

Lekcia 3

Úvod do fyziky povrchov

- Čo sa deje pri „lepení“ atómov na povrch

Vzájomné interakcie atómov (molekúl)

Keď k sebe približujeme dva **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.

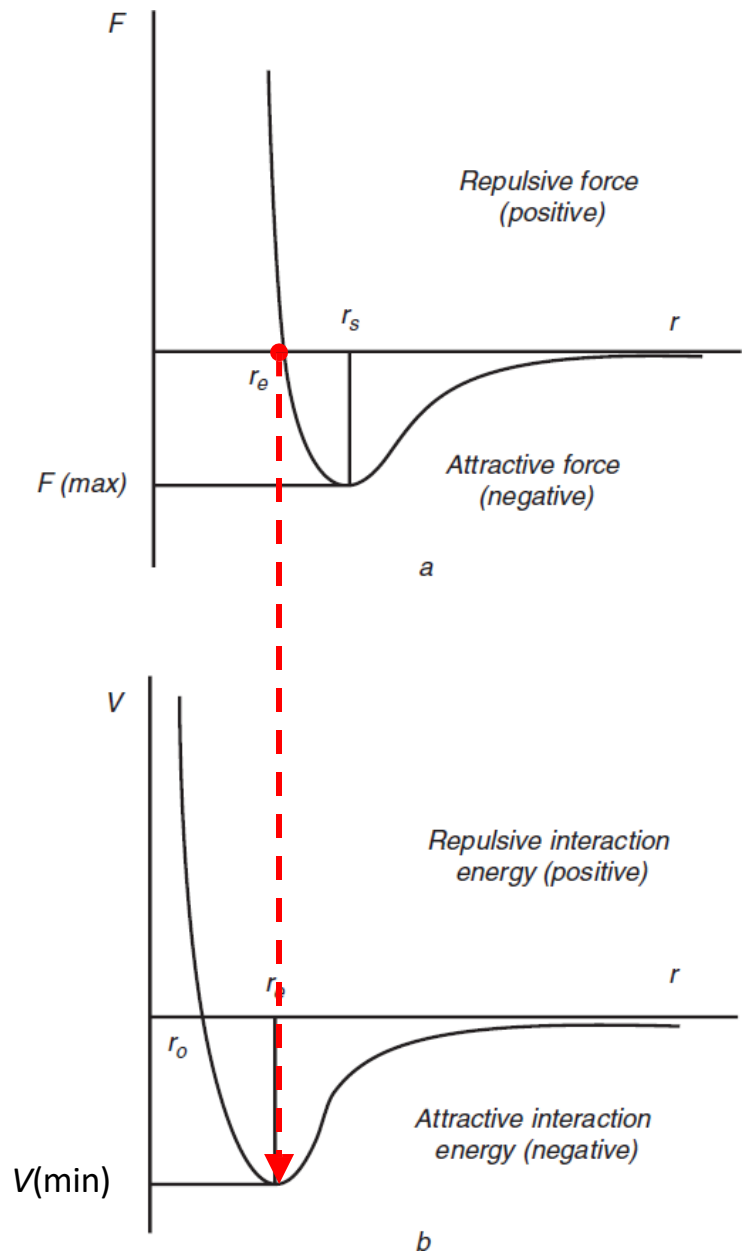
Všimnite si, že $V(\text{min})$ odpovedá $F=0$.

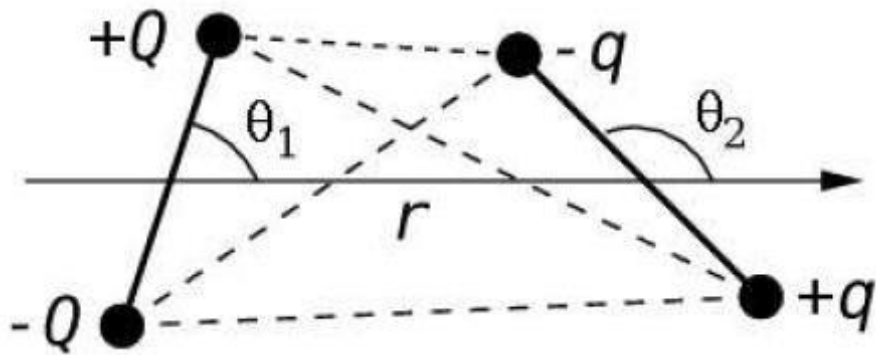
V **molekulárnej fyzike** tvoria *van der Waalsove* sily tieto interakcie:

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.



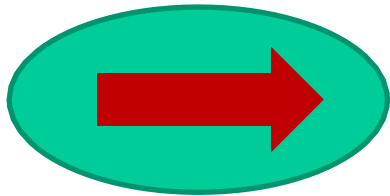


Ustrednené cez ϑ :

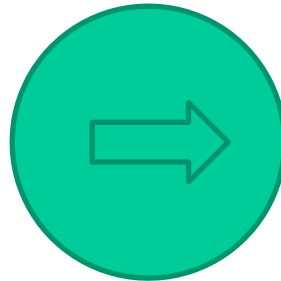
Príťažlivá interakcia

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

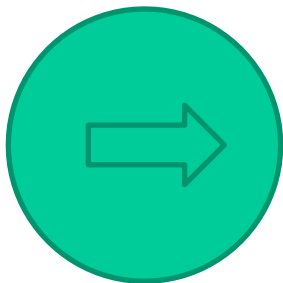
$u_{1,2}$ – dipólový moment



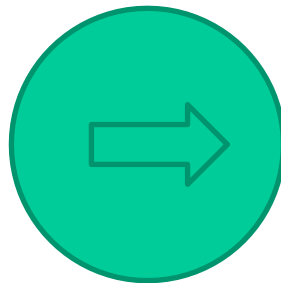
Perm dipól



Indukovaný dipól



Indukovaný dipól



Indukovaný dipól

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

α – polarizovateľnosť

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

Závislosť vždy $\approx 1/r^6$

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

Multipole Interactions

Interaction Type	Distance Dependence of potential energy	Typical Energy	Comment
Ion - Ion	$1/r$	250 kJ/mol	Only between Ions
Ion - Dipole	$1/r^2$	15 kJ/mol	
Dipole - Dipole	$1/r^3$	2 kJ/mol	Stationary Polar Molecules
Dipole - Dipole	$1/r^6$	0.3 kJ/mol	Rotating Polar Molecules
London Dispersion	$1/r^6$	2 kJ/mol	Between All Types of Molecules

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) :

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

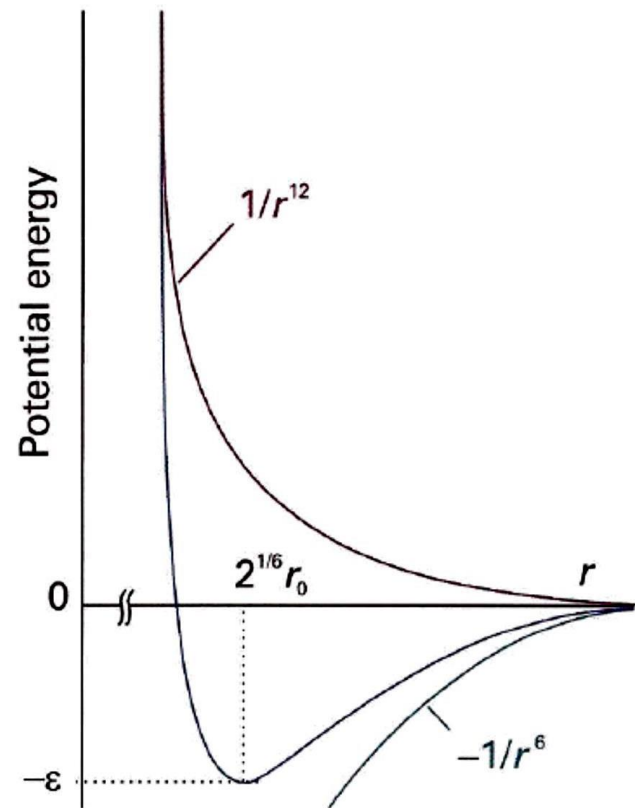
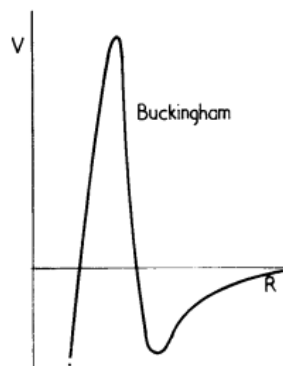
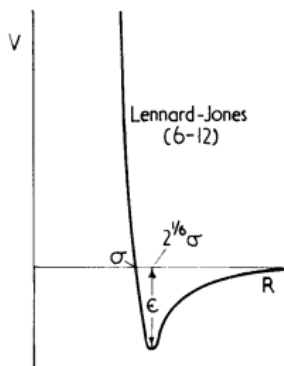
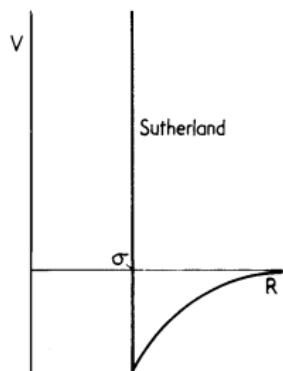
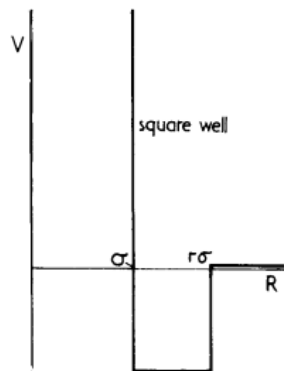
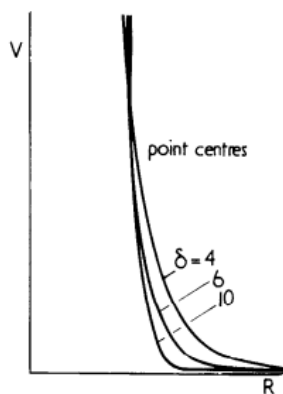
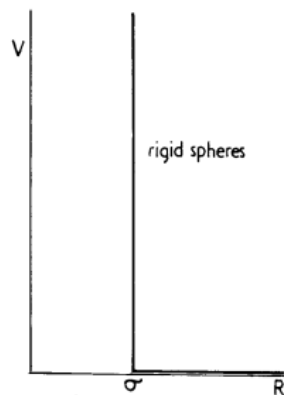


Fig. 18.11 The Lennard-Jones potential, and the relation of the parameters to the features of the curve. The green and purple lines are the two contributions.

The shape of some empirical intermolecular potentials



Rigid spheres:

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R < \sigma \\ 0 & R > \sigma. \end{cases}$$

Point centres:

$$V(R) = DR^{-\delta}$$

$9 < \delta < 15$ usually. *Maxwellian* molecules have $\delta = 4$.

Square well:

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R < \sigma \\ -\epsilon & \sigma < R < r\sigma \\ 0 & R > r\sigma. \end{cases}$$

Sutherland:

$$V(R) = \begin{cases} \infty & R < \sigma \\ -CR^{-\gamma} & R > \sigma. \end{cases}$$

Lennard-Jones:

$$V(R) = DR^{-6} - CR^{-12}$$

special case: (6, 12)-potential

$$V(R) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\}.$$

Buckingham:

$$V(R) = Be^{-bR} - CR^{-6} - C'R^{-8}.$$

Modified Buckingham (6-exp):

$$V(R) = \begin{cases} [\epsilon/(1-6/\alpha)] [(6/\alpha)\exp(\alpha-\alpha R/R_m) - R_m^6/R^6] & R < R_m \\ \infty & R < R_m \end{cases}$$

R_m is the value of R for which the upper expression for $V(R)$ attains a maximum.

Stockmayer:

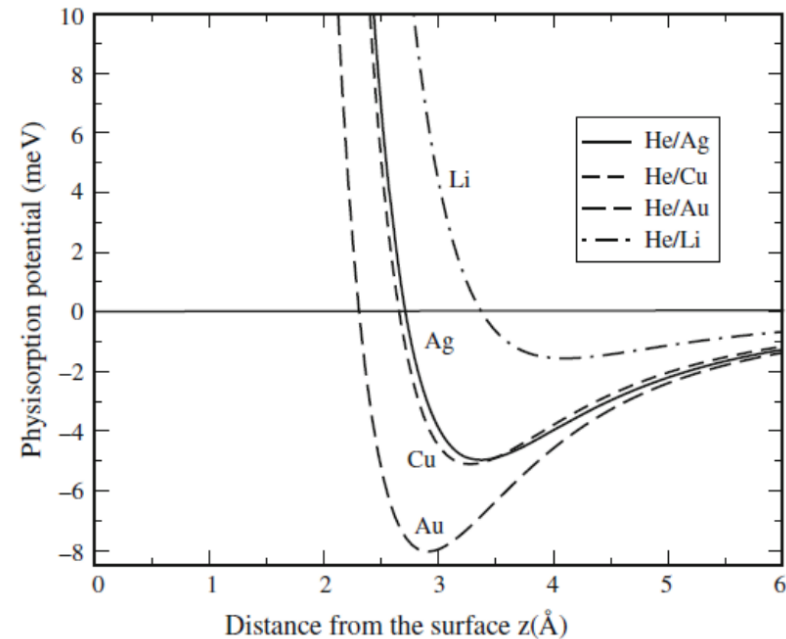
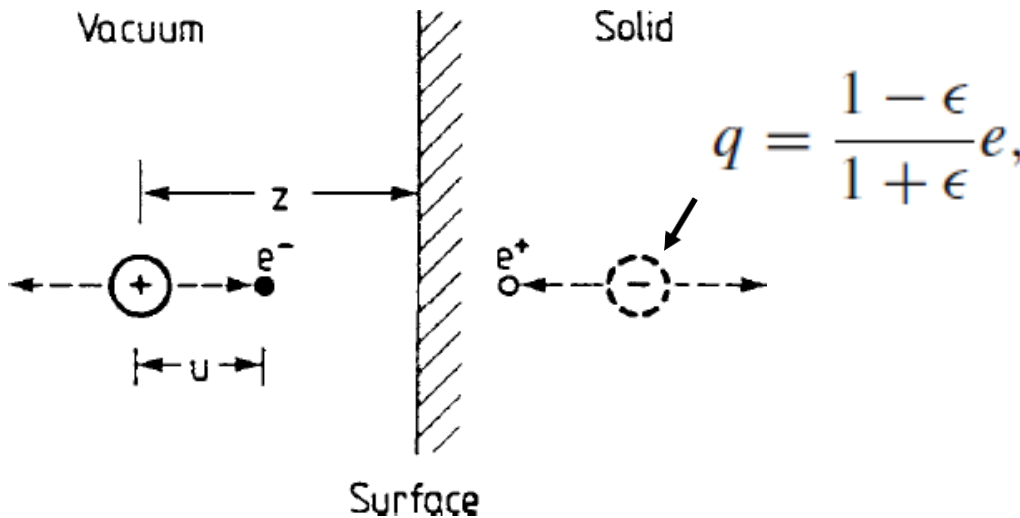
$$V(R) = V_{LJ}(R) + \mathcal{E}(R, \mu_1, \mu_2),$$

where $V_{LJ}(R)$ is the Lennard-Jones potential, and $\mathcal{E}(R, \mu_1, \mu_2)$ is the dipole-dipole interaction energy

Interakcia atómu s povrchom

Aj interakcie atómov s povrchom sú sprostredkované elektrickými silami.

Približujeme **neutrálny** a **nepolárny** atóm k zovšeobecnenému povrchu. Silovú reakciu povrchu steny na oscilácie valenčného e približovaného 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

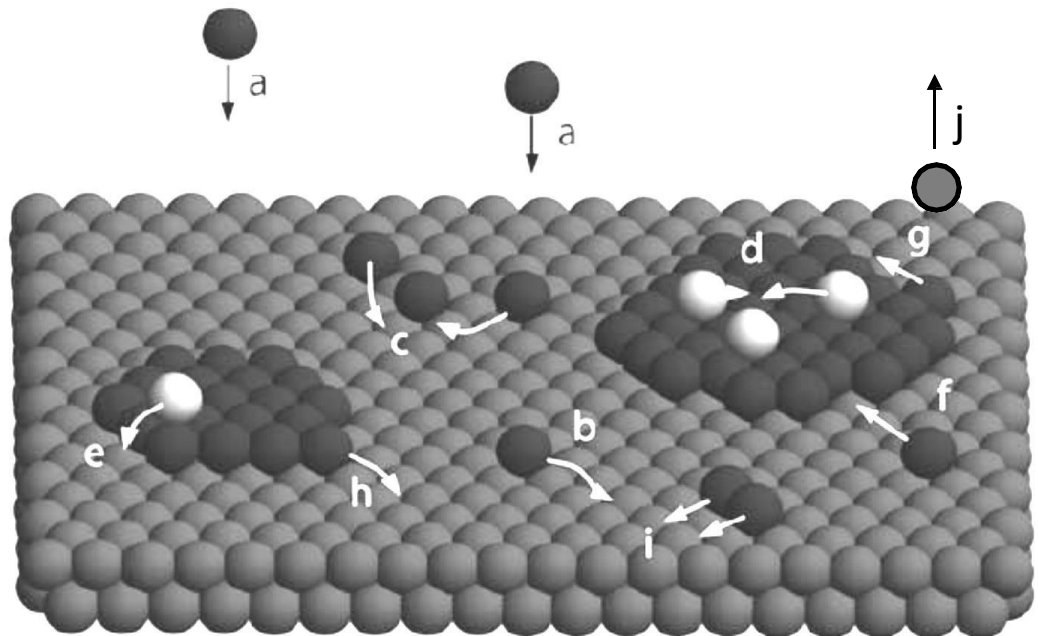
Fyzisorpcia: proces pri ktorom sa elektrónové obaly častice a atómov povrchu takmer nezmenia.

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

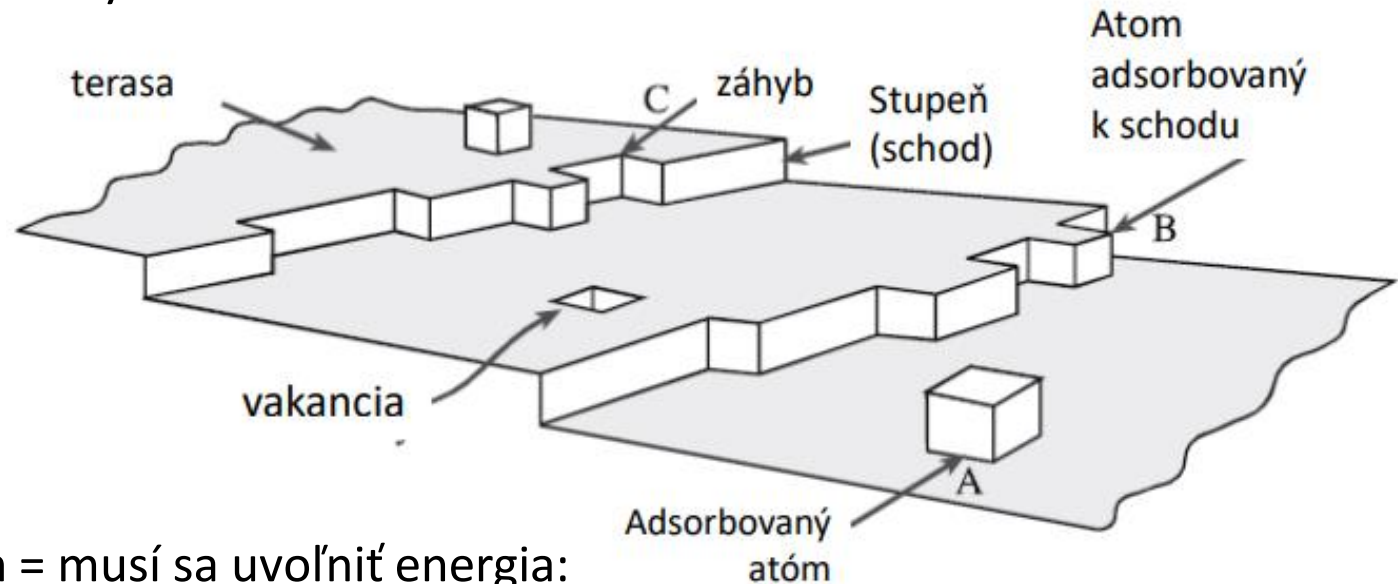
(*Chemisorpcia*: proces, pri ktorom dochádza k vytvoreniu nových „hybridných“ orbitálov medzi časticou a povrchom, $\Delta H_{\text{ads}} > 40\text{ kJ.mol}^{-1}$)

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 ktorý 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.

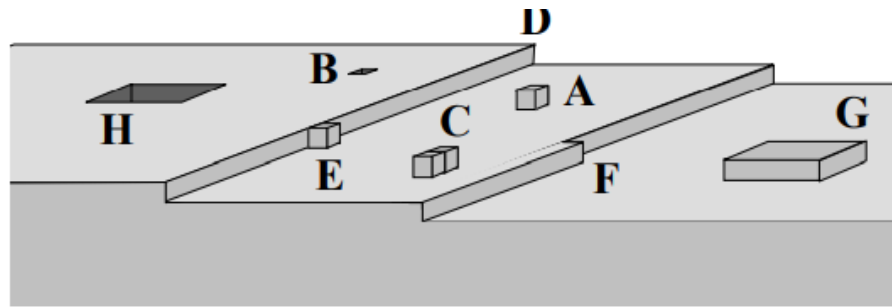
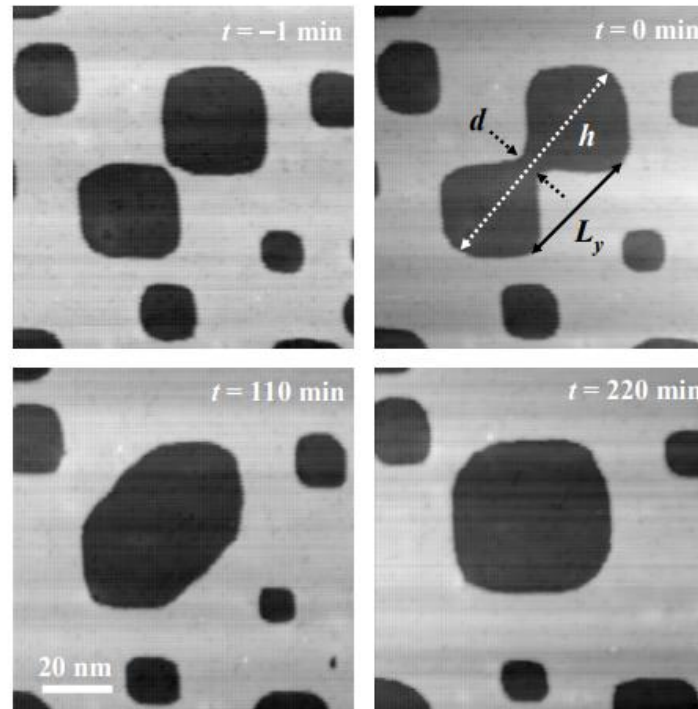


FIGURE 1. Model of a surface with various defects such as single adatoms (A), vacancies (B), dimers (C), infinite steps (D), step adatoms (E), kinks (F), adatom islands (G) and vacancy islands (H).



An Atomistic View on Fundamental Transport Processes on Metal Surfaces, DOI: 10.1063/1.2751912

FIGURE 7. STM images of two vacancy islands on Cu(001) at 323 K before ($t = -1$ min) and after coalescence ($t \geq 0$ min) [44].

Typy rastu vrstiev

Frank-van der Merwe



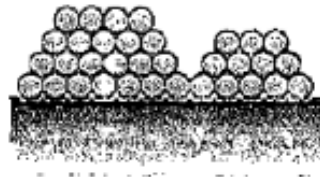
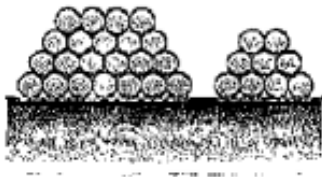
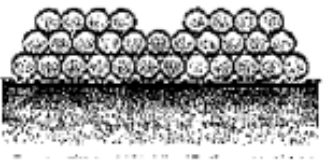
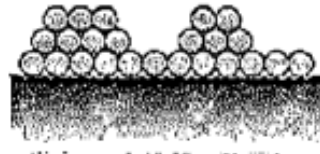
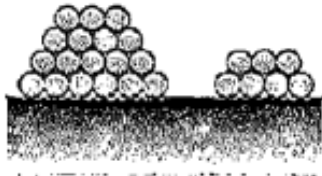
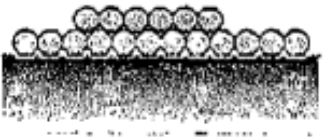
Volmer-Weber



Stranski-Krastanov



Najbežnejší



Vrstevný rúst
*Adsorpcia
preferenčne na
substát*

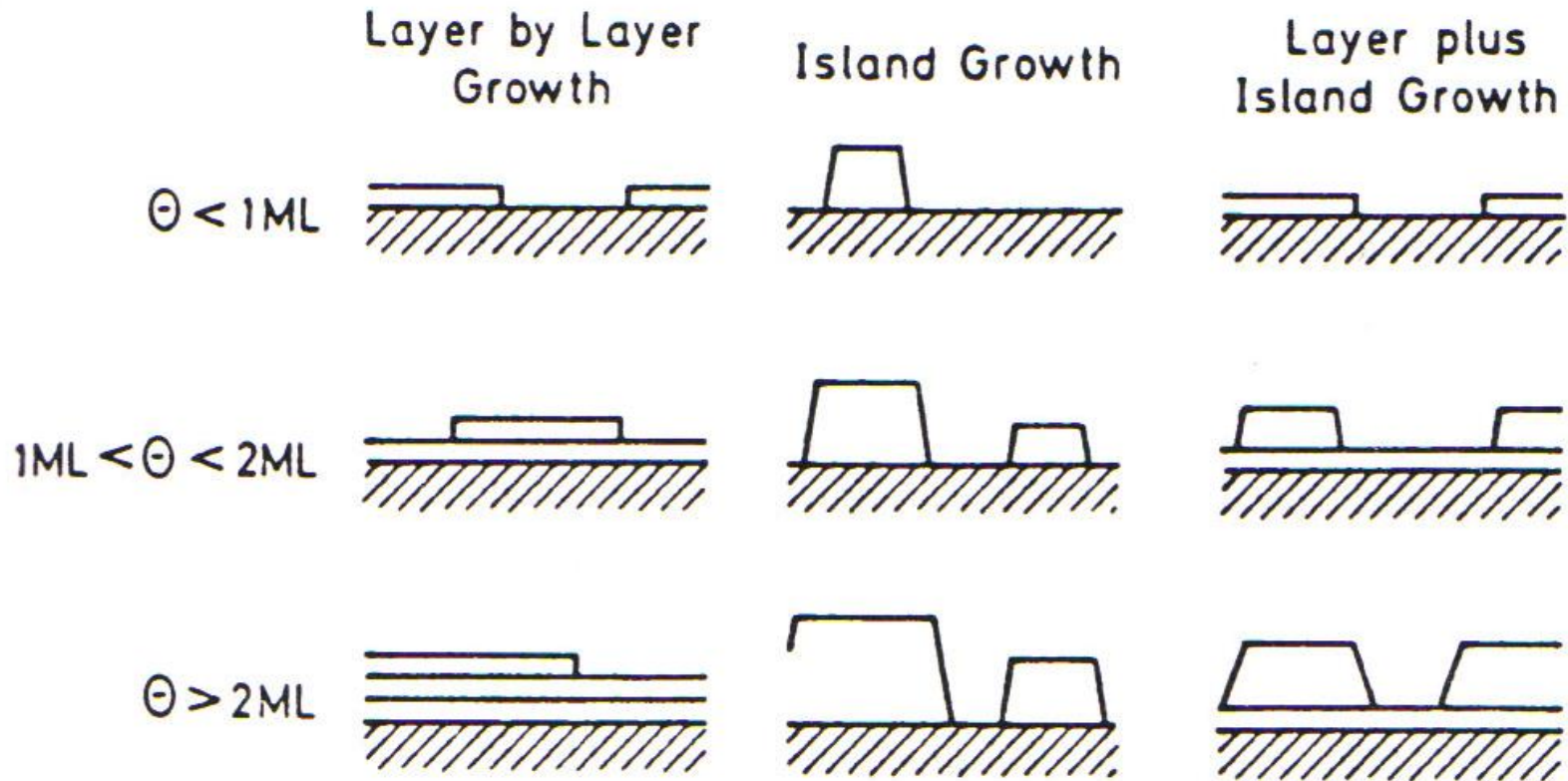
Ostrúvkový
rúst
*Adsorpcia
preferenčne
navzájom*

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



Reaktívny (napr.
pri vysokej
teplote)

Typy rastu vrstiev



Vrstevný rŕst,
Frankov – van
der Merweov
mechanizmus

Ostrŕvkovŕ rŕst,
Vollmerov –
Weberov
mechanizmus

Kombinovanŕ,
Stranskŕho –
Krestanov
mechanizmus

Adsorpčné izotermy

Voľný a adsorbovaný plyn sú vo vzájomnej dynamickej rovnováhe (lebo z Maxwell-Boltzman $e^{-0,1\text{eV}/300\text{K}}$ = cca 5% plynu má väčšiu energiu).

Závislosť **relatívneho pokrytia θ** (=počet adsorbovaných častíc / počet miest dostupných pre adsorpciu) **od tlaku, pri fixovanej teplote** sa nazýva **adsorpčná izoterma**.

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

počet voľných miest na povrchu

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

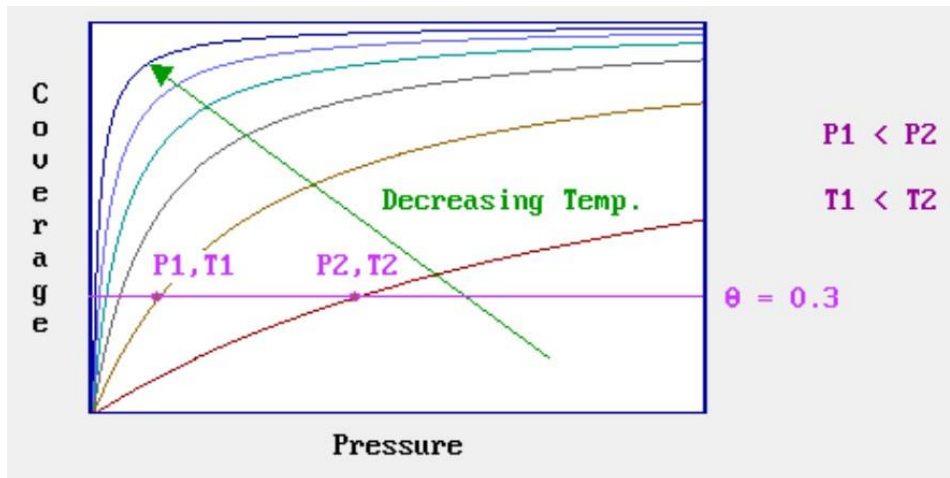
počet adsorbovaných častíc

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

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: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$]

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

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

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

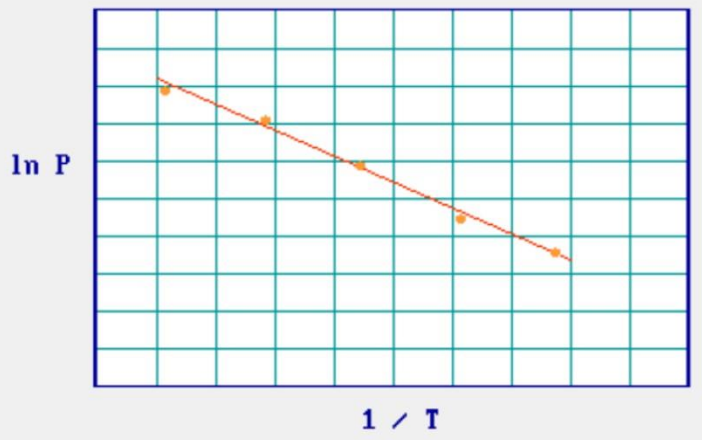
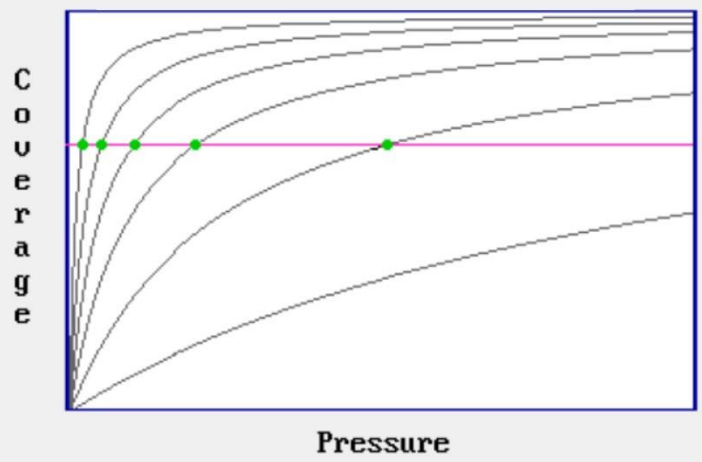
van't Hoff

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

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.

Fyzikálna adsorpcia

Pri výpočte potenciálu musíme brať do úvahy, že van-der-Waalsove interakcie pracujú medzi adsorbovaným atómom a všetkými atómami v pevnej látke.

Výsledok výpočtu s použitím potenciálu atóm/povrch pre fyzisorpciu je použiteľný len pre veľké vzdialenosti od povrchu. Ako sa atóm približuje k povrchu, chemické reakcie začnú hrať úlohu aj pre adsorpciu inertných plynov.

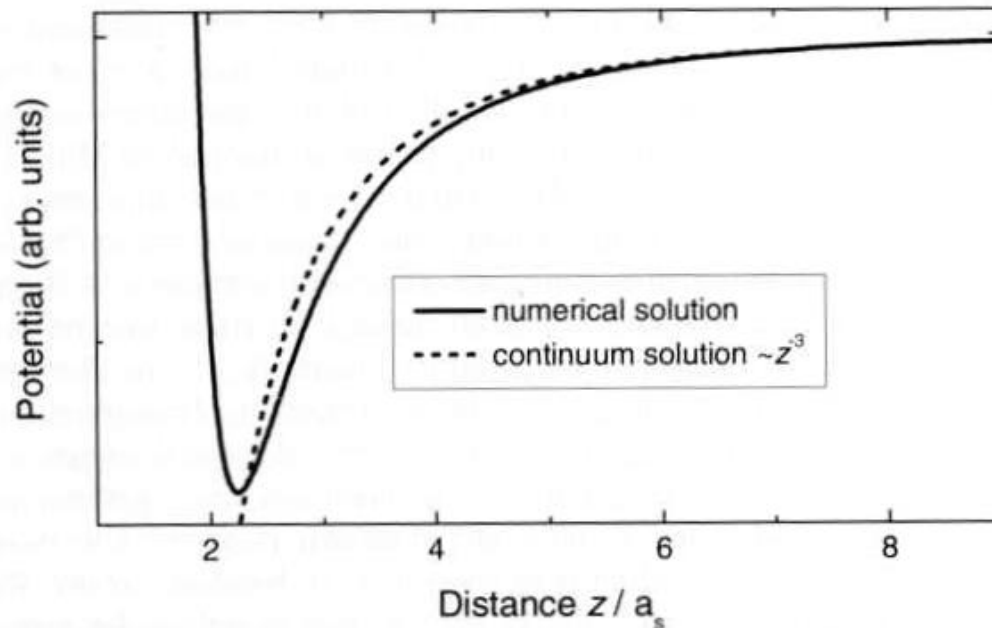


Fig. 6.1. Van-der-Waals bonding to a surface of an fcc-crystal. The parameters are chosen to represent Xe on Pt(100). The distance z is in units of the surface lattice constant a_s . Solid line is the numerical solution for a pair-wise Lennard-Jones Potential. The dashed line is the continuum solution for the attractive part (6.3).

Voľné väzby (*dangling hybrids*) vytvorené rezom

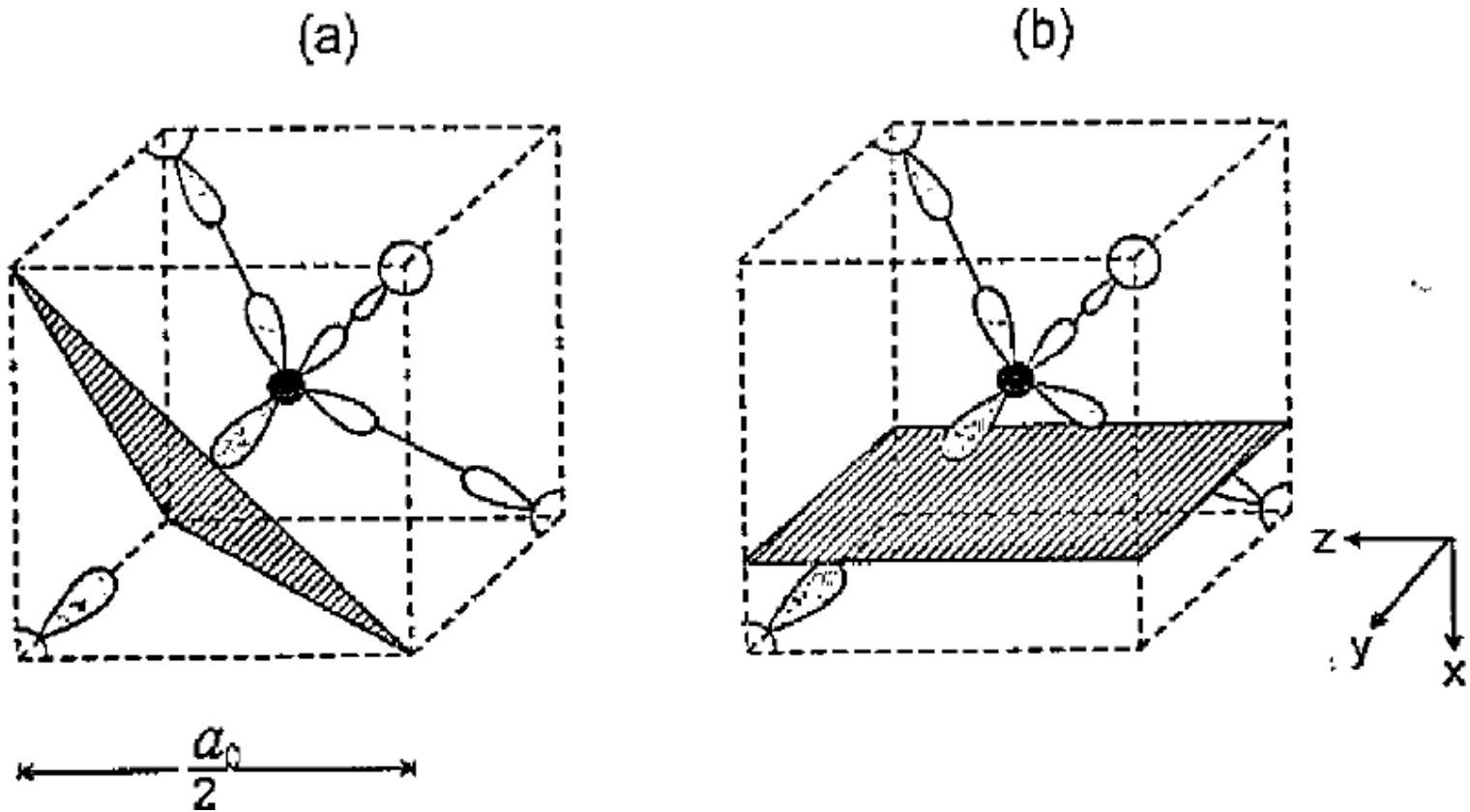


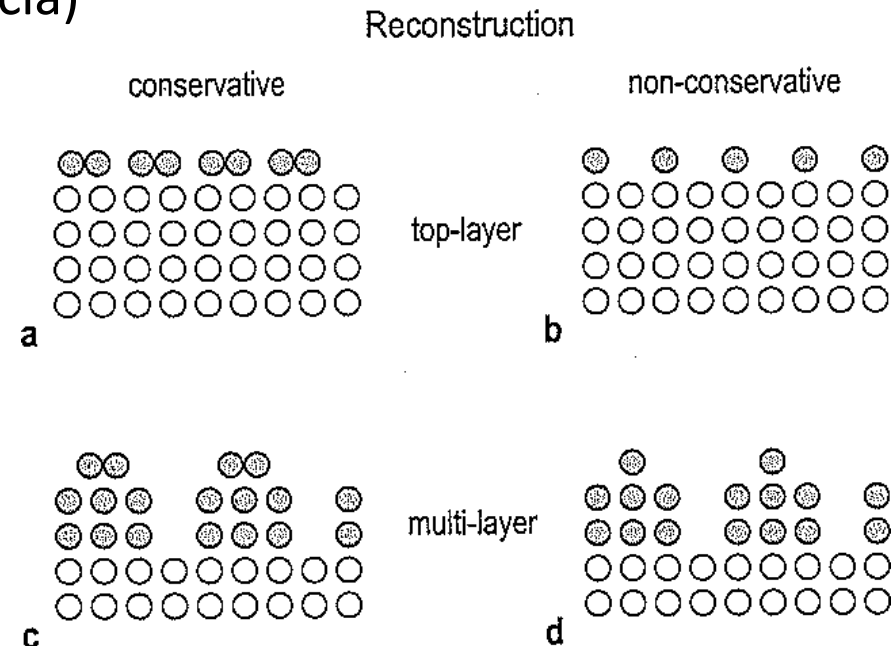
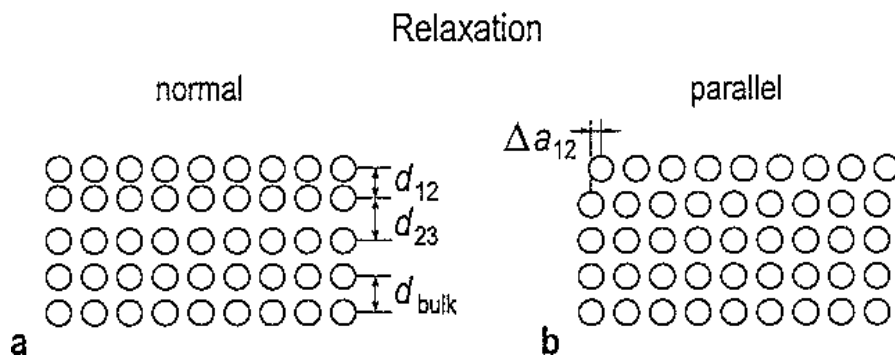
Fig. 3.8. Illustration of bond cutting during surface formation. sp^3 hybrids in the four bonds surrounding an atom in a diamond- or zinc-blende-structure crystal are shown: (a) (111) surface; (b) (100) surface. The surface planes are hatched within the little cubes.

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**, $\gamma = dw/dA$.

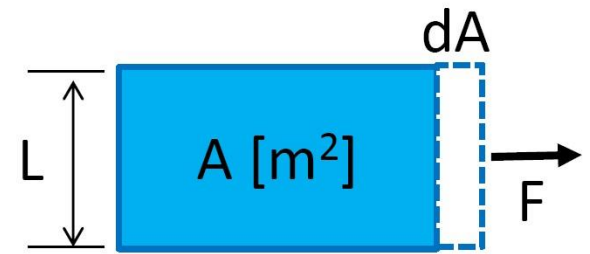
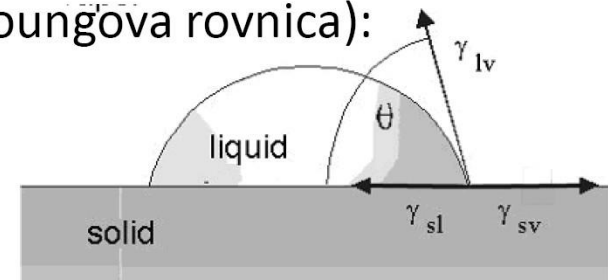


TABLE 13.1 Surface Energies of Various Materials in Vacuum or Inert Atmospheres

Material		Temperature (°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.

Špecifické vlastnosti plôch

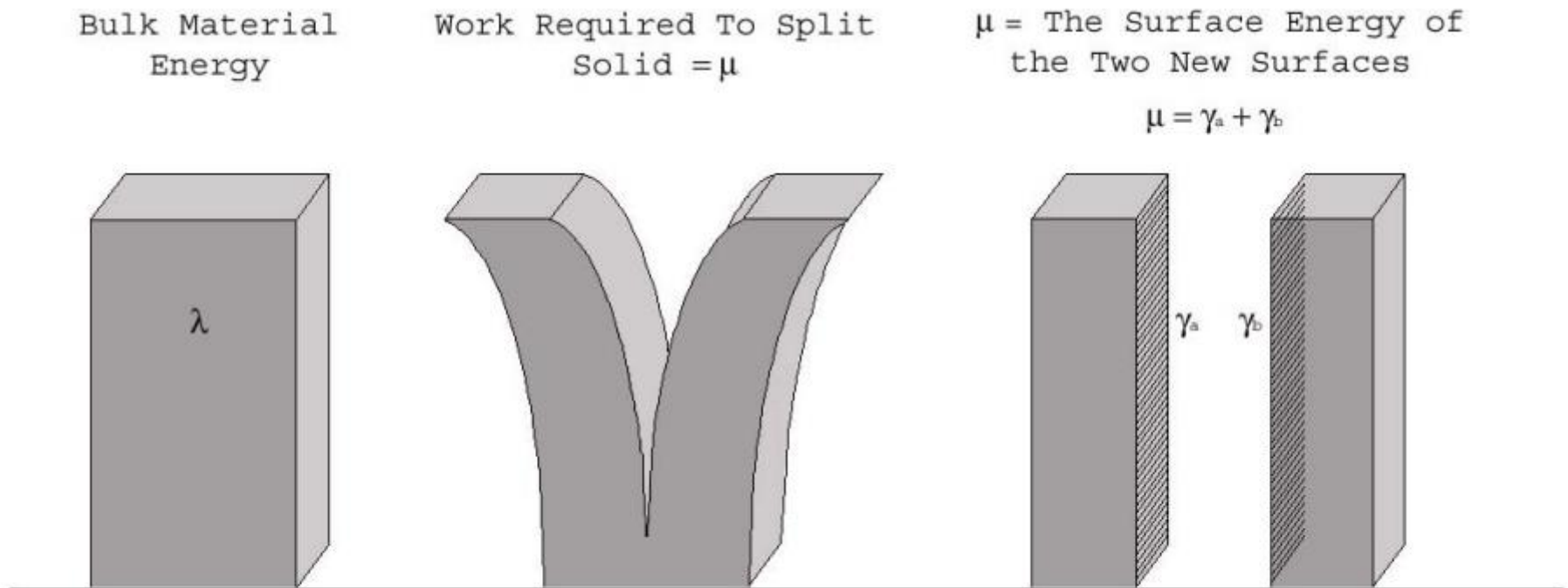
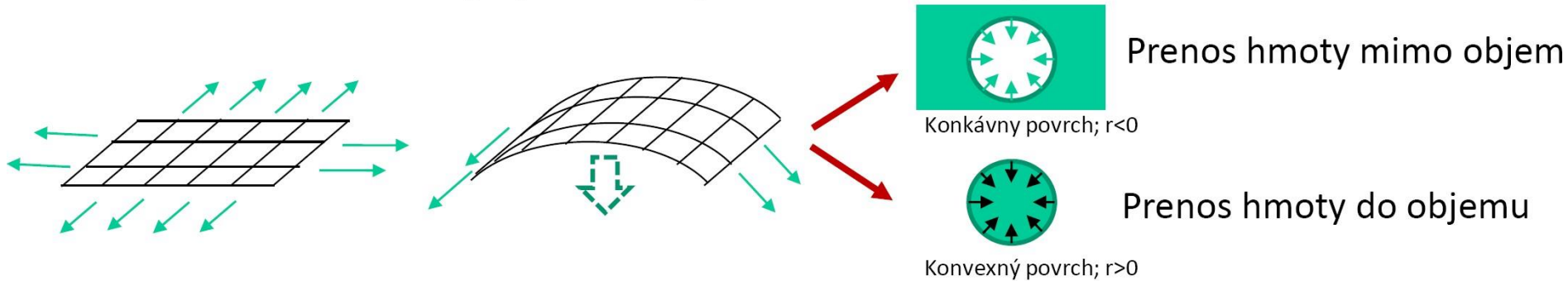
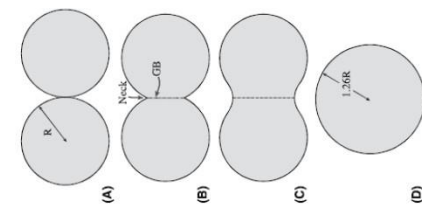


Figure 1-1 Relationship of Surface Energy to Work

Conceptually surface energy can be considered as the amount of energy lost when the molecular bonds that are normally filled inside a solid remain unfilled as a result of being at the edge of the solid (BIKERMAN, 1978).

Tlak pri zakrivených povrchoch

Silové účinky povrchového napätia sa budú vždy snažiť zakrivený povrch vyrovnáť.



- 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:

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

Slinovanie v tuhej fáze

$$\Delta P = 2\gamma/r$$

γ – povrchová energia

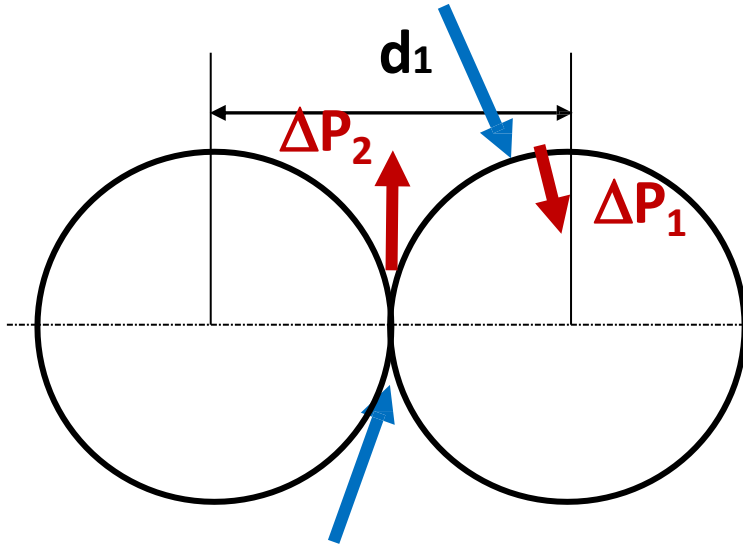
r – polomer krivosti (+/-)

Zakrivený povrch sa snaží vrátiť do stavu rovinnej plochy, aby minimalizoval svoju plochu. Výsledkom je, že existuje tlakový rozdiel medzi vnútornou a vonkajšou stranou zakriveného povrchu.

Po zahriatí dohádza k transportu hmoty v objeme práškových častíc.

kontakt susedných častíc:

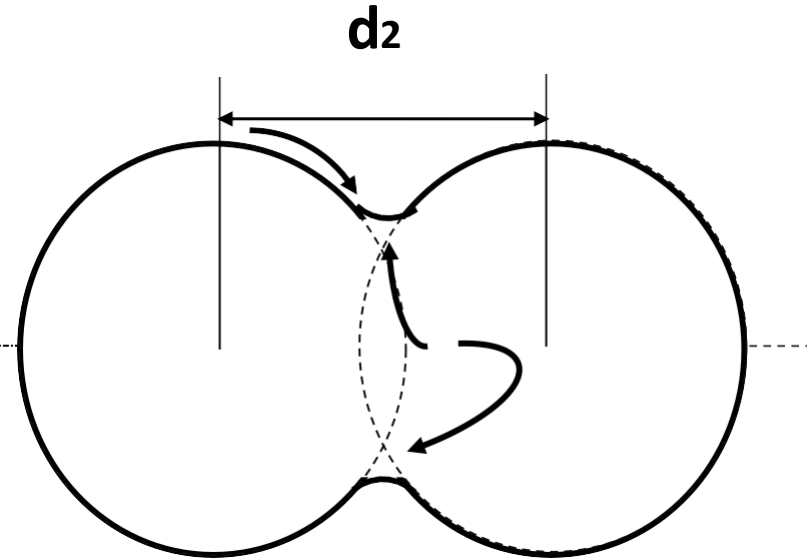
Konvexný povrch, $r_1 > 0$



Konkávny povrch, $r_2 < 0$

$|r_2| < |r_1|$ preto je parciálny tlak v oblasti krčku vyšší

$d_1 > d_2$



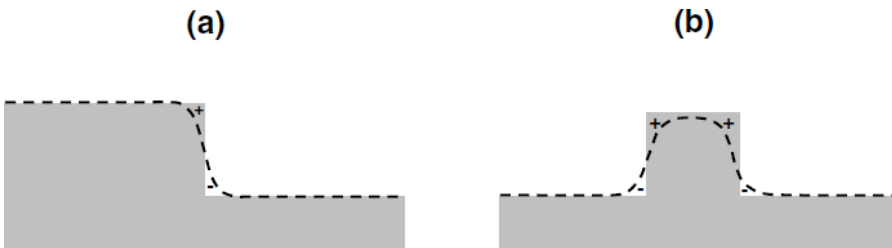
Tvorba krčku difúziou
(objemová, povrchová, po hranici).
Spôsobuje znižovanie vzdialenosti medzi časticami, pokles veľkosti pórov, a väzbu medzi časticami

Modelovanie atomárných povrchov

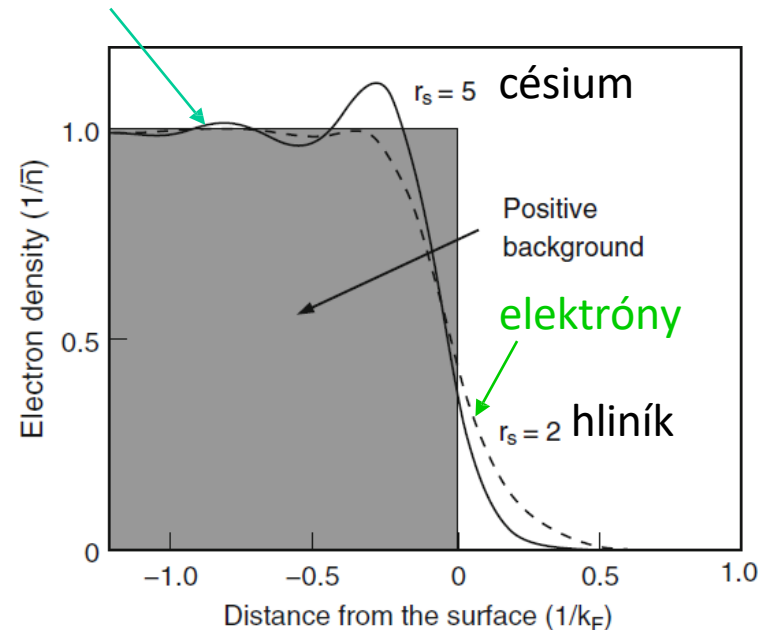
Ako vyzerajú elektrónové orbitály nad povrchom substrátu?

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

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



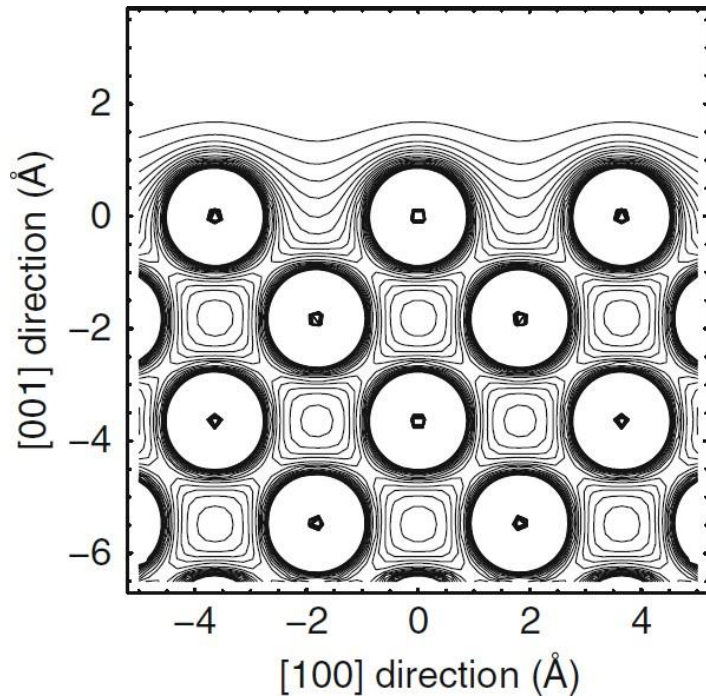
Friedelove oscilácie (vlny)



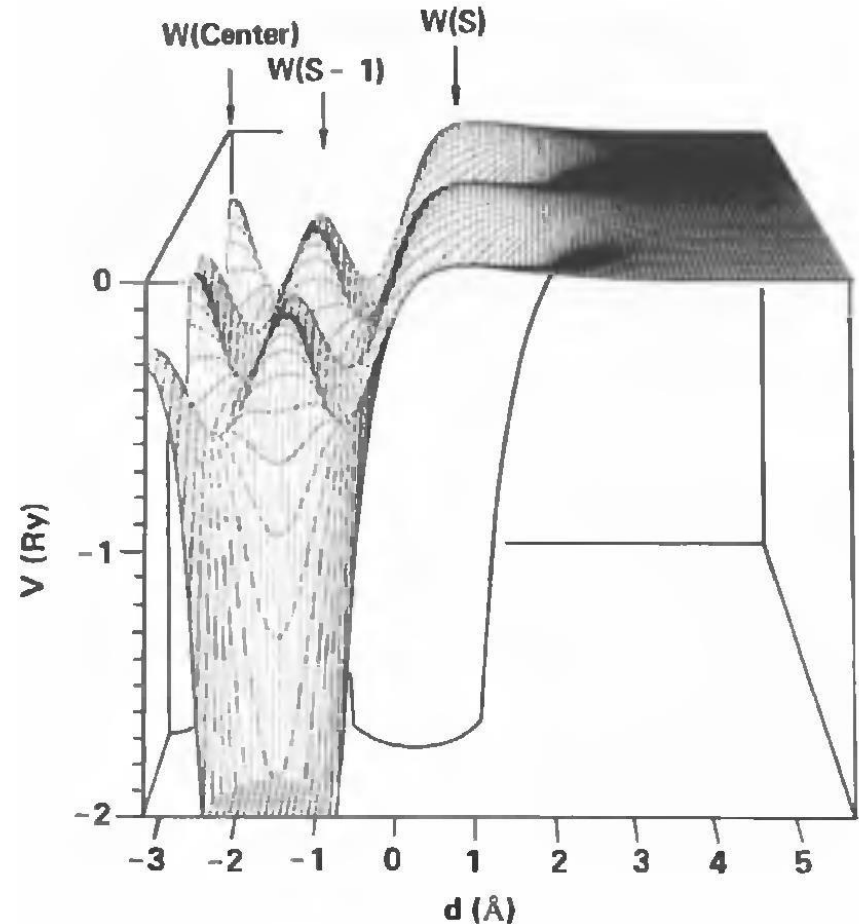
N. D. Lang, W. Kohn: Phys. Rev. B 1 (1970) 4555.

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

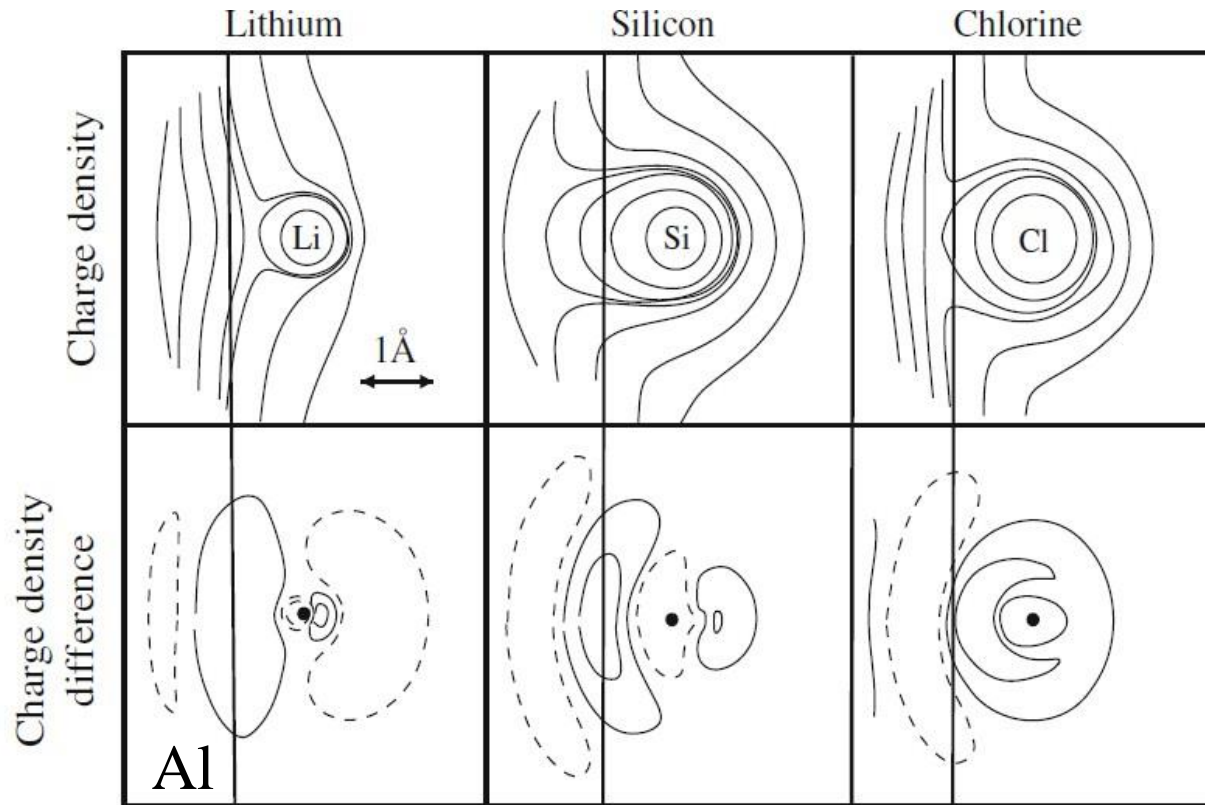


Fig. 5.7. Contours of constant charge density calculated using DFT for Li, Si and Cl adsorbed on a high-density jellium substrate. The solid vertical line indicates the jellium edge. Upper panel: Total charge density of states; lower panel: charge density difference, broken lines correspond to charge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

Viazané povrchové stavy elektrónov

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

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

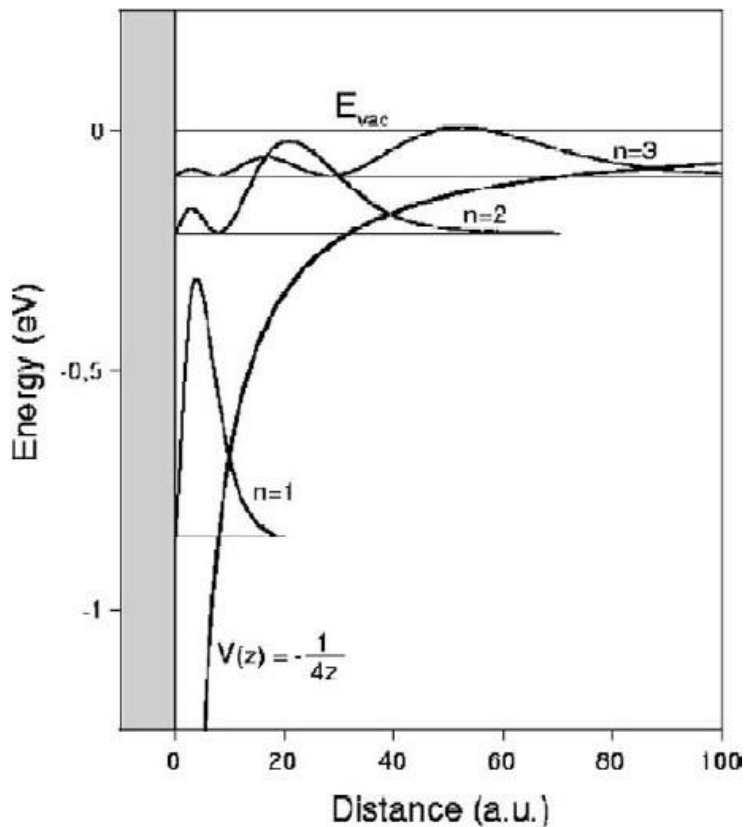
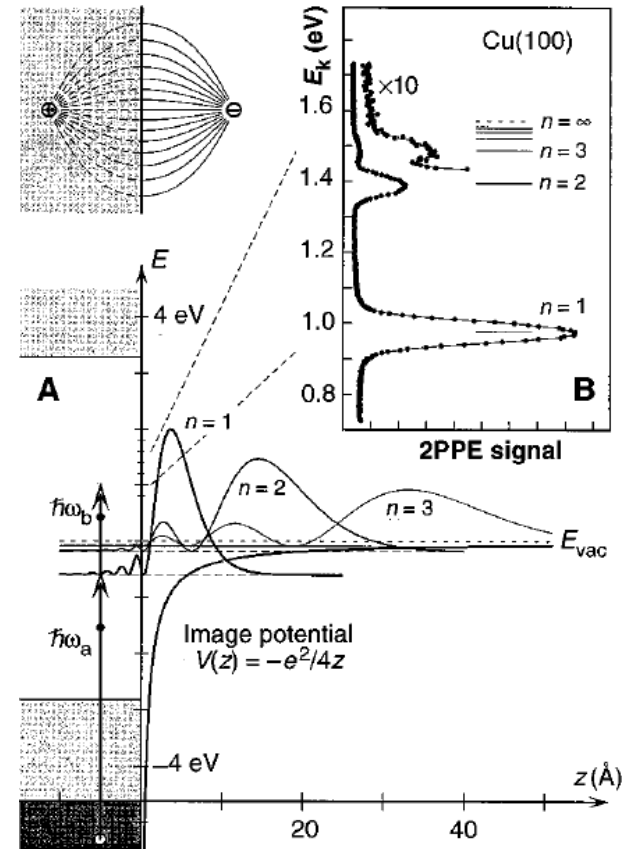


Fig. 1. Image potential and first image states of a Rydberg series plotted together with the infinite crystal barrier.



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

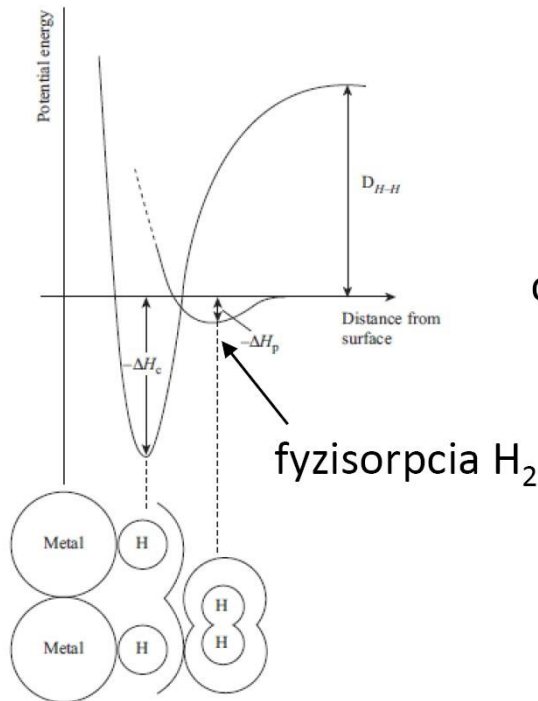
Pre spontánny proces musí byť $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

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

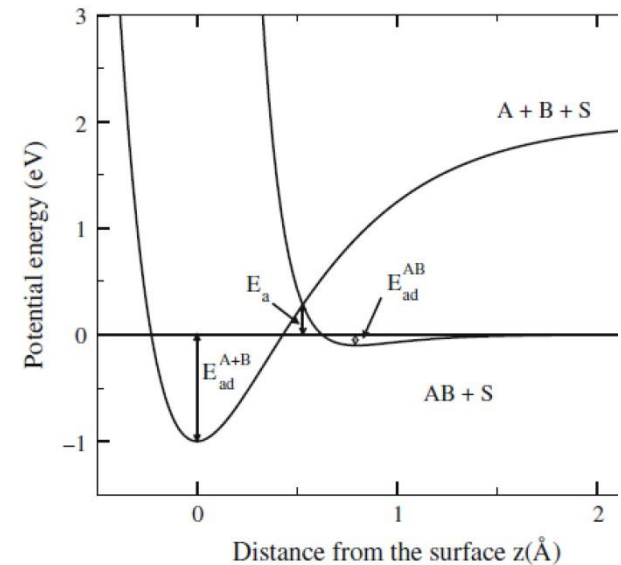
Výnimku predstavuje prípad, keď adsorbát disociuje. Vtedy nárast entropie môže kompenzovať endotermickú ΔH .

Molekulárna disociácia na povrchoch sa uplatňuje v heterogénnej katalýze.;

Spontánna
disociatívna
adsorpcia



Aktivovaná
disociatívna
adsorpcia



Reálne povrchy

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

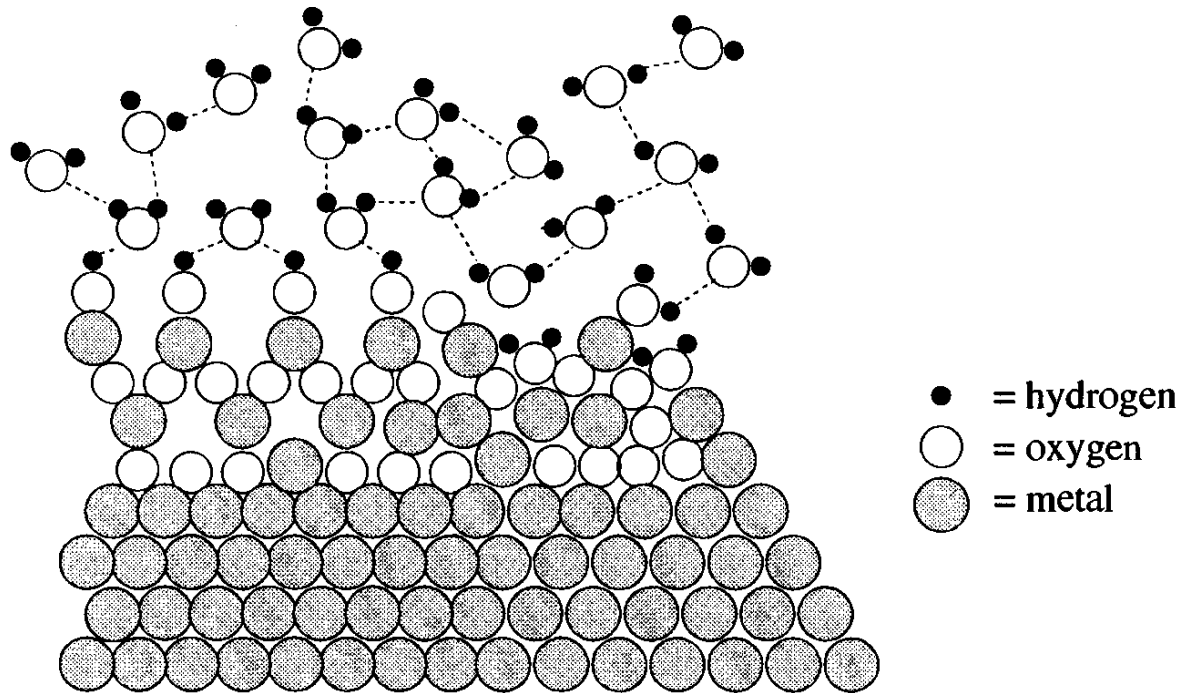


Fig. 6.2. Representation of a metallic surface in contact with an oxidizing and humid atmosphere. Point lines between oxygens and hydrogens in the hydroxylation layer indicate hydrogen bonds.

Chemisorpcia H₂O

Voda na oxidovaných povrchoch disociuje, čím vzniká OH⁻ a H⁺, ktoré obsadia povrch (OH katióny, a H⁺ anióny) (vid'. obrázok). Adsorpčná energia závisí od druhu materiálu.

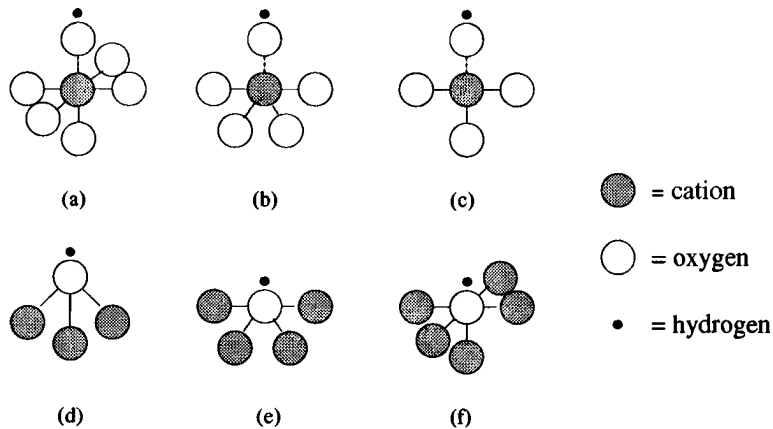


Fig. 6.5. Configurations of OH⁻ groups on oxide surfaces: (a), (b), (c) the hydroxyl group is adsorbed on a five-, four- and three-fold coordinated surface cation, respectively; (d), (e), (f) the proton is adsorbed on a three-, four- and five-fold coordinated surface oxygen, respectively.

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

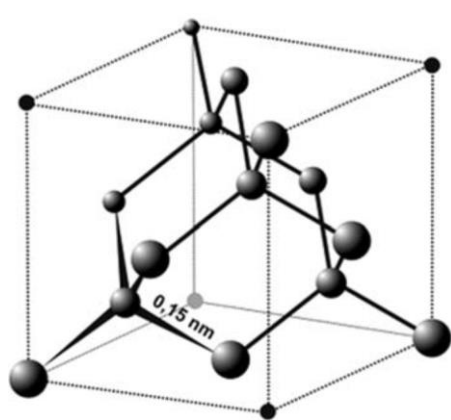
	BaO (100)	SrO (100)	CaO (100)	MgO (110)	TiO ₂ (0001)	SiO ₂
$E_{\text{H}^+}^{\text{ads}}$	10.7	10.1	9.3	8.3	5.9	4.8
$E_{\text{OH}^-}^{\text{ads}}$	0.4	0.0	0.3	1.0	8.3	10.3
$E_{\text{tot}}^{\text{ads}}$	11.1	10.1	9.61	9.3	14.2	15.1
E^{ads}	12.7	12.2	12.1	12.3	16.6	21.0

* $E_{\text{H}^+}^{\text{ads}}$ 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.

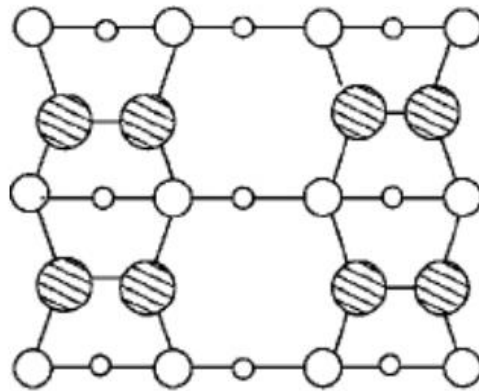
Disociácia H₂O => mokrá oxidácia Si

Príkladom čiastočnej disociácie s technologickým významom je (100) povrch Si.

Tento povrch disociuje vodu s koeficientom adsorpcie ~ 1 až do 90K a naväzuje OH na jeden povrchový stav diméru Si a H na druhý.



1 Crystalline structure of silicon. The unit cell is cubic and contains eight atoms

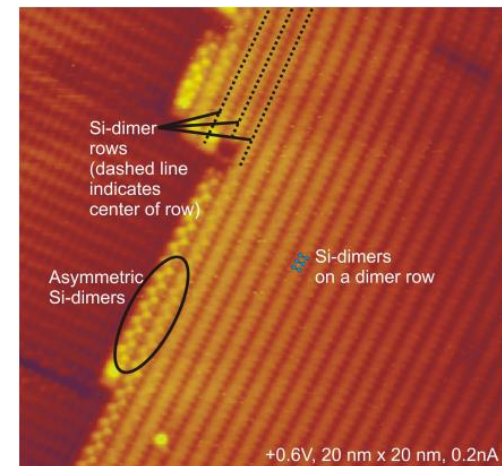
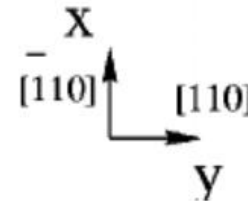


Dimer model of the Si(100) surface: a top view.

● dimer atom (1st layer)

○ 2nd layer atom

○ 3rd layer atom



OH skupiny spôsobujú, že povrch je hydrofilný.

Pri žíhaní sa H desorbuje a povrch je čiastočne oxidovaný.

Termická oxidácia Si (100) povrchu je tak urýchlená pridaním vody do kyslíkovej atmosféry – mokrá oxidácia.

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.

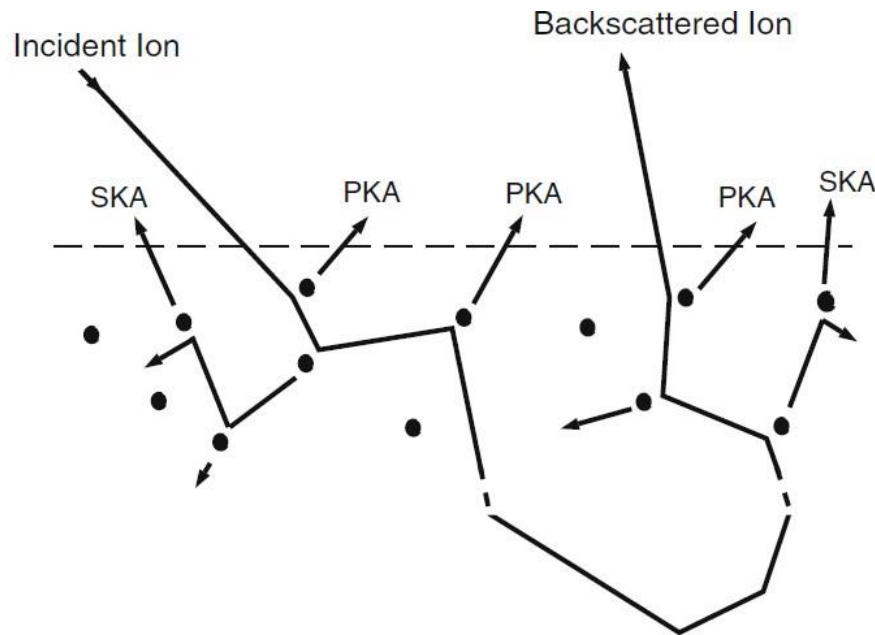


Fig. 6.11. Sputtering mechanisms for low-energy light ions. PKA: primary knock-on atom; SKA: secondary knock-on atom (see Fig. 12.1 of [109])

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.