

### 1. 表面和界面性质的最基本的问题或核心内容

表面的原子结构和电子态

### 2. 固体表面发射电子的几种情况

热阴极、光电阴极、次生电子发射、场致发射

### 3. XPS、UPS、AES、LEED、FEM、TEM、TPD

### 4. 超高真空度

$10^{-8} \sim 10^{-10}$  Pa

### 5. 物质的聚集状态界面通常可分几类?

固-气(g/g)、固液(s/l)、固固(ss)、液液(l/l)、液气(l/g)

### • 复习

**亚稳态: 热力学上不稳定而又能相对长时间存在的状态, 相变时表面积或曲率半径显著变化**

#### Kelvin公式

$$\ln \frac{p_v}{p_0} = \frac{2\gamma M}{\rho RT} \left( \frac{1}{r_L} - \frac{1}{r_0} \right)$$

液体中形成气泡的逸出条件  $p_{\text{气}} \geq p^s = p_{\text{外}} + gh\rho + \frac{2\gamma}{r_g}$

**气-液相变, 蒸气过饱和度  $P_L/P_0$**

**气-液相变, 液体过热  $\Delta T = T_0 - T_0^*$**

### (4) 过饱和度和晶核生成和成长速率的影响

三维晶核生成速率  $V_{\text{生}}$

动力学角度, 生成速率  $V_{\text{生}} \propto$  临界晶核的几率  $\omega$

统计规律分析, 三维  $\omega$  和  $\Delta G_c$  之间存在下列函数关系

$$\Delta G_c \sim V_c \left[ \frac{C}{\ln \frac{\alpha_{B(t)}}{\alpha_B}} \right]^3$$
$$\ln V_{\text{成}} = \ln A' - \frac{C'}{\ln \frac{\alpha_{B(t)}}{\alpha_B}} = \ln A' - \frac{C'}{\ln \frac{\alpha_{B(t)}}{\alpha_B}}$$

$\alpha_{B(t)}/\alpha_B$  上升,  $V_{\text{生}}$  和  $V_{\text{成}}$  都上升。但是上升的程度不同。

当  $\alpha_{B(t)}/\alpha_B$  低时, 一般  $\ln V_{\text{成}} > \ln V_{\text{生}}$  或  $V_{\text{成}} > V_{\text{生}}$ , 一旦形成三维晶核后, 晶体可顺利长大, 得到较粗大的晶体。

当  $\alpha_{B(t)}/\alpha_B$  上升时,  $[\ln \alpha_{B(t)}/\alpha_B]^2$  上升较大, 而  $[\ln \alpha_{B(t)}/\alpha_B]$  则相对较小, 导致  $V_{\text{生}} > V_{\text{成}}$ 。晶核生成后来不及顺利长大, 则可获得细晶。若过饱和度再进一步上升,  $V_{\text{生}} >> V_{\text{成}}$ , 就形成更加致密的细晶, 极端情况下可形成超细微粉。

### 复习

#### 1. 表面张力

沿着表面的切线方向, 垂直于界面边缘, 单位长度上的收缩张力

#### 2. 表面自由能

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i} = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_i,\mu_i}$$

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,\Sigma n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,P,\Sigma n_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,P,\Sigma n_i}$$

#### 3. $\gamma$ 与温度关系

$\gamma$  与压力关系

#### 4. 其它影响因素

物质的本性(化学键), 邻相性质, 溶液组成

### 复习

#### 1. Kelvin 公式讨论凹凸液面的饱和蒸气压

$p_{\text{凸}}^L > p_{\text{平}}^L > p_{\text{凹}}^L$  毛细凝结 和 毛细上升

#### 2. 杨 (Young) - 拉普拉斯 (Laplace) 方程

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \gamma \left( \frac{dA}{dV^{\alpha}} \right)_{T,P} = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

#### 1.3.2 颗粒尺寸 $r$ 大小对固-液相变过程的影响

1. 纯液体结晶的过冷-过冷度

2. 溶液中析出晶体的新相生成过程-过饱和度和

$$r > 0 \quad \alpha_B(r) > \alpha_B \quad \ln \frac{\alpha_B(r)}{\alpha_B} = \frac{2\gamma M}{RT \rho r}$$

晶体的老化 (奥斯瓦尔德熟化)

难溶固体的溶解度与固体半径尺寸

### 1 三种润湿

附着  $W_a = \gamma_{\text{S-g}} + \gamma_{\text{L-g}} - \gamma_{\text{S-L}} > 0$

浸渍  $W_i = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{S-L}} > 0$

铺展  $\phi = \gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{S-L}} - \gamma_{\text{L-g}} > 0$

a)  $\phi > 0$ , 必有  $W_a$  和  $W_i > 0$ , 能铺展则必能附着和浸渍, 反之不一定。

b)  $\gamma_{\text{S-g}} \uparrow, \gamma_{\text{S-L}} \downarrow$ , 对于三种润湿均有利。

c)  $\gamma_{\text{L-g}} \uparrow$  对于粘附有利, 对于铺展不利, 对于浸渍无影响。

d) 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

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{S-g}} - \gamma_{\text{S-L}}}{\gamma_{\text{L-g}}}$$

接触角判据

可以判定浸渍,

不能判定铺展,

不用判定附着

$$W_a = \gamma_{\text{L-g}} (\cos \theta + 1)$$

$$W_i = \gamma_{\text{L-g}} \cos \theta$$

$$\phi = \gamma_{\text{L-g}} (\cos \theta - 1)$$

$$\phi = \gamma_{\text{L-g}} (\cos \theta - 1)$$

### 表面相

两体相接触之处平衡必有界面, 在该界面上一定有表面相(至少有一个)存在。

### 界面品种

两个不同体相构成的界面即为一个界面品种, 决定界面品种的是体相  
无论有几个表面相, 只要它们同处在构成界面的两个体相不变的一种界面上, 称此界面是同品种

弯曲表面的相律  $f = K' + 1 - (g - S)$

平面表面的相律  $f = K' - \Phi - (g - S) + 2$

体相  $\phi$  和表面相  $g$  的区别

### 3. 临界晶核生成与成长

#### (1) 三维晶核临界尺寸 $V_c^*$

$$V_c^* = \frac{3RT \rho}{2K\gamma M} \ln \frac{a_i(\omega)}{a_i}$$

$$\Delta G_c = K\gamma \left( \frac{2}{3} V_c^* - \frac{2}{3} V_c^* \right) = \frac{1}{3} K\gamma V_c^* = \frac{1}{3} \Delta G_{\text{核}}$$

(2) 晶核的形成一般为三维形核, 晶核的生长一般是二维生长

#### (3) 二维晶核临界尺寸 $V_c^*$

$$V_c^* = \frac{2\gamma'}{\mu_i^{\text{L}} - \mu_i^{\text{S}}} = \frac{2\gamma'}{-\Delta\mu_i^*}$$

$$\Delta G_c^* = l_c \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{2\gamma'}{-\Delta\mu_i^*} \right) (\Delta\mu_i^*) + \gamma' \right] = \frac{1}{2} l_c \gamma' = \frac{1}{2} \Delta G^*$$

### 3 接触角滞后: $\theta_A, \theta_R$

固体表面不均匀性、污染物性质及污染程度、表面粗糙度

### 4 固体的润湿临界表面张力 $\gamma_c$ 物理意义

### 5 高能固体表面和低能固体表面

### 6 高能表面的润湿与自憎

### 7 超亲水超疏水 粗糙表面

## 复习

- ① 固体表面的突出特点
  - A 表面的不均匀性、不完整性
  - B 表面剩余键力
- ② 二维结晶学: 表面结构=网格+基元
- ③ 二维晶体: 5种二维布拉维点阵+10个二维点群+3个晶格参数
- ④ 密勒指数: 成平行且等距的原子排,  $h:k:l$ 互质, 表示晶列取向, 代表一组相互平行的晶列
- ⑤ 表面结构的表示方法
- ⑥ 典型的晶体表面结构: 低密勒指数、干净的表面

## GC扩散双层模型

### 假设

(1) 相表面是平板型(y、z方向无限大), 而且表面上电荷分布均匀。(2) 离子扩散只存在于x方向, 可把离子看成是点电荷且服从 Boltzman 分布。(3) 溶液的介电常数 $\epsilon$ 在整个双层内认为不变。(4) 溶液中电荷分布符合 Poisson 方程。) )

### 双层电势分布

(设与固相表面相距 $x$ 处电位是 $\psi$ , 电荷密度为 $\rho$ , 粒子的单位体积内数目为 $n_0$ , 在溶液本体内的单位体积中个数为 $n_0$ , 粒子的价数为 $Z_i$ )

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{2kT}{\epsilon} \sum n_0 \left[ \exp\left(-\frac{Z_i e_0 \psi}{kT}\right) - 1 \right]}$$

讨论 (a) 当 $\psi$ 很小时,  $Z_i e_0 \psi < kT$

$$\psi = \psi_0 \exp(-Kx)$$

$$K = \sqrt{\frac{\epsilon_0^2}{\epsilon kT} \sum n_0 Z_i^2}$$

13

## 1. 与成键有关的表面态能级变化

离子半导体的导带和价带表面态能级分裂

## 2. 与被吸附物存在多种价态相关

## 3. 极性介质或极性共价吸附物对表面态的影响

高极性物质的极化强度的热涨落

## 4. 单值的分子轨道宽度成能带

四种机理表面能带和真正能带

## 5. 表面化学键影响因素

温度-物理吸附 化学吸附 断键

压力

表面不均匀性

其它被吸附物类

## 复习

- 1、表面重排机理
- 2、表面偏析
 

$\Delta H_{\text{ads}} > \Delta H_{\text{sub}}$

$\frac{x_2^y}{x_1^y} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{seg}}}{RT}\right)$

表面能低的组分易在表面偏析

$x_2^y = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp\left[\frac{(y_1 - y_2) a}{RT}\right]$
- 3、化学吸附气体的排列规则
- 4、气体化学吸附的表面结构
  - (1) 顶层化学吸附 (二维排列)
  - (2) 共吸附表面结构
  - (3) 重组的表面结构
  - (4) 无定型的表面结构
  - (5) 三维结构

## 5. 吸附对纯净底物表面结构的影响

## 1、GC扩散双层模型 Z-Z 型电解质 $n_0 = n_0^+$ , 有正、负两种离子

$$\psi = \psi_0 \exp(-K_z x)$$

$$K_z = \sqrt{\frac{2Z_i^2 e_0^2 n_0}{kT\epsilon}}$$

2、 $K^{-1}$ 与 $K_z^{-1}$ 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。  $q = K \psi_0 \epsilon = K^{-1} \psi_0$   $q = K_z \psi_0 \epsilon = K_z^{-1} \psi_0$

3、基于 $K^{-1}$ 与 $K_z^{-1}$ 公式的讨论: (同样适用 $L_D$ )

(1) 带电粒子的浓度变化 $m \rightarrow 0$ 时,  $K, K_z \rightarrow 0$ ; 双层扩张

(2) 离子价数升高时, 双层被压缩

## 4、GC模型的缺陷 5、GCS模型的要害 6、BDM模型要点

7、分散电势与动电势的异同动电现象的类型及产生的原因

## 8、球对称形双电层

$$\psi = \psi_0 \frac{a}{r} \exp(-K(r-a))$$

$$\psi_0 = \frac{qa}{\epsilon(1-Ka)} = \frac{Q}{4\pi a^2 \epsilon(1-Ka)} = \frac{Q}{4\pi a \epsilon} \frac{1}{1-Ka} = \frac{Q}{4\pi a \epsilon} \frac{1}{1-Ka}$$

## 复习

## 1 清洁表面 类型 制备方法 表面缺陷: TLK模型

2 “实际表面” 存在外来 (或内来) 原子或分子的固体表面。衬底表面与外来 (或内来) 原子 (分子或离子) 之间有相互作用。

## 3 清洁表面本征表面态

4 非本征表面态 离子吸附 (少见) 化学键吸附 离子表面态, 即塔姆态 悬挂键表面态, 肖克莱态

共价键 (共价半导体表面) 酸碱共价键 (离子型半导体表面) 配位键 (过渡族材料表面)

## 7 近表面结构

电极表面电双层

Helmholtz模型 (平板电容器模型)

$$\bar{H}^{\text{ads}} = \mu_1^{\text{ads}} + Z_i e_0 \phi^{\text{ads}}$$

6 电极界面 电势  $\psi_0 = \frac{\delta}{\epsilon} q$



## 9、半导体表面空间电荷效应空间电荷区的电势变化

### 空间电荷区的势能变化

10、引起空间电荷区表面能带弯曲的几种情况及能带的弯曲方向

11、功函

12、空间电荷区电势分布 (N型为例)

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

13、 $L_D$ 德拜长度即空间电荷层的厚度, 标志着能带弯曲的范围。

讨论  $n_0$ 和 $T$

$$\frac{1}{L_D} = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{2\epsilon kT}}$$

14、空间电荷区电荷类型

(1) 积累层 厚度 导电性 通过例子说明如何形成

(2) 反型层 厚度 导电性 形成时一定有耗尽层

(3) 耗尽层 厚度约为(100~5000 nm) 导电性

16