

# 界面和间界面边界条件的重要作用\*

程开甲 程漱玉

(西北核技术研究所 西安 710024)

**摘 要** 材料特性不仅取决于薛定谔方程解的相互作用项, 还取决于不同样片的间界面和边界条件: 界面之间的电子密度和化学势连续, 由于自由表面上电子的量子条件产生隧道效应而形成量子袋, 当不同材料相接触时, 间界面两侧电子密度必须连续而产生内应力, 电子的化学势必须相等造成电子的迁移而形成二极层。

**关键词** 电子密度 化学势 边界条件 内应力 二极层

## 1 引 论

任何一个物理问题的求解必须有边界条件, 不能只从运动方程获得有用的信息。建立了正确的边界条件, 问题也就解决了一半。这方面的例子在凝聚态材料中是相当多的: 比如, 在求解周期晶格中的电子运动时, 波函数满足周期性的边界条件引导出能带理论; 统计的 TFD 方法很好地描述了原子内壳层中电子的行为、电子密度分布、结构形成因子, 尤其是核爆炸高压下凝聚态材料的状态方程。但在低压弹塑性凝聚态材料领域中, 包括合金生成能、状态方程、内应力、功函数等许多方面, 这一方法完全不适用。理论的失败正是因为没有合理地考虑边界条件。也正是因为没有准确处理好边界条件, 近年来开展的纳米材料和多层薄膜研究中的许多新现象都没能得到合理的分析和解释, 尤其在光、电等性能的认识上缺乏系统的认识。

以下将根据第一原理来分析研究材料表面和界面上电子边界条件的重要特性及控制材料特性的一些主要因素。主要考虑量子力学效应和泡里不相容原理。

量子力学测不准关系:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h$$

在原子的封闭壳体中, 电子的动能比势能高得多, 因此多数情况下, 如 TFD 模型, 经典力学统计可近似成立。对多数凝聚态材料, 如金属、陶瓷、半导体, 不管材料是否是导体, 能带是否满, 封闭壳层外

面的多数价电子能在整个空间中传输; 在这种意义上, 这些电子在整个材料空间可视为自由电子。在布里渊区运动的电子遵循测不准关系, 当它们越过带区输运时产生量子隧道现象。相距较远的原子之间电子只能通过隧道输运, 因此必须引入量子袋修正, 这种情况中的量子效应是主要的, 通常的 TFD 模型则不能用, 具有层状结构和哑铃键的石墨、强各向异性的陶瓷和多数有机化合物, 均属这种情况。量子袋修正的引入使 TFD 模型可用于描述壳层内壳层外的晶格中电子的行为。

泡里不相容原理:

泡里不相容原理是建立周期表时得到的, 它决定了原子、进而凝聚态的主要特性, 在材料状态的控制中起到极为重要的作用, 但它在实际中如何起作用却很少引起关注。Hartree-Fock 和 TFD 模型在数值计算中加进交换项时考虑了这一原理; Heisenberg 用电子的反对称形式表述波函数来解释铁磁性。但通常认为引入交换项只是为了提高精度, 甚至在 TFD 模型中也是如此。必须认识到, 泡里不相容原理是费米统计和金属理论的基础, 它限制了电子对能级的占据。由于在电子密度高的情况中, 交换能起不到重要的决定性作用, 使低电子密度情况也忽视了交换能的作用, 从而不能正确地认识低电子密度的许多电子相变产生的机制。而在不同温度下由电位 (包括接触势)、磁、光电等改变电子密度激发的相变, 特别是不同温度范围下的超导电性的相变, 它们都是交换能, 即泡里不相容原理所造成的。因此应该认真细致地研究低电子密度情况中交换作用产生的影响, 要特别注意在

\* 联系人: 程开甲, 男, 中国科学院院士, 教授, 西北核技术研究所, 西安, 710024, 电话: 029-8222694

电子密度从低向高的变化中，可能会遇到新的相变。比如从非常小的电子密度的半导体态到金属态时，会出现一个新的中间相关态，这在以往一直没有引起注意。实际上，对于半导体的许多功能的阐述，比如整流中采用的许多假定，都没有弄清提出的依据。因此研究从绝缘体、半导体相、超导体相到金属相的过渡具有重要意义。在TFD模型中，除了量子效应外，还应考虑交换能和费米能的作用。

## 2 改进的 TFD模型

已有的研究清楚地指出改进的TFD模型可描述原子之间隧道效应不起主要作用的多数凝聚态材料中的电子运动，并成功地用于研究材料的许多性能。

先给出普遍应用的TFD模型的形式以及所做的几点修正：

模型的应用范围为原子内部和材料空间的外部，电子密度  $n(x)$  是整个空间座标的函数，包括原子的特殊情况中所采用的球座标。

凝聚态材料的总能量为：

$$E = \int \left\{ \frac{3\hbar^2}{10m^*} \left( \frac{3n}{8c} \right)^{\frac{2}{3}} n - U_e^2 \left( \frac{3}{c} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3}{4} n^{\frac{4}{3}} - \frac{1}{2} neV'(n, x) \right\} dV \quad (1.1)$$

式中第1项为动能，第2项为交换能， $m^*$  为电子有效质量，考虑了势能  $V'(n, x)$  的重复计算，满足的Laplace方程为

$$\Delta V'(n, x) = 4c \rho n(x) - 8c \sum_i W(x - x_i) Z \quad (1.2)$$

式中第2项是原子核的电荷密度所起的作用。

借助 Laplace 乘子  $-$ ，对方程 (1.1) 中的  $n$  变分得到如下密度方程：

$$L = E - n, \quad \frac{\partial L}{\partial n} = 0$$

$$- U_e^2 \left( \frac{3}{c} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} - eV(n, x) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{3}{8c} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} - = 0 \quad (1.3)$$

式中

$$\Delta V(n, x) = 4c \rho n(x) - 4c \sum_i W(x - x_i) Z \quad (1.4)$$

由 (1.3) 得解为：

$$(n(x) \pm)^{\frac{1}{3}} = \frac{4e^2 U_m^*}{\hbar^2} \left( \frac{c}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \left( 1 \pm \Theta \right) \equiv \frac{1}{n_0^{\frac{1}{3}}} \left( 1 \pm \Theta \right) \quad (1.5)$$

式中

$$\Theta = 1 + \frac{\hbar^2 ( + eV )}{2e^4 U_m^*} \quad (1.6)$$

上式除了边界条件量子袋以外，没有任何其它限制；只要不遇到隧道界面，所用的分析研究方式都是通用的，可用于描述金属、陶瓷体以及各种电子相的少子型材料中的电子运动，电子可以在块材、薄膜、原子团，甚至在纳米材料中运动，它们可以是半导体或特定布里渊区中的新电子相，超导体属于少子型的电子相模型。总之，改进的TFD模型可以预测设计材料性能，广泛应用于材料科学研究。

量子理论要求电子波函数连续，因此电子密度处处连续；其次，化学势必须连续是两材料接触界面处的新的辅助边界条件。这两个条件的满足导致了界面处的大内应力和二极层电学性能，从而得到复合材料的许多新的特性。

在改进的TFD模型电子密度连续的边界条件下，作者已经在凝聚态材料方面成功地开展了新理论模型的许多应用研究。无需事先给定有关合金、化合物的任何物理参数，就可预测出各种组份材料的参数，包括材料的几何参数、状态方程、电子密度、生成能、功函数，等等。对一些合金材料进行了数值计算，所得计算结果与实际的测量值完全一致。有关研究均已发表<sup>[1-3]</sup>，不再重复。下面只讨论复合膜上的应力和电性能。

### (1) 复合膜的应力计算<sup>[4]</sup>

在此将用改进的TFD模型方法和弹性力学方程来分析计算二维复合膜应力，考虑到原子表面电子密度连续性条件，并采用弹性理论应力应变方程的边界条件。

图1给出了一无限长复合膜带，宽为  $l$ ，两膜厚分别为  $d_1$  和  $d_2$ ，且  $d_1$  和  $d_2$  比  $l$  小得多。

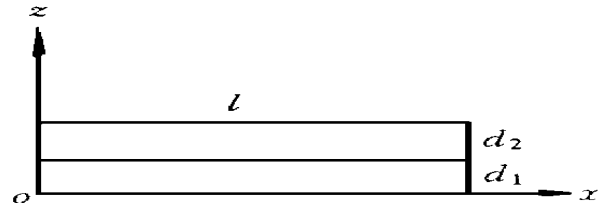


图1 无限长复合膜带

Fig. 1 Infinitely long composite film band

在二维直角系  $(x, z)$  中， $x_1 = x$ ， $x_2 = z$ ， $a_1(x_1, x_2)$  是  $(x, z)$  处介质沿  $x$  轴位移， $a_2(x_1, x_2)$  是  $(x, z)$  处介质沿  $z$  轴的位移， $y$  方向没有位移，但有应力，体应变为

$$\Theta = \frac{\partial a_1}{\partial x} + \frac{\partial a_2}{\partial z} \quad (1.7)$$

二维复合带膜的弹性力学方程组为: 弹性应力和弹性方程

$$X_{ij} = - \left[ \frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \frac{\partial r_j}{\partial x_i} \right] + \lambda \Theta W_j \quad i, j = 1, 2 \quad (1.8)$$

$$X_{33} = \lambda \Theta, \quad X_{31} = X_{32} = 0$$

式中  $\lambda$  为介质弹性系数

由  $\sum_j \frac{\partial}{\partial x_i} X_{ij} = 0$ , 给出

$$-\Delta q_i + (\lambda + \mu) \frac{\partial \Theta}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, 2 \quad (1.9)$$

$$\Delta \Theta = 0$$

在此, 除满足一般弹性力学的边界条件, 包括两膜层交界面上的应力相等, 作用于每片膜上的合力为零以外, 还要满足界面上的表面电子密度相等的条件:

$$n^{(1)} = n^{(2)} \quad z = 0, \quad x = 0 - \pm 1$$

式中  $n$  与 TFD 结果所得的压力  $p(n)$  及弹性方程所得的  $p$  相关, 另外, 而  $(n)$  为

$$p(n) = \left( \frac{2}{3} + \lambda \right) \Theta \quad (1.10)$$

详细计算得:

$$-\frac{A_2}{A_1} = \frac{n - n_{10}}{n - n_{20}}$$

式中  $A_1, A_2$  定义如下

$$A_1 = \frac{d_1(1+r_1) \frac{dp_1}{dn_1}}{2+3r_1}, \quad A_2 = \frac{d_2(1+r_2) \frac{dp_2}{dn_2}}{2+3r_2}, \quad r = \frac{\lambda}{\mu} \quad (1.11)$$

最后得到如下应力关系:

$$X_{zz}^{(1)} = 0 \quad X_{zz}^{(2)} = 0 \quad (1.12)$$

$$X_{xz}^{(1)} = - \frac{6(n_{20} - n_{10}) x l^2 A_1 A_2}{A_1 + A_2}$$

$$X_{xz}^{(2)} = \frac{6(n_{20} - n_{10}) x l^2 A_1 A_2}{A_1 + A_2}$$

$$X_{xx}^{(1)} = \frac{6(n_{20} - n_{10}) A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{1-z/d_1}{d_1}$$

$$X_{xx}^{(2)} = - \frac{6(n_{20} - n_{10}) A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{1-z/d_2}{d_2} \quad (1.13)$$

$$A_1 = \frac{d_1(1+r_1) \frac{dp_1}{dn_1}}{2+3r_1},$$

$$A_2 = \frac{d_2(1+r_2) \frac{dp_2}{dn_2}}{2+3r_2}$$

系统的稳定有一个限制条件, 即剪切应力  $|X^{(1)}|$ ,

$|X^{(2)}|$  要比每片膜的极限剪应力  $b^{(1)}$  和  $b^{(2)}$  小, 即

$$|X_{xz}^{(1)}| < b^{(1)}$$

$$|X_{xz}^{(2)}| < b^{(2)}$$

$$|X_{xz}^{(1)}| = |X_{xz}^{(2)}| < b^{(1)} \text{ 和 } < b^{(2)} \text{ 中的最小的}$$

在此要注意到  $X_{zx} \sim \left[ \frac{x d}{l^2} \right]$

可以从一级近似得到如下结论:

1) 法向压力和剪切应力比横向压力小得多;

2) 结构的主要应力是横向应力  $X_{xx}$ , 它受到两侧的总剪切力的平衡;

3) 如果膜 1 的自由态电子密度大, 则存在一扭矩将边缘向上翻转, 一旦此力矩比膜的断裂极限大时, 膜就会断裂下来

4) 所有内应力都与两种材料中的电子密度差成比例, 与压力对密度的微商成比例, 由判据可知, 使膜层与基底结合得牢的条件是复合材料之间的电子密度之差尽量小;

5) 其次, 剪切应力与  $d //$  成比例, 可知当膜层厚度增加时, 剪切应力的增大将使膜层破坏, 令  $d_1$  的允许位错存在极限尺寸, 在软金属中, 被镀面的薄层下面存在厚度为  $d$  的区域, 那里还存在着具有极限塑性应力的位错, 而在其外就存在断裂区。实际上, 这一效应已在  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$  和  $\text{Zn} - 5\text{Al}$  的复合材料中观察到, 在陶瓷中也已观测到厚度大得多的更大的应力, 比如氮化钛中的应力

为进一步说明问题, 给出复合膜的内应力值, 表 1 和表 2 分别为两种薄膜上内应力的观测值和计算值。

表 1 复合膜 TiN 的内应力

Table 1 Internal stress in composite film TiN				
基体材料	膜材	膜层厚度	应力测量值	应力计算值
Substrate	Film	Thickness of film	Measured stress value	Calculated stress value
		$\mu\text{m}$	/GPa	/GPa
FeW 18Cr4V	TiN	2	- 6- 8	~ - 7
		6	- 3- 6	

表 2 Al-Zn 共晶体复合膜中的内应力

Table 2 Internal stress in Al-Zn eutectic composite film			
膜材	应力测量值	断裂应力值	计算应力值
Substrate	Measured stress value	Breaking stress value	Calculated stress value
	/MPa	/MPa	/MPa
Al	- 74	- 86	< - 34.8
Zn	76	40.9	> 18.6

(2) 复合膜的电性能<sup>[5,6]</sup>

第 2 种边界条件指出复合膜间电子的化学势必须相等, 因此电子从一薄膜跃迁到另一薄膜, 从而形成一个正负电极的二极层, 薄膜层连接与块状连接完

全不同,其二极管的存在使薄膜具有很特殊的光、电和化学性能

选取两层平面 A和 B,设 A为绝缘体, B为金属材料,其费米能级(包括在 A B之间的作用势差 \$V\_0\$)比 A的空带的基态能高 (图 2)。这样,从 B到 A电子有一化学势差。在平衡态时化学势相等,一部分电子从 B的导带跳到 A的空带,在 A中产生一个电荷分布,即产生一个电位 \$V(x)\$。 A B两侧便各带有一层负、正的电荷,形成一层二极管。我们将用 TFD模型描述 A内的电荷分布。

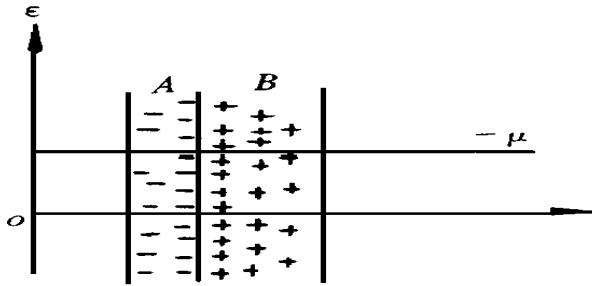


图 2 A内电位分布  
Fig. 2 Distribution of potentials in A

前面所给 \$n\$ 和 \$V(x)\$ 的方程为:

$$- Ue^2 \left( \frac{3}{c} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} - eV(n, x) + \frac{h^2}{2m^*} \left( \frac{3}{8c} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} - \dots = 0 \tag{2.1}$$

$$\Delta V(n, x) = 4en(x) \tag{2.2}$$

式中 \$n(x)\$ 只考虑能带中的自由电子密度,不涉及原子内部的电子密度。解 \$n(x)\$ 为 \$V(x)\$ 的函数:

$$(n(x)_{\pm})^{\frac{1}{3}} = \frac{4e^2 U m^*}{h^2} \left[ \frac{c}{3} \right]^{\frac{1}{3}} \left[ 1 \pm Q \right] \equiv n_0 \left[ 1 \pm Q \right] \tag{2.3}$$

式中

$$Q = 1 + \frac{h^2 (c + ev)}{2e^4 U m^*} \tag{2.4}$$

式中坐标 \$x\$ 的原点选在离 A B的界面 \$x\_1\$ 处,如图 2 所示 \$V(x)\$ 为从 B 输运到 A 的电子产生的静电势,在离原点 \$x = x\_1\$ 处为零。由 (2.2)、(2.4) 得:

$$\frac{d^2 Q}{dy^2} = Q = [1 \pm Q]^3 \tag{2.5}$$

其中单位变换为

$$x = y \cdot x_0 \tag{2.6}$$
$$x_0 = \frac{m}{m} \left[ \frac{3c^2}{8U} \right]^{1/2} a_h = \frac{m}{m} \cdot 10^{-7} \tag{2.6}$$

式中 \$a\_h\$ 是氢原子的半径 \$\frac{h^2}{4C^2 e^2 m}\$

首先要确定 (2.5) 中的符号,先选定“+”为金属型的解,再考虑边界条件。电荷输运产生的库仑势

满足如下边界条件:

在离界面 \$x\_1\$ 处,即输运电子区的终点,无场作用存在,有:

$$x = x_1: - eV(x_1) = - \frac{dV(x_1)}{dx} = 0$$

在 \$\phi \ge 0\$ 的限制条件下,最大势能 \$- eV(0)\$ 等于将电子从界面输运到原点所作的功

$$- eV \le \frac{2e^4 U m^*}{h^2} + \dots \tag{2.7}$$

方程 (2.5) 的解 \$[Q(y), y]\$ 简单、可积

$$y = \int_0^Y 2(Y+1)(8Y^5 + 7Y^4 + 24Y^3 + 40Y^2 + 32Y)^{-\frac{1}{2}} dY \tag{2.8}$$

式中已令

$$Y = Q^2 - 1 \tag{2.9}$$

极限厚度 \$x\_1\$ 与 (2.4) 式中的化学势 \$\mu\$ 有关。

$$Y = Y = Q^2 - 1 = 5$$

$$y_1 = 1.2, \quad x_1 = 0.8 \frac{m}{m} nm$$

和

$$Y = Y = Q^2 - 1 = 10$$

$$y_1 = 1.9, \quad x_1 = 1.3 \frac{m}{m} nm$$

以上说明薄膜间产生正负双极电荷层的机理

(2.3) 式表明电极层厚度 \$x\_1\$ 为纳米量级,与 \$\mu\$ 值或 \$Q\$ 的大小关系不大。对所选情况, \$\mu\$ 为正。因为式 (2.3) 所给 \$n(x)\$ 一定为实数,要求 \$Q\$ 大于 0

现在的问题是负号所对应解的含义是什么? 实际上, \$\pm\$ 号表明在极限密度 \$n\_1\$ 附近,可能会出现 \$Q < 0\$, 过渡到另一个稳定态。当电子密度接近极限密度的电子密度,交换作用起重要作用时,会引发这种情况。低电子密度将导致半导体 PN 结整流作用的根本原因就是自旋方向和交换作用

低密度解 \$n\_-(x)\$ 描述了半导体或绝缘体中的电子分布,其属性、位能关系 \$- eV(x)\$ 与金属的情况完全相反:

- 1) \$Q\$ 必须在 0 和 1 之间,否则无解;
- 2) \$n\_-(x)\$ 与金属的电子密度 \$n\_+(x)\$ 不同, \$n\_-(x)\$ 随位能 \$- eV(x)\$ 的下降(或 \$Q\$ 的上升)而下降。这就是形成半导体间界面的非欧姆接触并产生耗尽区的原因,而以往对这一接触与欧姆接触的差异一直未能得到合理的解释;

3) Cryoser 开关是利用半导体掺杂(如 GaAs 中掺杂 As)形成的外场击穿造成电压的下降。这一开关机理也一直未能搞清。实际上这是由于被忽略的交换能的作用在少子问题中不容忽视,掺杂时电子密度 \$N\$ 增加造成空带中电子交换能的下降所至

以上两方面的分析充分说明了间界面电子分布的边界条件的重要性。对间界面的研究将为探索新型材料,特别是纳米级复合材料开拓广阔的前景,指导结构材料和功能材料的新的特殊性能的探索。从而将材料科学研究推向更深层次的发展阶段。

#### 参考文献 References

- 1 Cheng Kaijia(程开甲). Application of TFD Model and Yu's Theory to Material Design. *Progress in Natural Science* (自然科学进展), 1993; 3(5): 211- 230
- 2 Cheng Kaijia(程开甲), Cheng Shuyu(程漱玉). On the Effect of Boundary Conditions of Electrons - Suggestions to Multidisciplinary Research. *Science & Technology Review*(科技导报), 1993; (12): 30- 31
- 3 Cheng Kaijia(程开甲), Cheng Shuyu(程漱玉). Theoretical Foundation of Condensed Material. *Progress in Nature*

*Science*(自然科学进展), 1996; 6(1): 12- 25

- 4 Cheng Kaijia(程开甲), Cheng Shuyu(程漱玉). Analysis and Computation on the Internal Stress in Thin Films. *Progress in Nature Science*(自然科学进展), 1998; 8(1): 20- 29
- 5 Cheng Kaijia(程开甲), Cheng Shuyu(程漱玉). Properties of Mixture of nm Crystals and Amorphous Silicon. *Progress in Nature Science*(自然科学进展), 1997; 7(1): 32- 40
- 6 Cheng Kaijia(程开甲), Cheng Shuyu(程漱玉). The Roles of Minority Charge Carriers in the Characteristics of Functional Materials. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报), 1996; 10(1): 1- 6

(收稿日期 1998- 05- 16)

(编辑 易毅刚)

## Importance on Boundary Conditions at Interfaces and Free Surfaces of Materials

Cheng Kaijia, Cheng Shuyu

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

**Abstract** The properties of materials not only rely on interactions inside the Schrodinger equation, but also on the boundary conditions at the interfaces and the boundaries of different materials, also on the continuity of electron density and chemical potential. Electron tunnelling is responsible for the creation of a quantum bag at free ends. The continuity of electron density responsible for the internal stresses at surfaces in contact and the continuity of chemical potential causes transference of electrons from one side to the other resulting to the formation of a double layer of charges at the interface.

**Keywords** electron density, chemical potential, boundary conditions, internal stresses, double charge layer

**Correspondent** Cheng Kaijia, Academician, professor, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, P. R. China, Tel: 086- 29- 8222694

## 焊 接 钽 坩 埚

钽坩埚主要用于生长高熔点氧化物单晶,如钽铝石榴石,红宝石,铁氧体,钨酸盐单晶等,这些氧化物单晶被广泛应用于计算机存贮系统和固态激光装置。因钽的弹性模量和变形抗力很大,加工硬化速率高,脆性大,很难加工成材,尤其板材的加工更为困难。所以国内钽坩埚的生产大都采用粉末冶金法或熔铸法。粉末冶金法生产的坩埚密度低,强度小,多孔,易渗漏,使钽的耐腐蚀性不能充分发挥;熔铸法生产的钽坩埚容易出现夹杂,缩孔,冷隔等缺陷。这两种方法生产的钽坩埚的共同缺点是使用寿命短。目前,西北有色金属研究院粉末冶金研究所采用一种新型工艺,成功地轧制出钽板,卷焊成坩埚,克服了上述方法生产坩埚的缺点,使钽坩埚的强度大为提高,从而使钽坩埚的使用寿命大大延长。

(张瞻亮 供稿)