

Lekcia 3

Úvod do fyziky povrchov

- Čo sa deje pri „lepení“ atómov na povrch

Vzájomné interakcie atómov (molekúl)

Keď k sebe približujeme dve neutrálne atómy/molekuly, najprv sa priťahujú (*van der Waalsova príťažlivá sila*) a potom odpudzujú (*Pauliho odpudivá sila – prekryv elektrónových orbitálov*).

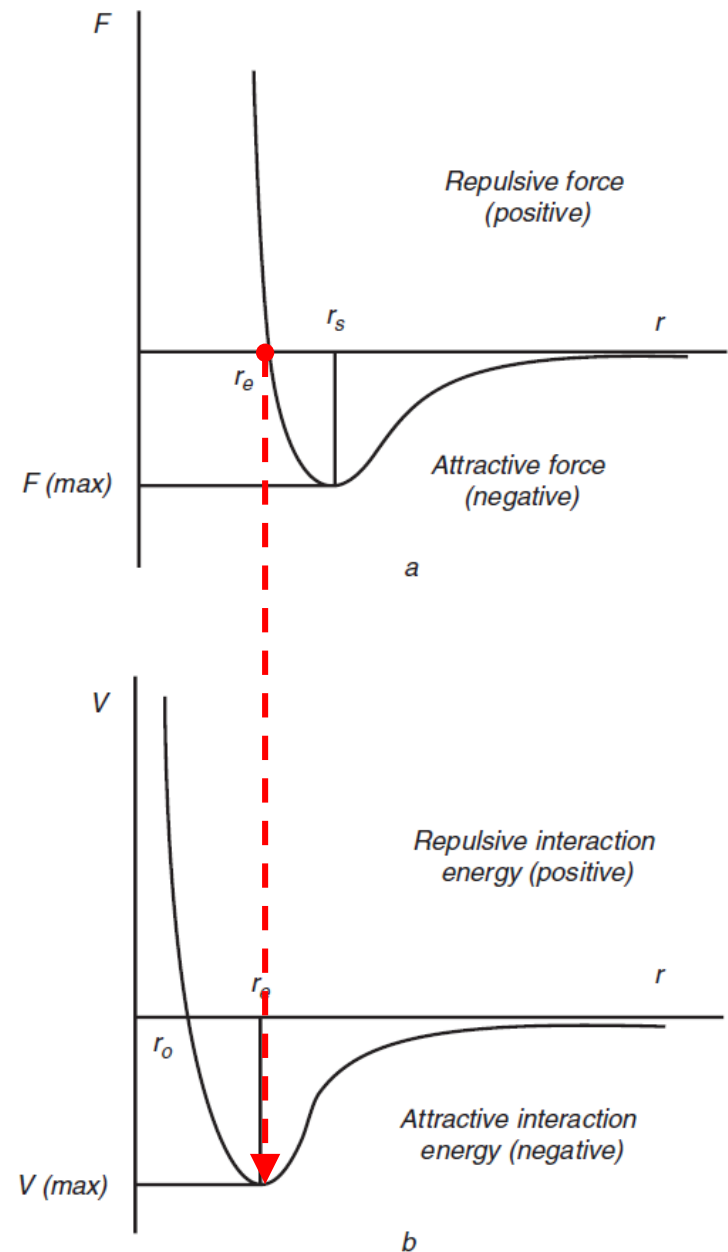
Interakciu môžeme popísať pomocou sily F , alebo potenciálu V ($F = -\text{grad } V$) vid'. obrázok. Všimnite si, že $V = \text{max}$ odpovedá $F = 0$.

V **molekulárnej fyzike** tvoria *van der Waalsove* sily tieto interakcie:

Keesomova – priestorovo ustrednená dipól-dipólová interakcia

Debyeova – priest. ustred. dipól-indukovaný dipól interakcia

Londonova disperzná – kvantový jav, polarizácia vyvolaná pohybom (hoci veľmi rýchlym 10^{16} s^{-1}) valenčných elektrónov.



Priebeh interakčného potenciálu molekúl je možné fitovať **Mie-ho potenciálom**:

odpudivá
interakcia

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m}$$

príťažlivá interakcia

Iba ak $n > m$ priebeh bude mať V minimum.

Obľúbený **Lennard-Jonesov potenciál** je špeciálny prípad pre $n=12$ a $m=6$ (vid'. van der Waals) :

$$V = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$$

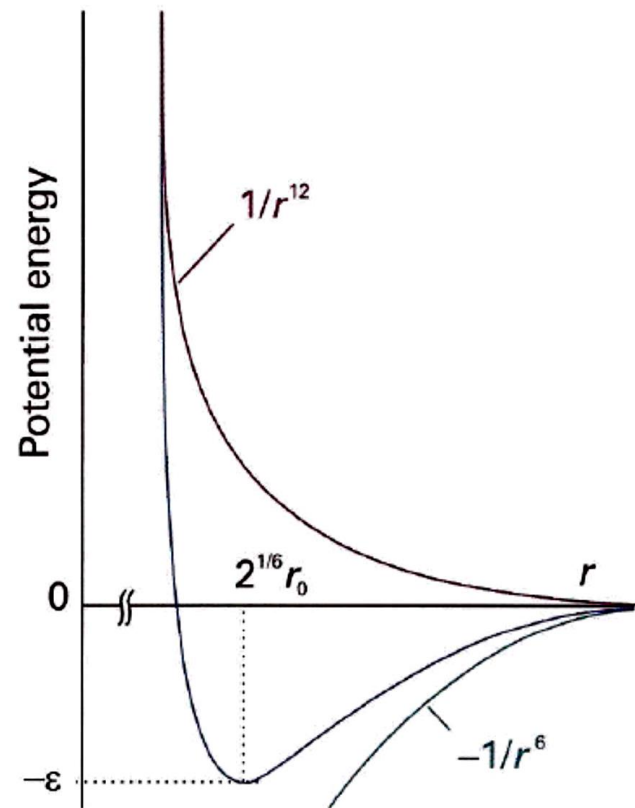
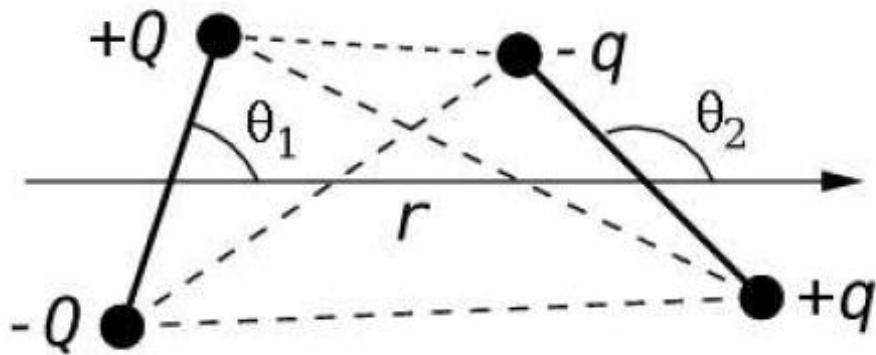


Fig. 18.11 The Lennard-Jones potential, and the relation of the parameters to the features of the curve. The green and purple lines are the two contributions.

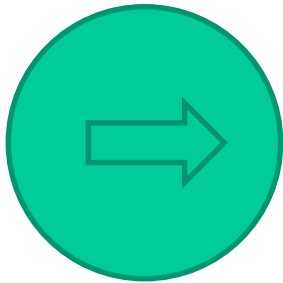


Ustrednené cez θ :

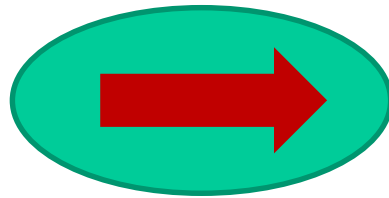
Príťažlivá interakcia

$$U_{\text{Keesom}} = - \frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B T r^6},$$

$u_{1,2}$ – dipólový moment



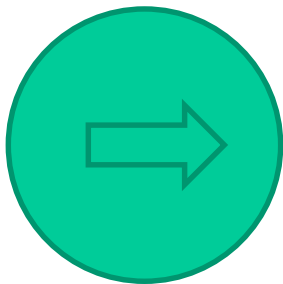
Indukovaný dipól



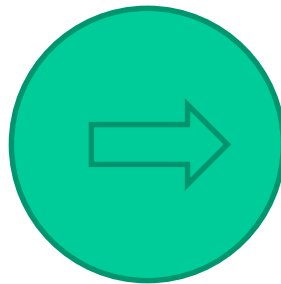
Perm dipól

$$U_{\text{Debye}} = - \frac{u_1^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6}.$$

α – polarizovateľnosť



Indukovaný dipól



Indukovaný dipól

$$U_{\text{London}} \propto - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

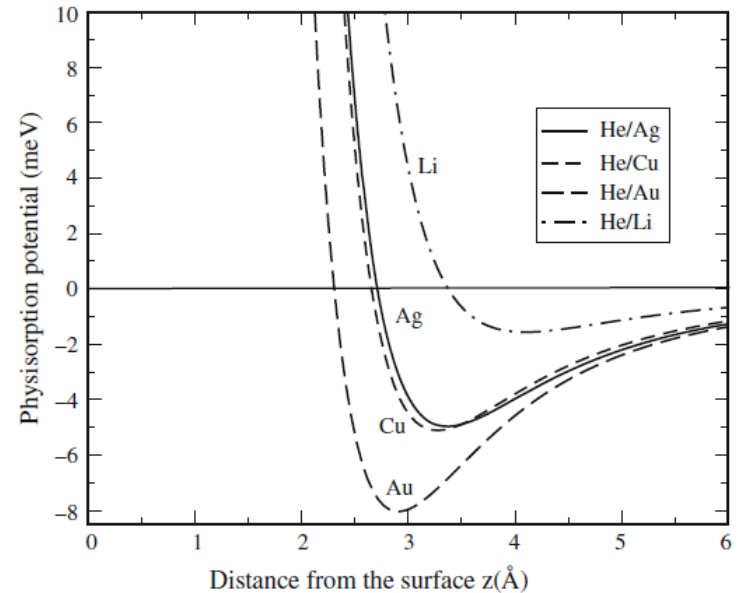
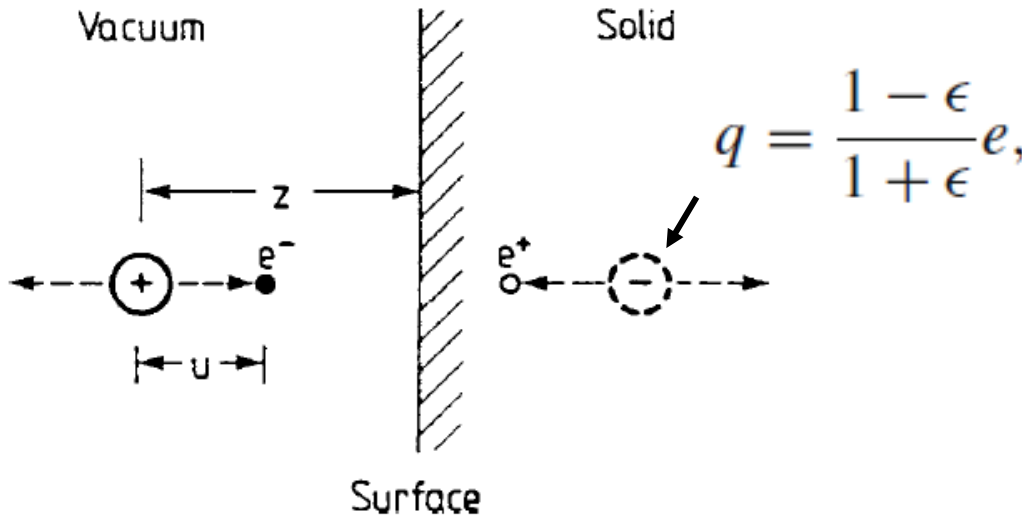
Závislosť vždy $\approx 1/r^6$

Potenciál dipólu $(1/r^3)^2$ Ustrednenie cez rôzne orientácie

Interakcia atómu s povrchom

Aj interakcie atómov s povrchom sú sprostredkované elektrickými silami.

Približujme **neutrálny** a **nepolárny** atóm k zovšeobecnenému povrchu. Reakciu atómov povrchu na oscilácie valenčného e tohto atómu je možno popísať pomocou triku so zrkadlovým nábojom q (pre kov $\epsilon \rightarrow \infty$).



$$V(z) = -\frac{\tilde{q}^2}{2z} - \frac{\tilde{q}^2}{2(z-u)} + \frac{\tilde{q}^2}{(2z-u)} + \frac{\tilde{q}^2}{(2z-u)} \simeq -\frac{\tilde{q}^2 u^2}{4z^3}.$$

Závislosť $1/r^3$

Platí, že atóm cíti príťažlivú silu povrchu z väčšej diaľky než pri molekul. interakciách.

Fyzikálna adsorpcia

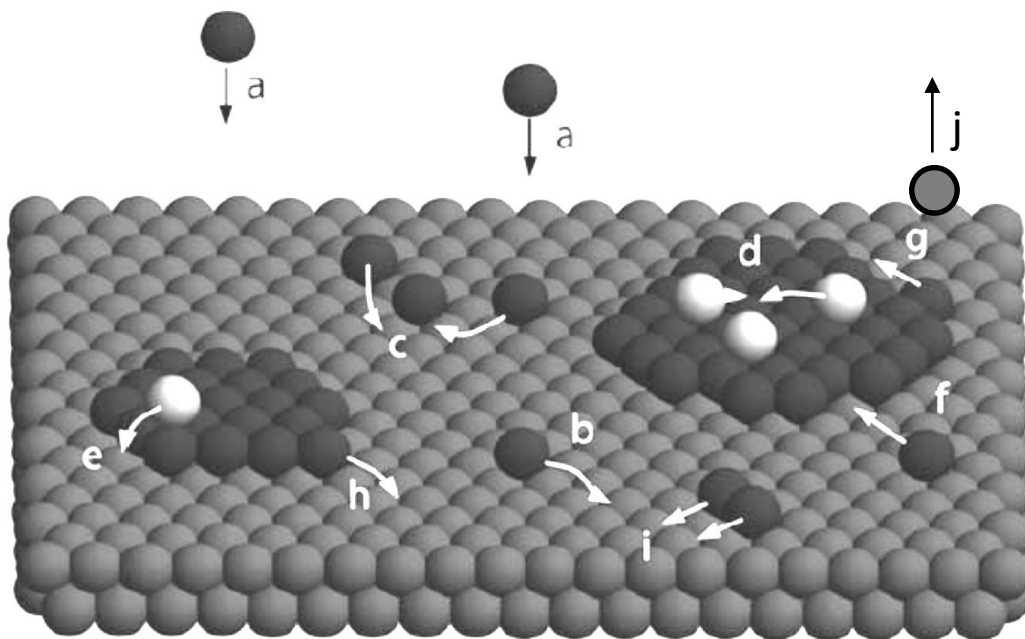
Fyziisorpcia: proces pri ktorom sa elektrónové obaly častice a atómov povrchu takmer nezmenia.

- Častica je v relatívne veľkej vzdialenosti od povrchu (3Å)
- Väzobná energia je relatívna malá (0,1 eV), $\Delta H_{\text{ads}} = -10$ to -40 kJ.mol^{-1} ,
- Adsorbované častice zvyčajne nie sú lokalizované. Môžu pohybovať, prípadne otáčať

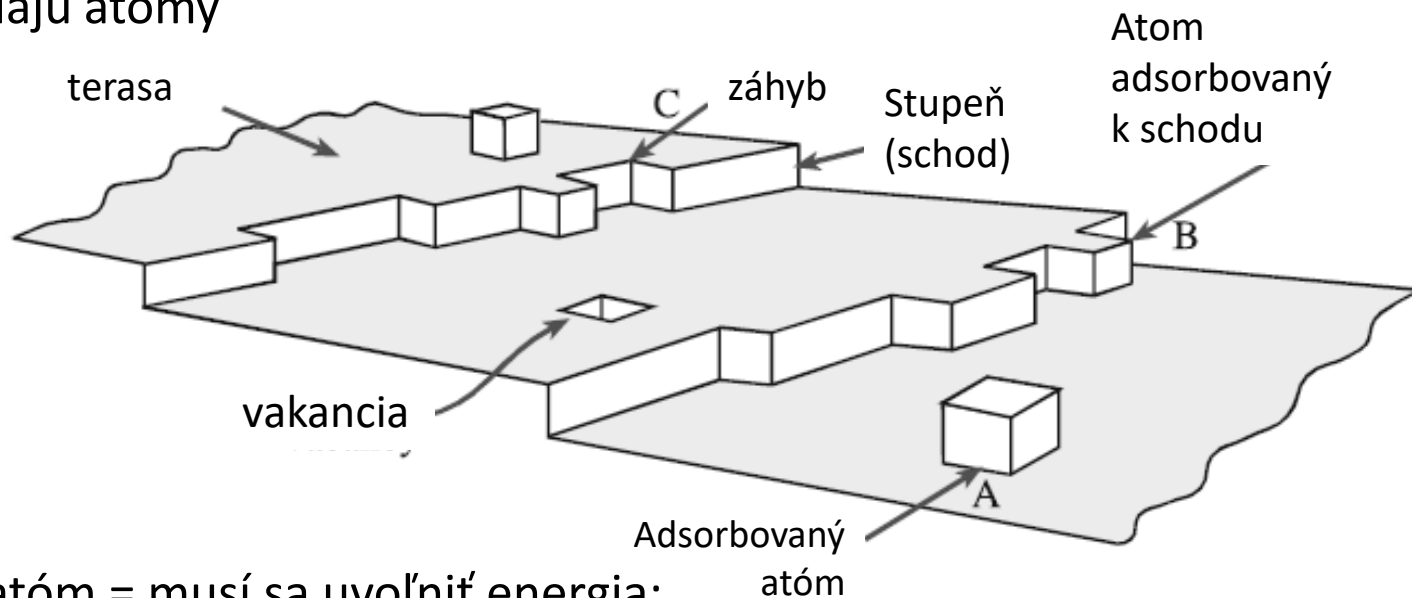
(*Chemisorpcia*: proces, pri ktorom dochádza k vytvoreniu nových „hybridných“ orbitálov medzi časticou a povrchom, $\Delta H_{\text{ads}} > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Kinetické procesy na povrchu:

- (a) Depozícia
- (b) Difúzia po terase
- (c) Vznik ostrova (nukleácia)
- (d) Nukleácia ostrova na 2. vrstve
- (e) Difúzia na nižšiu terasu
- (f) Záchyt na ostrov
- (g) Difúzia pozdĺž schodu
- (h) Odtrhnutie od ostrova
- (i) Difúzia diméru alebo ostrova
- (j) Desorpcia



Reálna štruktúra povrchu,
na ktorú dopadajú atómy



Adsorbovaný atóm = musí sa uvoľniť energia:

E_1 = energia uvoľnená od najbližšieho suseda

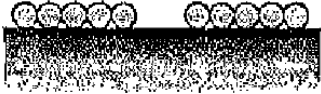
E_2 = energia uvoľnená od druhého najbližšieho suseda (obvykle $E_1 > E_2$)

Poloha	Získ energie
A	$E_1 + 4E_2$
B	$2E_1 + 6E_2$
C	$3E_1 + 6E_2$

Termodynamika zvyhodňuje polohu C pred B a A.

Typy rastu vrstiev

Frank-van der Merwe



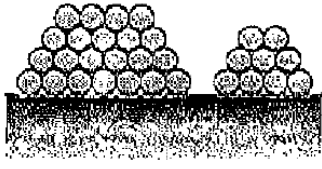
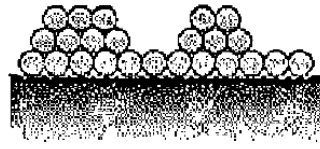
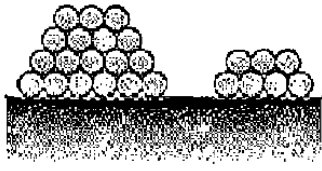
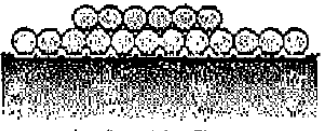
Volmer-Weber



Stranski-Krastanov



Najbežnejší



Vrstevný rúst
*Adsorpcia
preferenčne na
substát*

Ostrúvkový
rúst
*Adsorpcia
preferenčne
navzájom*

Kombinovaný,
Rúst vrstvy (1-2
monovrstvy) s
ostrúvky



Reaktívny (napr.
pri vysokej
teplote)

Adsorpčné izotermy

Voľný a adsorbovaný plyn je vo vzájomnej dynamickej rovnováhe (lebo z Maxwell-Boltzman $e^{-0,1\text{eV}/300\text{K}} = \text{cca } 5\%$ plynu má väčšiu energiu). Závislosť relatívneho pokrytia θ (=počet adsorbovaných častíc / počet miest dostupných pre adsoprciu) tlaku, pri danej teplote sa nazýva adsorpčná izoterma.

Langmuirova: premisy: (1) iba monovrstva, (2)všetky miesta povrchu sú si rovné, (3) adsopcia nezávislá od adsorbovaných susedov.

počet voľných miest na povrchu

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d(N\theta)$$

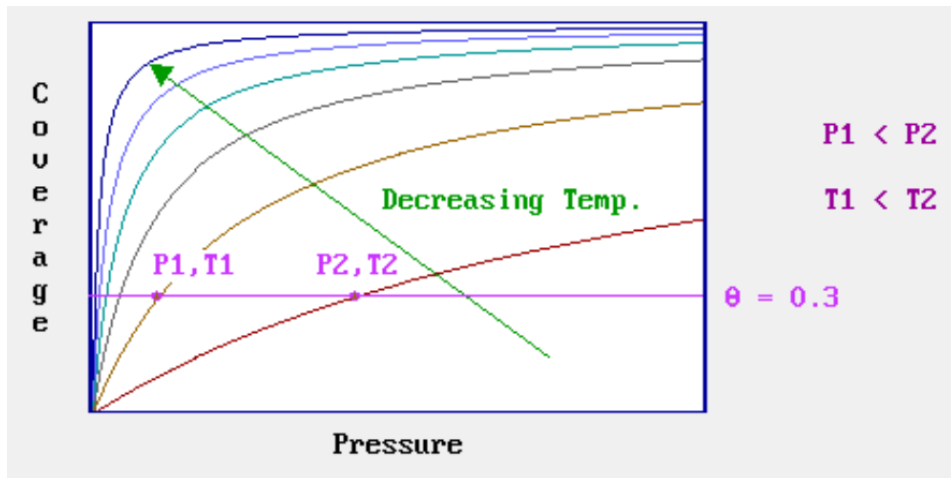
počet adsorbovayých častíc

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \{N(1 - \theta)\}$$

Parciálny tlak plynu

Z podmienky rovnováhy dostaneme Langmuirovu izotermu:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$



k_a – koeficient adsorpcie = $f(T)$
 k_d – koeficient desorpcie = $f(T)$
 N – celkový počet miest na povrchu

Určenie adsorpčnej entalpie H_{ads}

Upravená van't Hoffova rovnica

Odvodenie:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)$$

[Gibbs – Helmholtz: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$]

$$\frac{d \ln K}{dT} = +\frac{1}{R} \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left[\frac{d \left(\frac{1}{T} \right)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \right]$$

$$\boxed{\frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta H}{R}}$$

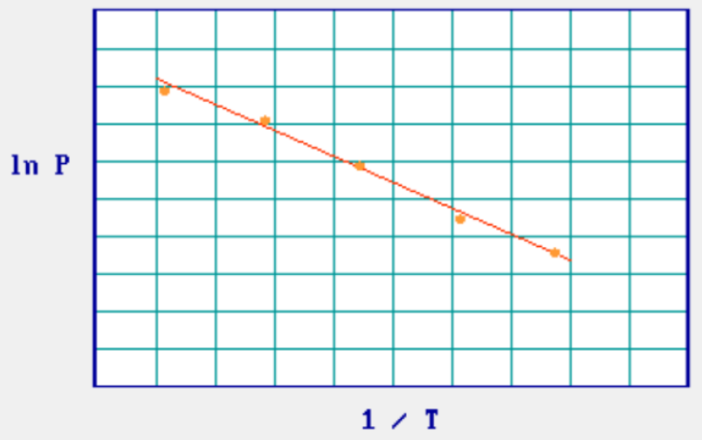
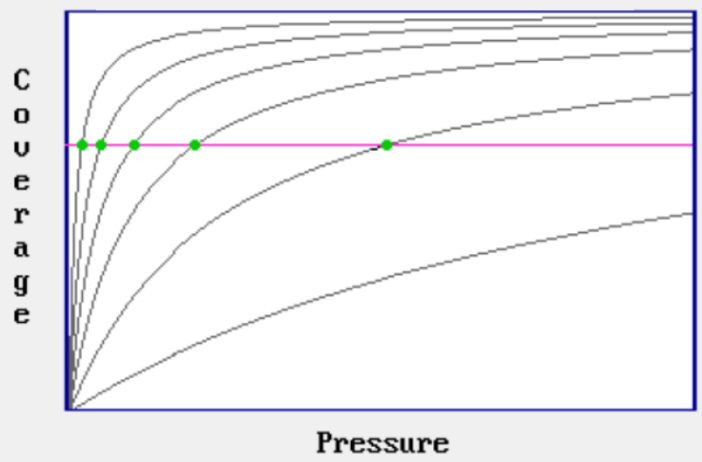
van't Hoff

$$\left[Kp = \frac{\theta}{1-\theta} \right]$$

ak θ je konšt : $\ln K + \ln p = \text{konšt.}$

$$-\left(\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = \frac{\Delta H}{R}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right)_{\text{const } \theta} = \frac{\Delta H_{ads}}{R}$$



Iné izotermy – BET, Freundlichova atď.

Voľné väzby (*dangling hybrids*) vytvorené rezom

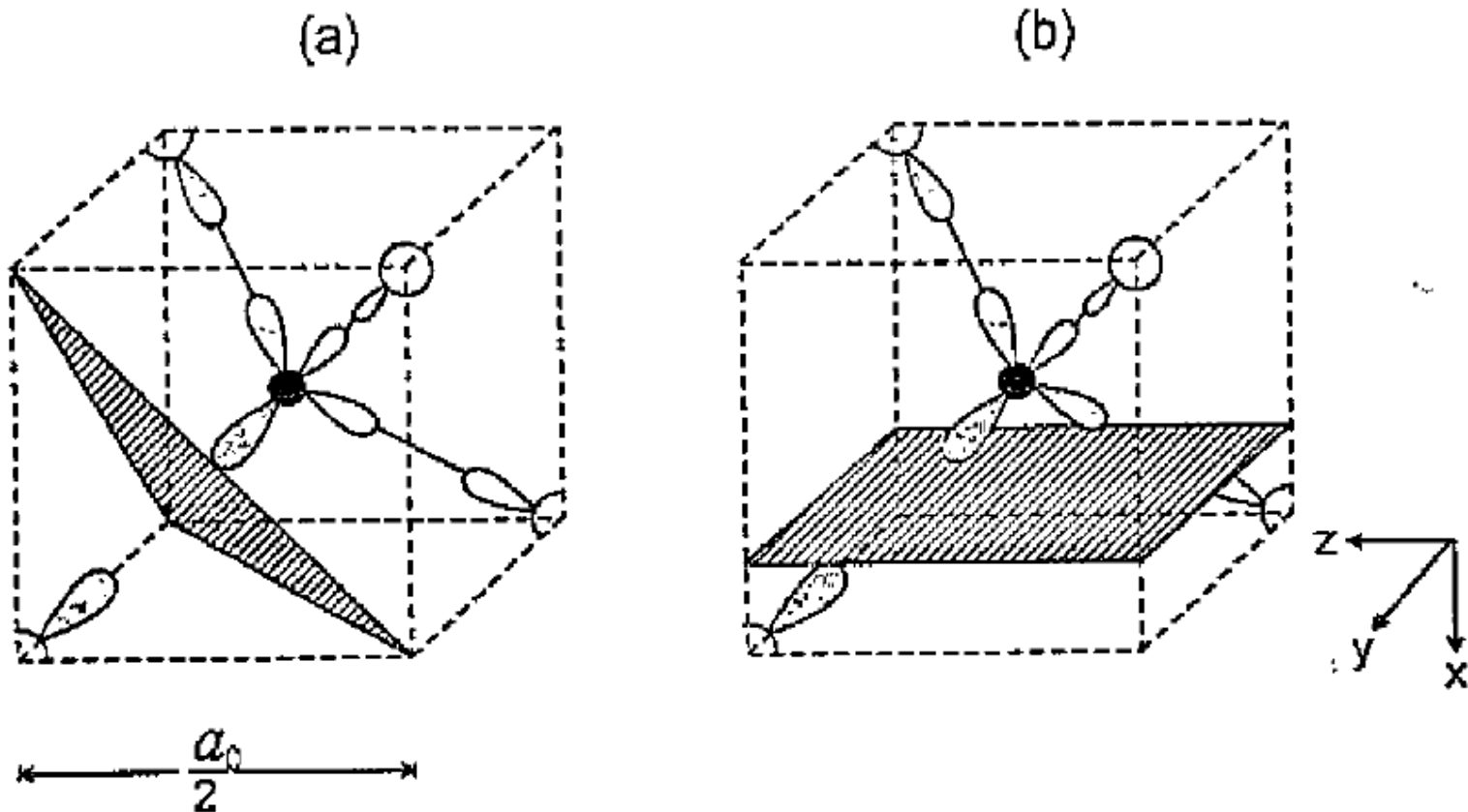


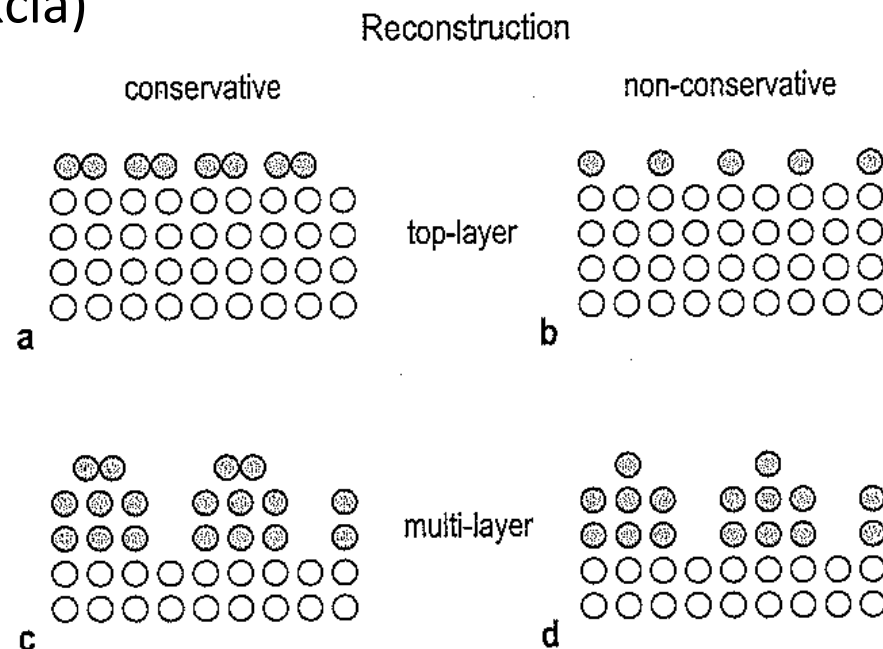
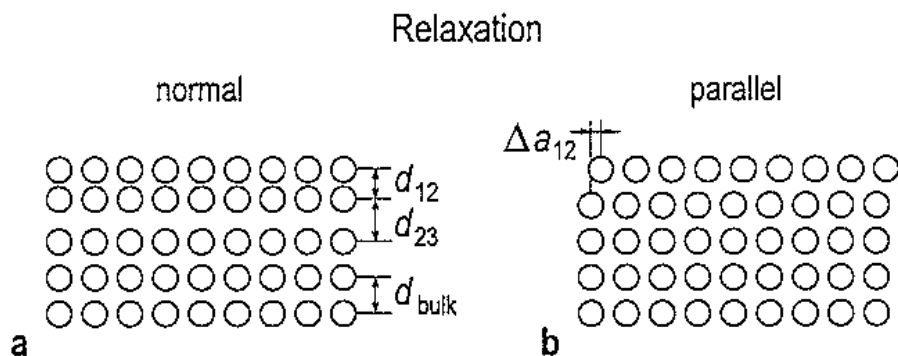
Fig. 3.8. Illustration of bond cutting during surface formation. sp^3 hybrids in the four bonds surrounding an atom in a diamond- or zinc-blende-structure crystal are shown: (a) (111) surface; (b) (100) surface. The surface planes are hatched within the little cubes.

Špecifické vlastnosti plôch

Vytvorme povrch tak, že rozrežeme kryštál pozdĺž niektorej kryštalografickej roviny. Tým že zmiznú objemoví atomárni susedia, musia povrchové atómy zaujať nový rovnovážny stav pomocou **relaxácie**, alebo **rekonštrukcie**.

Relaxácia – atomárna štruktúra zostane zachovaná, zmení sa však medzivrstvová vzdialenosť.

Rekonštrukcia – zmení sa rozostavenie povrchových atómov, niekedy aj ich počet (nekonzervatívna rekonštrukcia)



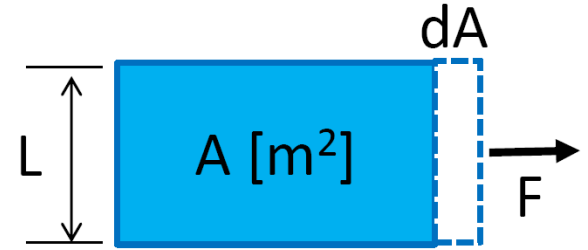
Povrch materiálu sa štruktúrne líši od jeho objemu !

Povrchová energia/napätie

Práca na zväčšenie povrchu kvapaliny o dA .

$$dw = F \cdot dx = F \cdot dA/L = (F/L)dA = \gamma dA$$

γ – povrchové napätie [$\text{N/m} = \text{J/m}^2$]



Pre tuhé látky odpovedá γ energii nutnej

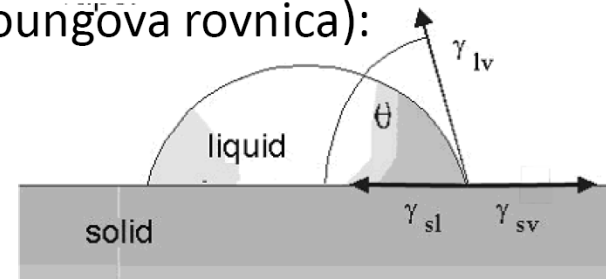
k vytvoreniu nového povrchu => **povrchová energia**, $\gamma = dw/dA$.

TABLE 13.1 Surface Energies of Various Materials in Vacuum or Inert Atmospheres

Material		Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Energy (mJ/m^2)
Water	Liquid	26	72
Cu	Liquid	1120	1270
Ag	Liquid	1000	920
Alumina	Liquid	2080	700
Cu	Solid	1080	1430
Ag	Solid	750	1140
Alumina	Solid	1850	905
(100) NaCl	Solid	25	300
MgO	Solid	25	1000

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T,n_i} \quad \gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n_i}$$

Meranie γ ležiacou kvapkou
(Youngova rovnica):



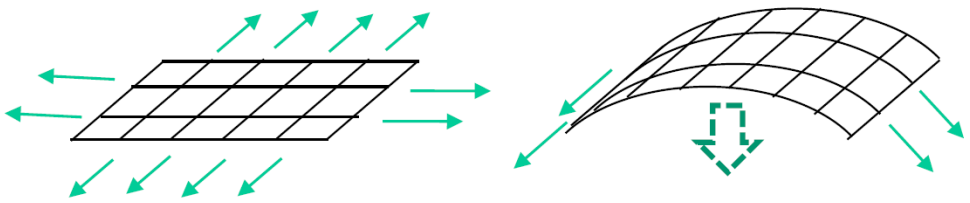
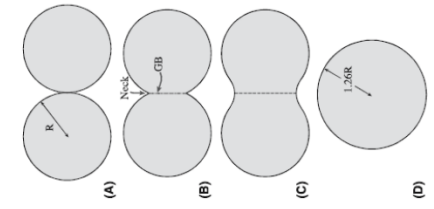
$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Zlučovacie pravidlá

Pozn. Pre kvapaliny sú povrchová energia a povrchové napätie **rovnaké**. Pre tuhé látky sa líšia.

Tlak pri zakrivených povrchoch

Silové účinky povrchového napätia sa budú vždy snažiť zakrivený povrch vyrovnat'.



Konkávny povrch; $r < 0$

Prenos hmoty mimo objem



Konvexný povrch; $r > 0$

Prenos hmoty do objemu

- Pre tlak P v bubline s objemom V , povrchom A , obklopenou materiálom s povrchovým napätím γ platí v stave rovnováhy:

$$\Delta P dV + \gamma dA = 0$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

$$A = 4\pi r^2 \Rightarrow dA = 8\pi r dr$$

$$\Delta P = \gamma \frac{8\pi r}{4\pi r^2} \left(\frac{dr}{dr} \right) = \frac{2\gamma}{r}$$

Všeobecne:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Modelovanie atomárných povrchov

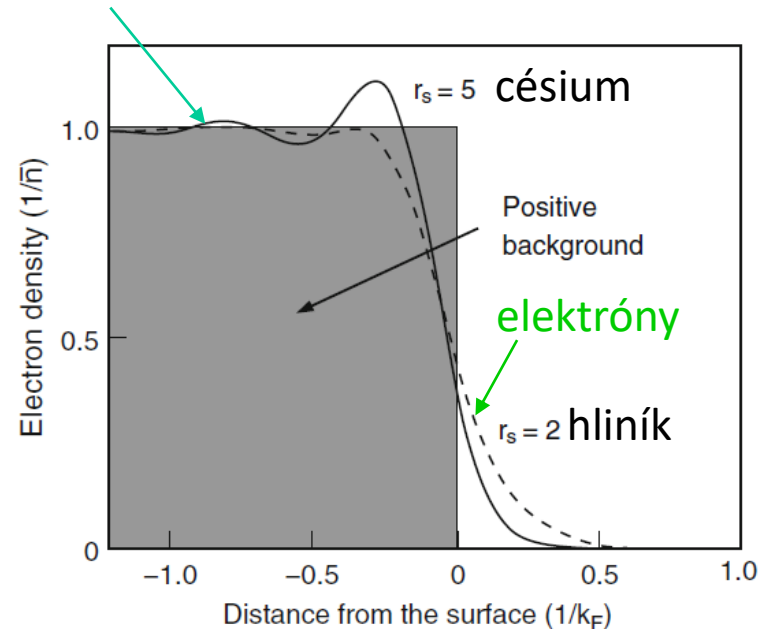
Ako vyzerajú elektrónové orbitály nad povrchom substrátu?

Elementárnu predstavu nám dá tzv. *jellium* model (izotropné kontinuum). Lokalizované kladné náboje mriežky sú nahradené homogénnym kladným nábojom.

$$n_+(\mathbf{r}) = \begin{cases} \bar{n}, & z \leq 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases} .$$



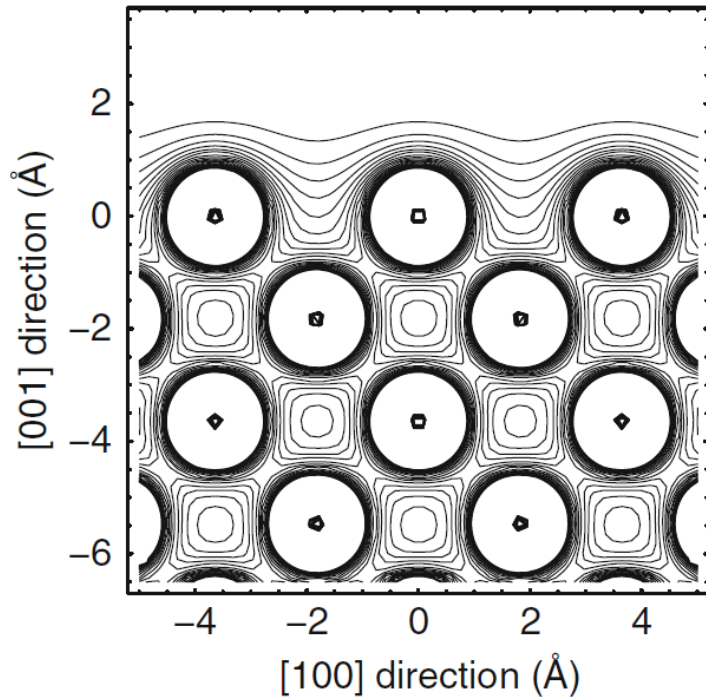
Friedelove oscilácie (vlny)



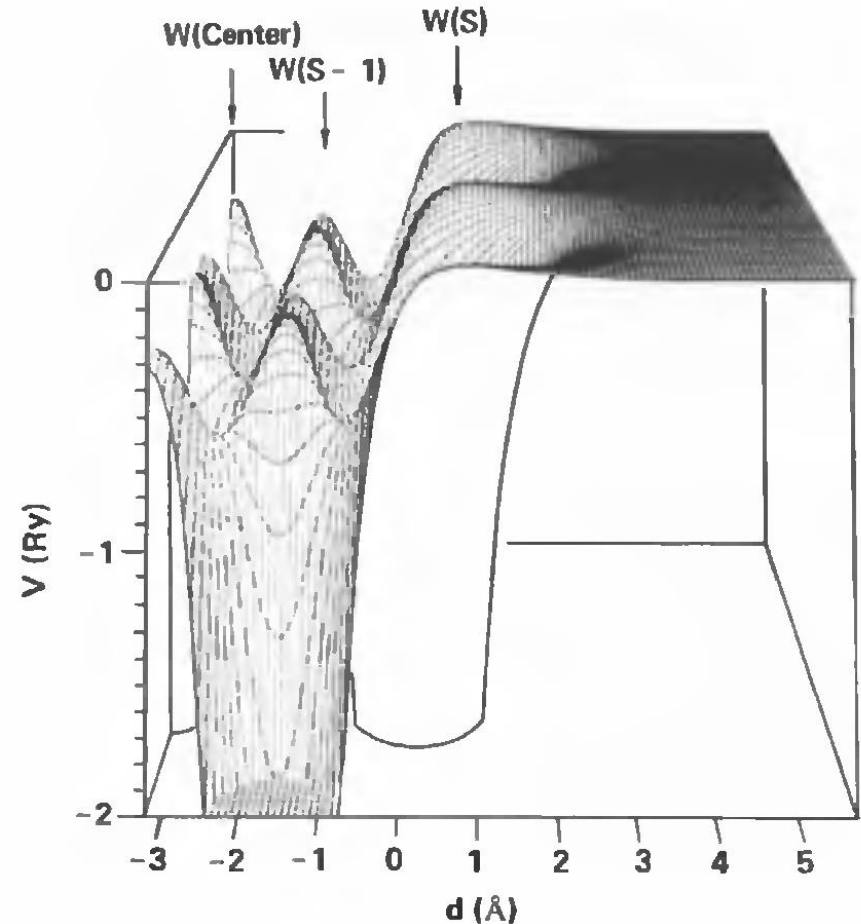
N. D. Lang, W. Kohn: Phys. Rev. B 1 (1970) 4555.

Smoluchowski effect – ostré schody sa javia ako dipól

Pokročilejšie numerické modely



DFT výpočet elektrónovej hustota povrchu Cu(001) v reze (010) ukazuje vyhladenie rozloženia povrchových elektrónov.



Elektrostatický potenciál roviny (110) orientovanej kolmo na povrch čistého W (001)

DFT – Density functional theory = Teorie funkcionálu hustoty

Atomárna chemisorpcia

Vznik skutočnej chemickej väzby medzi substrátom a časticou

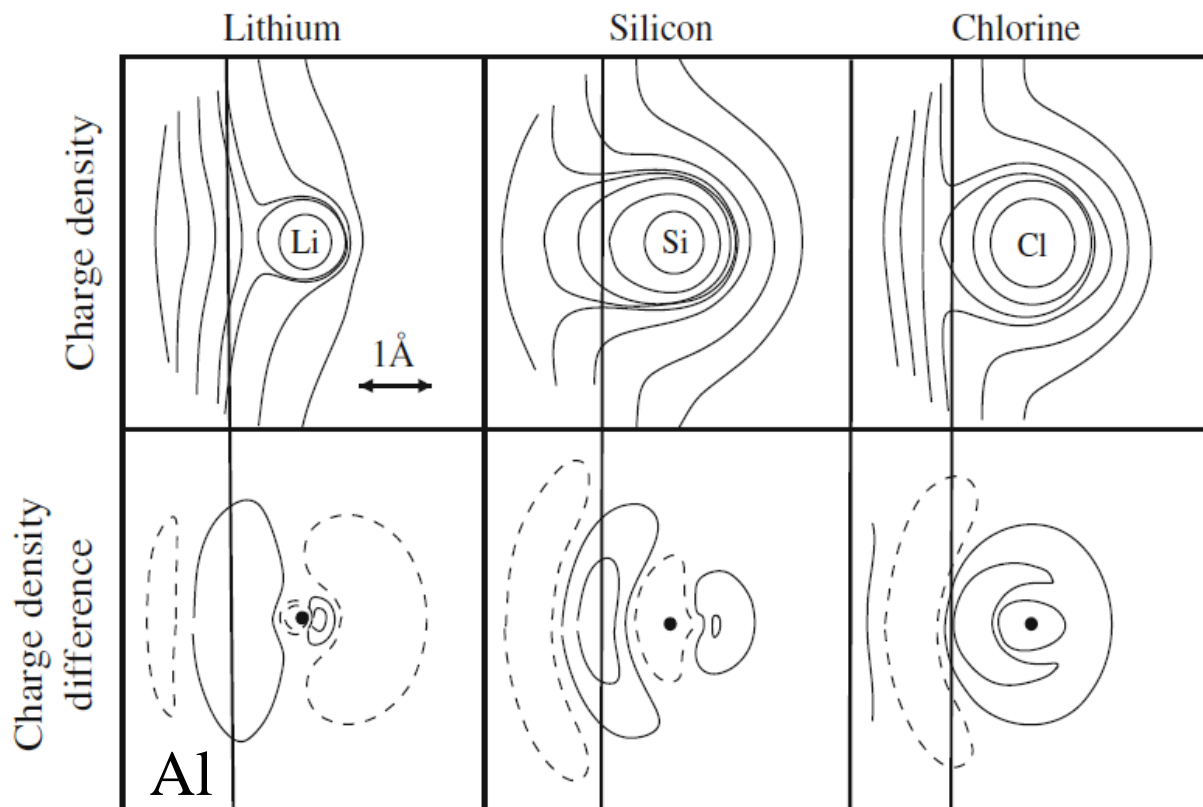


Fig. 5.7. Contours of constant charge density calculated using DFT for Li, Si and Cl adsorbed on a high-density jellium substrate. The solid vertical line indicates the jellium edge. Upper panel: Total charge density of states; lower panel: charge density difference, broken lines correspond to charge depletion. (After [168])

Viazané povrchové stavy elektrónov

Kvantovanie elektrického poľa medzi časticou a jej zrkadlovým nábojom vedie k vzniku povrchových viazaných stavov.

$$\frac{d^2}{dz^2}\psi(z) + V(z) = \varepsilon\psi(z).$$

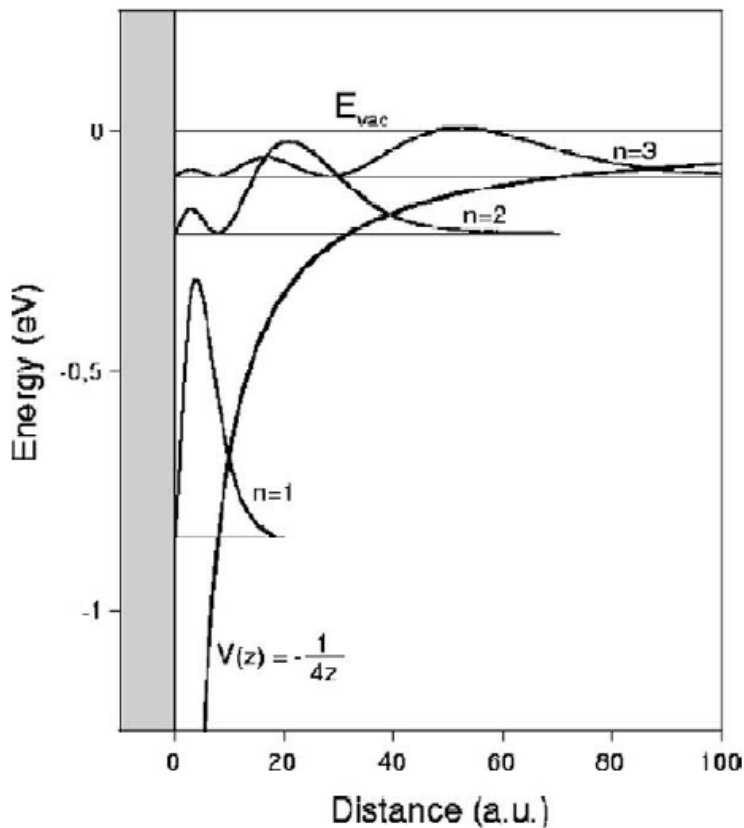
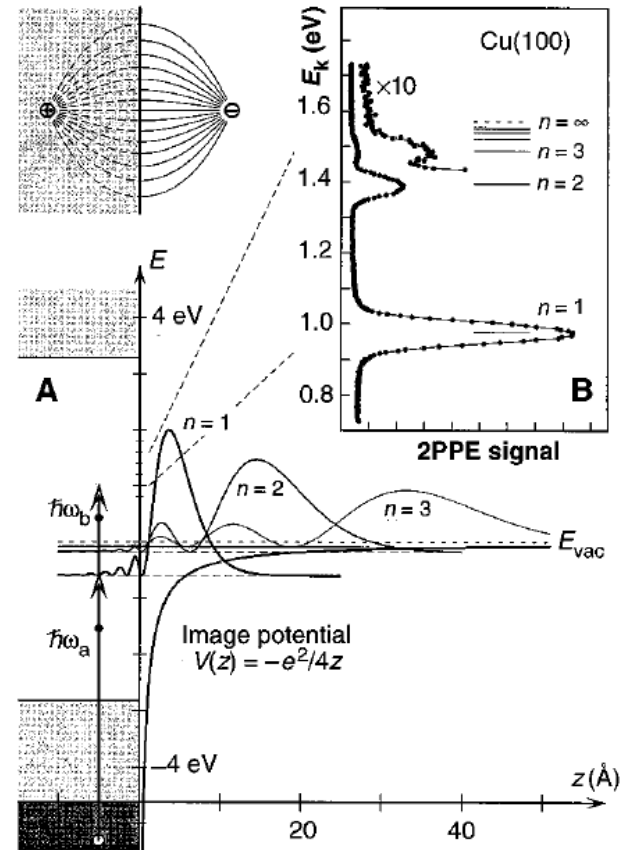


Fig. 1. Image potential and first image states of a Rydberg series plotted together with the infinite crystal barrier.



Time-Resolved Coherent Photoelectron Spectroscopy of Quantized Electronic States on Metal Surfaces

U. Höfer *et al.*

Science **277**, 1480 (1997);

DOI: 10.1126/science.277.5331.1480

Termodynamika chemisorpcie

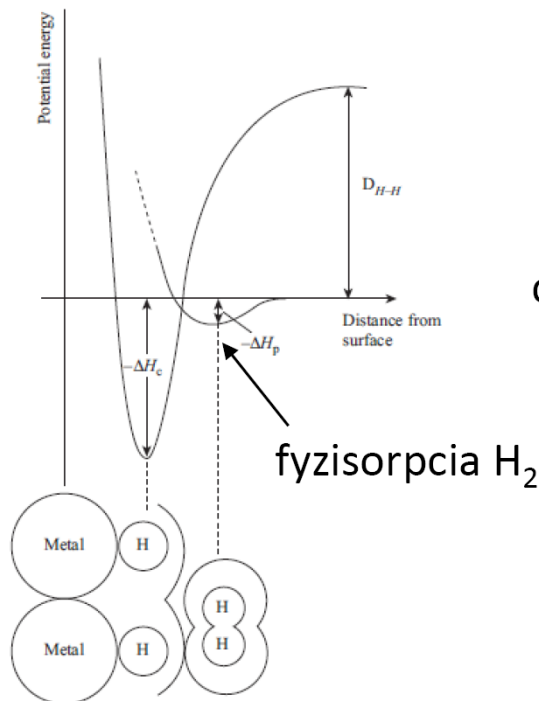
Pre spontánny proces musí byť $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

Pretože adsorpciou sa vždy zníži stupeň voľnosti je $\Delta S < 0$, spontánny proces musí byť vždy exotermický t.j. $\Delta H < 0$.

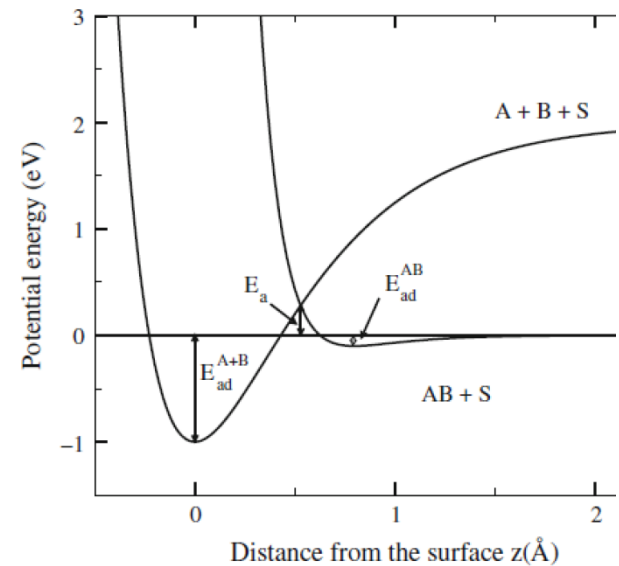
Výnimku predstavuje prípad, keď adsorbát disociuje. Vtedy nárast entropie môže kompenzovať endotermickú ΔH .

Molekulána disociácia na povrchoch sa uplatňuje v heterogénnej katalýze.;

Spontánna
disociatívna
adsorpcia



Aktivovaná
disociatívna
adsorpcia



...pokračovanie, vplyv povrchovej migrácie

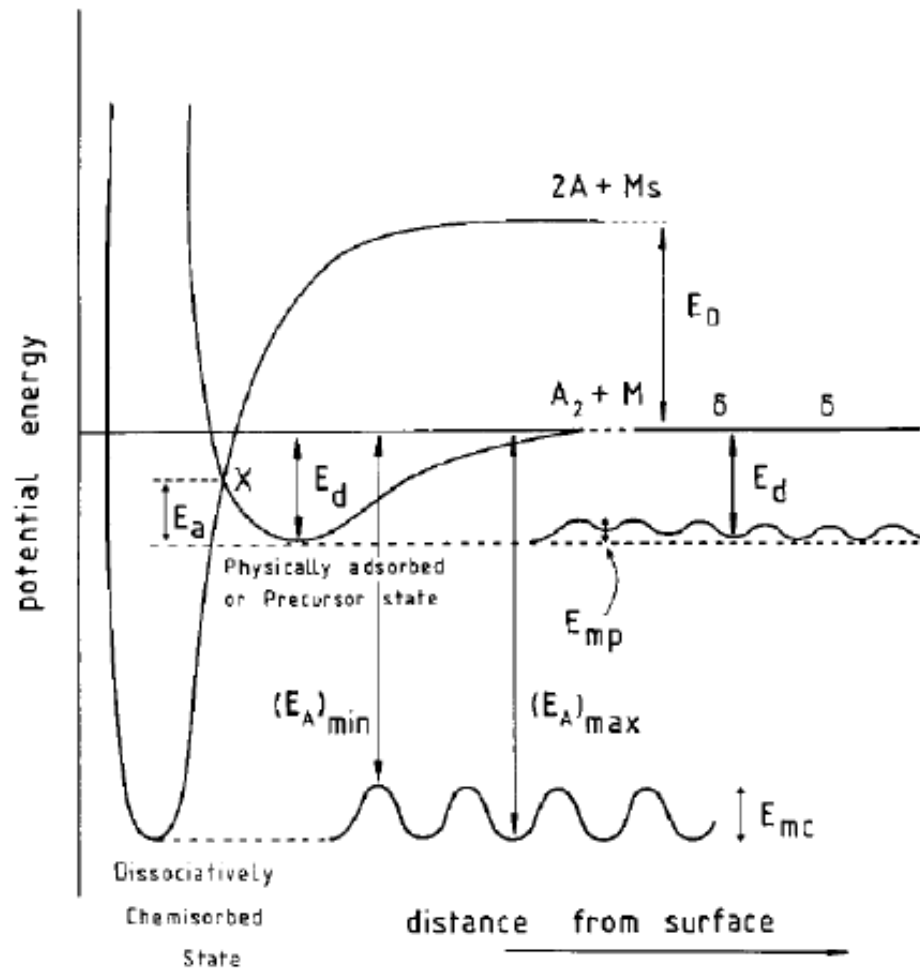


Figure 2.2 Potential-energy diagram for the approach of a diatomic molecule A_2 toward a surface M . E_{mc} and E_{mp} are the activation energies for surface migration in the dissociatively chemisorbed and molecularly, physically adsorbed states. E_{mc} is the difference between the maximum and minimum energy of adsorption. E_0 is the bond dissociation energy and E_d the energy of desorption of A_2 .

Reálne povrchy

Dokonalý povrch je možné očakávať v zásade iba počas jeho výroby (napr. MBE). V reálnejšej situácii sú povrchy zoxidované, s adsorbovanou vodou:

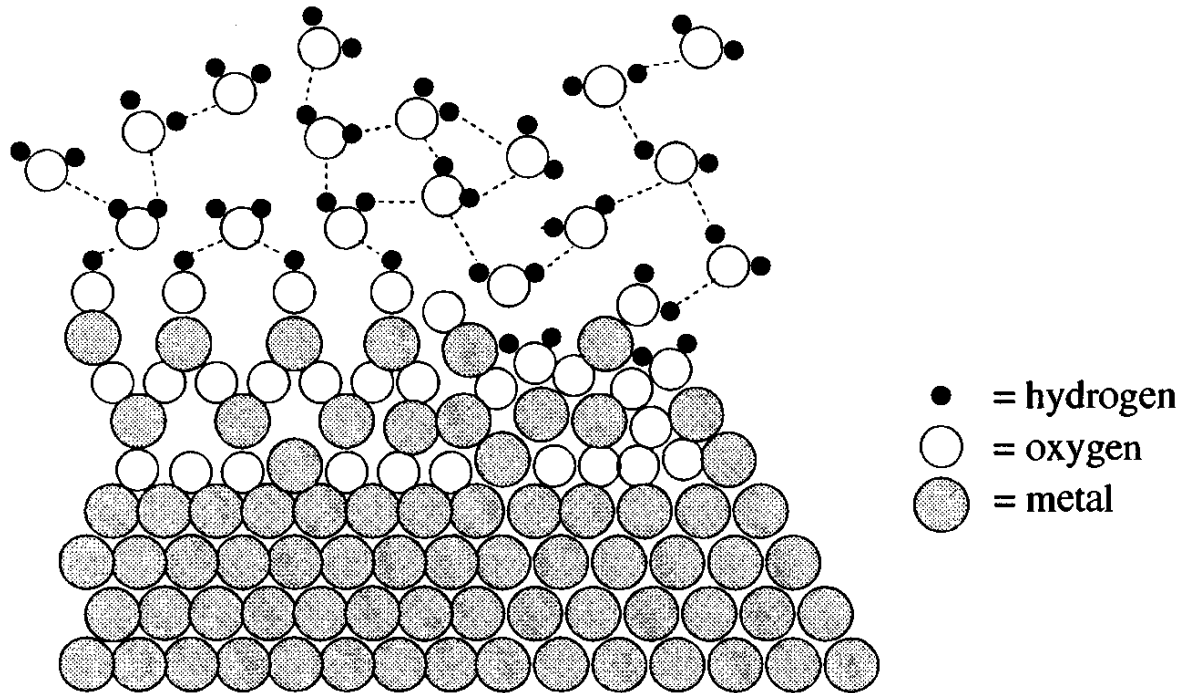


Fig. 6.2. Representation of a metallic surface in contact with an oxidizing and humid atmosphere. Point lines between oxygens and hydrogens in the hydroxylation layer indicate hydrogen bonds.

Hydroxylová skupina OH

Voda na oxidovaných povrchoch disociuje, čím vzniká OH^- a H^+ , ktoré obsadia povrch (OH^- kationy, a H^+ anióny) (viď. obrázok). Adsorpčná energia závisí od druhu materiálu.

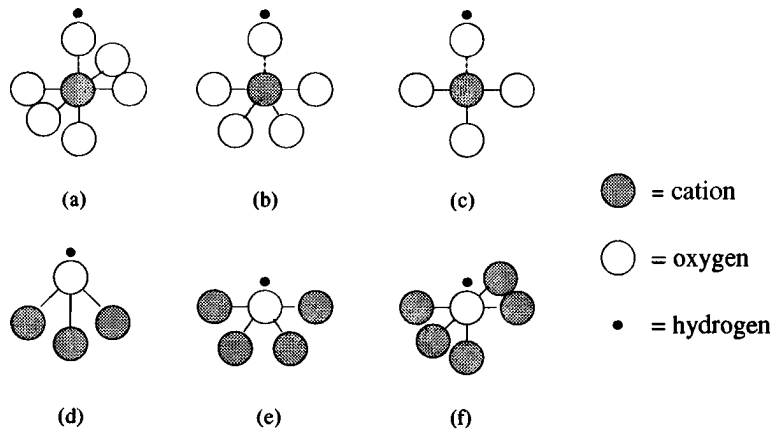


Fig. 6.5. Configurations of OH^- groups on oxide surfaces: (a), (b), (c) the hydroxyl group is adsorbed on a five-, four- and three-fold coordinated surface cation, respectively; (d), (e), (f) the proton is adsorbed on a three-, four- and five-fold coordinated surface oxygen, respectively.

Table 6.3. Adsorption energies (in eV) of protons and hydroxyl groups on various oxide surfaces.

	BaO (100)	SrO (100)	CaO (100)	MgO (110)	TiO ₂ (0001)	SiO ₂
$E_{\text{H}^+}^{\text{ads}}$	10.7	10.1	9.3	8.3	5.9	4.8
$E_{\text{OH}^-}^{\text{ads}}$	0.4	0.0	0.3	1.0	8.3	10.3
$E_{\text{tot}}^{\text{ads}}$	11.1	10.1	9.61	9.3	14.2	15.1
E^{ads}	12.7	12.2	12.1	12.3	16.6	21.0

* $E_{\text{H}^+}^{\text{ads}}$ and $E_{\text{OH}^-}^{\text{ads}}$, respectively, are the proton and hydroxyl-group adsorption energies in the limit of zero coverage. $E_{\text{tot}}^{\text{ads}}$ is their sum and E^{ads} the adsorption energy per dissociated water molecule in the limit of saturation of the surface.

Iónové bombardovanie

V prípade plazmy alebo iónových zväzkov, je energia častíc podstatne väčšia. Výsledkom dopadu takýchto energetických častíc je vznik defektov, odprašovanie vrchných vrstiev a zmena zloženia pri preferenčnom odprašovaní, ion-beam mixing (atómy mriežky obsadia uvoľnené miesto), bombardovaním indukovaný rozklad, radiačne zosilnená difúzia, fázové prechody atď.

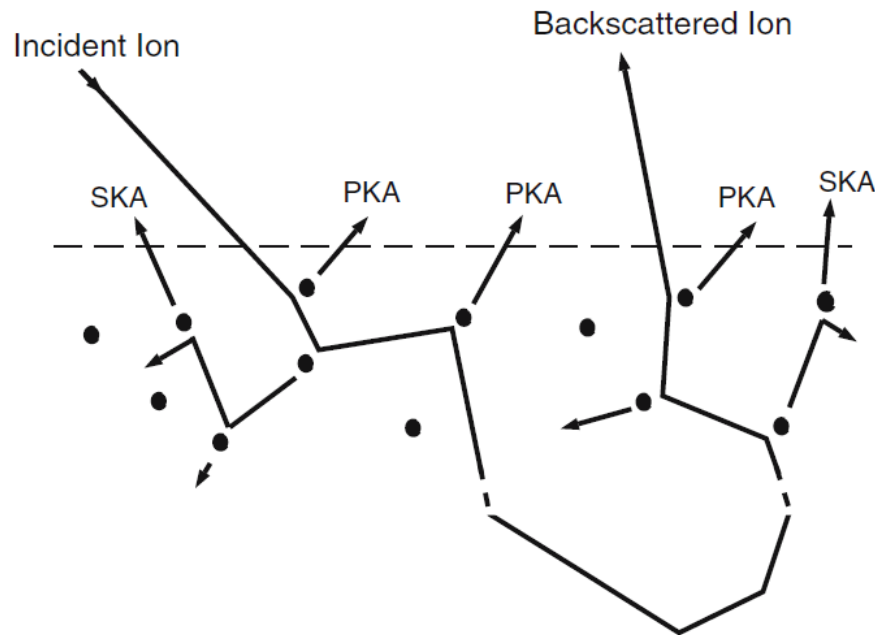


Fig. 6.11. Sputtering mechanisms for low-energy light ions. PKA: primary knock-on atom; SKA: secondary knock-on atom (see Fig. 12.1 of [109])

Literatúra

Carter C. Barry, Norton M. Grant: *Ceramic materials/Science and Engineering*, Springer 2007

Atkins P, De Paula J: *Atkins'Physical Chemistry*, 8th Edition, Oxford University Press, 2006

Axel Groß: *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*, 2009 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Claudine Noguera: *Physics and Chemistry at oxide surfaces*, 1996 Cambridge University Press

Friedhelm Bechstedt: *Principles of Surface Physics*, 2003 Springer-Verlag Berlin Heidelberg.