陷的形成能和迁移能

空位的形成可以设想成:从台面将一个原子移到远处,再把它放到台阶弯结处,同时空位近旁的晶体还要发生弛豫。这样,空位形成能^[3]有下列形式:

$$\Delta E_V = \Delta E_T - \Delta E_K - \Delta E_R,$$

ΔE_T , ΔE_K , ΔE_R 分别是上述三个过程的能量改变量。

增原子的形成可以设想成:从弯结处将一个原子移到远处,再把它放回台面,同时增原

子周围晶体还要发生弛豫。这样，增原子形成能^[3]就是

$$\Delta E_A = \Delta E_K - \Delta E'_T - \Delta E'_R,$$

ΔE_T , $\Delta E'_K$, $\Delta E'_R$ 分别是上述三个过程的能量改变量。

表面空位和增原子形成能的简单计算方法是利用对势(如 Lennard-Jones 势或 Morse 势等)。对势中的参数仍根据大块晶体的晶格常数, 压缩率、升华热等选定。一般选表面上 $4 \times 4 \times 2\text{nm}^3$ 大小的长方体(包括几千个原子)用上述对势在电子计算机上算出表面缺陷形成能。

铜的不同表面上的点缺陷形成能计算值为 ΔE_f (见表 4)。(111) 上的形成能约为结合能(80.4kcal/mol)的 1/4。

表面点缺陷形成能的量子力学计算还不多。Allen 等^[4]用紧束缚近似计算了体心立方和面心立方过渡金属的表面空位形成能, 其密排面上的值也约为结合能的 1/4 (体空位形成能约为结合能的 3/8)。

表 4 铜的表面缺陷形成能和迁移能

缺陷 表面	表面空位			增原子		
	(100)	$\langle 110 \rangle$ $\langle 110 \rangle$	(111)	(100)	$\langle 110 \rangle$ $\langle 110 \rangle$	(111)
ΔE_f (kcal/mol)	11.3	11.7	19.3	23.5	13.8	22.8
ΔE_m (kcal/mol)	3.9	7.0	15.1	5.7	1.4	~0.6
$\Delta E_f + \Delta E_m$	15.2	18.7	34.4	29.2	15.2	~23.4

点缺陷迁移时, 从势能谷经过势能鞍点(势垒)到达下一个势能谷。计算时不仅要考虑点缺陷在势能谷时周围晶体的弛豫, 还要考虑点缺陷在鞍点时周围晶体的弛豫。势能鞍点和势能谷之差就是迁移能 ΔE_m 。表 4 列出了铜的表面缺陷迁移能的计算值, 它们也是利用对势计算出来的。面心立方金属在 (110) 表面形成沿密排 $\langle 110 \rangle$ 方向的沟, 一般沿沟的迁移能比越过沟的迁移能显著地低。但在某些场合, 如铂或铱增原子在铂(110)表面既可沿沟迁移, 也可越过沟迁移^[5], 它们的鞍点状态如图 10 所示, 即沟边原子被挤了出去, 然后增原子可以跳回原来的沟发生沿沟迁移, 也可以占据沟边原子位置, 为下一步越过沟迁移作好准备。用对势模

型计算得到的上述结果和实验^[6]一致。

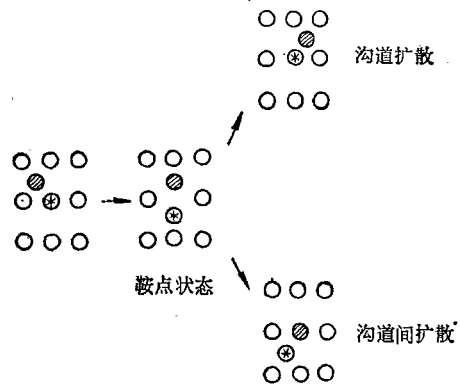


图 10 表面的沿沟道扩散和沟道间扩散

五、表面点缺陷的形成熵和迁移熵

由对势确定每个原子的势能函数后, 可以根据爱因斯坦晶格振动模型计算出势能谷中各个原子的三个正则振动频率。表面点缺陷周围原子的振动频率和理想表面原子振动频率不同, 因此引起热振动熵的改变。利用统计物理中热振动熵和各个频率之间的关系^[7], 考虑到常温以上声子能量显著小于 kT , 将对势模型得出的各个频率代入, 即可计算出表面点缺陷的形成熵^[3]。表 5 是铜的不同表面上点缺陷形成熵的计算值 ΔS_f 。

表 5 铜的表面点缺陷形成熵和迁移熵

缺陷 表面	表面空位			增原子		
	(100)	(111)	$\langle 110 \rangle$	(100)	(111)	$\langle 110 \rangle$
$\Delta S_f/k$	2.82	1.04	0.58	1.46	2.45	0.90
$\Delta S_m/k$	0.095	0.056	0.19	0.28	-0.24	1.15
$D_0(\text{cm}^2/\text{sec})$	3.38×10^{-2}	1.51×10^{-2}	0.25×10^{-2}	9.28×10^{-3}	2.49×10^{-3}	6.17×10^{-3}

点缺陷处在势能鞍点时周围原子的振动频率和点缺陷处在平衡位置时周围原子的振动频率不同, 两种状态下计算得到的熵的差别就是表面点缺陷迁移熵。表 5 也包括了铜的表面点缺陷迁移熵 ΔS_m , 表中的 k 是玻耳兹曼常数。

除了(110)上增原子迁移熵较大以外, 其它点缺陷迁移熵比形成熵显著地小, 这说明点缺陷在鞍点处引起的振动频率改变和点缺陷在平

衡位置引起的振动频率改变相差较小，而点缺陷的出现相对理想表面引起的频率改变要显著得多。

六、表面点缺陷浓度和表面自扩散系数

表面点缺陷浓度 n 由下式表示：

$$n = e^{-\Delta F_f / KT} = e^{\Delta S_f / K} \cdot e^{-\Delta E_f / KT},$$

式中的 ΔF_f 是点缺陷形成时引起的自由能改变。由表 5 可见 $\Delta S_f / K$ 的数量级为 1，因此上式中熵改变项的值约为 10，并与温度 T 无关。由表 4 的表面空位形成能可计算出表面空位和体空位浓度（体空位形成能约为 23kcal/mol）的比值（忽略熵改变项的差别），当 $T = 1000\text{K}$ 时（100）、（110）、（111）的表面空位浓度分别是体空位浓度的 347、284 和 6.4 倍。从这些数值还可看到（111）上表面空位浓度要比（100）、（110）小得多。从表 4 的增原子形成能可以看出较高温度下（110）上的增原子浓度比（111）（100）面要大得多。

表面自扩散系数 D 由下式表示

$$D = D_0 e^{-\Delta E / KT},$$

式中 ΔE 是自扩散激活能， $\Delta E = \Delta E_f + \Delta E_m$ ， D_0 可表示为

$$D_0 = a l^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{K}\right),$$

式中在简单立方系中 $a = \frac{1}{2}$ （一维扩散）或 $a = \frac{1}{4}$ （二维扩散）， ν 是点缺陷振动频率， l 是一次扩散的距离，在一般情形下是相邻平衡位置间的距离。铜的 D_0 值也包括在表 5 中，不同表面上的值只相差几倍。因此不同表面上自扩散系数的差别主要由扩散激活能 ΔE （即点缺陷形成能和迁移能之和）决定。由表 4 可知，（100）表面扩散主要是表面空位机制，（110）（111）表面扩散主要是增原子机制，（111）表面扩散主要也是增原子机制，但后者的激活能比前二者显著大。和体扩散激活能（铜的激活能约 46kcal/mol）相比，表面扩散激活能要小得多，因此表面扩散比体扩散快得多。

物理

在足够高的温度下增原子有较大的几率获得更多的激活能，使它不仅能越过鞍点（图 11 中路径 1），还可以攀登势能峰并进行长距离的位移^[3]（图 11 中路径 2），此时 D_0 式中的 l 远远超过相邻平衡位置距离。

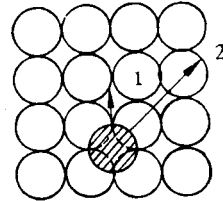


图 11 短程表面扩散和长程表面扩散

在足够高的温度下，表面点缺陷浓度相当大，如铜（100），（110）表面空位和（111）增原子浓度在 1200K 时达到 10^{-2} ，这时两个以上点缺陷可以集合成团进行迅速的扩散。

以上的讨论实际上局限于“光滑”表面。所谓“光滑”表面是指由台面、单原子层台阶、弯结组成的带有浓度不太大的空位和增原子的表面。随着温度的升高，“光滑”表面可转化为“粗糙表面”。用 Monte-Carlo 方法近似计算出简单立方晶体中“光滑”表面到“粗糙”表面的转变指标是 $kT_c / \epsilon \sim 0.64$ ^[8]，这里的 ϵ 是高温下的键能。当 $T > T_c$ 时，表面的台面-台阶-弯结结构已不能辨认，表面由高高低低、参差不齐的原子团、原子串和增原子组成。在这种“粗糙”表面上增原子和原子团只能进行短程的扩散，扩散几步就和其它原子团合并。同时可从大原子团中分离出少数原子组成的小原子团或增原子，以保持“粗糙”表面的动态平衡。

七、表面缺陷和表面扩散的实验研究方法

1. 直接观察法

利用场离子显微镜^[9]、场发射透射扫描电镜和透射电镜进行观察。

难熔金属针尖表面上突出处的强电场使氢原子电离并加速后打到荧光屏上成象，直接测量荧光屏上孤立的亮点（增原子的象）经不同时

间的平均平方位移,可以得到增原子的迁移能和迁移熵^[10]。近年来发展起来的场发射透射扫描电镜可以观察石墨薄片上单个重原子(铀、钷、银等)在表面的迁移过程。

利用多余原子层引起的微弱额外衍射,采用暗场电镜技术,可以观察单原子层台阶的长大过程。

2. 浓度梯度法

将示踪原子复盖表面的一半,升温扩散后测量示踪原子的浓度-距离曲线,可以得到不同温度下的表面扩散系数,经处理后得到表面扩散激活能和 D_0 。

在汽相沉积示踪原子的条件下,由于存在大量过饱和增原子,由表面扩散系数得到的激活能接近增原子迁移能。

近年来发展起来的俄歇电子微探针在进一步解决俄歇电子定量分析问题后也可用来定量测定异类原子的表面扩散系数。

3. 表面张力引起的表面扩散

在二维情形下曲面可以用 $y(x)$ 表示,此时主曲率 $K(x)$ 表示为

$$K(x) = -\frac{d^2y}{dx^2} \left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}},$$

而点缺陷的化学势 $\mu(x)$ 为

$$\mu(x) = \left[\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \right] \Omega K(x),$$

这里 $\gamma(\theta)$ 是与取向有关的表面能, Ω 是点缺陷体积。因此曲率不同将引起点缺陷化学势的不同,使点缺陷从化学势高处流向化学势低处,从而引起表面外形的变化,例如使表面尖锐刻痕变纯,使接触的颗粒烧结变形,使散在基底上的小颗粒聚成大颗粒,使抛光多晶表面出现晶粒间界的热沟槽等等。定量测定这些变化的过程,可以确定表面扩散系数。这种方法虽然是

一种间接的方法,但是它不需要上述特殊的设备和手段,并且和实际问题的联系比较直接。

曲率半径不同引起表面扩散还可以用点缺陷浓度和曲率半径有关来说明^[11],表面点缺陷浓度 n_p 和曲率半径 ρ 的关系为

$$n_p = n_\infty \exp\left(\pm \frac{2\sigma\Omega}{kT\rho}\right),$$

这里 n_∞ 是曲率半径为无限大时的浓度, σ 是比表面能,对表面空位,上式取+号,对表面增原子,上式取-号。表面为凹面, ρ 为正,表面空位浓度大于平的表面的空位浓度,而凹面增原子浓度小于平面增原子浓度。表面为凸面时情况相反(ρ 为负)。如果表面凹凸不平,凹处表面空位流向凸处,凸处增原子流向凹处,使表面变平。

参 考 文 献

- [1] J. F. Nicholas, An Atlas of Models of Crystal Surface, Gordon and Breach, Sci. Pub., Inc. (1965), 72.
- [2] D. W. Blakely and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, **65**(1977), 419.
- [3] H. P. Bonzel, Surface Physics of Materials, II, ed. J. M. Blakely, Academic Pr., (1975), 280.
- [4] G. Allen et al., Proceedings the 4th International Conference on Solid Surfaces and the 3rd European Conference on Surface Science, I, ed. D. A. Degras and M. Costa, Suppl. "Le Vide, Les Couches Minces" n° 201, (1980), 11.
- [5] T. Halicioğlu and G. M. Pound, *Thin Films*, I, ed., R. M. Hill, Elsevier Sequoia S. A., Lansanne (1979), 241.
- [6] D. W. Bassett and P. R. Webber, *Surf. Sci.*, **70** (1978), 520.
- [7] 芑清泉, 固体物理简明教程, 人民教育出版社, (1979), 67.
- [8] J. Leamy and G. H. Gilmer, *J. Crystal Growth*, **24/25**(1974), 499.
- [9] T. T. Tsong and P. L. Cowan, *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.*, **7**(1978), 289.
- [10] G. L. Kellogg et al., *Surf. Sci.*, **70**(1978), 485.
- [11] 吉岡正三, 金属表面科学, I, 朝倉書店, (1969), 12.