

Fizyka powierzchni

4

Dr Piotr Sitarek

**Katedra Fizyki Doświadczalnej,
Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska**

Lista zagadnień

- Fizyka powierzchni i międzypowierzchni, struktura powierzchni ciał stałych
- Termodynamika równowagowa i statystyczna
- Adsorpcja, nukleacja i wzrost
- Fonony powierzchniowe
- Własności elektronowe
- Techniki badania powierzchni
 - quasi-elastyczne rozpraszanie (LEED)
 - nieelastyczne rozpraszanie (AES)
 - mikroskopia elektronowa (SEM)
 - skaningowa tunelowa mikroskopia (STM)
 - metody optyczne (spektr. Ramana)

Adsorpcja

Adsorpcja – akumulacja na międzypowierzchni ciało stałe - para atomów lub cząsteczek pochodzących z par.

Najważniejszą wielkością opisującą adsorpcje jest **energia adsorpcji (energia wiązania - binding energy)** – energia uwolniona gdy atom z par osiada na powierzchni.

Adsorpcja

Zjawisko **adsorpcji** można klasyfikować względem wartości energii wiązania:

- **adsorpcja fizyczna** – małe energie wiązania, głównie siły Van der Waalsa, prawie brak mieszania pomiędzy orbitalami adsorbatu i podłoża,
- **adsorpcja chemiczna** – duża wartość energii adsorpcji (wiązania), wiązania chemiczne pomiędzy adsorbatem i podłożem, wiązanie może być:
 - kowalentne – uwspólnianie elektronów,
 - jonowe – transfer elektronów.

Dotychczas rozróżnienie pomiędzy adsorpcją fizyczną a chemiczną następowało poprzez porównanie energii adsorpcji.

Adsorpcja

Siły Van-der-Waalsa pochodzą od fluktuacji w stanie podstawowym ładunku atomu – generowany jest dynamiczny moment dipolowy.

Energia wyindukowanego dipola w polu elektrycznym pierwotnego atomu jest ujemna (przyciąganie) i proporcjonalna do r^{-6} . W konsekwencji atomy się wzajemnie przyciągają, nawet przy nieobecności wiązań chemicznych.

Na mniejszych dystansach atomy doświadczają odpychania Pauliego (pomiędzy zamkniętymi powłokami). Odpychanie Pauliego wzrasta eksponentalnie ze zmniejszaniem się dystansu (dla wygody odpychanie zapisujemy jako proporcjonalne do r^{-12}).

Powyższe zapisujemy w postaci potencjału Lennarda-Jonesa:

$$V(r) = V_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$$

Adsorpcja

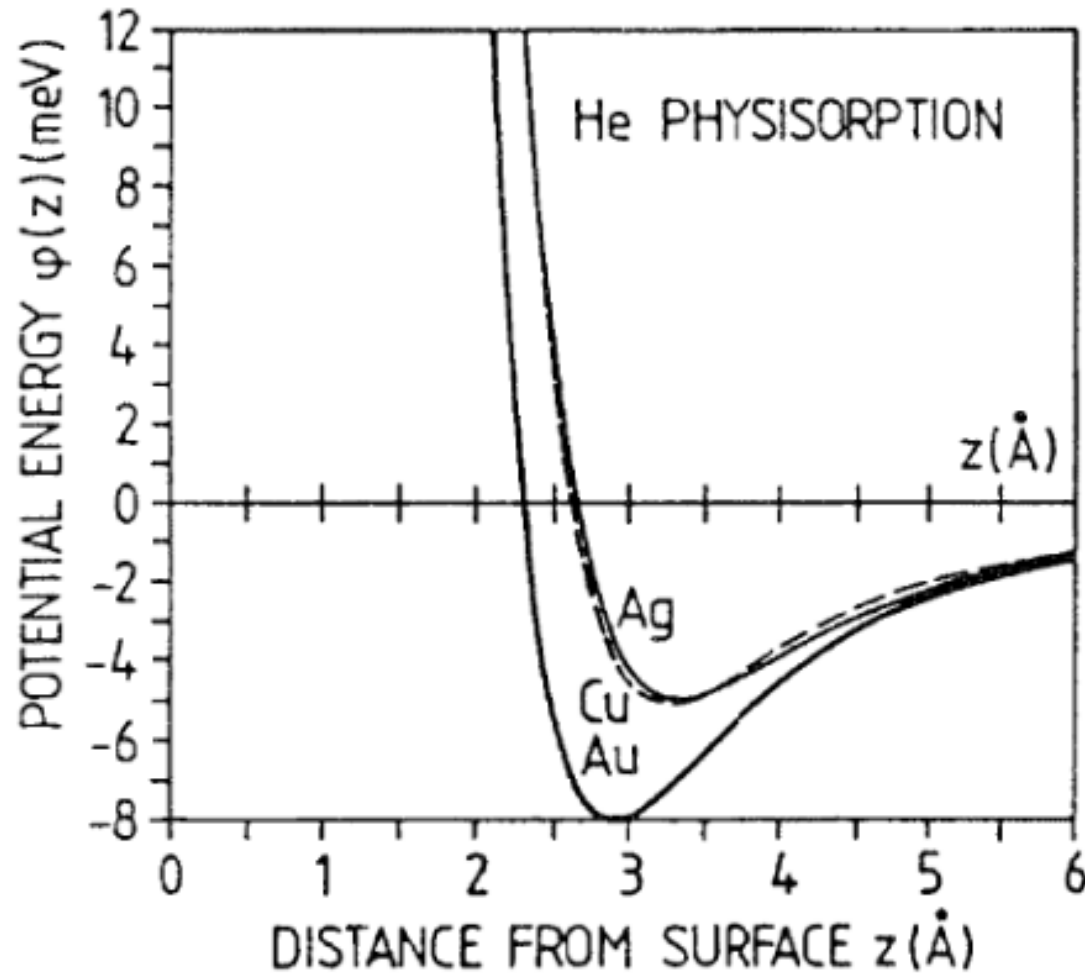
Potencjał Lennarda-Jonesa jest jedynym oddziaływaniem pomiędzy adsorbatem i atomami podłoża.

$$V(r) = V_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$$

Zatem oddziaływanie pomiędzy atomem adsorbatu i atomami powierzchni możemy zapisać jako

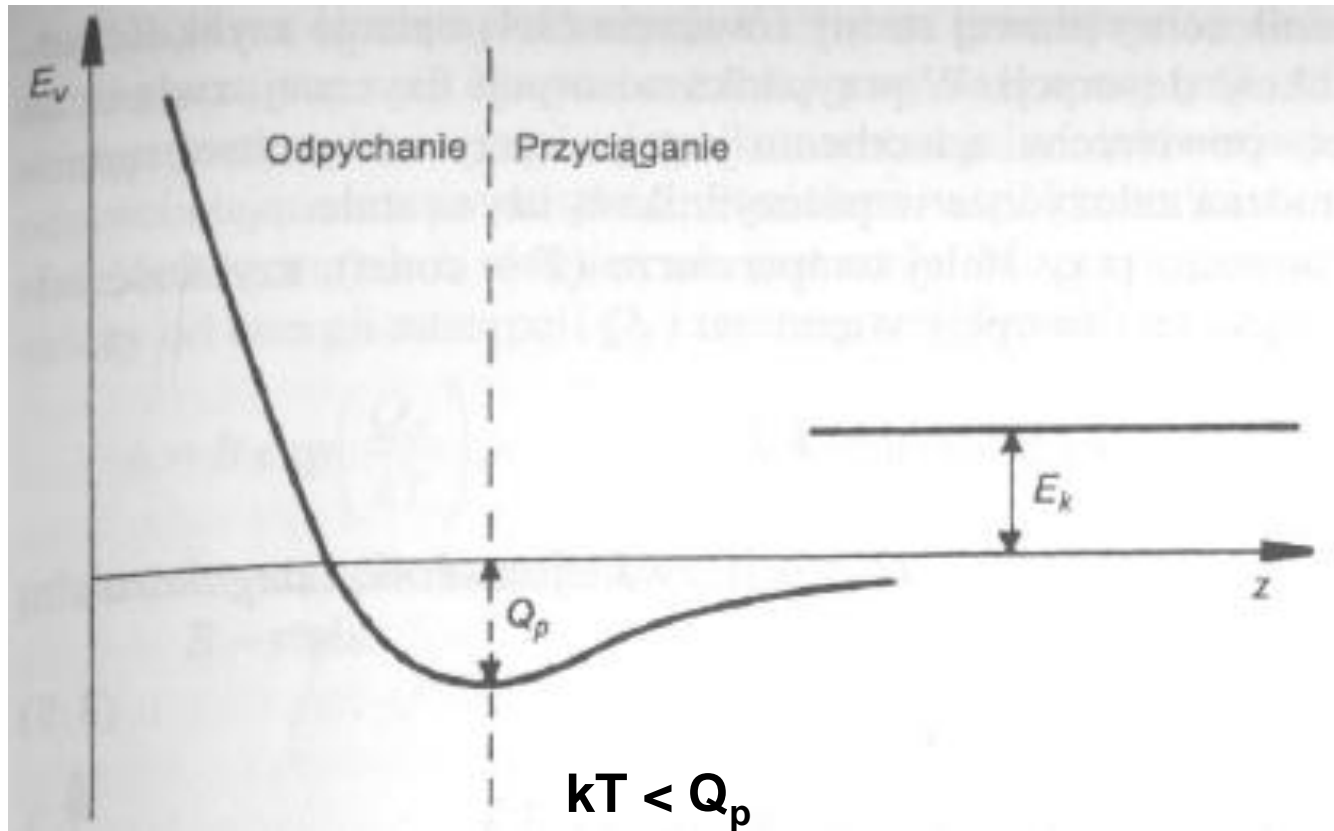
$$V_{\text{surf}}(\mathbf{r}_{\text{atom}}) = V_0 \sum_{n,\alpha} \left\{ \left(\frac{r_0}{|\mathbf{r}_{\text{atom}} - \mathbf{r}_{n,\alpha}|} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{|\mathbf{r}_{\text{atom}} - \mathbf{r}_{n,\alpha}|} \right)^6 \right\}$$

Adsorpcja



Obliczony potencjał fizysorpcji dla atomów He na różnych powierzchniach. Obliczenia w modelu „jellium” – równomiernie rozłożony ładunek

Adsorpcja



- cząsteczka traci en. kinetyczną (poprzez zderzenie z powierzchnią) i „wpada” w studnię potencjału o en. odpowiadającej energii adsorpcji fizycznej Q_p
- jeśli T jest zbyt wysoka i energia (termiczna cząsteczki) przekroczy Q_p , to cząsteczka odrywa się od powierzchni

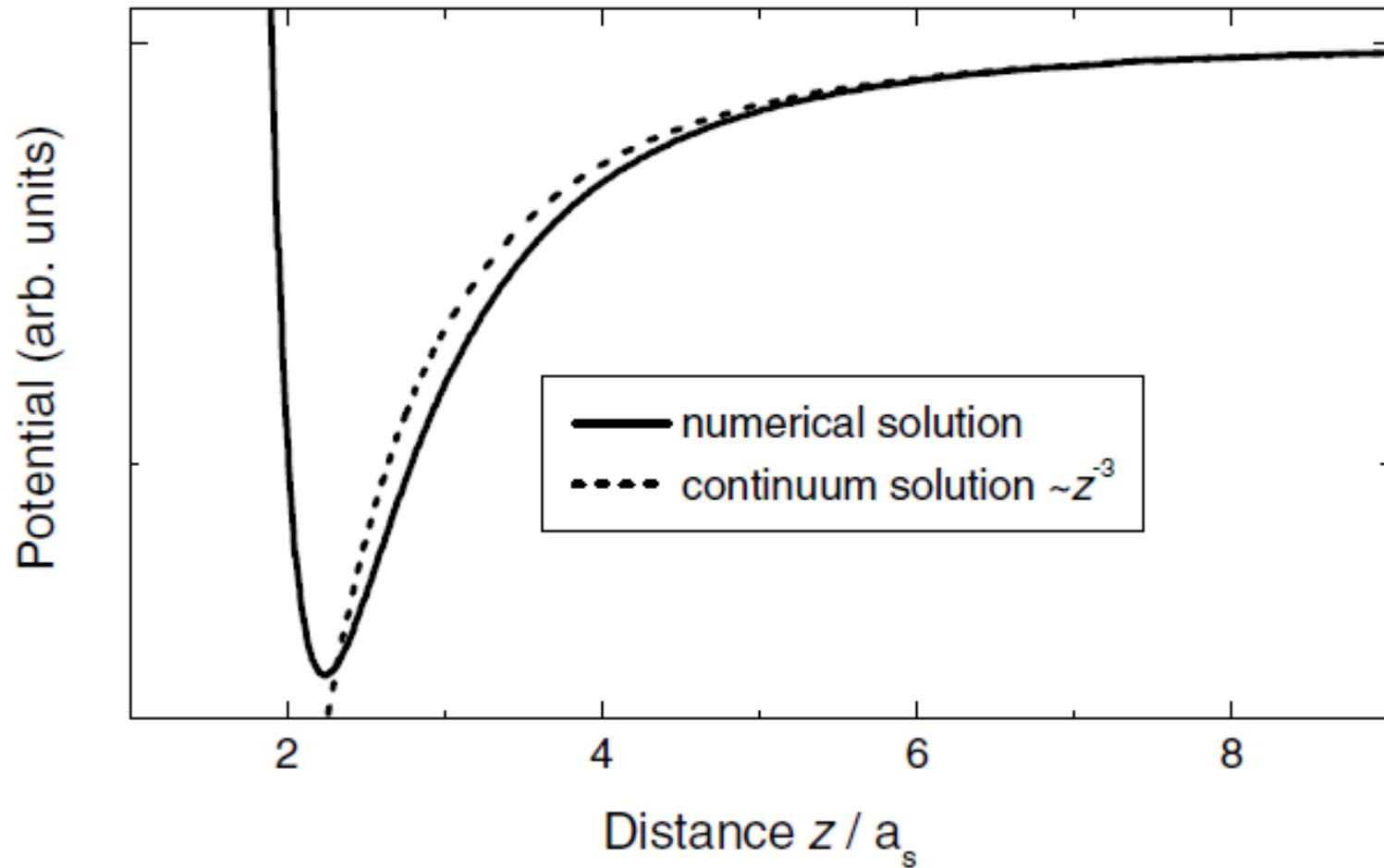
Adsorpcja

- średni czas przebywania cząsteczki na powierzchni można przedstawić zależnością

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_p}{kT}\right)$$

- gdzie τ_0 jest rzędu 10^{-12} s i odpowiada okresowi drgań cząsteczki w studni potencjału,
- można oszacować, że czas adsorpcji jest większy niż 1 s gdy $Q_p > 28$ kT,
- czyli dla en. adsorpcji poniżej 0,25 eV czas adsorpcji jest dłuższy od 1 s gdy temperatura jest poniżej 100K,
- fizycznie mogą być adsorbowane atomy np. na powierzchni metali

Adsorpcja



Wiązanie Van-der-Waalsa – na powierzchni kryształu fcc
(np. Xe on Pt(100))

Adsorpcja

Adsorbowane fizycznie cząsteczki są więc ulokowane relatywnie daleko od powierzchni – mogą się z łatwością po niej przemieszczać.

Adsorpcja fizyczna może być zaobserwowana gdy brak jest silnych oddziaływań chemicznych – zwykle w niskich temperaturach.

Gdy atom zbliży się do powierzchni oddziaływania chemiczne zaczynają dominować (nawet w przypadku gazów szlachetnych).

Dobrze zbadana jest adsorpcja gazów szlachetnych na metale przejściowe.

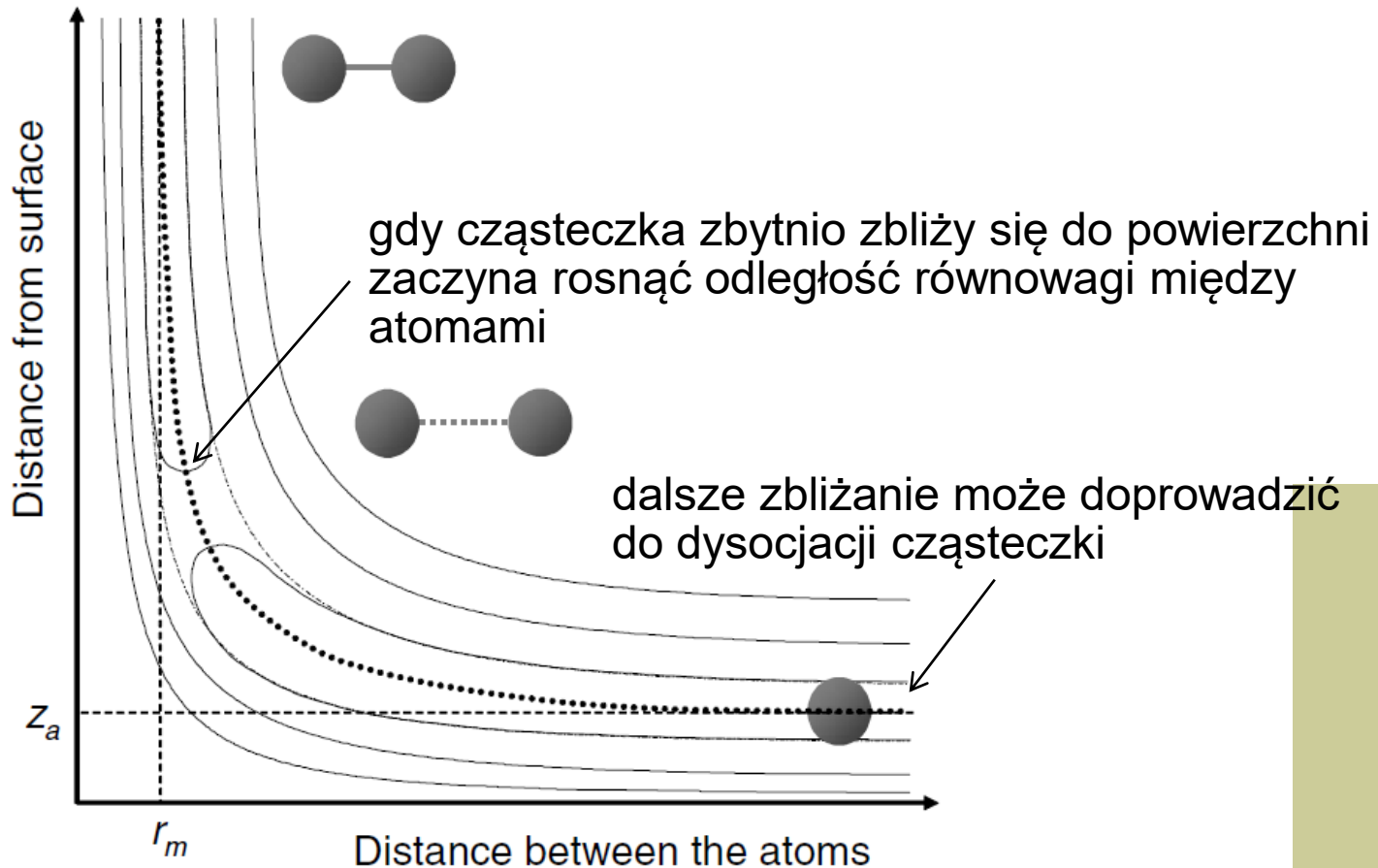
Eksperymentalnie zanotowano wyższą energię adsorpcji niż miałyby to wynikać tylko z samej adsorpcji fizycznej.

Znaczna redukcja pracy wyjścia (> 0.5 eV) podkreśla znaczny transfer ładunku z gazu na powierzchnię metalu.

Adsorpcja

Adsorpcja cząsteczek, np. H_2 , O_2 , CO i N_2

- potencjał atomowy dla cząsteczki zbliżającej się do powierzchni



Adsorpcja

Izoterma Langmuir'a

Izotermy opisują równowagę pomiędzy dwoma fazami – gazową i adsorbatu.

Kinetykę adsorpcji fizycznej możemy zapisać równaniem:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_2(\Gamma_t - \Gamma)p - k_1\Gamma$$

gdzie

Γ – koncentracja adsorbatu na jednostkę powierzchni,
 Γ_t – koncentracja centrów aktywnych na jednostkę powierzchni,
 k_1 – współczynnik szybkości desorpcji,
 k_2 – współczynnik szybkości adsorpcji,
 p – ciśnienie.

Adsorpcja

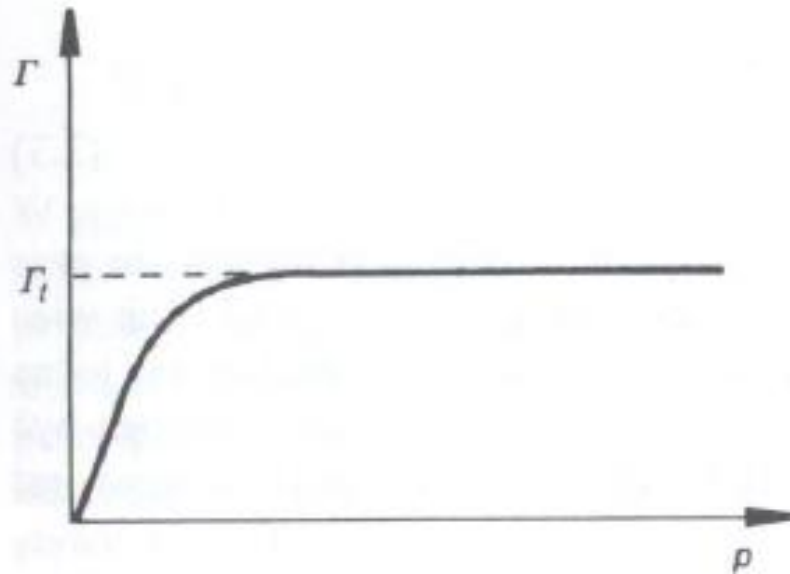
Izoterma Langmuir'a

Rozważmy równowagę pomiędzy gazem (idealnym) a adsorbatem w modelu nieoddziałującego gazu sieciowego (the non-interacting lattice gas model).

W stanie równowagi (w stałej temperaturze) $k_1 = k_2$ i

$$\frac{d\Gamma}{dp} = 0 \quad \text{więc} \quad \Gamma = \frac{\Gamma_t p}{p + b^{-1}}$$

$b = k_2/k_1$. Jest to równanie izotermy adsorpcji (Langmuir'a).

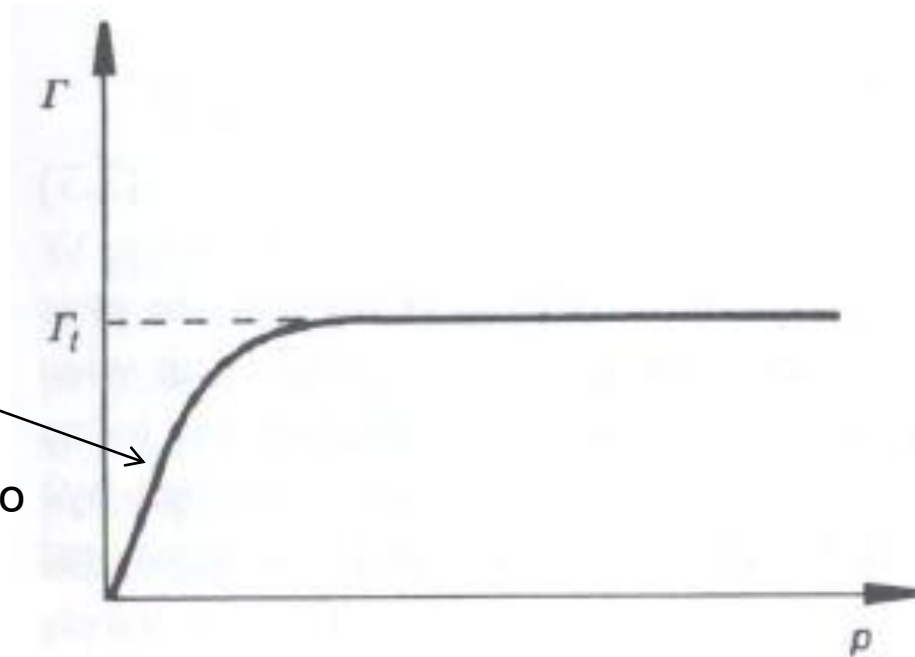


Adsorpcja

Izoterma Langmuir'a

$$\Gamma = \frac{\Gamma_t p}{p + b^{-1}}$$

gdy $p \ll 1/b$, to $\Gamma = \Gamma_t b p$
izoterma Henry'ego



Adsorpcja

Izoterma Langmuir'a

W rozważanym modelu zależność funkcji pokrycia od temperatury i ciśnienia można zapisać jako

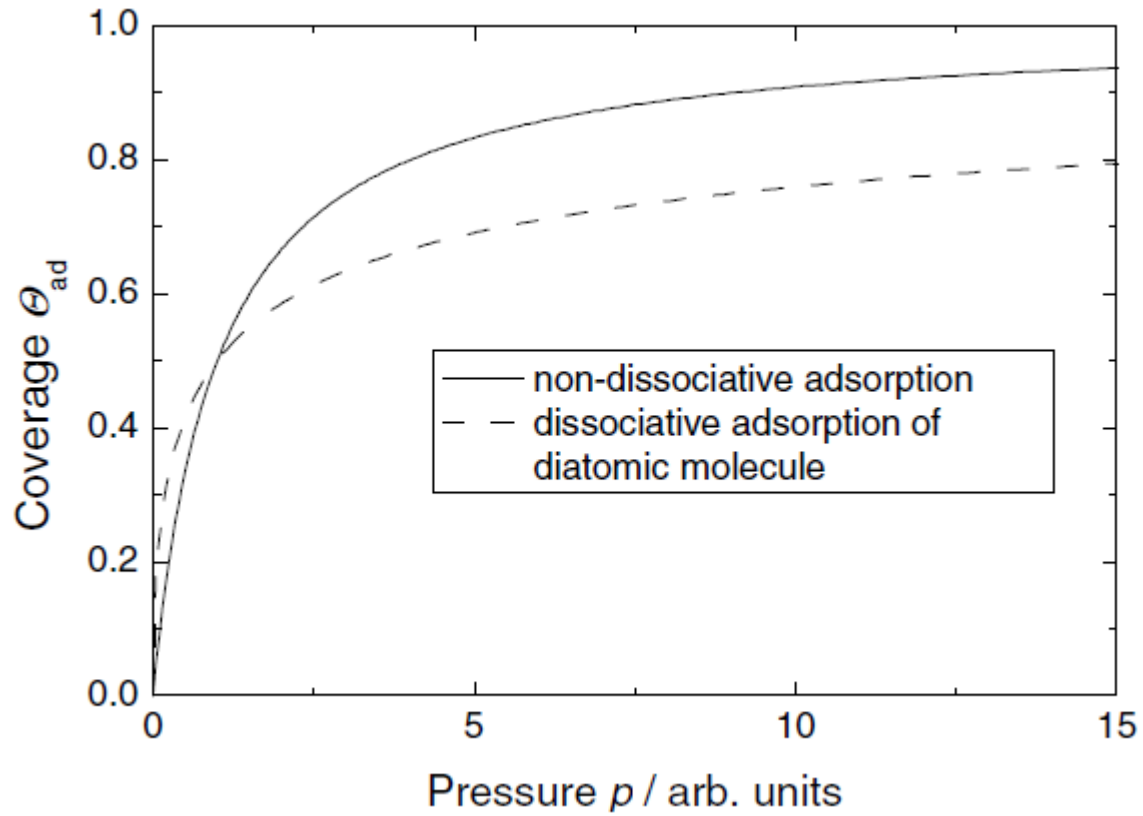
$$\left(\frac{\Theta_{\text{ad}}}{1 - \Theta_{\text{ad}}} \right)^\alpha = e^{\frac{E_g - \alpha E_{\text{ad}}}{k_B T}} \frac{h^3}{k_B T (2\pi m k_B T)^{3/2}} \frac{1}{Z_r} \frac{Z_{\text{vib,ad}}^\alpha}{Z_v} p$$

$\alpha = 1$ przypadek atomowy – izoterma Langmuir'a

$\alpha = 2$ cząsteczka dwuatomowa, np. O_2

Adsorpcja

Izoterma Langmuir'a



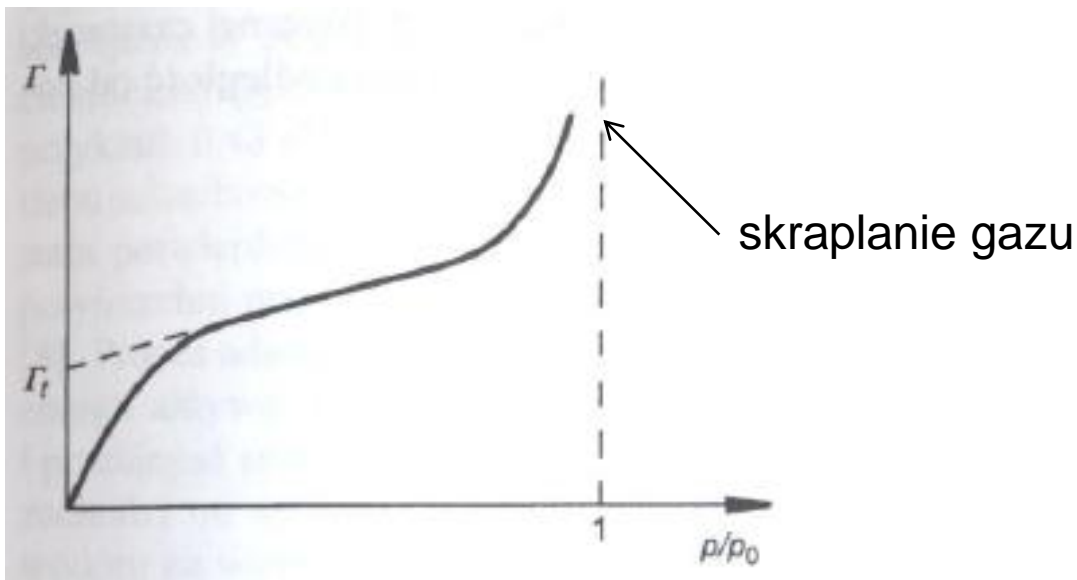
Adsorpcja

Izoterma Langmuir'a

Przy wielowarstwowych pokryciach k_1 i k_2 zwykle nie są stałe. Równanie izotermy adsorpcji, zapisane przez Brunauera, Emmetta i Taylora, ma postać:

$$\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{\Gamma_i C} + \frac{C-1}{\Gamma_i C} \frac{p}{p_0}$$

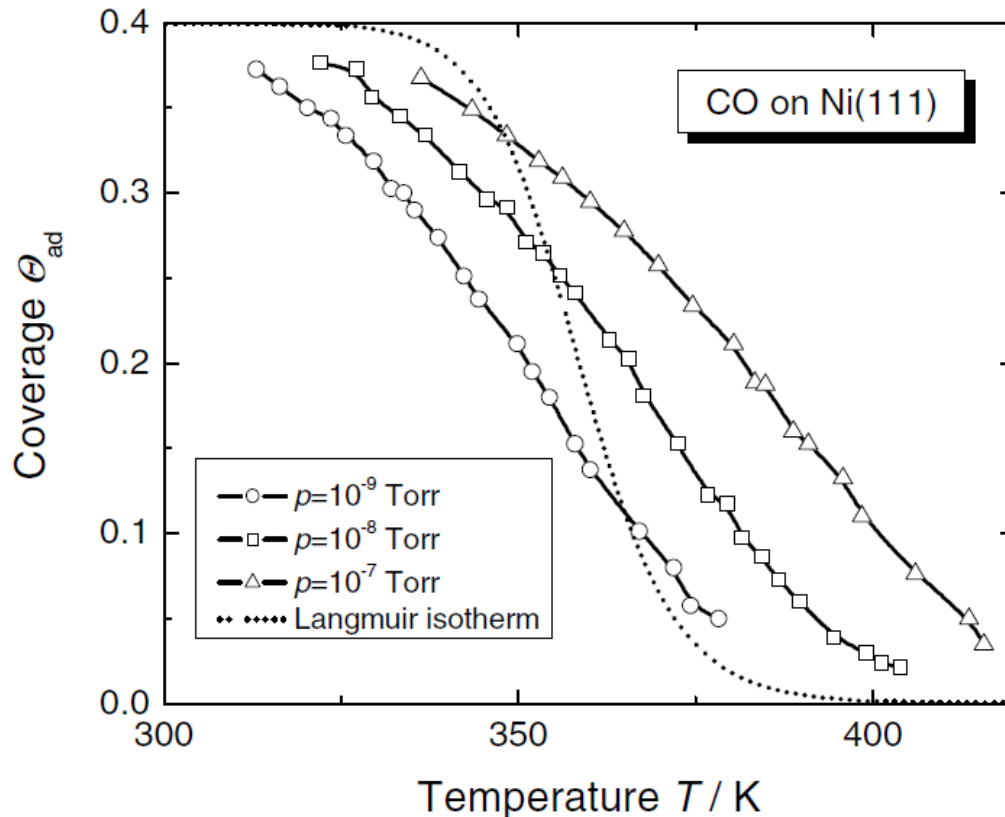
gdzie: p_0 – ciśnienie gazu odpowiadające prężności pary nasyconej,
 C – stała.



Adsorpcja

Model gazu sieciowego z oddziaływaniem średniego pola (Lattice Gas with Mean Field Interactions) – izoterma Fowler'a-Frumkin'a

Ze względu na płaszczyznowe oddziaływania adsorbatu eksperymentalnie zmierzone izotermy rzadko są zgodne z równaniem Langmuir'a.



Zanikanie jest dużo wolniejsze niż dla izotermy Langmuir'a – wynik wzrostu efektywnej energii wiązania wraz ze spadkiem wartości pokrycia

Adsorpcja

Izoterma Fowler'a-Frumkin'a

Ze względu na płaszczyznowe oddziaływania adsorbantu eksperymentalnie zmierzone izotermy rzadko są zgodne z równaniem Langmuir'a. Dla przypadku z uśrednionymi oddziaływaniami możemy zapisać:

$$\left(\frac{\Theta_{\text{ad}}}{1 - \Theta_{\text{ad}}} \right)^{\alpha} e^{\frac{W(\Theta)}{k_B T}} = K_{\text{eq}}(T) p$$

stała równowagi

Adsorpcja

Izoterma Fowler'a-Frumkin'a

$$\left(\frac{\Theta_{\text{ad}}}{1 - \Theta_{\text{ad}}} \right)^\alpha e^{\frac{W(\Theta)}{k_B T}} = K_{\text{eq}}(T) p$$

Człon $W(\Theta_{\text{ad}})$ opisuje zmiany w energii adsorpcji wynikłe ze zmian funkcji pokrycia (w przybliżeniu średniego pola – przybliżenie Bragg'a-Williams'a).

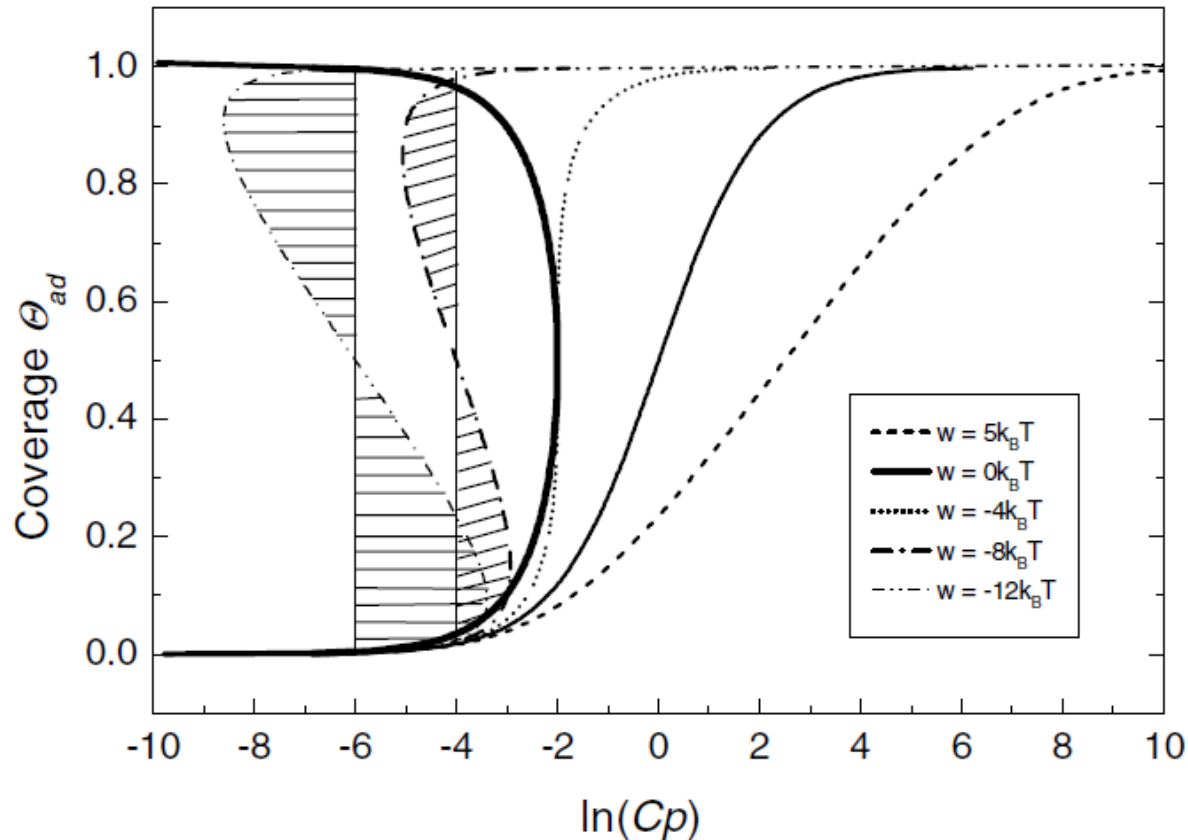
$W(\Theta_{\text{ad}}) > 0$ zwiększenie energii adsorbatu dla większych pokryć – odpychanie pomiędzy atomami adsorbatu,
 $W(\Theta_{\text{ad}}) < 0$ przyciąganie.

Dla oddziaływania pomiędzy dipolami $W(\Theta_{\text{ad}}) = w\Theta_{\text{ad}}^{3/2}$ - zwykle zaniedbywalne w porównaniu z innymi oddziaływaniami. Zwykle przyjmuje się

$$W(\Theta_{\text{ad}}) = w\Theta_{\text{ad}}$$

Adsorpcja

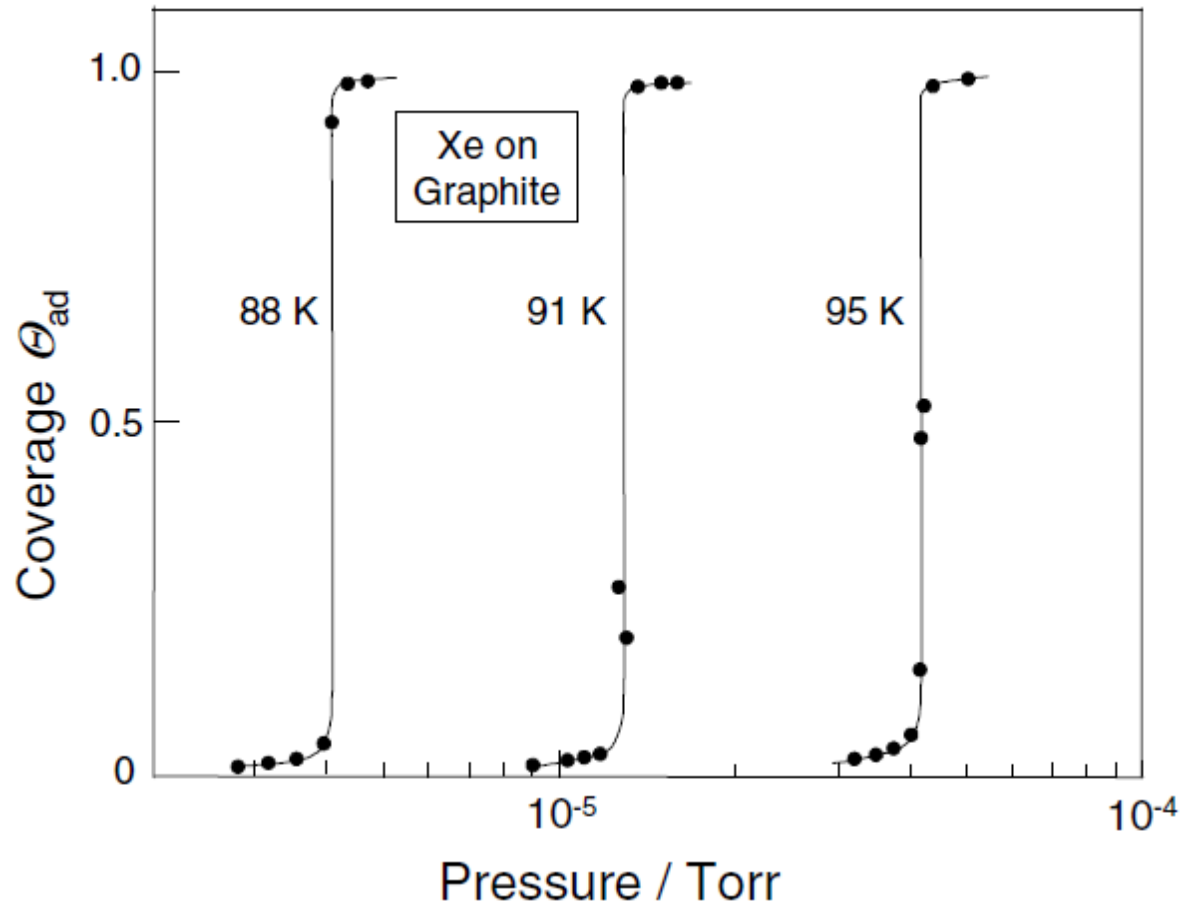
Izoterma Fowler'a-Frumkin'a



- $w = 0$ izoterma Langmuir'a – linia ciągła
- $w > 0$, pokrycie rośnie z $\ln p$; potencjał chemiczny gazu musi być większy aby pokonać odpychanie pomiędzy cząsteczkami,
- $w < 0$, szybszy wzrost, gaz może kondensować na powierzchni,
- gruba linia oddziela rejony stabilne i niestabilne.

Adsorpcja

Izoterma Fowler'a-Frumkin'a



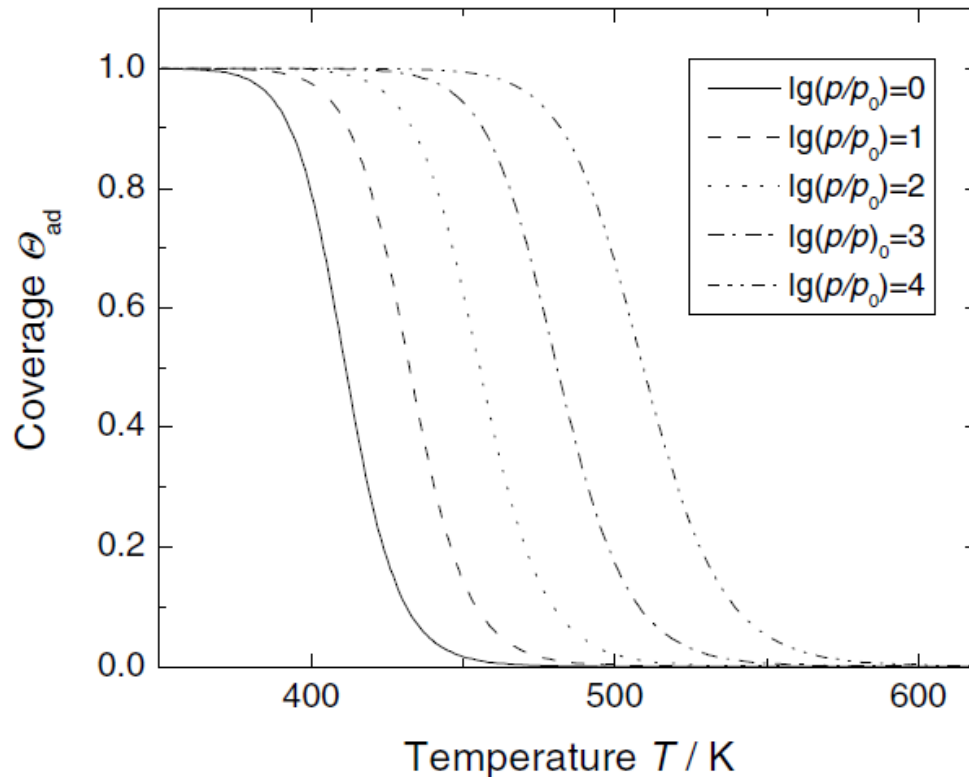
- powyżej określonego ciśnienia pokrycie wzrasta gwałtownie, powtarza się to także dla kolejnych monowarstw, aż zaniknie wpływ podłoża
- ciepło adsorpcji określone z izoterm wynosi 0.24 eV/atom

Adsorpcja

Eksperymentalne wyznaczenie ciepła adsorpcji

Ze względu na to, że dużo łatwiej jest kontrolować temperaturę niż ciśnienie, zwykle wykreśla się izobary.

układ izobar policzonych z izoterm Langmuir'a



$$Q(\theta_{ad}) = -\frac{\partial \ln p_{eq}}{\partial (1/k_B T)}$$

$$Q(\theta_{ad}) = E_g - E_{ad} + \frac{5}{2} k_B T$$

energia stanu podstawowego gazu
(zaniedbujemy pozostałe stopnie swobody)

Adsorpcja

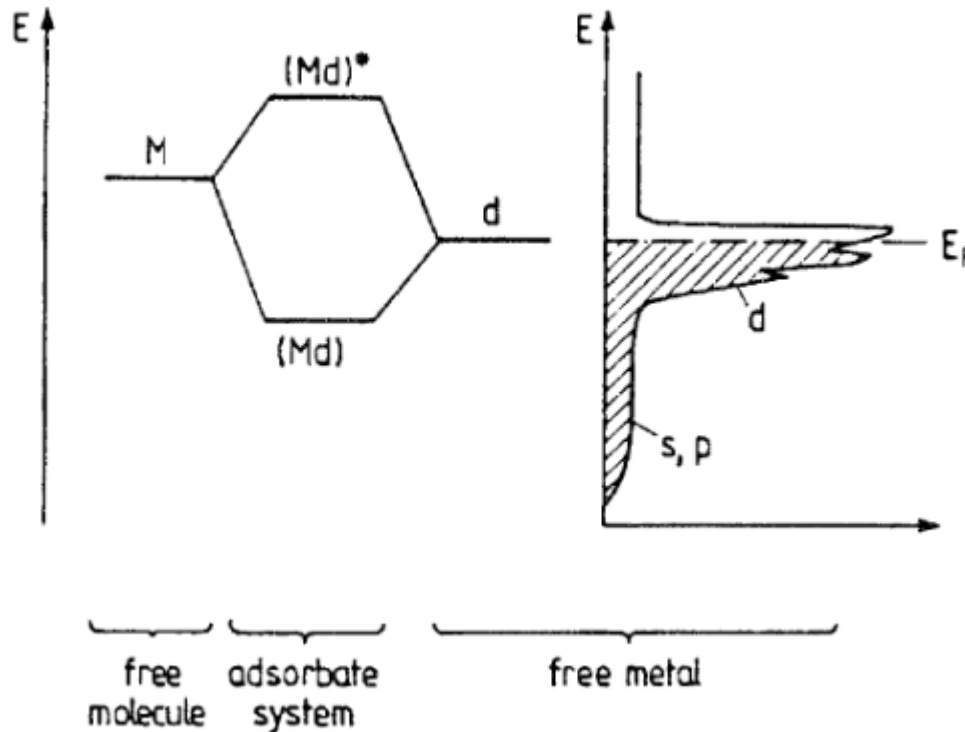
Adsorpcja chemiczna – transfer ładunku

Zrozumienie adsorpcji chemicznej wymaga poznania:

- struktury geometrycznej układu (np. długości wiązań),
- adsorpcyjnej energii wiązania i aktywacyjnej energii dyfuzji,
- przemieszczenia ładunku (w adsorbacie i podłożu),
- struktury elektronowej adsorbatu i podłoża,
- charakterystycznych częstotliwości drgań.

Adsorpcja

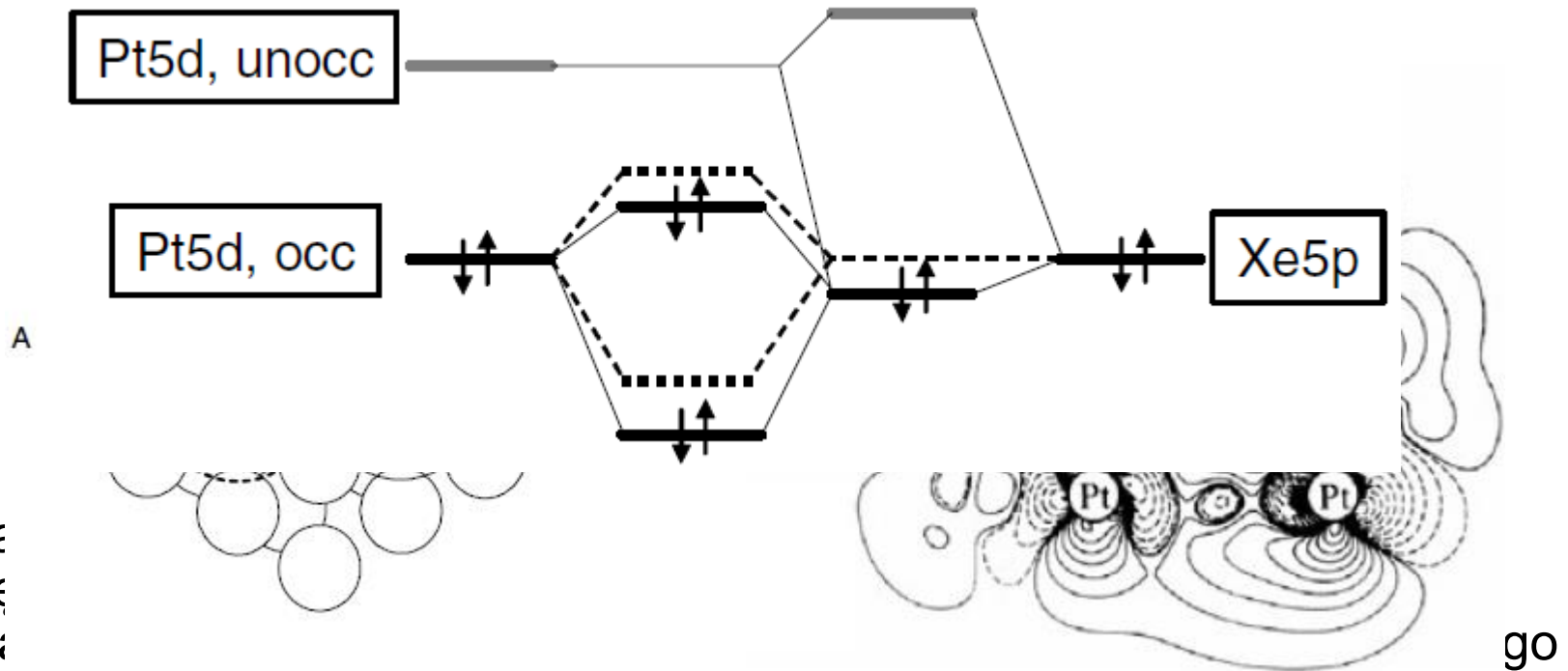
Adsorpcja chemiczna – transfer ładunku



Model wiązania kowalencyjnego pomiędzy cząsteczką (z częściowo zapełnionym orbitalem M) a metalem przejściowym (z częściowo zapełnionym pasmem d). Tworzą się stany wiążące i antywiążące.

Adsorpcja

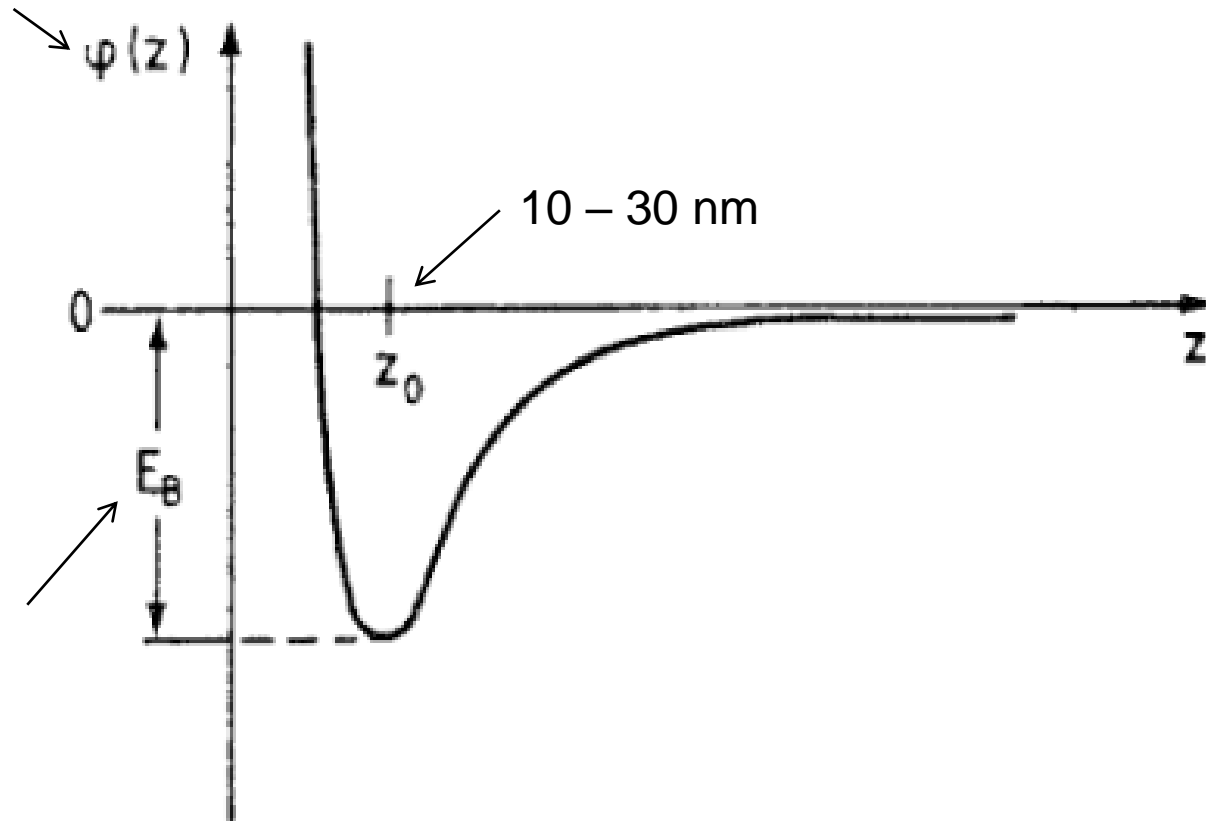
Wiązanie atomów gazów szlachetnych na metalu przejściowym – przykład:



Adsorpcja

Adsorpcja chemiczna

potencjał chemisorpcji



energia wiązania
kilka eV

Adsorpcja

Adsorpcja chemiczna

W przypadku chemisorpcji cząsteczek, zmiany w powłokach atomowych (rozkład ładunku) może prowadzić do dysocjacji i utworzenia „nowego” adsorbentu – adsorpcja dysocjacyjna (dissociative adsorption).

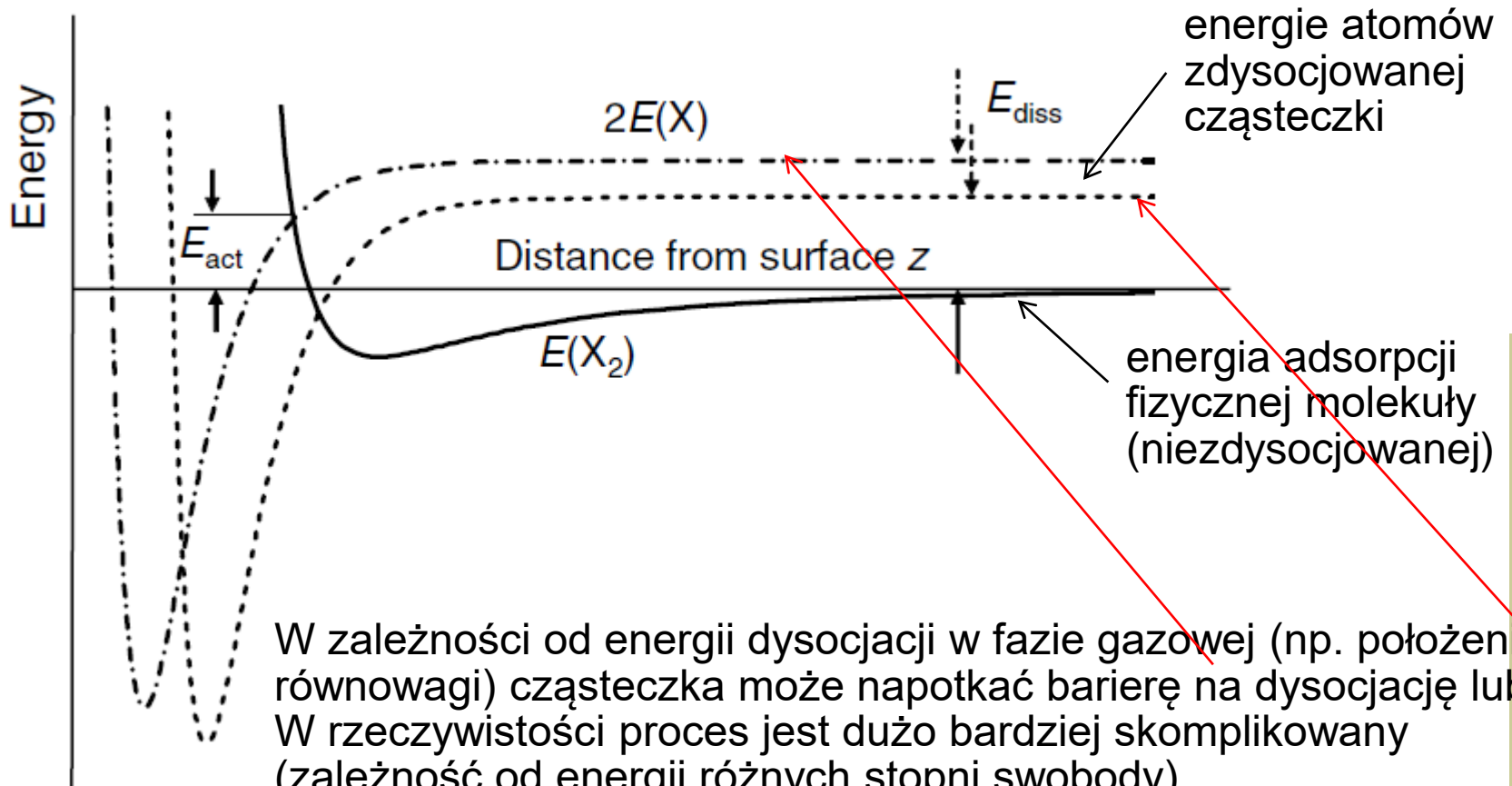
Przykładowo czysta powierzchnia metaliczna wystawiona na działanie wodoru cząsteczkowego powoduje gwałtowną adsorpcję, której towarzyszy dysocjacja od H_2 do $2H$.

Adsorpcja

Adsorpcja cząsteczek, np. H_2 , O_2 i N_2

Cząsteczki mogą adsorbować jako (przy małej energii kinetycznej):

- molekuły dwuatomowe,
- po dysocjacji, jako atomy

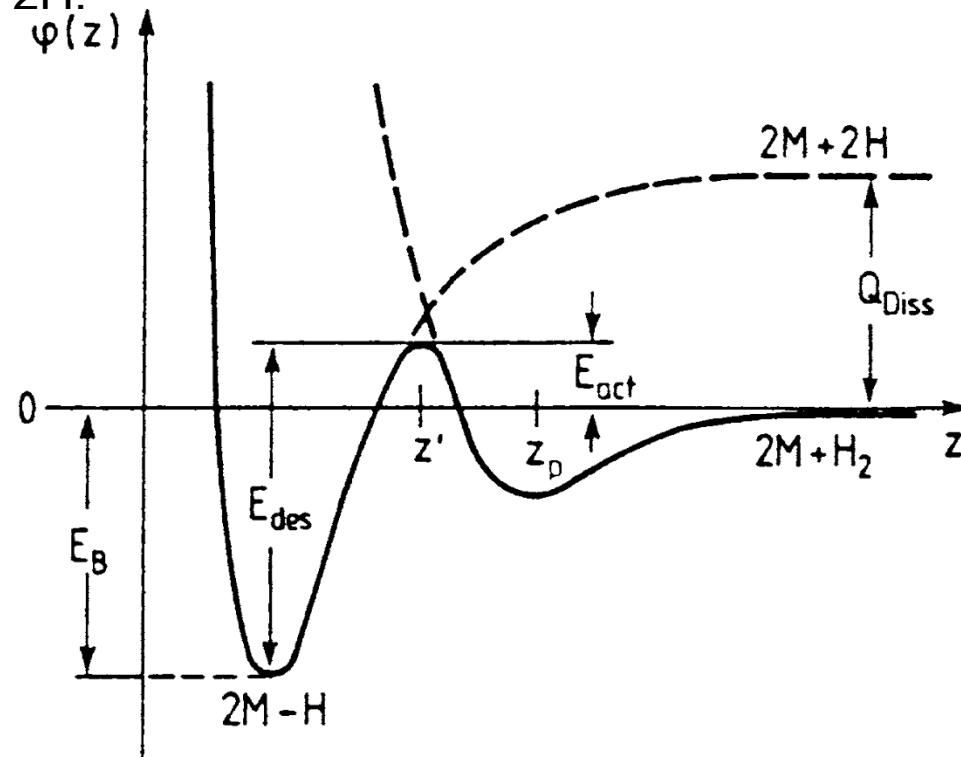


Adsorpcja

Adsorpcja chemiczna (H na metalach przejściowych)

- zestawienie potencjału dla adsorpcji fizycznej cząsteczki H_2 i adsorpcji chemicznej atomowego H:
 - H_2 zbliżając się do powierzchni „odczuwa” potencjał prowadzący do adsorpcji fizycznej w odległości z_p ,
 - oddziaływania powodują wzrost potencjału koło z' ,
 - jeśli cząsteczka ma wystarczającą en. kinetyczną następuje dysocjacja,
 - atomy H mogą być zaadsorbowane,
 - Q_{dis} – energia dysocjacji H_2 do $2H$.

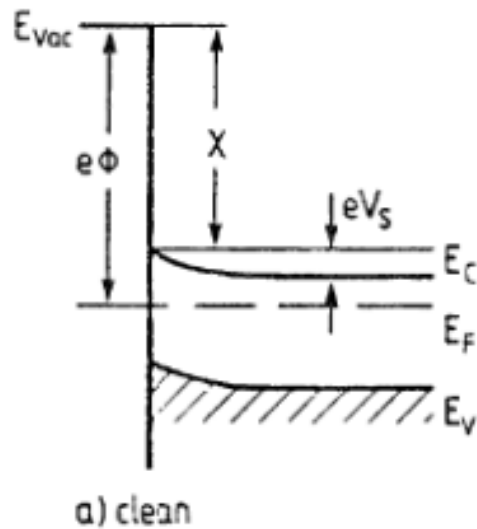
E_B – energia wiązania chemicznego $2M-H$
 E_{act} – energia aktywacji dla adsorpcji H_2
 E_{des} – energia aktywacji dla adsorpcji $2H$



Adsorpcja

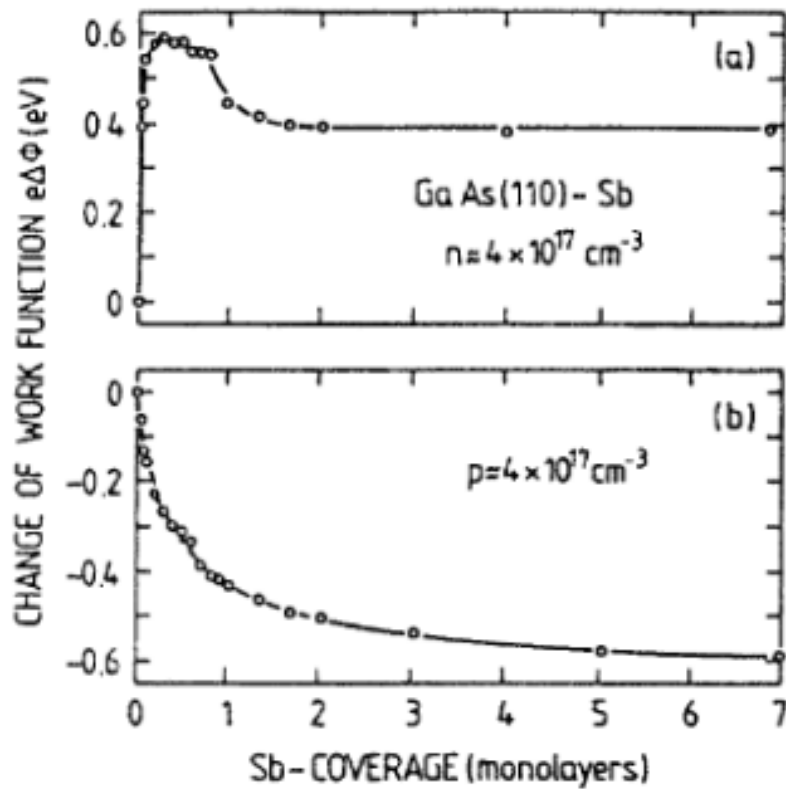
Zmiany pracy wyjścia

- zaadsorbowany materiał zmienia zagięcie pasm przy powierzchni,
- przemieszczenie ładunku (charge transfer) indukuje dipole – zmienia się wartość pracy wyjścia



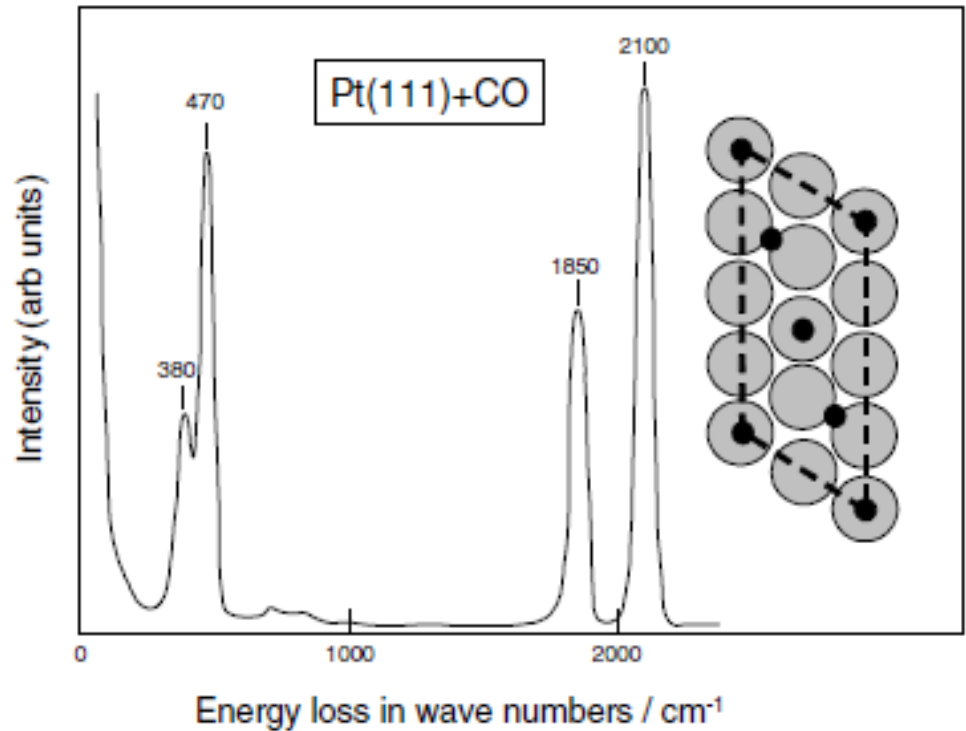
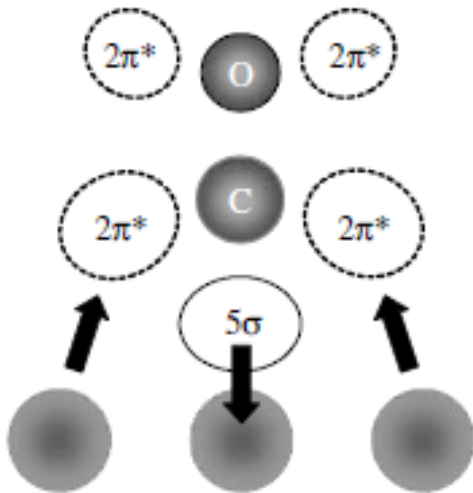
Adsorpcja

Zmiany pracy wyjścia – przykład



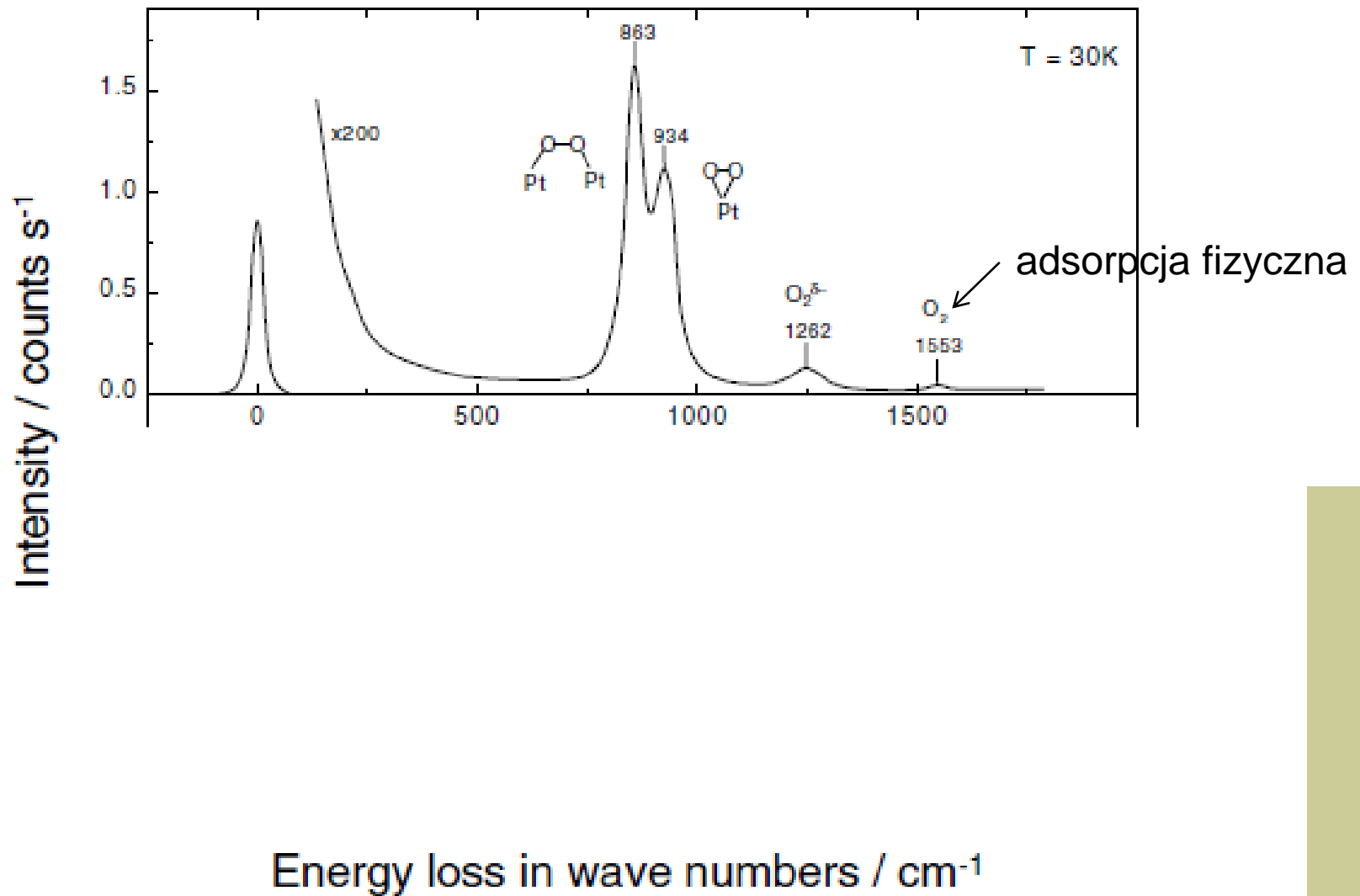
Adsorpcja

Przykłady – adsorpcja CO



Adsorpcja

Przykłady – adsorpcja O



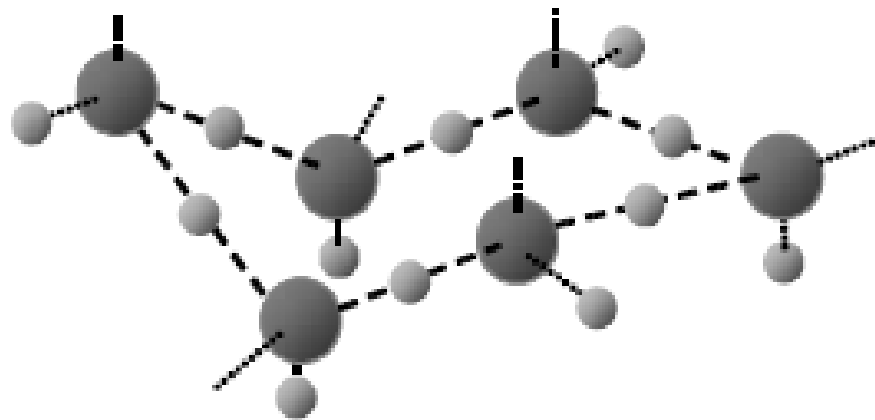
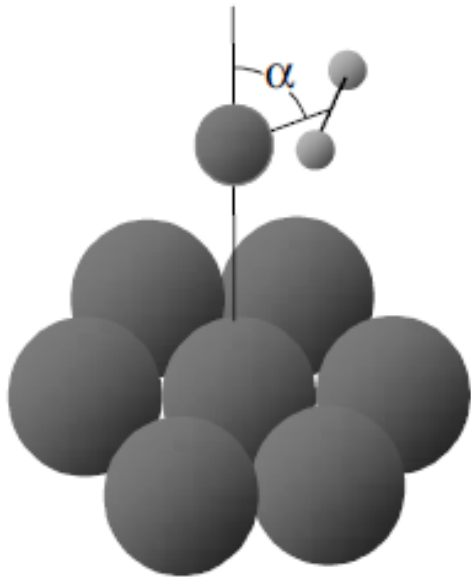
Adsorpcja

Przykłady – adsorpcja O

Woda słabo oddziałuje z powierzchnią, więc adsorbuje tylko w niskich temperaturach.

Stabilna forma – wiązania wodorowe z innymi cząsteczkami wody tworzące dwuwarstwową konfigurację heksagonalną podobną do lodu.

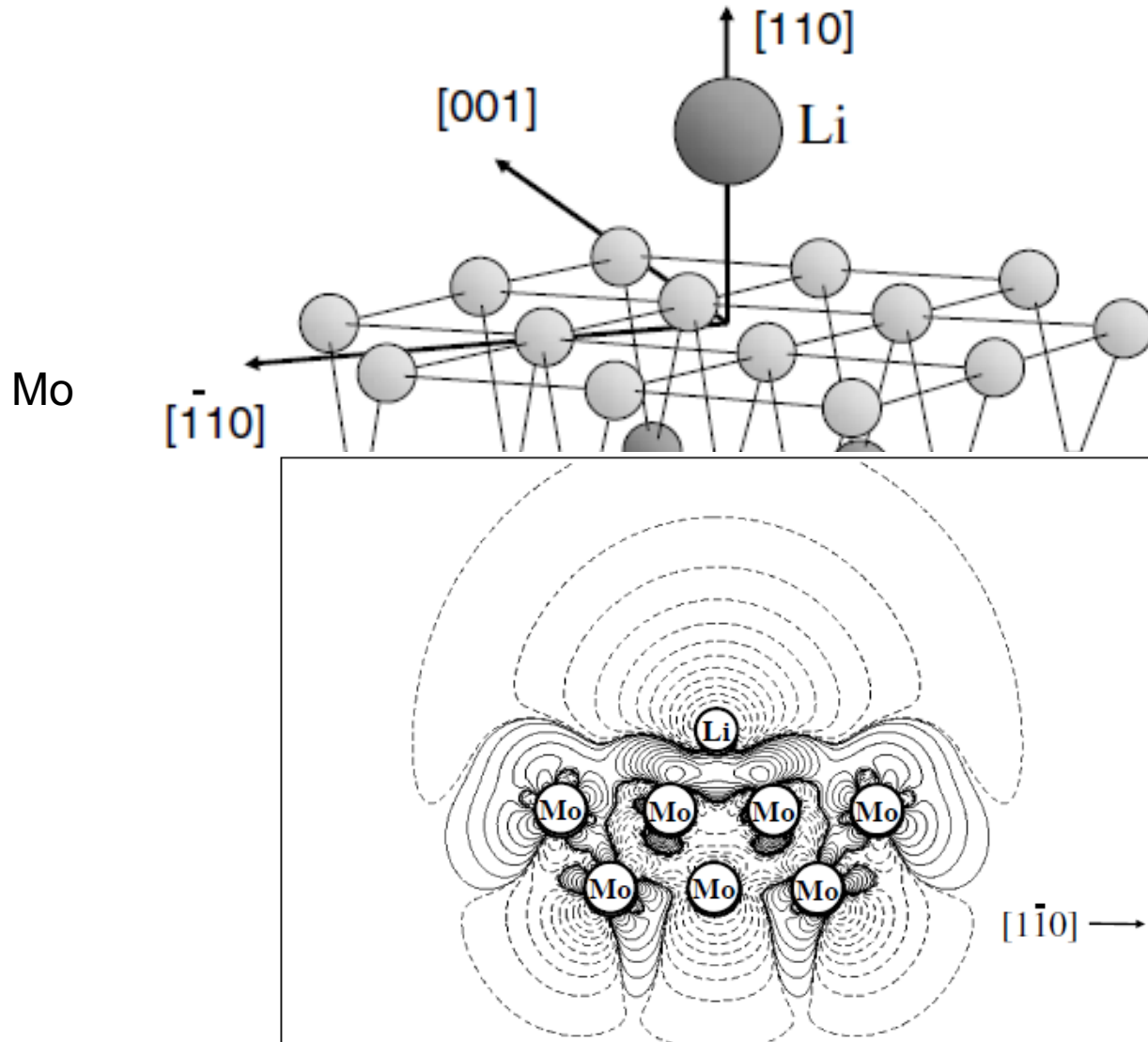
Na niektórych powierzchniach woda dysocjuje na H i OH.



H₂O na Pt(111)

Adsorpcja

Przykłady – metale alkaliczne



Desorpcja

Szybkości adsorpcji i desorpcji

Teoria procesów kinetycznych jest dużo bardziej skomplikowana w porównaniu np. do teorii równowagowych. Wiąże się to dużą liczbą możliwych rozwiązań łączących stopnie swobody adsorbentu i podłoża. Strumień F cząsteczek gazu uderzających w powierzchnię wynosi

$$F = \frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

Współczynnik adsorpcji na jednostkę powierzchni r_{ad} wynosi

$$r_{ad} = s(\Theta_{ad}, T) \frac{p}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

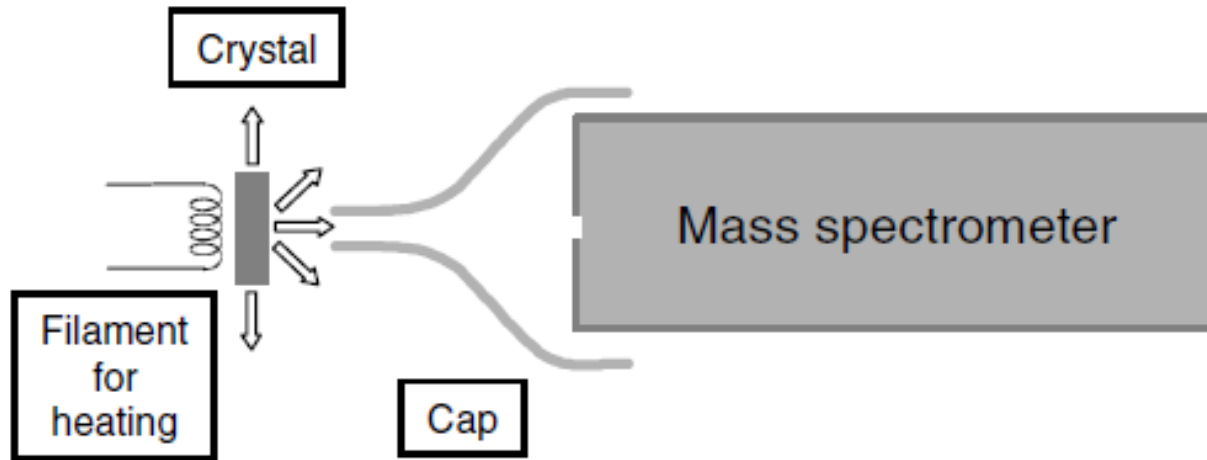
współczynnik przylegania

W równowadze, współczynniki adsorpcji i desorpcji są równe (p_{eq} - ciśnienie równowagowe)

$$r_{des} = r_{ad} = s(\Theta_{ad}, T) \frac{p_{eq}}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

Desorpcja

Thermal Desorption Spectroscopy



Desorpcja

Thermal Desorption Spectroscopy

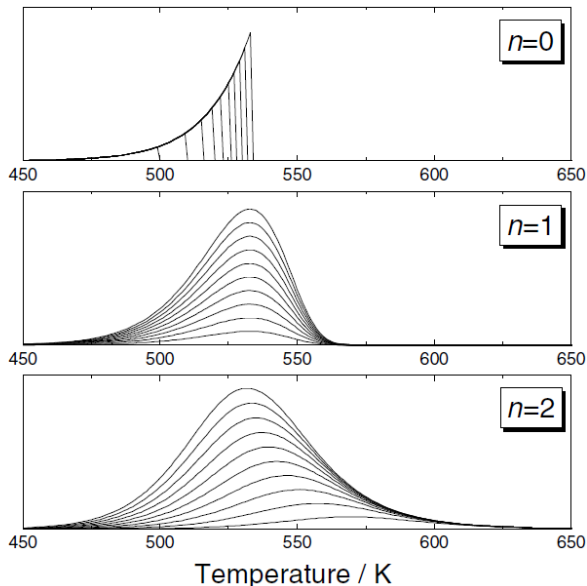
Redhead zaproponował proste wyrażenie na szybkość desorpcji

$$r_{\text{des}} = n_{\text{ad}} \Theta_{\text{ad}}^n v_0 e^{-\frac{E_{\text{act}}}{k_B T}}$$

gdzie: r_{des} – ilość desorbowanego materiału w pewnym czasie na jednostkę powierzchni, n_{ad} – koncentracja centrów adsorpcji, v_0 – współczynnik szybkości.

n – rząd reakcji:

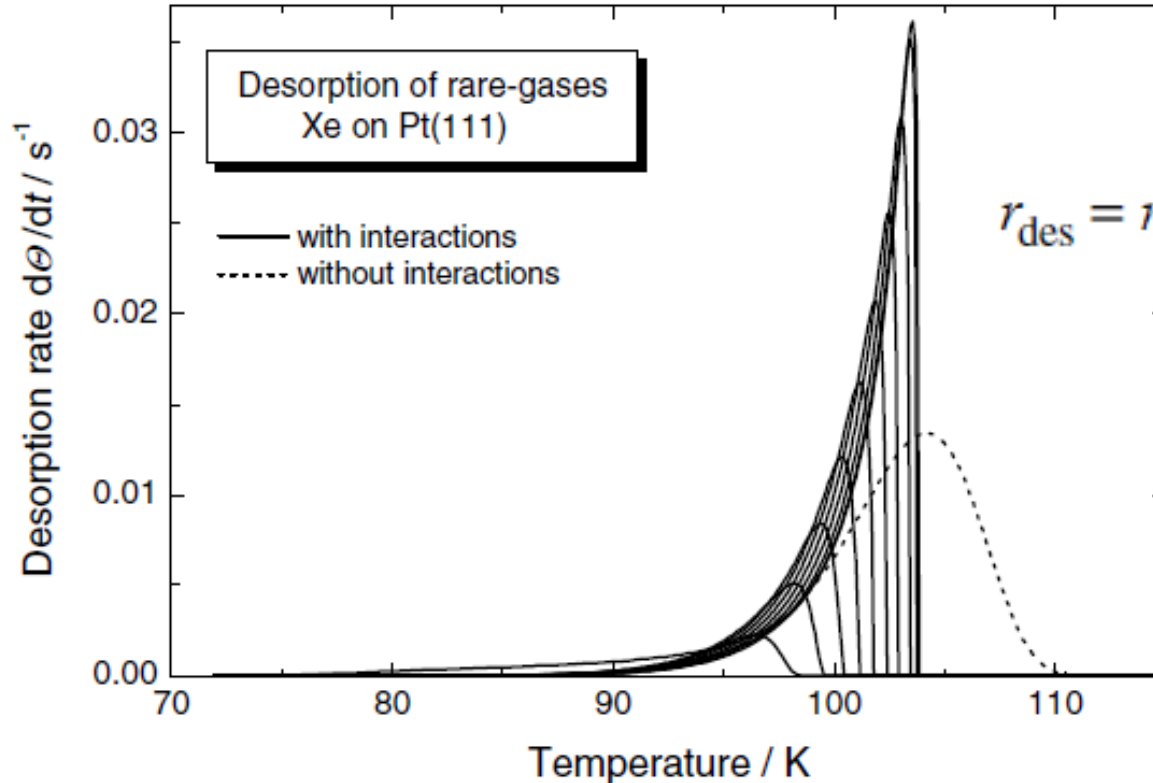
- 0 – reakcja autokatalityczna,
- 1 – desorpcja bezpośrednia,
- 2 – desorpcja pośrednia.



$$\alpha = 1 \text{ K/s,}$$
$$v_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$$
$$E_{\text{act}} = 1.5 \text{ eV}$$

Desorpcja

TDS – desorpcja gazów szlachetnych

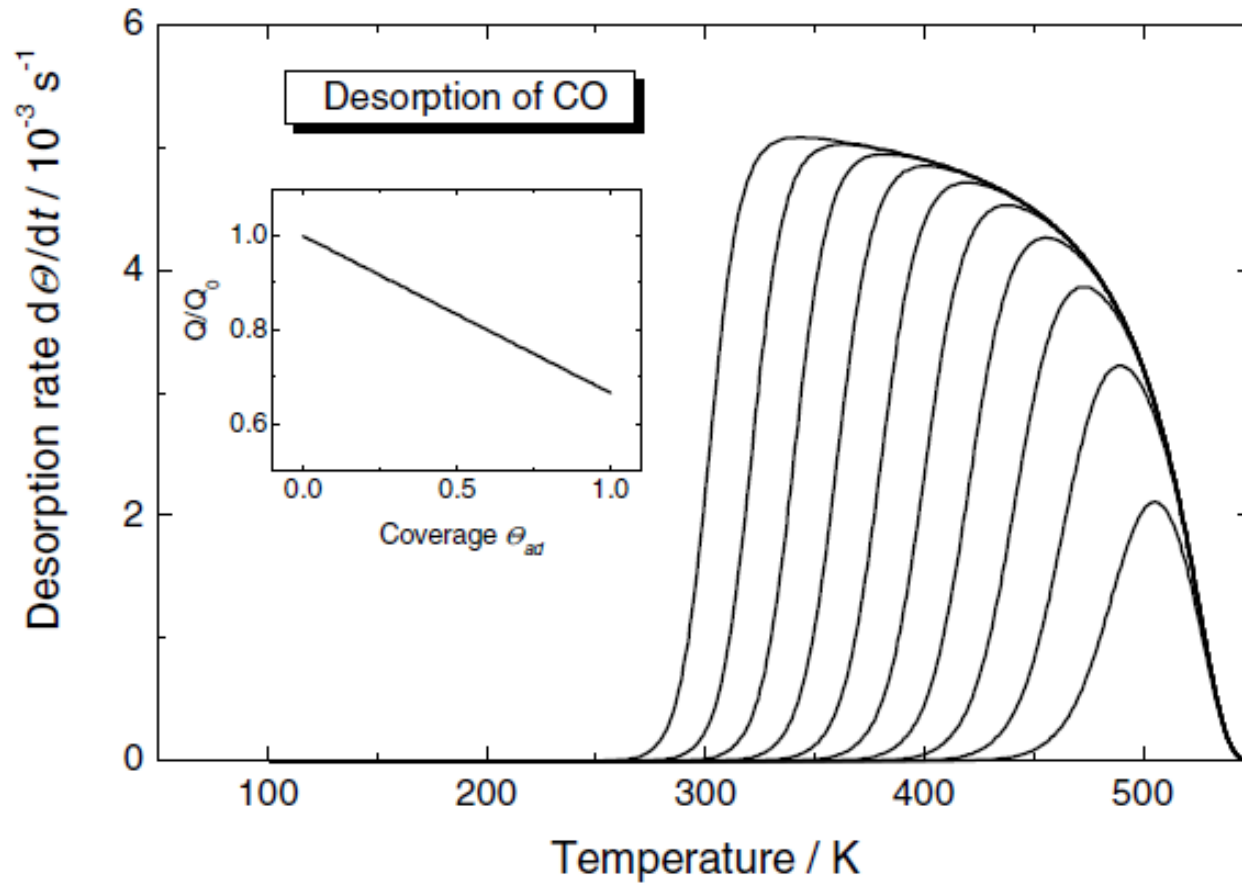


$$r_{\text{des}} = n_s \Theta_{ad} v_0(T) e^{-\frac{Q}{k_B T}}$$

- ze względu na silne przyciąganie między atomami Xe (w czasie desorpcji) krzywa ma kształt odpowiadający reakcji autokatalitycznej,
- „ogon” w niskich temperaturach wynika z silnego odpychania atomów Xe zaadsorbowanych na powierzchni – desorpcja zaczyna się w niskich temperaturach
- linia przerywana – bez oddziaływań

Desorpcja

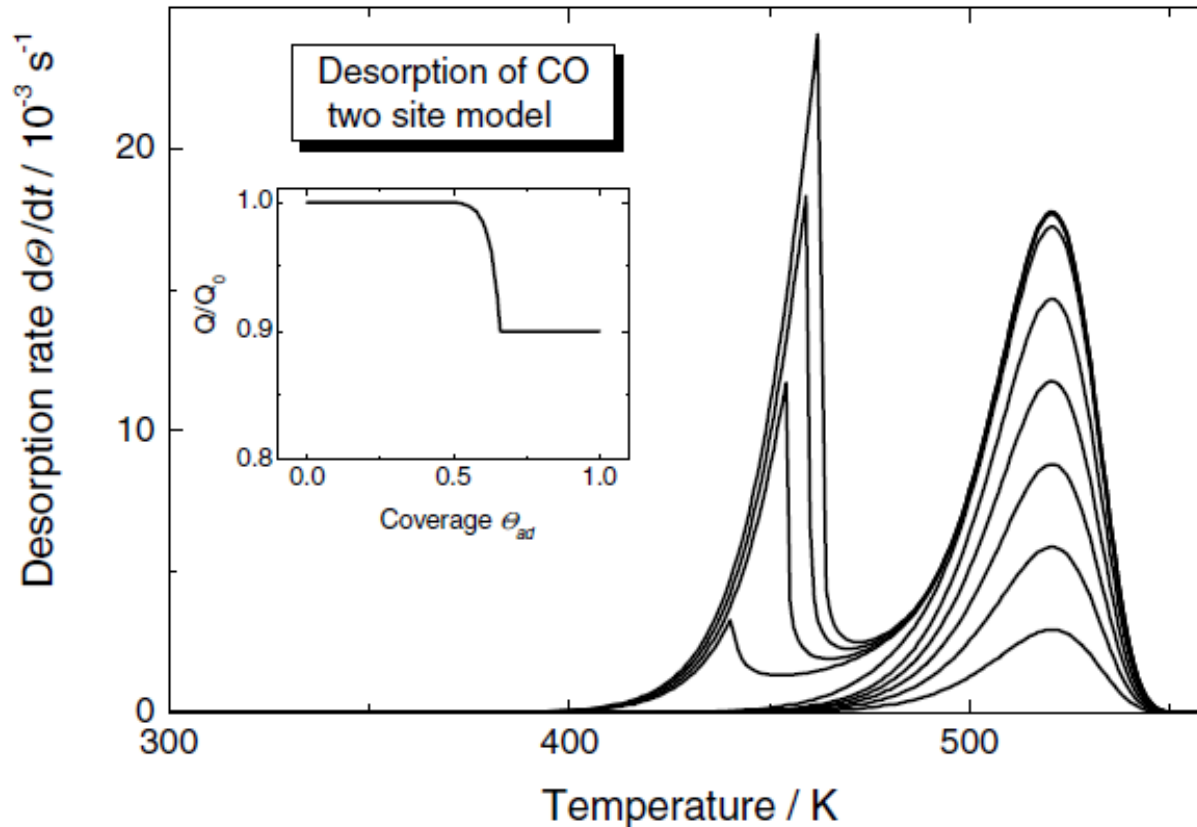
TDS – desorpcja CO z Pd (100)



$$\frac{r_{des}}{n_{ad}} = -\frac{d\theta_{ad}}{dt} = \theta_{ad} v_0(T) e^{-\frac{Q(1-2/3\theta_{ad})}{k_B T}}$$

Desorpcja

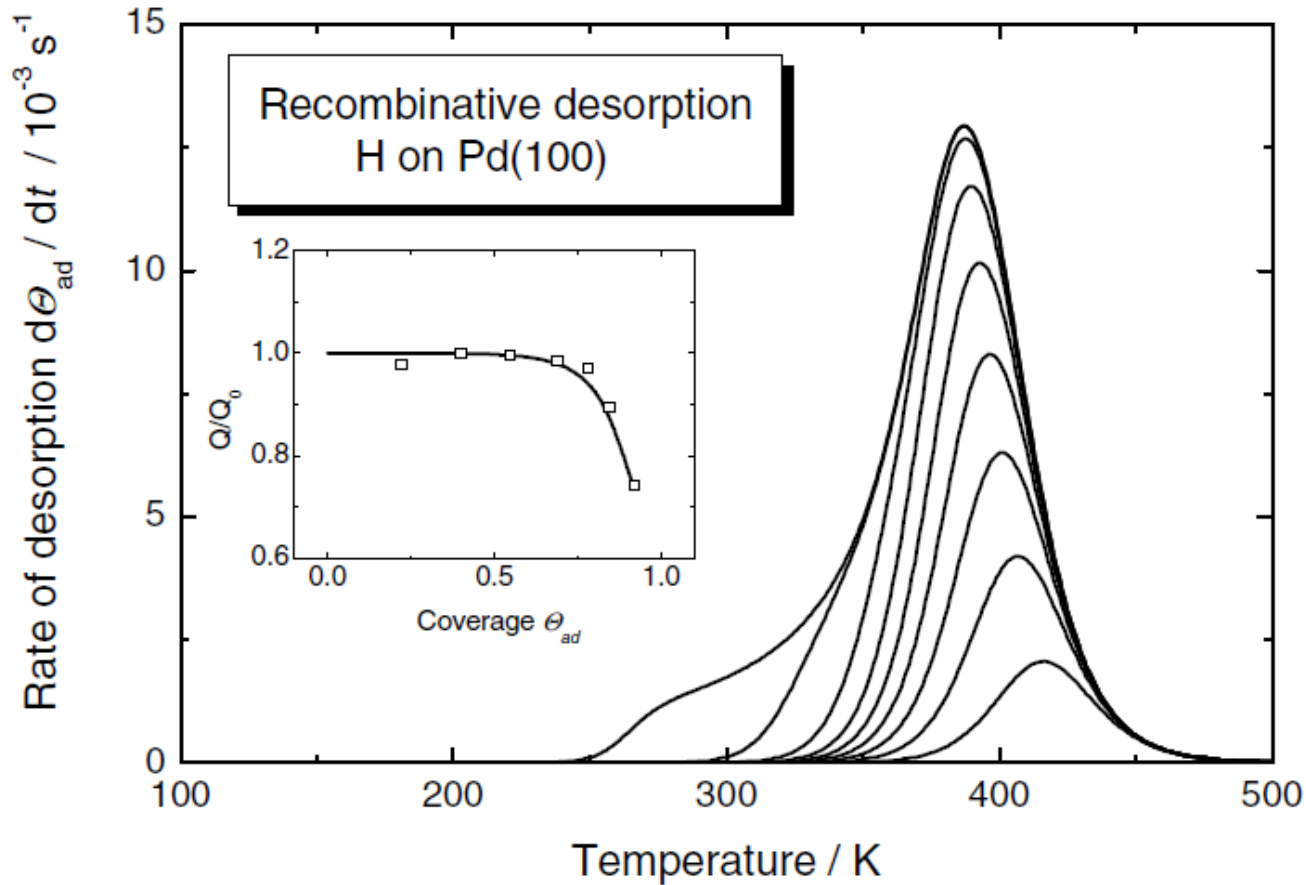
TDS – desorpcja zdysocjowanej cząsteczki dwuatomowej



$$\frac{r_{des}}{n_{ad}} = -\frac{d\theta_{ad}}{dt} = s(\theta_{ad}, T) \left(\frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}} \right)^2 v_0(T) e^{-\frac{Q-W(\theta)}{k_B T}}$$

Desorpcja

TDS – desorpcja zdysocjowanej cząsteczki dwuatomowej



$$\frac{r_{des}}{n_{ad}} = -\frac{d\theta_{ad}}{dt} = s(\theta_{ad}, T) \left(\frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}} \right)^2 v_0(T) e^{-\frac{Q-W(\theta)}{k_B T}}$$