

(b) Z-Z型电解质 $n_{10}=n_0$, 且只有正、负两种离子, 加和号 $i=2$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{2kT}{e} \sum_i n_i \left[\exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{kT}\right) - 1 \right]$$

$$Z_+ = Z_- = -Z$$

$$\sum_i n_i = 2n_0$$

$$\sum_i n_i \left[\exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{kT}\right) - 1 \right] = n_0 \exp\left(-\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) + n_0 \exp\left(\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) - \sum_i n_i$$

$$\sum_i n_i \exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{kT}\right) = n_0 \left[\exp\left(-\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) + \exp\left(\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) \right] - 2n_0 = n_0 \left[\exp\left(-\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) \right]^2$$

$$Q = \frac{Z e_0 \psi}{kT}$$

$$\frac{dQ}{d\psi} = \frac{Z e_0}{kT} \left[\frac{2kT}{e} n_0 \left[\exp\left(\frac{Q}{2}\right) - \exp\left(-\frac{Q}{2}\right) \right] \right] = \frac{2Z^2 e_0^2 n_0}{kT e} \left[\exp\left(\frac{Q}{2}\right) - \exp\left(-\frac{Q}{2}\right) \right]$$

$$= K_Z \frac{Z e_0 \psi}{kT}$$

$$K_Z = \sqrt{\frac{2Z^2 e_0^2 n_0}{kT \epsilon}}$$

$$\ln \left[\frac{\exp\left(-\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) + 1} \right] = \frac{Z e_0 \psi / 2kT}{\exp\left(\frac{Z e_0 \psi / 2kT}\right) + 1} = -K_Z x$$

1

溶液本体内的单位体积中个数为 n_{10}

$$K = \sqrt{\frac{e_0^2}{4kT} \sum_i n_{i0} Z_i^2}$$

$$K_Z = \sqrt{\frac{2Z^2 e_0^2 n_0}{kT \epsilon}}$$

$$K \propto \sqrt{\sum_i n_{i0} \propto \sum_i m_i} \quad \text{或} \quad \sqrt{\sum_i c_i}$$

(m_i , i 物质的质量摩尔浓度, c_i , i 物质的体积摩尔浓度)

$$K_Z \propto \sqrt{\sum_i n_{i0} \propto \sqrt{\sum_i m}} \quad \text{或} \quad \sqrt{\sum_i c}$$

$$\sum m_i \rightarrow 0 \quad K \rightarrow 0$$

$m \rightarrow 0$ 时, $K_Z \rightarrow 0$; 双电层均扩张

$$K \propto \sqrt{\sum_i Z_i^2} \quad K_Z \propto Z$$

当离子价数升高时, 双电层被压缩

4

(2) 双电层的溶液一侧由两层组成, 第一层离子在固体表面附近, 其分布情况与在溶液里不同, 由于固体表面上静电吸引和范德瓦力对离子有一定的吸附作用, 使被吸附离子紧贴固体表面, 形成一个固定的吸附层, 叫紧密层或 Stern 层。

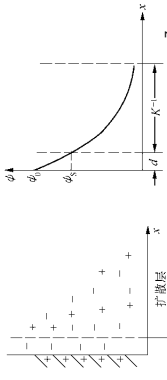
第二层为扩散层, 它从紧密层开始到溶液内部, 紧密层与扩散层间具有滑动面, 对应的电势叫分散电势 ψ_s

$$\psi_s = \psi_0 - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=d}$$

边界条件 $x=d$ 时 $\psi = \psi_s$

当 $Z e_0 \psi < kT$ 时

$$\psi = \psi_s \exp[-K_Z(x-d)]$$



Stern层

(b) Z-Z型电解质 $n_{10}=n_0$, 且只有正、负两种离子, 加和号 $i=2$

$$Z_+ = Z_- = -Z$$

$$K_Z = \sqrt{\frac{2Z^2 e_0^2 n_0}{kT \epsilon}}$$

i $Z_i e_0 \psi < kT$ 尽管 ψ 较大, 若 x 足够大, 则有

$$\exp\left(\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) - 1 \approx \frac{Z e_0 \psi}{kT}$$

$$\exp\left(-\frac{Z e_0 \psi}{kT}\right) - 1 \approx -\frac{Z e_0 \psi}{kT}$$

$$\psi = \frac{4kT}{Z e_0} \frac{\exp\left(\frac{Z e_0 \psi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Z e_0 \psi_0}{kT}\right) + 1} \exp(-K_Z x)$$

ii $Z_i e_0 \psi_0 < 2kT$ 不管 ψ 如何, 总有

$$\frac{\exp\left(\frac{Z e_0 \psi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Z e_0 \psi_0}{kT}\right) + 1} = \frac{Z e_0 \psi_0 / 4kT}{\exp\left(\frac{Z e_0 \psi_0}{2kT}\right) + 1}$$

$$\psi = \frac{4kT}{Z e_0} \frac{Z e_0 \psi_0}{4kT} \exp(-K_Z x) = \psi_0 \exp(-K_Z x)$$

2

(3) GC模型的缺陷

把离子看成点电荷不切实际, 特别是浓度高的溶液 $C \geq 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 时, 质点本身的体积是不可忽视的。

在吸附层内的紧密层的介电常数在强电场作用下要发生改变, 使其和溶液内部不同, ϵ 就不为常数。

0.1 mol.L⁻¹的Z-Z型电解质水溶液. 当 $\psi = 250 \text{ mV}$ 时, 由式

$$q = \sqrt{8n_0 e_0 kT} \sinh\left(\frac{Z e_0 \psi_0}{2kT}\right)$$

计算得的 q 值相当于每 10^{-2} nm^2 上有 23 个离子, 显然这是不可能的, 原因是点电荷假设与实际不符。

$$\text{双曲正弦函数 } f(x) = \sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

5

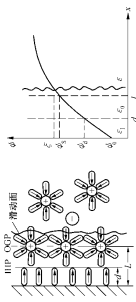
4 BDM模型

1963年, Bockris, Devanatham, Muller三人提出了双层精细结构的BDM模型。

主要考虑到金属电极与电解质溶液界面水分子的影响, 紧靠电极表面的内层为吸附的水分子偶极层(厚度为 d), 也叫亥姆霍兹层(OHP), 外层是厚度为 L 的水化离子层, 也叫外亥姆霍兹层(OHP)。

在OHP内介电常数为 ϵ_1 , 由于强电场作用使水分子几乎处于介电饱和, $\epsilon_1 \approx 6$ 。

OHP层内介电常数为 ϵ_0 , 这一层阳离子周围被水分子包围, 介电常数 $\epsilon \approx 40$ 。图中 ξ (Zeta) 和滑动面对应, 也叫动电势



8

(c) 讨论 K^{-1} 与 K_Z^{-1}

$$q = - \int_0^d \rho dx \quad \text{Poisson方程 } \rho = -\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2}$$

$$q = - \int_0^d -\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = -\epsilon \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\epsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0}$$

$$i \quad Z_i e_0 \psi < kT \quad \psi = \psi_0 \exp(-K_Z x)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -K_Z \psi_0 \exp(-K_Z x) \Big|_{x=0} = -K_Z \psi_0$$

$$q = K_Z \psi_0 \epsilon = \frac{\epsilon}{K^{-1}} \psi_0$$

ii Z-Z型电解质 $n_0 = n_0$

$$Z_i e_0 \psi_0 < 2kT \quad \psi = \psi_0 \exp(-K_Z x)$$

$$q = K_Z \psi_0 \epsilon = \frac{\epsilon}{K^{-1}} \psi_0$$

K^{-1} 与 K_Z^{-1} 的物理意义: 相当于平板电容器的厚度, 所以通常将 K^{-1} 作为扩散双层厚度的度量。

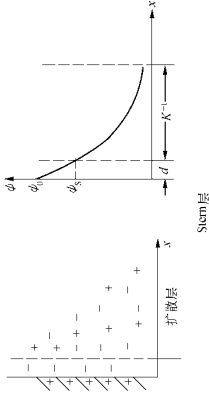
3

3 GC-S双层模型

Stern

(1) 溶液中离子占有一定的体积, 也就是在求 q 时式积分下限不是从 $x=0$ 处, 而是要从 $x=d$ 处开始。

d 相当于离子水化半径(有的人也认为就是离子半径), 因此有 $x=d$ 处。



Stern层

d 相当于紧密层中离子的半径, K^{-1} 是扩散层的厚度。

$$q = - \int_d^{d+K^{-1}} \rho dx = - \int_d^{d+K^{-1}} -\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = -\epsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=d} \quad \psi_s = \psi_0 - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=d} d$$

6

5 球对称形双电层

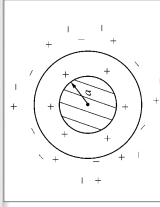
$$\psi = \frac{A}{r} \exp(-Kr)$$

边界条件 $r=a$, $\psi = \psi_a$

$$\psi = \psi_a \frac{a}{r} \exp(-K(r-a)) \quad Q = 4\pi a^2 q$$

$$\psi_s = \frac{q a}{\epsilon(1+Ka)} = \frac{Q}{4\pi a \epsilon(1+Ka)} = \frac{Q}{4\pi \epsilon a(a+K^{-1})}$$

说明 ψ_a 相当于两个同心圆壳电容器上的电势



胶体系统中胶团就是一个空间对称的双电层, 胶体就是由这样无数个球壳状双电层的胶团组成

4) 空间电荷区电荷类型

积累层

举例:

积累层可采用外电场感应而形成
在Nwell上加一个方向朝下的正电场, 则这个正电场会把电子吸引到Nwell上表面, 在Nwell上表面的电子积累, 即为电子的积累层。

积累层可采用强还原剂化学吸附在N型半导体表面而形成。

被吸附物为强还原剂(碱金属), 它极易给出电子, 注入导带内, 而其本身被氧化, 并以阳离子形式吸附在上。

半导体表面附近多数载流子浓度大大增高的一个薄层即称为积累层。

这一层的导电性比体内要好得多。

19

4) 空间电荷区电荷类型

耗尽层 范围内电子或空穴的耗尽

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2e}{\epsilon} \left((n_0 - p_0) \psi + \frac{kT}{e} n_0 \left[\exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] + \frac{kT}{e} p_0 \left[\exp\left(\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] \right)$$

$$n_0 - p_0 = n_b - p_A \quad \rho(x) = e(p_A - n_b)$$

边界条件: $x=x_0$ 处, $d\psi/dx=0$

得: $C_1 = \rho x_0/\epsilon$

边界条件: $x=x_0$ 处 $\psi = \psi_b$

$$C_2 = \psi_b$$

$$\psi_b - \psi = \frac{\rho}{2\epsilon} (x-x_0)^2$$

$$V_b - \psi_b = \frac{\rho}{2\epsilon} (x-x_0)^2$$

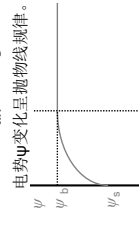
$$V_b - \psi_b - V_A = \frac{eD}{2\epsilon} x_0^3 = \frac{e(U_b - p_A)}{2\epsilon} x_0^3$$

$$V_b - \psi_b - V_A = \frac{eD}{2\epsilon} x_0^3 = \frac{e(U_b - p_A)}{2\epsilon} x_0^3$$

$$x_0 = \left[\frac{2\Delta V_b}{e(U_b - p_A)} \right]^{1/3} = l_D$$

22

电势 ψ 变化呈抛物线规律。



设 $\epsilon = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-2}$, $V_b = 1 \text{ V}$,
 $n_0 = p_A = 10^{20} \sim 10^{25} / \text{m}^3$
 则 x_0 约 100~5000 nm

2.7 表面态化学

1. 与成键有关的表面态能级变化

② 表面态能级分裂

当一个反应物类被表面吸附时, 被吸附的物质可以与固体表面进行电子交换。

如果电子转移速度比一个分子振动周期还快, 对比电子转移的前后, 表面物类将带有不同的电荷, 因而它们有可能与表面形成不同的化学键。

如果键合的改变需要伴随原子的重新定位, 那么将会形成两种基态结构,

- 一是表面态为电子所占据的结构,
- 一是未被占据的结构。

这两种结构对应不同的能态, 就是表面态能级发生了分裂。

25

4) 空间电荷区电荷类型

积累层(N型)

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2e}{\epsilon} \left((n_0 - p_0) \psi + \frac{kT}{e} n_0 \left[\exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] + \frac{kT}{e} p_0 \left[\exp\left(\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] \right)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2e}{\epsilon} \left(\frac{kT}{e} n_0 \left[\exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] \right)$$

$x=0$ 时, $\psi = \psi_b$

$$x = \left(\frac{2k\epsilon T}{e^2 n_0} \right)^{1/2} \left(\exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{e\psi_b}{kT}\right) \right)$$

典型的数值 $n_0 = 10^{24} / \text{m}^3$ 代入

$$L_D = 1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

即约为10nm

强氧化剂吸附在n型半导体上易造成反型层

L_D 约为10nm

20

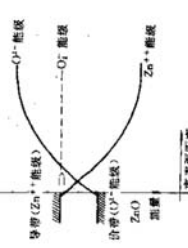
2.7 表面态化学

1. 与成键有关的表面态能级变化

① 氧化锌离子半导体的能带

一个自由 Zn^{2+} 离子带正电荷, 有很高的电子亲和势, 当 Zn^{2+} 离子接近氧化锌中它的晶格位置时, 其周围是氧负离子, 氧负离子要排斥电子, 因此位于晶格上的 Zn^{2+} 的电子亲和势非常小, 氧化锌的导带就是由这些具有低电子亲和势的 Zn^{2+} 能级所组成。

一个自由的 O^{2-} 离子电子亲和势很低 (实际上为负的), 当接近它的晶格位置时, 由于周围锌离子的吸引, 使它的电子亲和势增加, 氧化锌的价带就是由 O^{2-} 离子的能级所组成的。



右图孤立离子 Zn^{2+} 和 O^{2-} 的能级
左图孤立离子 Zn^{2+} 和 O^{2-} 的能级

23

2.7 表面态化学

2 与被吸附物存在多种价态相关

设被吸附的离子处于+3价, 其对应的能级以+3/+4表示, 能级被占时为+3, 未占时为+4。

+4不稳定, 它重新俘获一个电子回到+3在能量上是有利的(放热过程), 因此+3/+4能级较低。

+4失去其不成对的电子变为+5价也是稳定的, 这个过程也是放热的。

即+4/+5能级在+3/+4之上, 对于+4来说, 上面的能级是被占据的, 较低的能级是空的。

费米能级将处在两个能级之间并随两态浓度比而变化。

$$E_F = \frac{1}{2} (E_3 + E_4) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{[As^{3+}]}{[As^{4+}]}$$

n型半导体中离子的吸附, 稳定价态是+3和+5

26

4) 空间电荷区电荷类型

反型层

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2e}{\epsilon} \left((n_0 - p_0) \psi + \frac{kT}{e} n_0 \left[\exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] + \frac{kT}{e} p_0 \left[\exp\left(\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] \right)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2e}{\epsilon} \left(\frac{kT}{e} p_0 \left[\exp\left(\frac{e\psi}{kT}\right) - 1 \right] \right)$$

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\epsilon} p_0 \exp\left(\frac{e\psi}{kT}\right)$$

$$x = \left(\frac{2k\epsilon T}{e^2 p_0} \right)^{1/2} \left(\exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{e\psi_b}{kT}\right) \right)$$

L_D 约为10nm

强氧化剂吸附在n型半导体上易造成反型层

L_D 约为10nm

强氧化剂吸附在n型半导体上易造成反型层

L_D 约为10nm

24

2.7 表面态化学

1. 与成键有关的表面态能级变化

② 表面态能级分裂

氧吸附在一个离子型导体上, 可以中性的氧分子吸附或 O_2 离子吸附。

中性氧分子与表面相互作用弱, 属于物理吸附 (没有成键), 氧的受主能级就是氧分子的电子亲和能。

电子转移后, 形成 O_2^- 离子, O_2^- 负离子将移到较接近表面阳离子的位置, 在此新位置上可能发生局部共价相互作用, 产生比中性吸附分子更低的能级。

中性吸附和负离子吸附, 其吸附位置和表面态能级都是不相同的, 其原因是电子转移伴随着吸附位置的变化

即占据表面态与体系达到平衡时这个电子所处的能级与电子刚发生转移的瞬间是不同的。

极性介质或极性共吸附物对表面态的影响

离子吸附表面处在极性介质中时, 极性介质偶极子的取向将与离子电荷对应。

24

3 极性介质或极性共吸附物对表面态的影响

离子吸附表面处在极性介质中时, 极性介质偶极子的取向将与离子电荷对应。

当发生电子从固体向表面粒子转移时(瞬间完成), 周围偶极子将因表面态的新电荷而重新定向, 由于重新定向, 表面态所处的电位改变, 因此表面态能级也改变。

即占据表面态与体系达到平衡时这个电子所处的能级与电子刚发生转移的瞬间是不同的。

极性介质或极性共吸附物对表面态的影响

离子吸附表面处在极性介质中时, 极性介质偶极子的取向将与离子电荷对应。

当发生电子从固体向表面粒子转移时(瞬间完成), 周围偶极子将因表面态的新电荷而重新定向, 由于重新定向, 表面态所处的电位改变, 因此表面态能级也改变。

即占据表面态与体系达到平衡时这个电子所处的能级与电子刚发生转移的瞬间是不同的。

极性介质或极性共吸附物对表面态的影响

27

