

1 清洁表面 类型 制备方法 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

- 酸或碱位置
- 离子表面态, 即塔姆态
- 悬挂键表面态, 肖克莱态
- 离子吸附 (少见)
- 化学键吸附
 - 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)

5 哈密顿近似法模型

6 电极界面

电势和 界面电容 零电荷电势

$$\bar{\mu}_i^0 = \mu_i^0 + Z_i e_0 \phi^0$$

$$C_d = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{P_{ions}}$$

溶液本体单位体积中个数为 n_{i0}

$$K = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon kT} \sum n_{i0} Z_i^2}$$

$$K_Z \propto \sqrt{\sum n_{i0} \propto \sqrt{\sum m_i}} \quad \text{或} \quad \sqrt{\sum C_i}$$

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

$$K_Z \propto \sqrt{\sum n_{i0} \propto \sqrt{\sum m}} \quad \text{或} \quad \sqrt{\sum C}$$

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

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

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

当离子价数升高时, 双电层被压缩

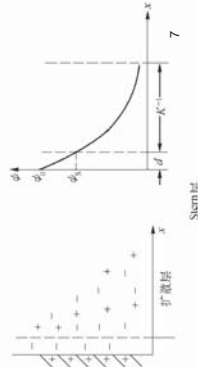
双电层的溶液一侧由两层组成, 第一层离子在固体表面附近, 其分布情况与在溶液里不同, 由于固体表面上静电吸引和范德华力对离子有一定的吸附作用, 使被吸附离子紧贴于固体表面, 形成一个固定的吸附层, 叫紧密层或 Stern 层。第二层为扩散层, 它从紧密层开始到溶液内部, 紧密层与扩散层间具有滑动面, 对应的电势叫分散电势 ψ_s 边界条件 $x=d$ 时 $\psi = \psi_s$

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

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

当 $Z_0 \psi < kT$ 时

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



7 GC 扩散双电层模型

假设

双电层电势分布 (设与固相表面相距 x 处电势为 ψ , 电荷密度为 ρ , i 粒子的单位体积内数目为 n_i , 在溶液本体单位体积中个数为 n_{i0} , 粒子的价数为 Z_i)

$$\frac{d\psi}{dx} = - \sqrt{\frac{2kT}{\epsilon} \sum n_{i0} \left[\exp \left(- \frac{Z_i e_0 \psi}{kT} \right) - 1 \right]}$$

K 与 K_Z

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

$$\psi = \psi_0 \exp \left(-K_Z x \right)$$

$$K = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon kT} \sum n_{i0} Z_i^2}$$

$$K_Z = \sqrt{\frac{2Z_0^2 e_0^2 n_0}{kT \epsilon}}$$

(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

$$q = \sqrt{8n_0 \epsilon kT} \sinh \left(\frac{Z_0 e_0 \psi_0}{2kT} \right)$$

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。

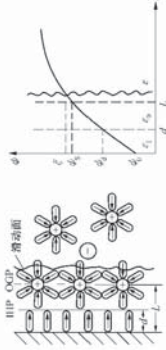
4 BDM 模型

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

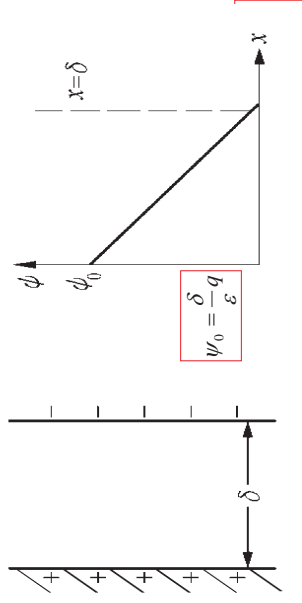
主要考虑到金属电极与电解质溶液界面水分子的影响, 紧靠电极表面的内层为吸附的水分子偶极层(厚度为 d), 也叫外亥姆霍兹层(OHP), 外层是厚度为 L 的水化离子层, 也叫外亥姆霍兹层(OHP)。

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



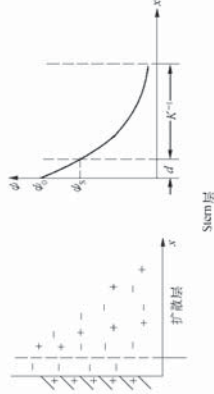
(c) 讨论 K 与 K_Z



$$\psi_0 = \frac{\delta}{\epsilon}$$

3 Stern 双层模型

溶液中离子占有一定的体积, 也就是在求 q 时积分下限不是从 $x=0$ 处, 而是要从 $x=d$ 处开始。 d 相当于离子水化半径(有的人也认为是离子半径), 因此有 $x=d$ 处。



d 相当于紧密层中离子的半径, K 是扩散层的厚度。

分散电势 ψ_s 与动电势 ξ 的异同

① ψ_s 是热力学电势, ξ 是运动产生的, 温度 $T=0$, $\xi=0$, $\psi_s \neq 0$, 二者物理意义不同。

② 数值上一般 $|\psi_s| \geq |\xi|$ 成立。稀溶液时二者近似相等。

③ ξ 与实验条件有关: a. 滑动面实际很难确定, 受实验条件影响极大; b. 粒子的大小不同, ξ 与 d 的关系不同; c. 特性吸附对 ξ 有影响, q 电量、 η 粘度的变化也会导致 ξ 不同。

动电现象 (电动现象):

固-液界面双电层中固相一侧与液相一侧带有电量大小相等但符号相反的电荷, 液相一侧电荷在外电场或外力的作用下要产生相对运动, 这一现象统称为动电现象。

- ① 电泳. 在电场力作用下, 溶胶粒子和它所负载的离子, 向着与自己电性相反的电极方向迁移, 对于液相(溶剂)对固相的相对运动的现象。
- ② 电渗. 在电场力作用下, 液相(溶剂)对固相的相对运动的现象。
- ③ 沉降电势. 在外力作用下, 使带电粒子作相对于液相(溶剂)的运动所产生的电势。“沉降”二字起源于外力, 一般是重力的原因。
- ④ 流动电势. 在外力作用下, 使液体(溶剂)沿着固相表面流动, 由此产生的电势称之为流动电势。

5 球对称双电层

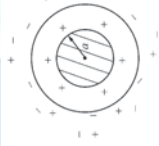
$$\psi = \frac{A}{r} \exp(-Kr)$$

边界条件 $r = a, \psi = \psi_0$

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

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

说明 ψ_0 相当于两个同心圆壳电容器上的电势

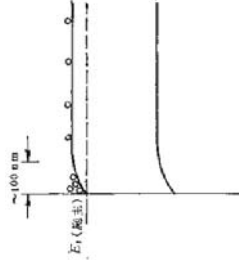


2.6.2 半导体表面空间电荷效应

积累层

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。

例如，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。



13

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。

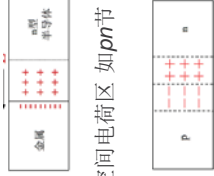
电子转移后，形成 O_2^- 离子， O_2^- 负离子将移到较接近表面阳离子的位置，在此新位置上可能发生局部共价相互作用，产生比中性氧分子更低的能级。

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。

16

2.6.2 半导体表面空间电荷效应

一边为平板电荷另一边相反的电荷在表面形成一个空间电荷区 如金属半导体表面



两个半导体表面：两个空间电荷区 如pn节

半导体表面在外置电场作用下

11

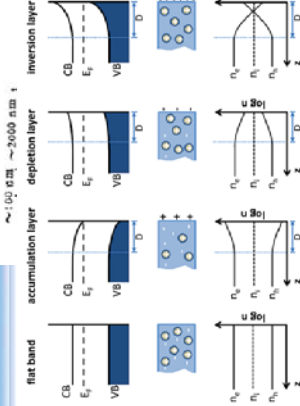
2.6.2 半导体表面空间电荷效应

反型层

在反型状态下，反型载流子紧靠表面的薄层内，其厚度比下面的耗尽层薄得多。层是一个厚度可以忽略的薄层近似，其耗尽层上。

半导体 还有耗尽层及平带结构

能带弯曲的原因？



14

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。

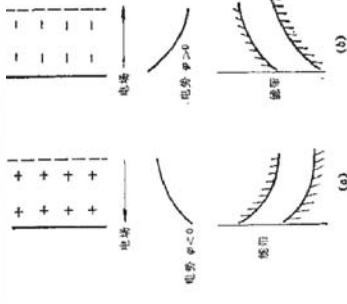
如果键合的改变需要伴随原子的重新定位，那么将会形成两种基态结构，

- 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。

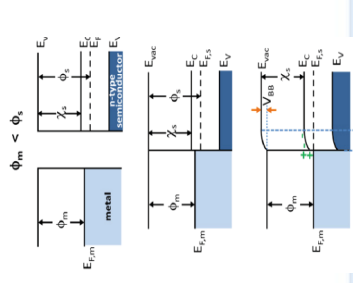
17

2.6.2 半导体表面空间电荷效应

能带弯曲



功函 Φ ：电子要脱离原子必须从费米能级跃迁到真空静止电子(自由电子)能级。这一跃迁所需要的能量叫功函。这个定义和电子逸出功一样，只是从不同的角度讲的而已。

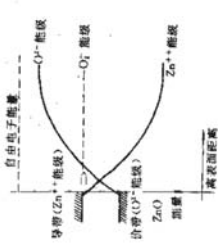


2.7 表面态化学

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

图右面表示孤立离子 Zn^{2+} 和 O^{2-} 的能级，左面表示氧化锌离子型半导体的能带，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。



15

2.7 表面态化学

2 与被吸附物存在多种价态相关

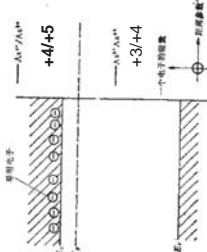
价态改变时可以生成不稳定的粒子（中间价态）。当这种物质被吸附后，俘获来自表面的一个电子或空穴变成这种不稳定价态，这时它即可以给回电子或空穴粒子回到原来的稳定态，或者再俘获一个电子或空穴而达到另一个稳定价态。

18

2.7 表面态化学

2 与被吸附物存在多种价态相关

如n型半导体砷离子的吸附，稳定价态是+3和+5，设被吸附的砷离子处于+3价，其对应的能级以+3/+4表示，能被占据时为+3，未占时为+4。因为+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。但是+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。



19

3 极性介质或极性共吸附物对表面态的影响

高极性物质的极化强度的**热涨落**也将导致表面态能级的涨落。

处在不停热运动中水分子的，若水分子因转动使它的带正电的氢离子面向表面，表面将吸引电子，导致较低的表面态能级，若水分子转动使带负电的氧离子面向表面，则将排斥电子，使表面态具有较高的能量。

每种表面态能级的变化都显示出随时间的涨落，其能量呈高斯分布。

22

5 表面化学键影响因素

(2) 表面化学键断裂与压力变化的关系

由于被吸附物压力的变化，即使固体表面加热到相同的温度，脱附物并不相同。

CO吸附在Ni (111) 表面上，若CO压力小于1333.3Pa或接近真空，加热固体到500K以上，被吸附的分子脱附到气相的状态仍是CO分子，即在脱附以前未解离。

如果是在较高压CO压力下加热到500K，CO分子解离。

其原因就是两个不同压力下，CO的覆盖度不同，在较高压力下覆盖度增加，那些被迫长时间停留在表面上的分子可以解离。

2 与被吸附物存在多种价态相关

这样两个态的平衡占有率可以用费米统计表示。

$$\frac{A_{Ag^{3+}}}{A_{Ag^{4+}}} = \exp\left(-\frac{E_{Ag^{3+}} - E_F}{k_B T}\right)$$
$$\frac{A_{Ag^{4+}}}{A_{Ag^{5+}}} = \exp\left(-\frac{E_{Ag^{4+}} - E_F}{k_B T}\right)$$

其结果是，+3/+5在表面处于平衡，费米能级将处在两个能级之间并随两态浓度比而变化。

$$E_F = \frac{1}{2} (E_{Ag^{3+}} + E_{Ag^{5+}}) + \frac{1}{2} k_B T \ln \left[\frac{A_{Ag^{3+}}}{A_{Ag^{5+}}} \right]$$

20

4 单值的分子轨道宽化成能带

被吸附物单值的分子轨道可以宽化成真正的能带或表面能带。

其**宽化**可由**四种机理**发生：

表面位置不均匀性，极性介质和极性极性共吸附物，被吸附物分子轨道的重叠，吸附物分子轨道与固体表面能带的相互作用。

前两种因素引起表面态能量是**对时间**或**一个表面区域**的平均值，使能级宽化成**表面能带**。

后两种因素引起能级宽化成**真正的能带**。

23

5 表面化学键影响因素

(2) 表面化学键断裂与压力变化的关系

压力还可能使被吸附物发生重排和其它化学变化，如在Ag-O₂体系，当将金属在氧压高于1333.3Pa下加热，表面上可以形成类似条件低氧压下所不能形成的表面氧结构和新含氧物类。

(3) 表面不均匀性对表面键合的影响

表面有阶梯和折皱等不均匀性存在，对表面化学键影响明显。在铟和钨这些金属表面上，当有均匀性存在时，一些分子就解离，而在光滑低密勒指数表面，分子则保持不变。

25

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**被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。

21

5 表面化学键影响因素

(1) 表面化学键随温度变化而异。

物理吸附只是发生在接近或低于被吸附物所在压力下的沸点温度，而化学吸附所发生的温度远高于沸点。随着温度的增加，被吸附分子中的键还会陆续断裂以不同的形式吸附在表面上。

乙烯在W上的吸附，乙烯在200K时是以完整分子形式吸附在W (110) 表面，当温度升至300K时，它断了二个C-H键，改为以乙炔C₂H₂形式吸附在表面，继续加热至500K，再断裂两个C-H键。

紫外光电子谱UPS证明在W表面上此时出现C₂单元，温度再进一步增高到1100K，C₂分解，只有碳原子留在表面。

24

5 表面化学键影响因素

(3) 表面不均匀性对表面键合的影响

乙烯在200K Ni (111) 面上为分子吸附，而在带有阶梯的6 (111) × (100) 镍表面上150K即分解。乙炔在此带有阶梯的Ni表面上，温度即使低至150K也可以完全脱氢形成C₂。

用高分辨率的电子能量损失谱 (HREELS) 进行研究表明此C₂低于180K可分解为碳原子，相反地**乙炔**在Ni (111) 面上直到400K均保持完整，并且在400K后表面上C-C键在C-H键断以前先断掉了。所以不仅带阶梯表面加速C₂H₂的分解，同时展示键断活性也不同。

27