

表面化学物理

〔美〕 S. Roy Morrison 著

赵璧英 刘英骏 卜乃瑜 等译

谢有畅 校

北京大学出版社

内 容 简 介

本书将表面化学和表面物理作为一门统一的学科,系统阐述了表面科学的现代观点。在运用最新理论和实验技术阐明固体表面电子能级本质的基础上,评述了各种化学模型和物理模型。全书共分十章。前五章着重于有关的基础理论和实验技术。后五章介绍表面科学在添加剂、吸附、固-液界面、半导体表面光效应和催化方面的应用。

本书可供学习或从事表面化学、表面物理、催化剂、半导体、材料科学和电化学等与表面科学有关专业的学生、教师和科研人员及科技工作者阅读、参考。

S. Roy Morrison

THE CHEMICAL PHYSICS OF SURFACE

1977 Plenum Press, New York and London

表 面 化 学 物 理

[美] S. Roy Morrison 著

赵璧英 刘英骏 卜乃瑜 等译

谢有畅 校

责任编辑: 赵学范

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

89920部队印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 32 开本 12.75 印张 310千字

1984年12月第一版 1984年12月第一次印刷

印数: 00001—11,000 册

统一书号: 13209·92 定价: 2.50 元

目 录

符号	1
第一章 引言	6
1.1 表面态和表面位置	6
1.1.1 表面的化学描述和电子描述的比较	6
1.1.2 在能带图上表示表面态	9
1.1.3 在表面态模型中的 Fermi 能级	10
1.1.4 表面位置模型和表面态模型的应用范围	11
1.2 外来物质与固体表面成键	12
1.2.1 相互作用类型	12
1.2.2 化学键	15
1.2.3 固体上的酸性和碱性表面位置	18
1.2.4 吸附质在各种类型固体上成键	21
1.2.5 表面原子的运动: 弛豫、重建和重新定位	22
1.2.6 吸附质-固体络合物的电子能级(表面态)	23
1.3 离子型固体上的表面水合	24
1.4 表面不均匀性	26
参考文献	29
第二章 空间电荷效应	31
2.1 概述	31
2.1.1 含有两个平面片电荷的双电层	34
2.1.2 由固定的离子引起的空间电荷: 耗尽层	35
2.1.3 能带图中的双电层, 钉住的 Fermi 能级	37
2.2 具有活性表面粒子的空间电荷效应	40
2.2.1 累积层	42

2.2.2 反型层	43
2.3 电子及空穴在固体与其表面之间的转移	44
2.3.1 俘获或注入电子和空穴的基本物理模型	45
2.3.2 表面势垒有大的改变时电子和空穴的转移	49
2.3.3 在极性介质中电荷向表面粒子转移: 涨落能级机理	51
参考文献	59

第三章 实验方法 60

3.1 以电学和光学技术为基础的表面测定法	61
3.1.1 功函数	61
3.1.2 表面电导	62
3.1.3 电反射	64
3.1.4 场效应	65
3.1.5 表面光电电压	66
3.1.6 双电层电容	68
3.1.7 沟道测量	70
3.1.8 粉末电导	71
3.1.9 椭偏光测量	72
3.1.10 其他电学和光学测量法	74
3.2 表面光谱	74
3.2.1 紫外光电子能谱(UPS)	75
3.2.2 能量损失谱(ELS)	8
3.2.3 软X射线出现电势谱(SXAPS)	81
3.2.4 场发射(FEM)	82
3.2.5 场离子显微镜(FIM)	84
3.2.6 离子中和谱(INS)	85
3.2.7 低能电子衍射(LEED)	86
3.2.8 测定表面化学组成的方法	88
3.2.9 入射粒子束引起化学反应的研究	91
3.3 化学方法	93
3.3.1 红外吸收	93
3.3.2 程序升温脱附	95
3.3.3 气体酸、碱或指示剂的吸附	96
参考文献	98

第四章 没有吸附质的表面	104
4.1 引言	104
4.1.1 固体的分类	104
4.1.2 清洁表面的制备	106
4.2 理论模型	108
4.2.1 量子力学模型	108
4.2.2 半经典模型: 离子固体的 Madelung 模型	118
4.2.3 共享电子对模型: Lewis 位置和 Brønsted 位置	122
4.2.4 各种表面态及位置的比较	126
4.3 对无吸附质离子固体的测量	130
4.3.1 离子固体的重建	130
4.3.2 对离子固体的物理测量	131
4.3.3 对离子固体的化学测量	137
4.4 对无吸附质共价固体或金属固体的测量	145
4.4.1 共价固体和金属固体的重建	145
4.4.2 对共价固体内禀表面态的电测量	147
4.4.3 表面光谱测量	151
参考文献	155
第五章 外来物质在固体表面上成键	160
5.1 在成键情况下的重建和重新定位	160
5.2 成键的半经典模型——表面分子	162
5.2.1 表面分子模型与刚性能带模型的比较	162
5.2.2 吸附质与共价固体或金属固体成键	165
5.2.3 吸附质与离子型固体成键	171
5.2.4 多层吸附: 新相的发展	174
5.3 吸附质-固体键的各种量子模型	177
5.3.1 固态理论: 半无限晶体	178
5.3.2 簇模型	178
5.3.3 相互作用的表面分子(典型的 Hamilton 分析)	180
5.3.4 其他量子力学模型	184
5.3.5 评论	184
5.4 在共价或金属固体上吸附质表面态的测量	185
5.4.1 测量中的屏蔽位移和其他不准确性	185

5.4.2 键角	188
5.4.3 吸附质-吸附剂键的表面态能级	189
5.5 表面态化学	194
5.5.1 与成键相关联的表面态能级的改变	194
5.5.2 极性介质或共吸附质对表面态能量的影响	197
5.5.3 当量大于一的外来吸附质所引起的表面态	199
5.6 表面态能带的形成	202
参考文献	204

第六章 固体表面上的不挥发外来添加剂

6.1 概述	208
6.2 添加剂的分散度	209
6.2.1 分散添加剂的技术	209
6.2.2 分散度的测量	211
6.2.3 分散粒子的聚结: 吸附质的表面扩散	212
6.3 原子簇, 分子和固体之间的过渡	214
6.4 用添加剂控制表面性质	218
6.4.1 理论讨论	218
6.4.2 添加剂效应的观察	223
6.5 真实表面	232
参考文献	234

第七章 吸附

7.1 吸附等温线和吸附等压线	238
7.1.1 物理吸附	238
7.1.2 吸附热和吸附活化能, 不可逆化学吸附	242
7.1.3 吸附质超结构	250
7.2 半导体上的离子吸附	253
7.2.1 吸附粒子表面态的描述	253
7.2.2 离子吸附的观测	260
7.3 定域键吸附	268
7.3.1 在离子型固体上的吸附	269
7.3.2 在铂上的吸附	275
参考文献	279

第八章 固-液界面	283
8.1 引言.....	283
8.2 理论.....	285
8.2.1 电化学测量中的双电层和电势.....	285
8.2.2 固体和溶液中离子之间的电荷转移.....	289
8.2.3 相对于带边的表面粒子的能级.....	294
8.3 半导体电极的观测.....	296
8.3.1 测量方法.....	296
8.3.2 自由基的产生(电流倍增).....	299
8.3.3 能级和带边的测量.....	302
8.3.4 其他的电荷转移测量,俘获截面.....	307
8.4 固-液界面与固-气界面的比较.....	317
参考文献.....	318
第九章 半导体表面的光效应	322
9.1 概述.....	322
9.2 简单的空穴-电子复合.....	324
9.2.1 理论.....	324
9.2.2 实验结果.....	326
9.3 光吸附和光脱附.....	329
9.3.1 理论.....	329
9.3.2 光吸附和光脱附的实验观察.....	334
9.4 光催化作用.....	338
9.4.1 吸附物的光分解.....	339
9.4.2 光激催化反应.....	340
9.5 用光子直接激发表面态.....	343
参考文献.....	346
第十章 多相催化中的表面位置	350
10.1 一般概念.....	350
10.1.1 催化剂的作用.....	350
10.1.2 多相催化中的某些关联.....	351
10.2 涉及台阶和其他几何因素的表面位置.....	354
10.3 催化反应中酸性位置和碱性位置的作用.....	356

10.4	与配位不饱和的金属和阳离子位置成共价键	358
10.5	在催化氧化作用中的位置.....	361
10.5.1	引言	361
10.5.2	催化氧化作用中的氧交换位置	364
10.5.3	悬空键作为吸附和电子交换的活性位置	371
10.5.4	作为电子的源和壑的宽带: n 型和 p 型半导体	376
10.6	催化氧化的例子	380
10.6.1	铂	380
10.6.2	部分氧化催化剂: 钨酸铈和钨酸铁	382
	参考文献	388

符 号*

罗 马 字

a	离子半径
A	面积, 自由原子的电子亲和势, 原子符号(如 AB 型晶体中)
b	Langmuir 等温式[式(7.3)]中的常数
B	原子符号(如 AB 型晶体中)
v	电子热运动速度
c_i	溶液中离子 i 的浓度
c_{ox}	溶液中氧化剂(能级未占)的浓度
c_{red}	溶液中还原剂(能级已占)的浓度
C	电容[式(3.7)]
C_H	Helmholtz 电容
C_{sc}	空间电荷层电容
D	分散度(在 6.2.1 节中定义)
e	电子, 电子的电荷量
e^-	电子
E	能量
E^0	溶液中氧化还原对的标准氧化势(还原势)
E_{redox}^0	溶液中类似于 Fermi 能的一个能量参数[式(8.19)]
E_A	吸附活化能
E_c	导带边能量

* 用于象 UPS, AES 等测量技术的缩写, 参见表 3.1。

E_{cs}	表面处导带边
E_D	脱附活化能
E_e	无穷远处自由电子的能量
E_F	Fermi 能
$E_F(\text{ref})$	与溶液中参考电极相连接的金属的 Fermi 能, $E_F(\text{H}_2)$ 是与氢参考电极相连的金属的 Fermi 能
E_g	半导体禁带宽度
E_m	有效表面态能量[式(5.17)]
E_{ox}	溶液中氧化剂(能级未占)的平均能量
E_{O_2}, E_O	氧分子, 氧原子的能级
E_p	极化电介质中的能量
E_{red}	溶液中还原剂(能级已占)的平均能量
E_1, E_1, E_2	表面态能级
E_v	价带边能量
E_{vs}	表面处价带边
f	Fermi 分布函数[式(2.14)]
G	样品的电导
ΔG	反应中自由能变化
h	Planck 常数
h^+	空穴
H_0	酸强度, 一个位置的酸性
H	Hamilton算符或Hamilton函数
J	电流密度
J_a	阳极电流密度
J_0	电极上的交换电流密度, 即静电流为零时各方向的电 流
J_p, J_e	空穴引起的电流密度, 电子引起的电流密度
k	Boltzmann 常数
K_n	表面态俘获电子的速率常数

K_p	表面态俘获空穴的速率常数
L	Langmuir = 10^{-6} Torr s
LDS	局部态密度
M	化合物 MX 中带正电的原子的符号
n_i	电子发射常数[式(2.37)]
n_b	导带中体电子密度
n_s	表面处导带电子密度(单位体积)
n_t	表面态电子密度(单位面积)
$N(E)$	作为能量的函数的电子能级密度
ΔN	从平带算起电子密度(单位面积)的改变量
N_A	受主密度
N_c	导带的有效态密度
N_D	施主密度
N_{sc}	空间电荷区固定电荷密度
N_t	表面态密度
N_v	价带的有效态密度
O_L^{2-}, O_L^-	表面晶格氧离子, 失去一个电子的表面晶格氧离子
O_x	氧化剂(电子受主)的符号
p	压力(p_{O_2} = 氧的分压等), 空穴密度
ΔP	从平带算起空穴密度(单位面积)的改变量
p_i	空穴发射常数[式(2.42)]
p_b	价带体空穴密度
p_t	表面态空穴密度(未占态密度)
q	电子电荷
Q	电荷(coulomb), 吸附热
Q_c, Q_p	化学吸附热, 物理吸附热
Red	还原剂(电子施主)符号
s	表面复合速度[式(9.19)], 吸附粘着系数
S	表面位置, 在所研究的离子附近的分子构型

T	温度, 通常用 $^{\circ}\text{K}$
U	稳态时载子的表面俘获速率[式(9.1)]
U_p, U_n	表面态上净空穴俘获速率, 净电子俘获速率
U_s	eV_s/kT
$W(E)$	涨落能级能量为 E 的几率
x	从表面到某处的距离, 距离参数
x_0	表面空间电荷层的起点位置
X	化合物 MX 中带负电的原子符号
z	原子所带部分电荷
z_i, z_A, z_B	Hückel 理论中的参数
Z	离子的形式价数, 溶液中离子的热运动速度

希 腊 字

α	Hückel 模型中的库仑积分[式(4.6)], 电化学理论中的转移系数[在式(8.14)后给出定义]
$\bar{\alpha}$	AB 型晶体 α 的平均值
β	Hückel 模型中的共轭积分[式(4.7)]
Γ_x	吸附质 X 的表面密度
Γ_n	未占态密度
Γ_t	吸附位置表面密度
Δ	椭偏光测量法中被测参数(3.1.9 节)
ϵ_0	自由空间电容率
η	电极上的超电压, 以零电流电压为相对标准
θ	表面覆盖度(Γ/Γ_t)
κ, κ_s	介电常数
κ_{op}	光学介电常数
λ	极性介质的重组能
μ	$E_c - E_F$
μ_n, μ_p	电子迁移率, 空穴迁移率

ν	频率
ρ	电荷密度
σ	俘获截面, 电导
$\Delta\sigma$	表面电导[式(3.5)]
ϕ	电势, 原子轨道或类氢波函数, 固体的功函数
ϕ_b	半导体体内电势
ϕ_s	表面电势
ψ	椭偏光测量法中被测参数(3.1.9 节), 波函数[式(4.1)]

上标和下标

ss	表面态
s_c	空间电荷
0	平衡值, 微扰前值
t	表示在表面态上的数值
s	表示表面上的数值
b	表示固体体相内的数值
ν, μ	整数, Hückel 理论中分子链内原子的编号
n, m	化学式中的小整数
$*$	活化态或激发态
ox	氧化态(所研究的未占能级)
red	还原态(所研究的已占能级)
L	代表晶格位置

第一章 引言

1.1 表面态和表面位置

1.1.1 表面的化学描述和电子描述的比较

在描述表面的化学性能和电子性能方面，有两种模型占压倒优势。一是原子模型，或称“表面分子”模型；二是能带模型，为强调起见，常称“刚性能带”模型。讨论固体表面的化学过程时，一般喜欢用原子模型；讨论固体和表面基团间的电子交换时，常常喜欢用刚性能带模型。原子模型用表面上的各种表面位置、原子或原子团来描述固体表面，基本上不考虑固体的能带结构。刚性能带模型通过表面态，即表面上可利用的局部电子能级来描述表面，在很大程度上忽略了各种表面粒子与邻近底物原子之间原子与原子相互作用的微观细节。

在研究吸附粒子的理论和实验工作中，有很恰当的例子可以说明这种分歧以及人们正在如何解决它。几年前，这两种描述方法的分歧看来还是不可调和的。许多作者^[1,2]在表面理论方面强调刚性能带模型。用离域的 Bloch 波函数，即由于吸附原子和底物原子的电子亲和力不同而在表面上出现的表面态来描述电子。吸附质只是提供表面态能级，从固体俘获电子或把电子给予固体，但基本上不考虑吸附质和固体间局部相互作用。这个模型的优点在于：作为一级近似，数学描述与表面化学物质的种类以及局部的化学相互作用的细节无关。别的作者^[3-5]强调另一种模型，他们不把固体作为一个整体来考虑，只考虑吸附质原子与固体上一个特定表面原子或原子团完全局部的键合。如果感兴趣的主要是化学结合的微观详情，这个模型显然是比较好的。这一分

歧不仅存在于理论家中间。大多数物理学家和某些化学家在解释他们观察到的被吸附物的行为时，过分注重能带模型；而另一些人在解释他们的结果时，又完全忽略能带效应。

随着较好的处理方法和较先进的计算机的出现，一些近代理论^[6-10]正在把这两种方法最后结合起来。在不忽视总的固体本底能带的情况下，来分析表面原子加上一簇邻近原子，计算结果可望接近实验值。目前，正处在表面物理和表面化学发展进程中的一个令人振奋的时期，其根本原因在于正在对两种方法进行综合。然而，为了理解这种综合，首先必须了解这两种方法，即用于描述固体表面行为的强调表面位置的方法和强调表面态的方法。

我们将用“表面位置”这个术语描述在某一方面具有活性的微观表面原子基团。这些位置可以与均匀表面相关联，在表面的不均匀区域可以找到一些较活泼的位置。例如，均匀清洁表面上的“位置”可以是具有“悬空键”的基质晶格表面原子。“悬空键”是有高度电子亲和力的未占成键轨道，或者具有低电离势的已占成键轨道。“位置”可以是离子型晶体的表面阳离子，它与体相阳离子不同，未被足够数额的阴离子所补偿，因而具有高度的电子亲和力。“位置”也可以是具有高电场的一个部位，这种部位可以把极性分子吸引上来。这样一些位置可以以每平方米 10^{19} 个这么一个数量级的密度存在，即每一个表面原子作为一个位置。另一方面，这些位置可以和不均匀表面的各种缺陷关联，比如晶体台阶上的那些位置或位错在表面露头处的那些位置。在晶体台阶上会有这样一些位置，在它们上面吸附物可以与几个晶格原子相互作用，因而总的相互作用可以很强。当表面被台阶覆盖时，氧分子碰撞硅的表面后粘附上去的几率高了 500 倍^[11]。“位置”也可以是表面杂质。混合氧化物对气态电子给体（碱），例如氨，常表现出较任一单独氧化物更强的吸引力，如在 4.3.3 节中所讨论的那样。

表面态指表面的局部电子能级。我们特别感兴趣的能级，是一些在与固体体相离域电子能带交换电子或共享电子方面具有活性的能级。因此，我们讨论表面态时，常常对宏观性质比对规定表面态的微观原子轨道更感兴趣。量子力学表明，只要周期性遭到破坏，表面上就会出现局部能级。这样的表面态称为“内禀态”，是用各种方法作能带模型计算的起点(如在4.2节中将要讨论的那样)。例如，有所谓 Shockley 态，它是体相原子的价电子轨道有很大重叠的共价材料上的特征表面态。交换能稳定了这些体相价电子，表面原子的一些电子却处在指向表面的轨道上(悬空键)，不与相邻轨道重叠，因此占据的能级与体相价电子不同。另一个例子是“Tamm 态”，当表面原子的电子亲和能与体相原子不同时，就产生这种状态；这些表面原子上的电子所占据的能态也与体相电子不同。更一般地说，许多因素可以引起表面态能级。表面杂质、吸附质、甚至溶液中邻近的离子——近到可与固体能带交换电子者，都会产生局部表面能级，因而满足刚性能带模型中关于表面态的定义(更重要的是服从其数学关系)。

为了说明如何运用这两种方法，我们考虑半导体表面存在亚铁及铁离子杂质的情况。首先，我们假设铁离子的能级基本上不受固体的影响(如在后面将要讨论的那样。有了这个假设，刚性能带模型就能够对体系作有效的描述)。然后，我们可以认为亚铁离子和铁离子能按氧化还原过程与半导体交换电子，例如



按照刚性能带模型，应当用同一个表面态能级描述 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。如果表面态被电子占有，方程(1.1)中的表面粒子以 Fe^{2+} 形式存在。如果表面态未被占据，表面粒子以 Fe^{3+} 形式存在。与方程(1.1)相关联的表面态，即 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 表面态，所具有的能量应当由还原剂 Fe^{2+} 丢失电子的倾向来决定。更强的还原剂，例如 V^{2+} ，丢电子倾向更大， $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 表面态能级应当比 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 能级更高。换言之，表面基团在化学上的氧化还原性和它的表面

态能级之间应当有直接关系^[12-14]。在 8.2.3 节中,我们将研究氧化还原对的氧化还原势与其表面态能级之间的关系。

另一方面,在严格的表面位置(表面分子)模型中,忽略与能带的相互作用,而强调与邻近的一个或几个底物原子的局部相互作用。可以预料,底物原子与 Fe^{3+} 的相互作用和它与 Fe^{2+} 的相互作用应当是大不相同的,因此会相应地形成两个十分不同的“表面分子”。如果相互作用强,这两种情况所产生的电子能级应当相差很多。这种相互作用越强,与简单刚性能带模型的偏离也就越大,因为在该模型中表面态是单一的。在表面分子模型即表面位置模型中,我们用化学价理论描述表面上的强相互作用。

1.1.2 在能带图上表示表面态

图 1.1 示出一个半导体能带图,并以实例说明按照刚性能带模型化学性质和表面态能级之间的关系。本书常常用图 1.1 形式的固体能带图,即电子能级与距离参数的关系图来说明问题。在固体中,由于轨道的重迭,每个原子的单一电子能级结合起来,宽化成一个能带。在金属

中,已占能带的最上部与相邻的较高能带重迭,或已占能带的最上部仅被电子部分占有。对于半导体或绝缘体,最令人感兴趣的能带是在固体中价电子所占有的能带和与之相邻的激发态,即未占(基本上未占)能带。图 1.1 中用阴影表示这些能带。被价电子占有的能带称为价带,

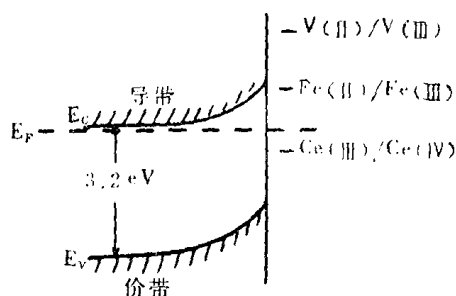


图1.1 一些氧化还原对的表面态,说明粒子的化学性质改变时预期的能级变化。此例中的半导体是 ZnO 。图中所标出的表面态与能带的相对位置将在正文中进一步讨论。

它的最高能级即价带边缘(顶)以 E_v 表示。相邻的那个较高能带即