

ПОВЕРХНОСТЬ

Шероховатость и фактор шероховатости

Зондовые методы визуализации поверхности

Монокристаллические поверхности

Терминирование поверхностей соединений

Поверхности высокодисперсных материалов

Определение истинной поверхности

Методы характеристики состава поверхности

Гетерогенный катализ

Электрохимия

Адсорбция

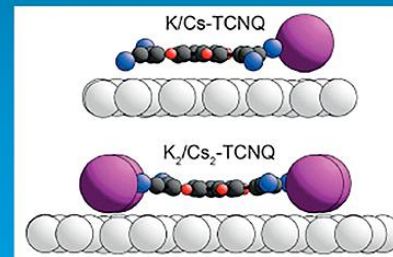


VOLUME 701 NOVEMBER 2020

ISSN 0039-6028

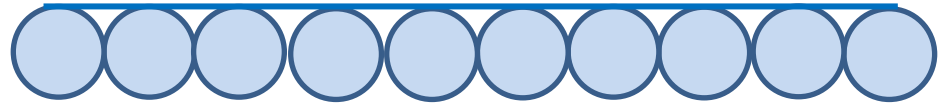
Surface Science

A JOURNAL DEVOTED TO THE
PHYSICS AND CHEMISTRY OF INTERFACES
M. MAVRIKAKIS EDITOR-IN-CHIEF



EDITORS
H. BLUHM
K. FUKUI
H.-P. STEINRÜCK

Атомарно-гладкая поверхность



Жидкости, в том числе жидкие металлы



механическая
нестабильность

Слоистые соединения и материалы
(на них можно напылять эпитаксиальные
пленки ряда других материалов)



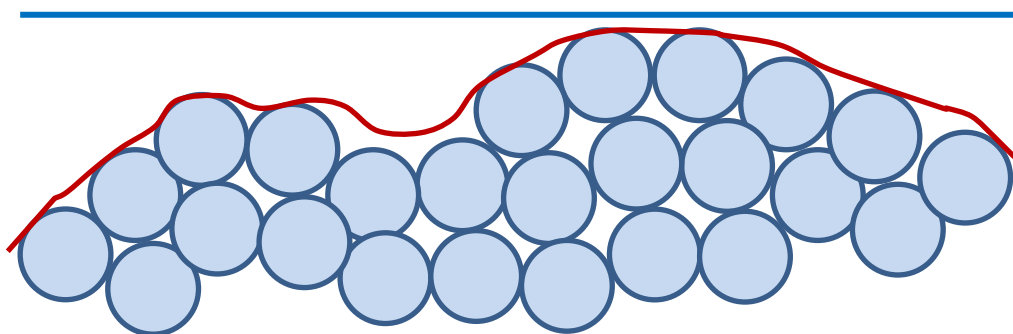
ступени - несовершенства
сколов

Грани монокристаллов



несовершенства ориента-
ции, среза, полировки

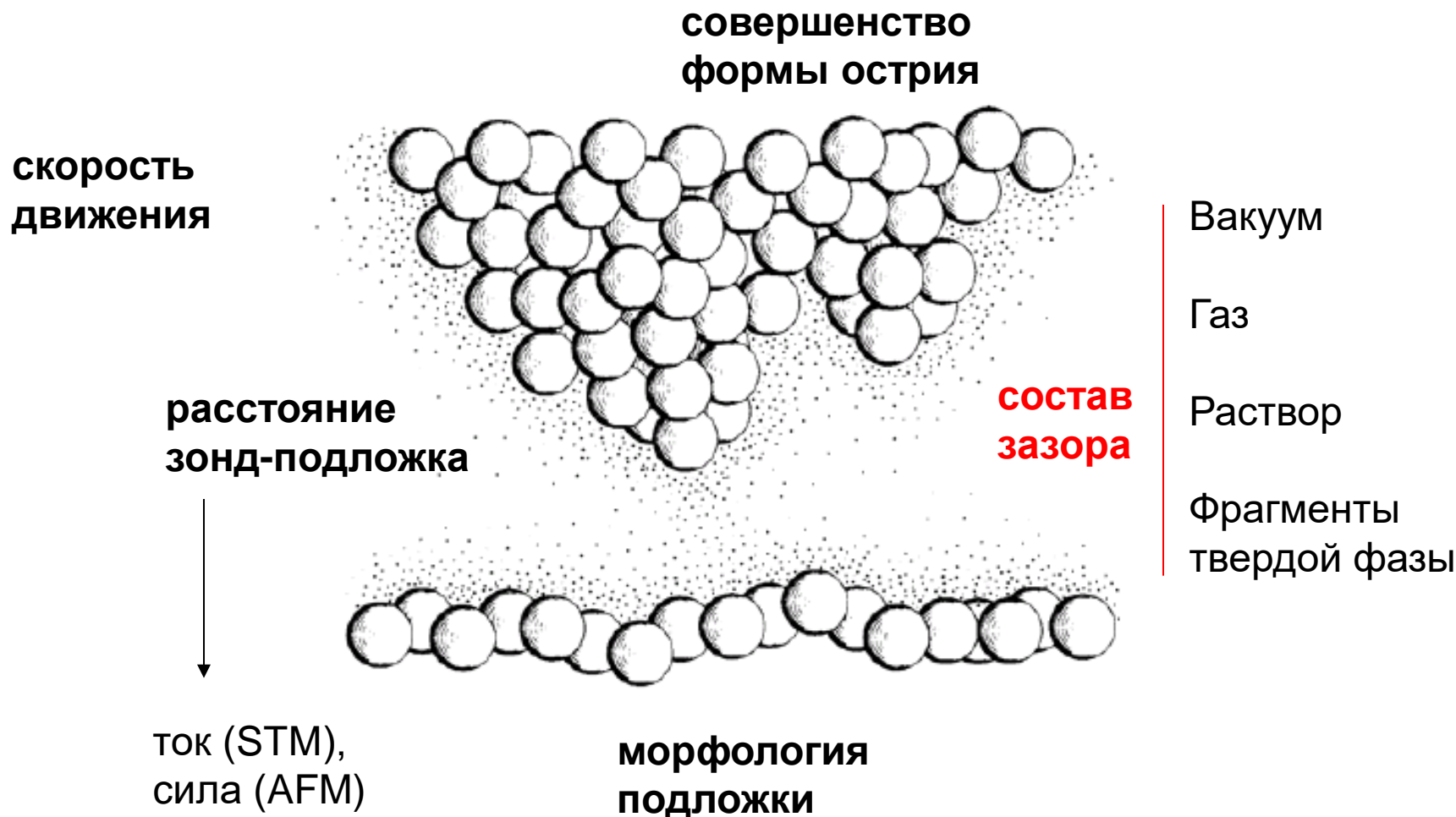
Шероховатая поверхность



Roughness factor = S_{real}/S_{geo}

Важна разрешающая способность
метода визуализации

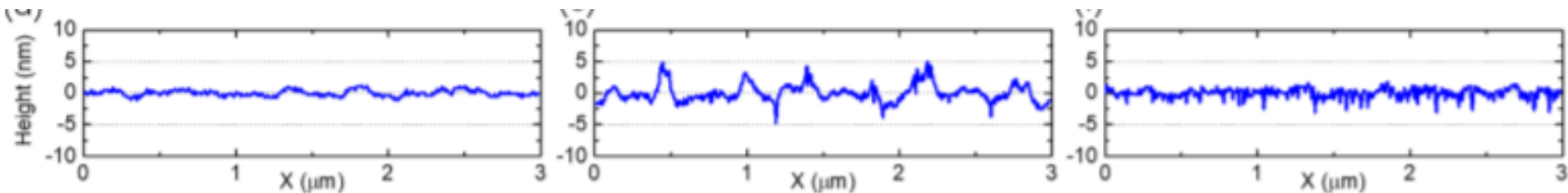
Зондовая микроскопия – инструмент неразрушающего изучения поверхности, возможно атомарное и даже субатомарное разрешение



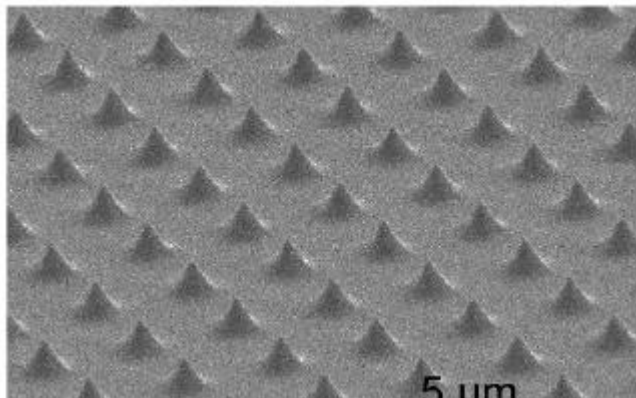
В.Л. Миронов, «Основы сканирующей зондовой микроскопии»:

http://ipmras.ru/UserFiles/publications/mironov/RUS_Fundamentals_SPM.pdf

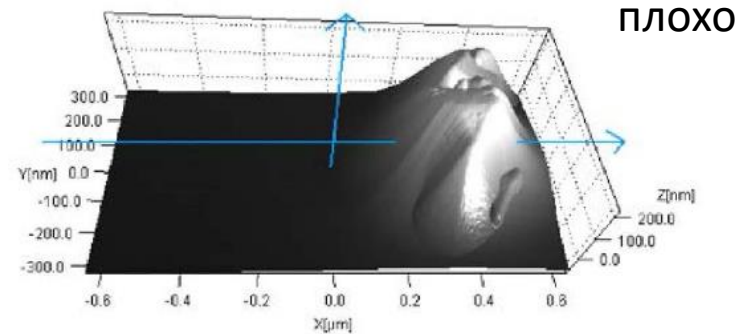
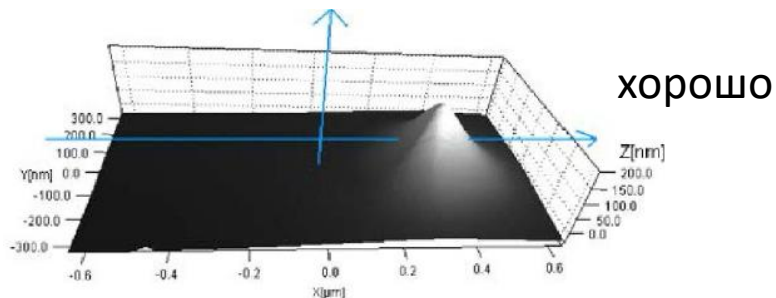
Поперечные (вдоль нормали к поверхности) сечения – cross-sections

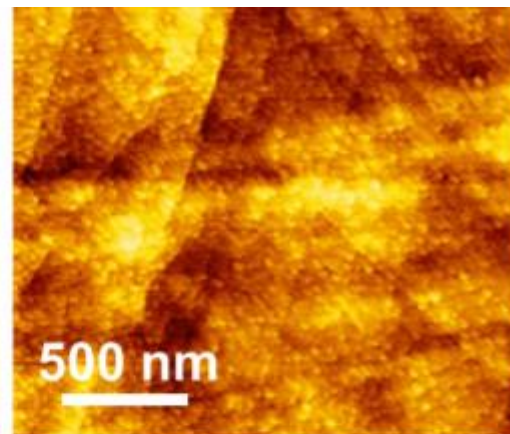
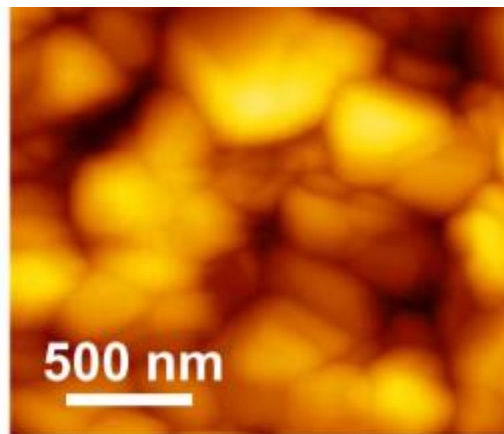


Для шероховатости сложной формы результат зависит от геометрии острия зонда.

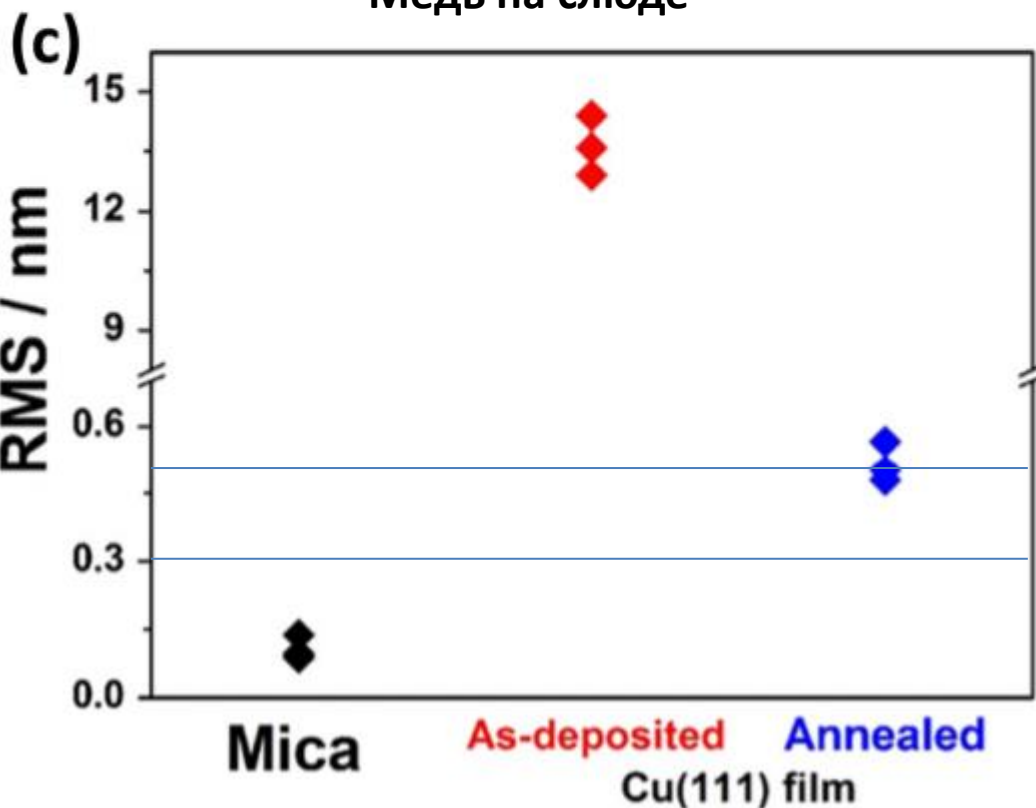
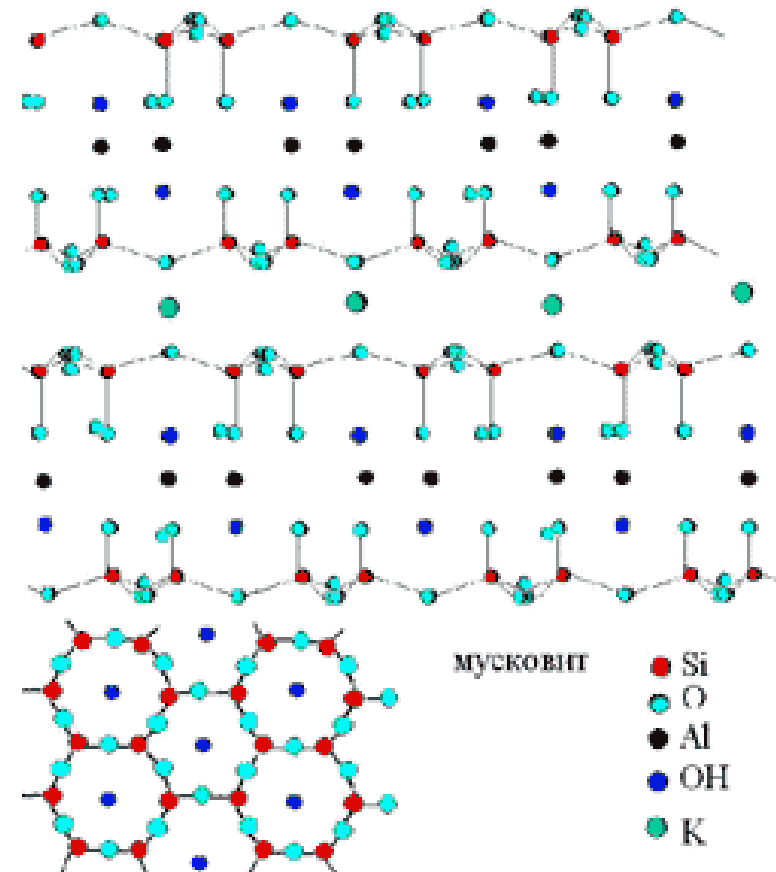


Тест-объект
(SEM)



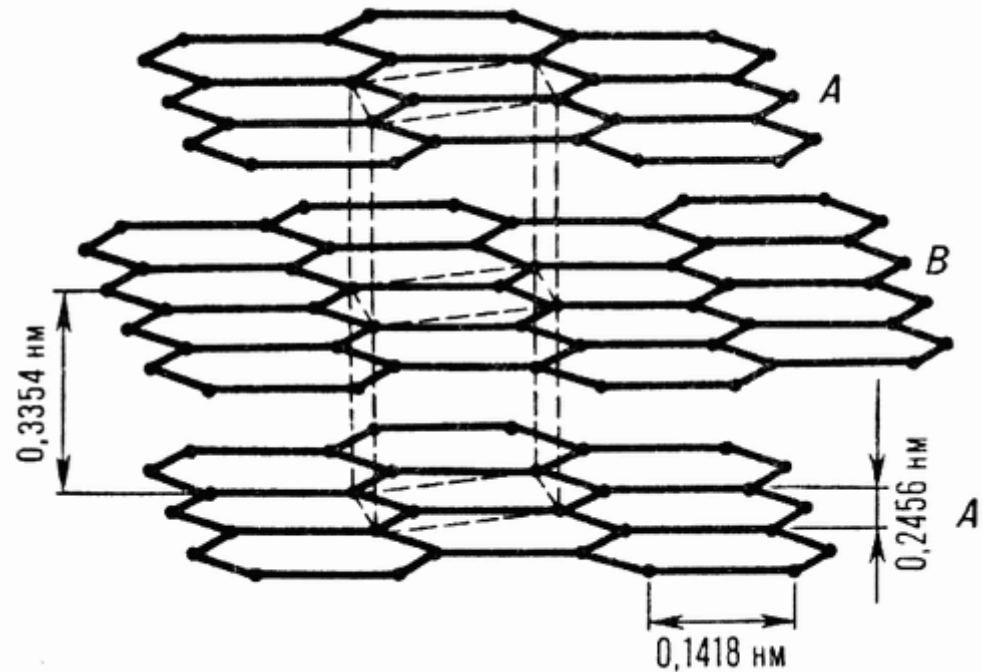
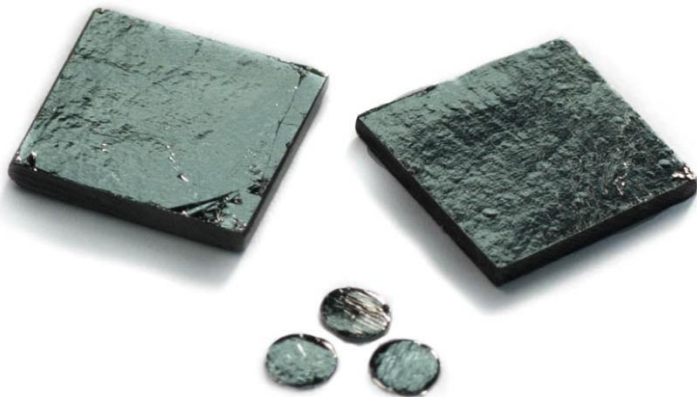
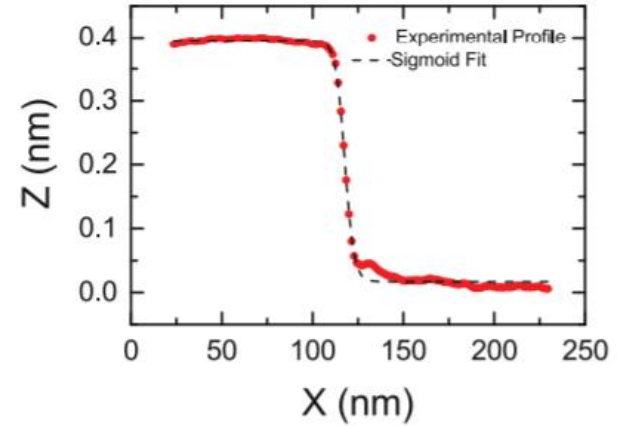
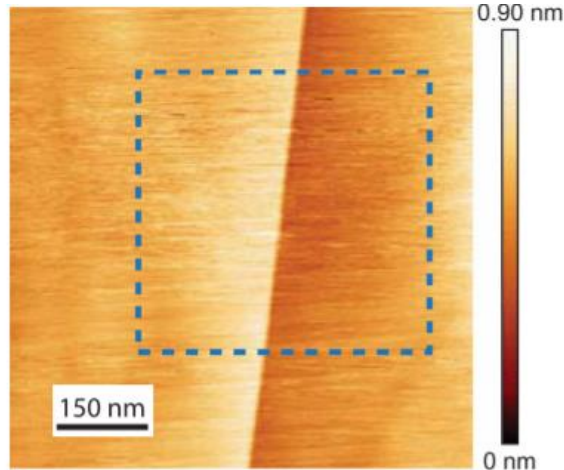
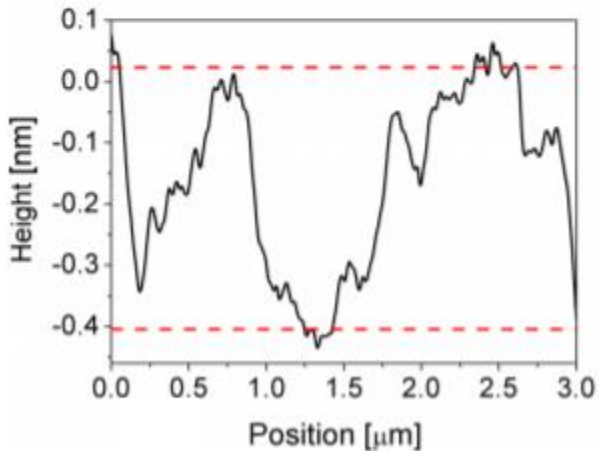
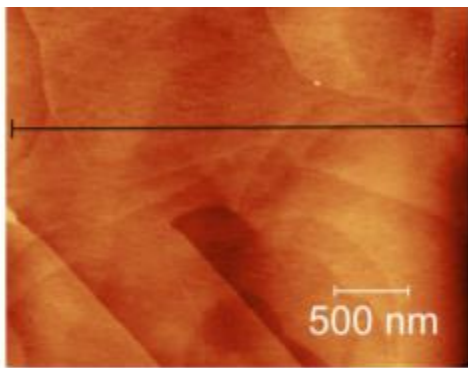


Медь на слюде

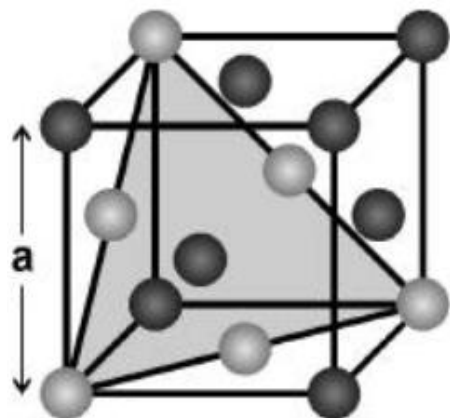


Среднеквадратичная шероховатость: RMS

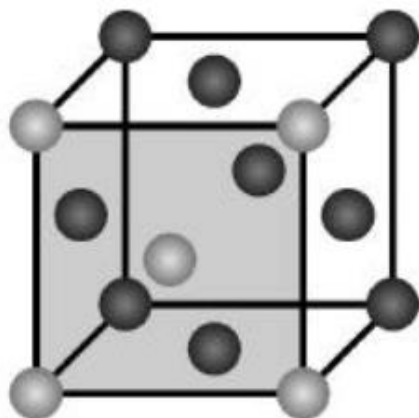
Высокоориентированный пирографит (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)



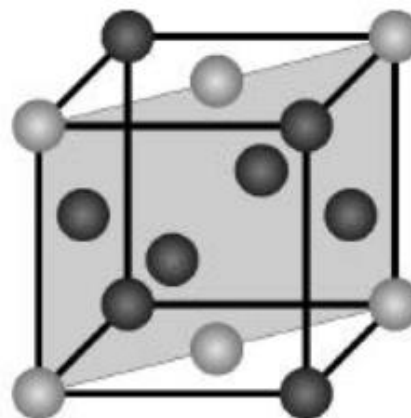
**Монокристаллические
поверхности**



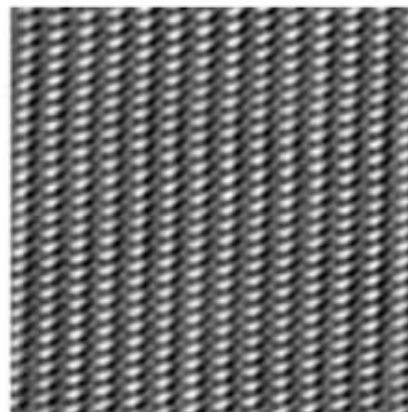
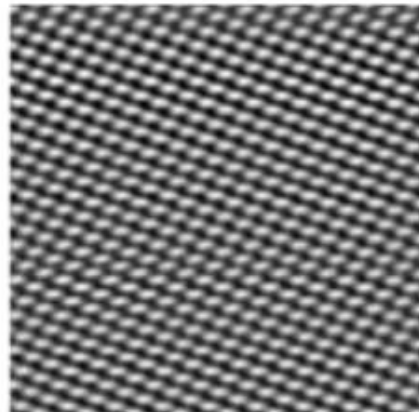
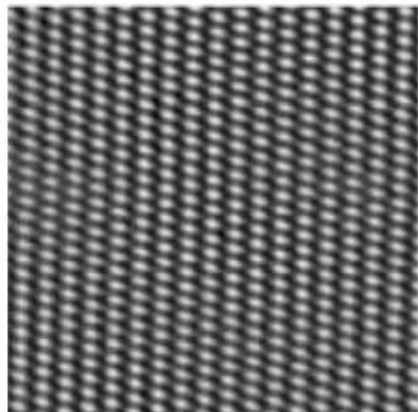
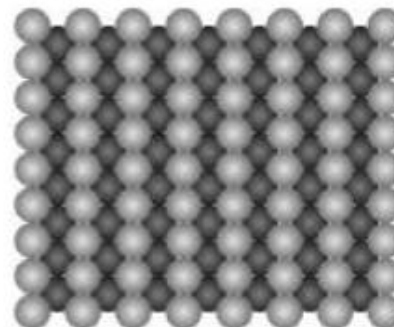
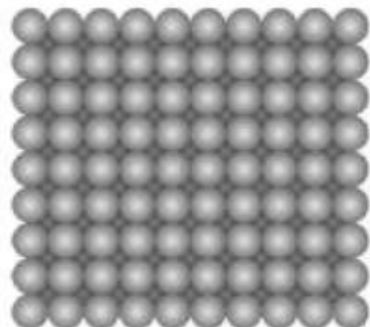
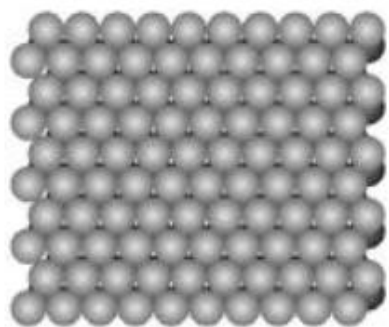
(111)



(100)



(110)



**Изображения,
полученные в
сканирующем
туннельном
микроскопе**

Грани отличаются не только геометрией, но и электронными свойствами. Примеры:

Серебро, низкоиндексные	Ag(111)	Ag(100)	Ag(110)
work function / eV	4.74	4.64	4.52

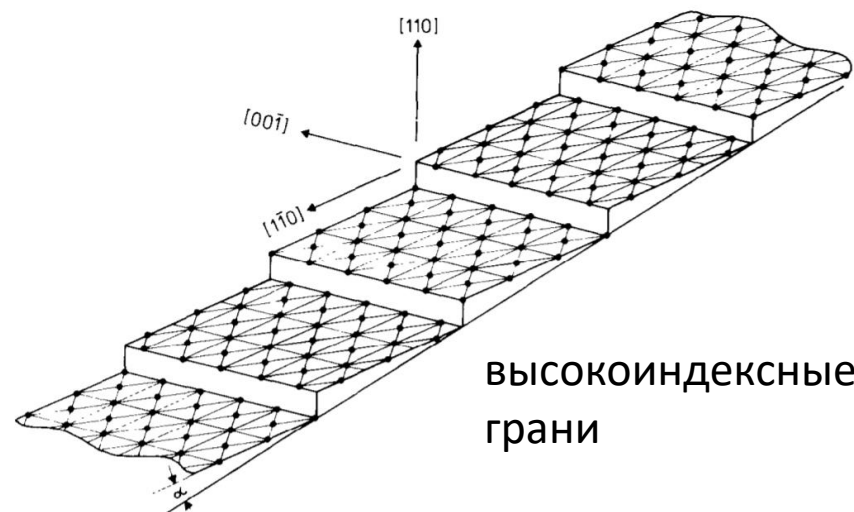
Вольфрам

(a) Variation with step density

Surface	ϕ^* (eV)
W(110)	5.75 ± 0.02
W(S)-[20(110) \times (1 $\bar{1}$ 0)]	5.56 ± 0.02
W(S)-[12(110) \times (1 $\bar{1}$ 0)]	5.30 ± 0.02
W(S)- [7(110) \times (1 $\bar{1}$ 0)]	5.13 ± 0.02

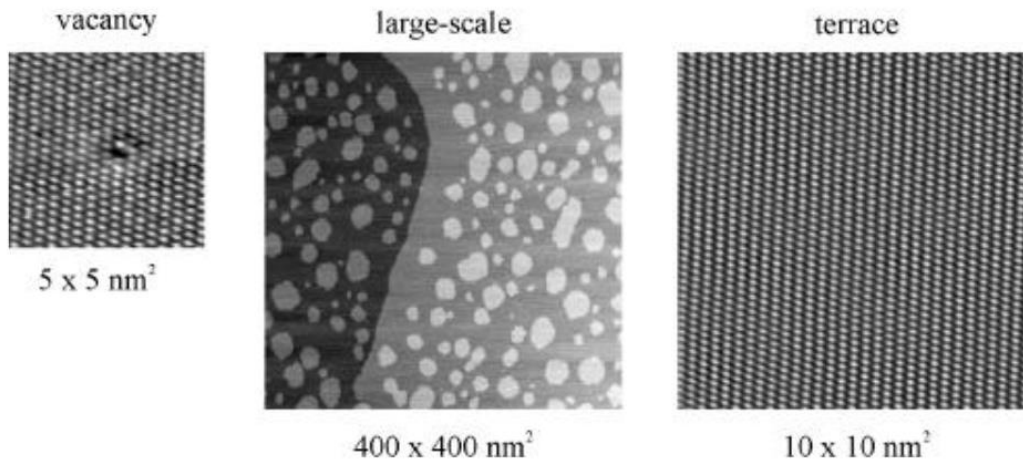
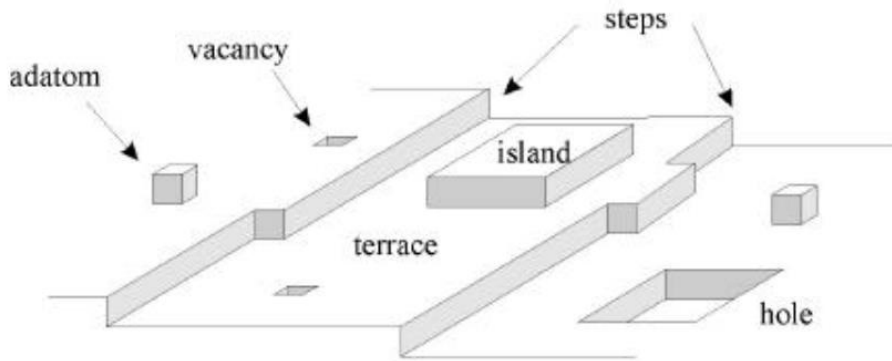
(b) Variation with step orientation

Surface	ϕ^* (eV)
W(S)-[10(110) \times (101)]	5.54 ± 0.02
W(S)-[16(110) \times (112)]	5.44 ± 0.03
W(S)-[12(110) \times (1 $\bar{1}$ 0)]	5.30 ± 0.02



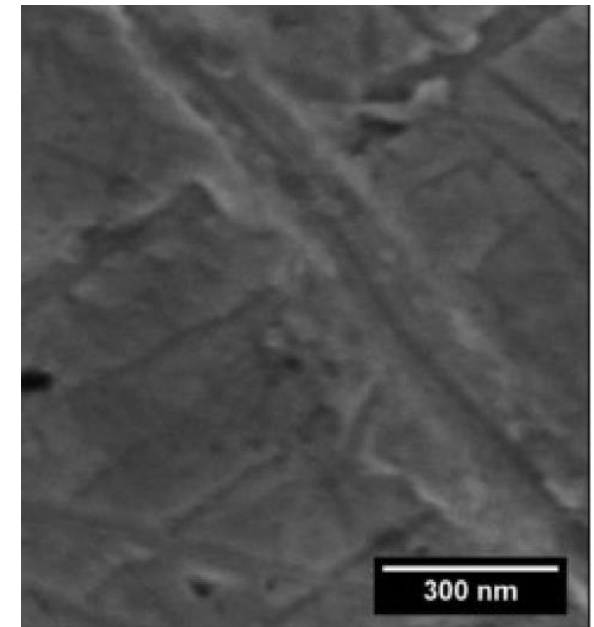
Все грани монокристаллов легко реконструируются – не только в смысле межатомных расстояний, но и в смысле упорядочения атомов на поверхности.

Несовершенства монокристаллической поверхности



Хорошо охарактеризованные поверхности (**well-defined, well-characterized**) – те, строение которых строго определено на атомарном уровне.

Поликристаллические поверхности –
- плохо охарактеризованные объекты



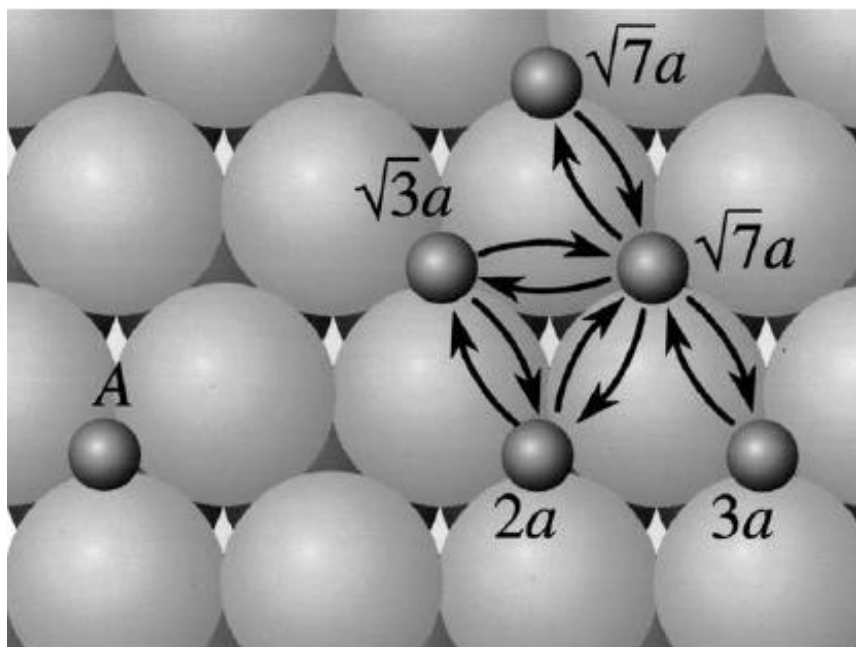
Межзеренные границы – разупорядоченные области, могут быть обогащены примесями



Heterogeneous catalysis on atomic scale

Gerhard Ertl*

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany



“Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard ...”

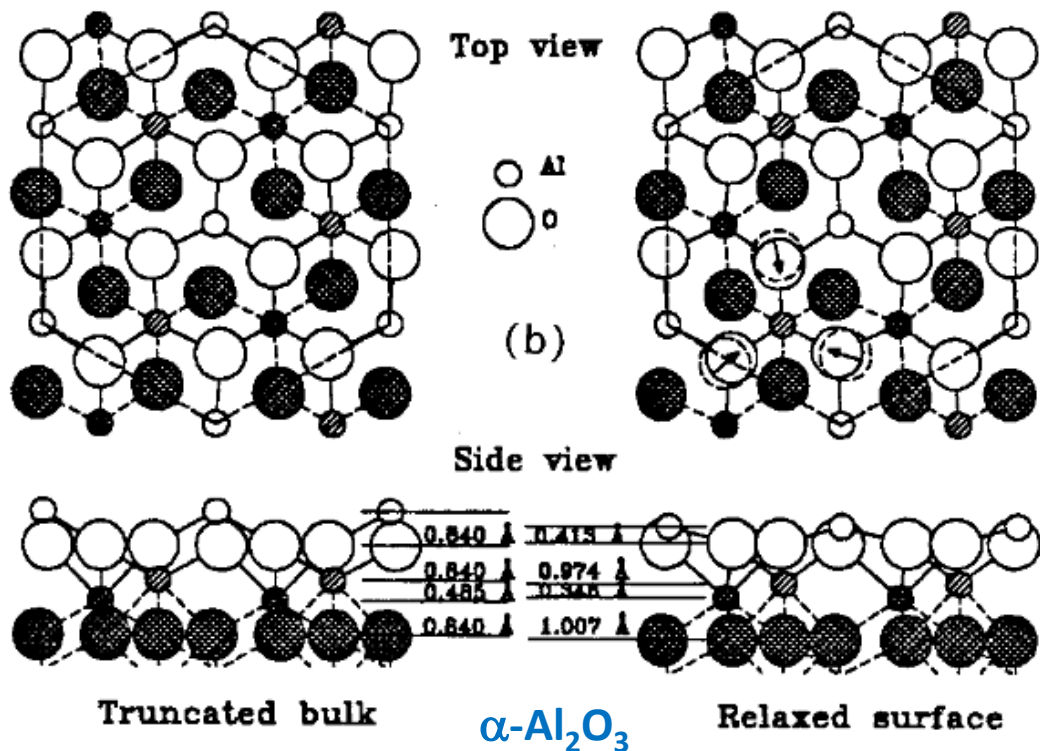
I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922), 607

Ru(0001): Residence times at various distances d to neighbouring adatom τ [ms] at 300 K

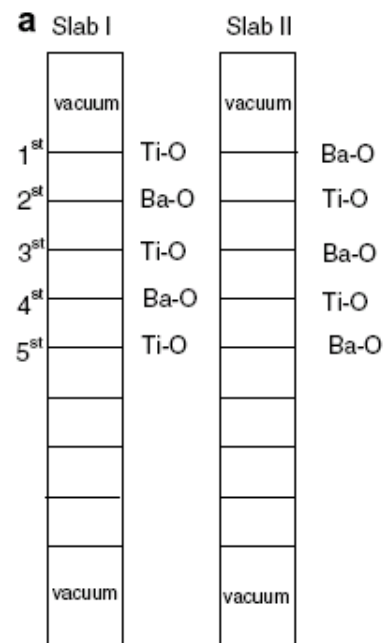
d/a_0	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{7}$	3	∞
τ	14	220	66	43	60

Из нобелевской лекции (2007), http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-lecture.html

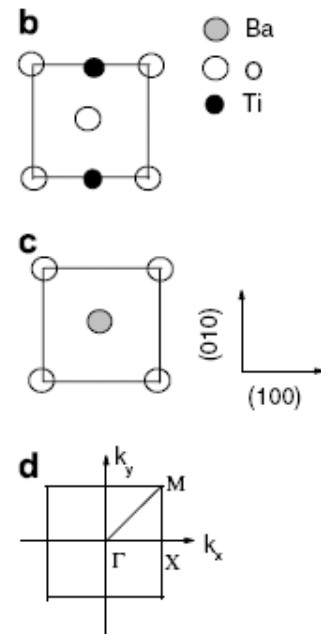
Терминирование двух- и многокомпонентных монокристаллов



Реконструкция поверхности затрагивает несколько слоев



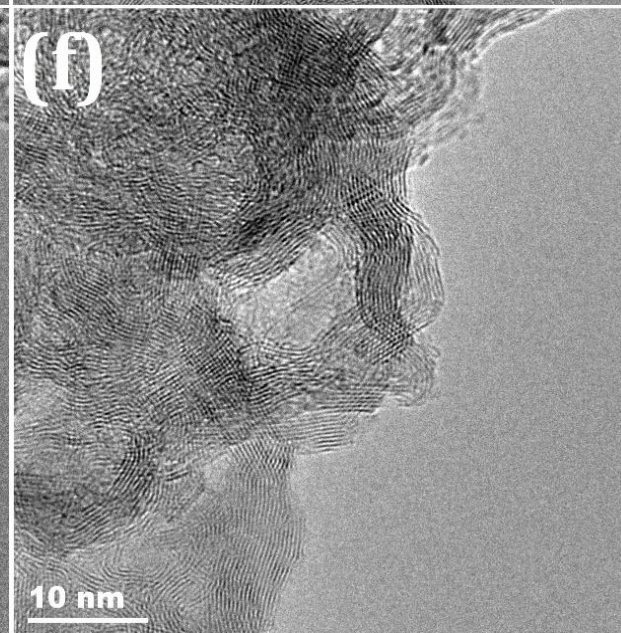
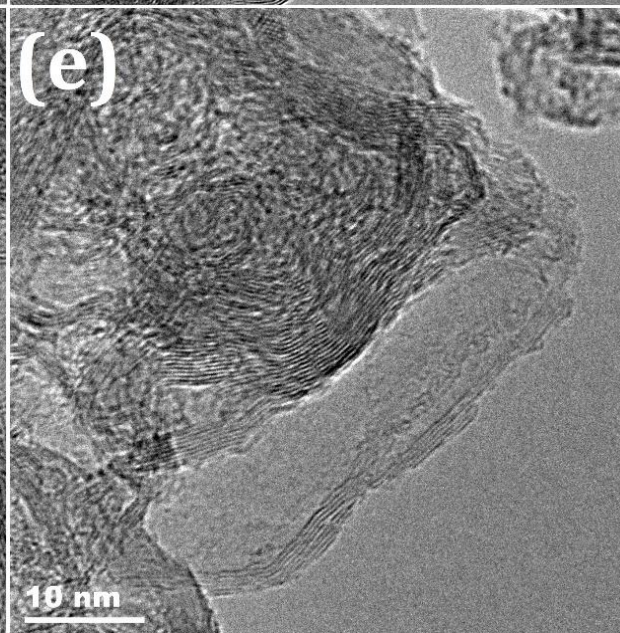
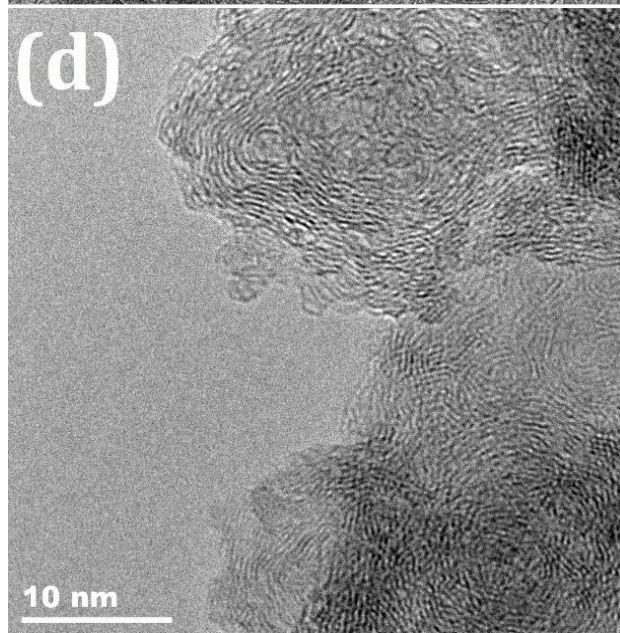
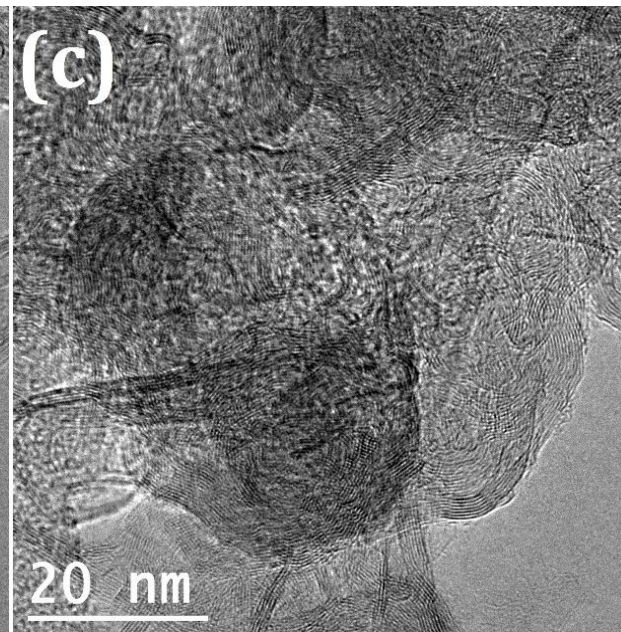
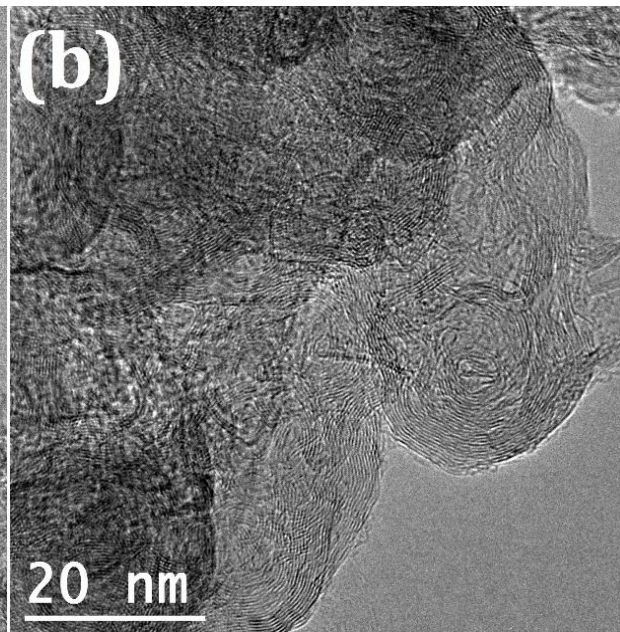
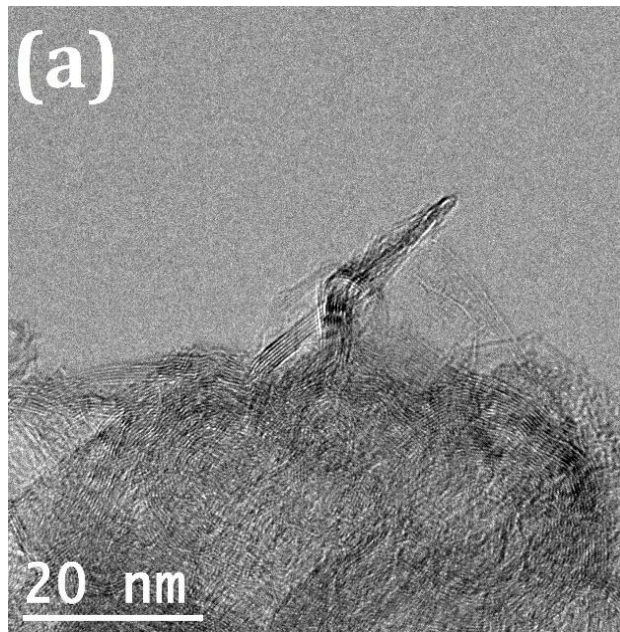
BaTiO₃



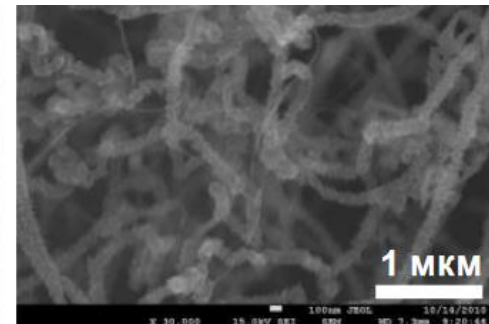
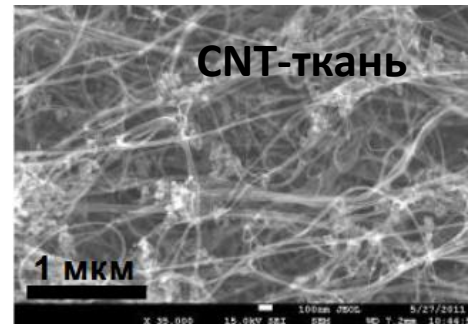
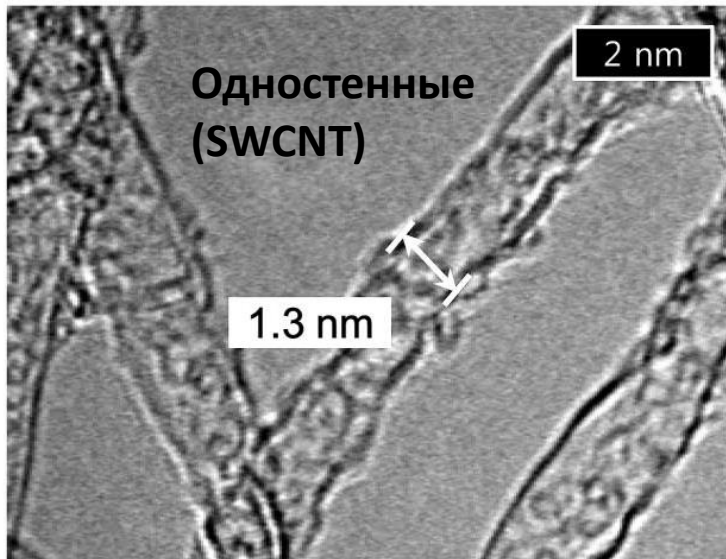
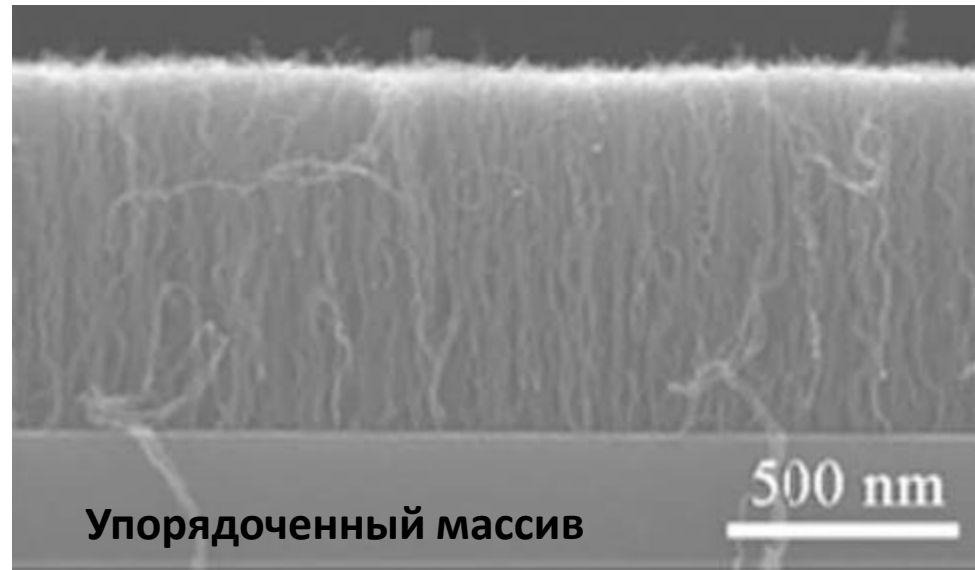
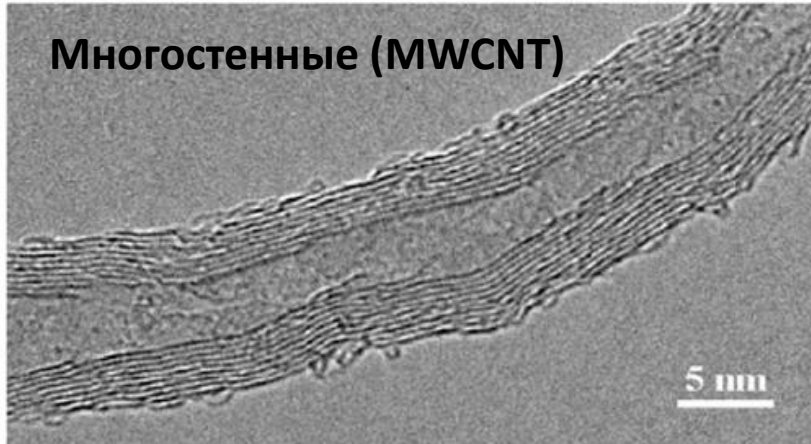
Equilibrium atomic displacements (relative to ideal positions) for the BaO- and TiO₂-terminated surface, when no symmetry breaking distortions are allowed, given as a fraction of the experimental cubic lattice constant a_c

Layer	BaO surface	δz	TiO ₂ surface	δz
1	Ba (1)	-0.01035	Ti (1)	-0.0264
	O (1)	0.00332	O (1)	0.0025
2	Ti (2)	0.02216	Ba (2)	0.0259
	O (2)	0.01704	O (2)	0.00461
3	Ba (3)	-0.00139	Ti (3)	-0.0044
	O (3)	0.00401	O (3)	0.00015
4	Ti (4)	0.00411	Ba (4)	0.00423
	O (4)	0.00029	O (4)	0.0011

Материал с развитой поверхностью (сажа, carbon black)



Материал с развитой поверхностью (углеродные нанотрубки, CNT)



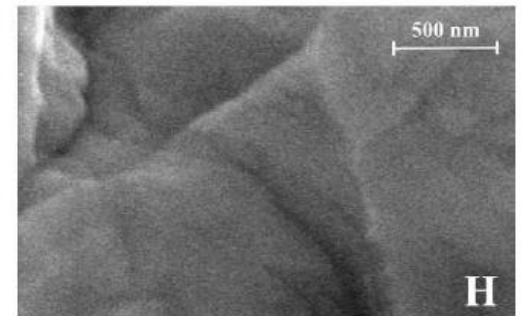
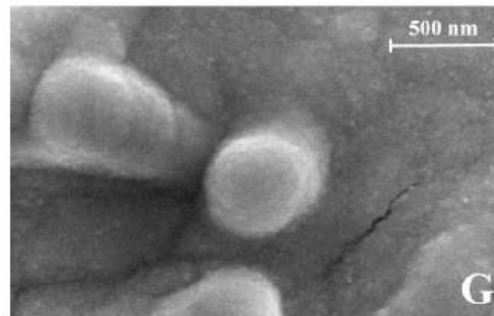
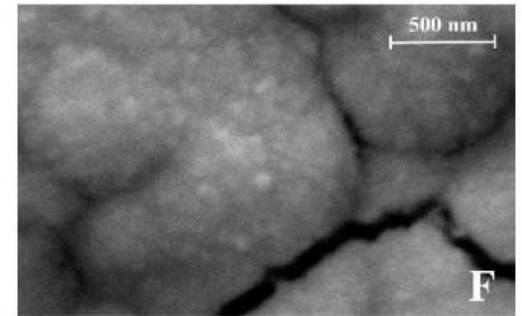
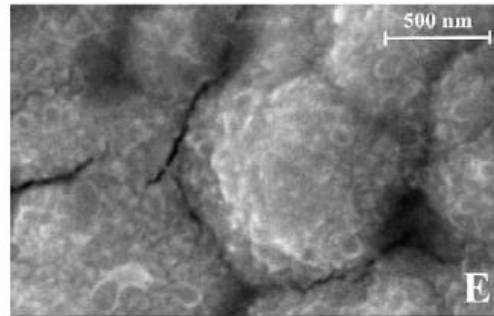
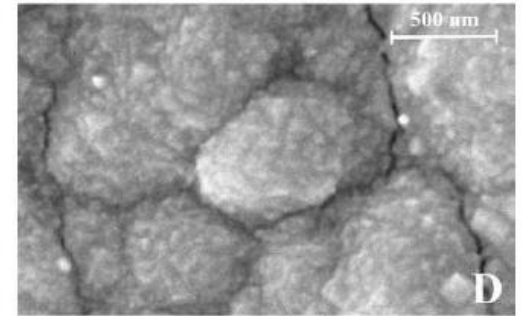
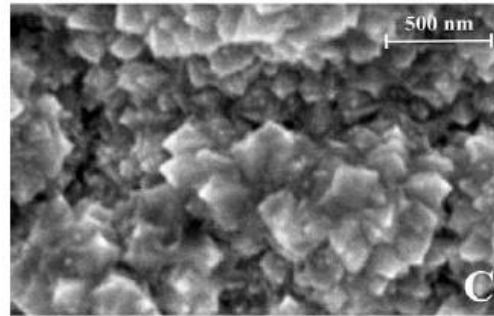
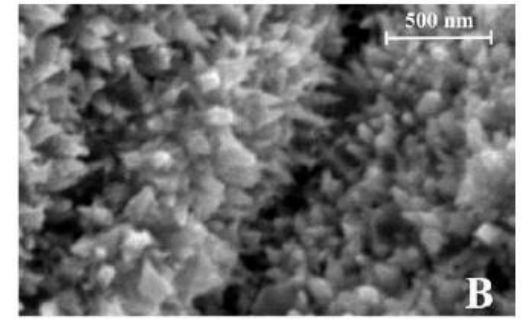
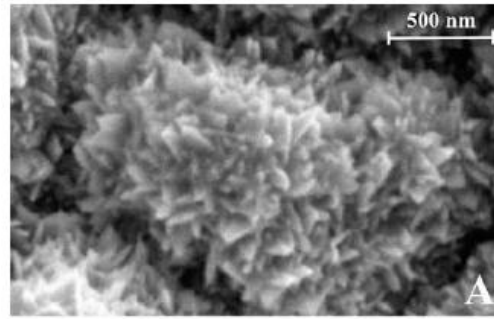
Или нанесение из суспензии со связующим.

**Платинированная платина
(материал водородного
электрода)**

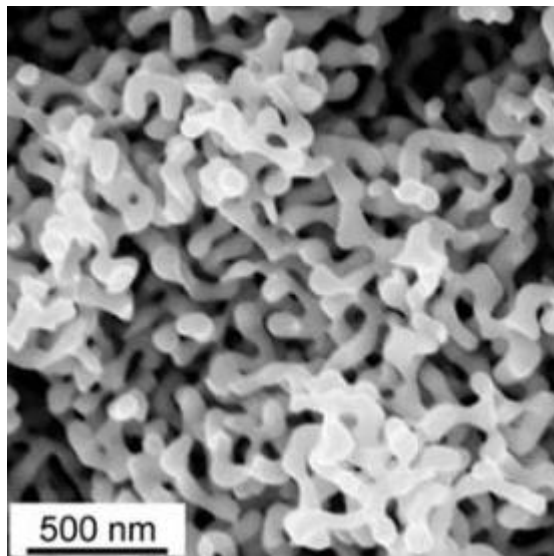


70x70 нм

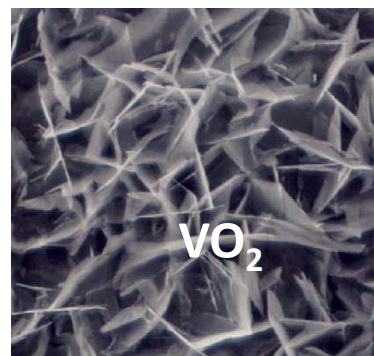
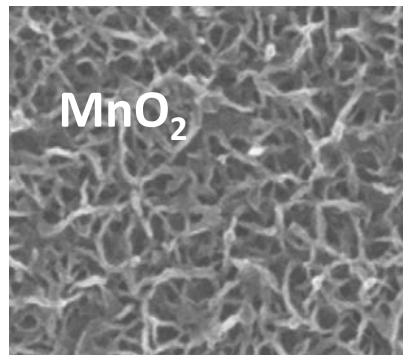
Поры ангстремных размеров,
факторы шероховатости – сотни.



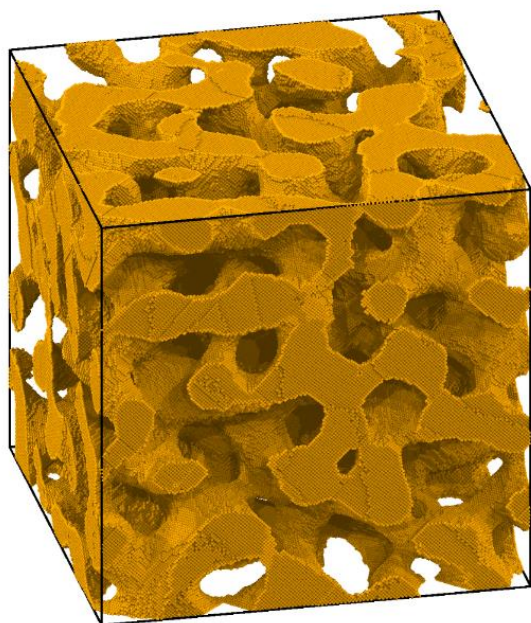
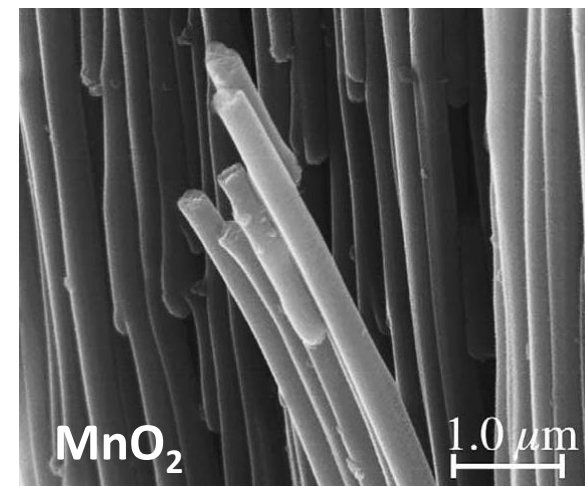
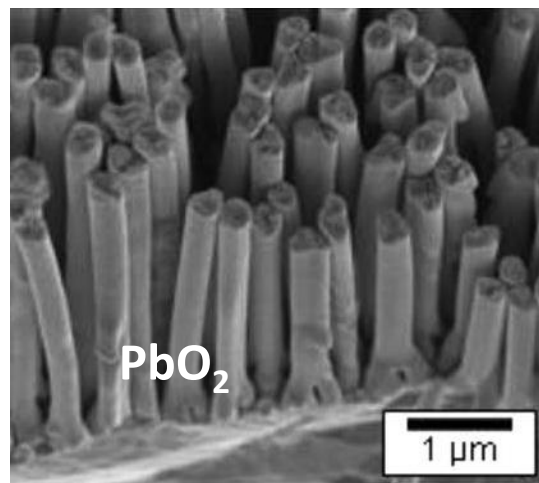
Нанопористые металлы



Нанопористые оксиды



Упорядоченные нанопористые оксиды



Определение поверхности по низкотемпературной адсорбции инертного газа
– **метод БЭТ (BET):**

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/lecturesGA/asnin.pdf>

J. Landers et al, **Density functional theory methods for characterization of porous materials**, Colloids and Surfaces A 37 (2013) 3–32

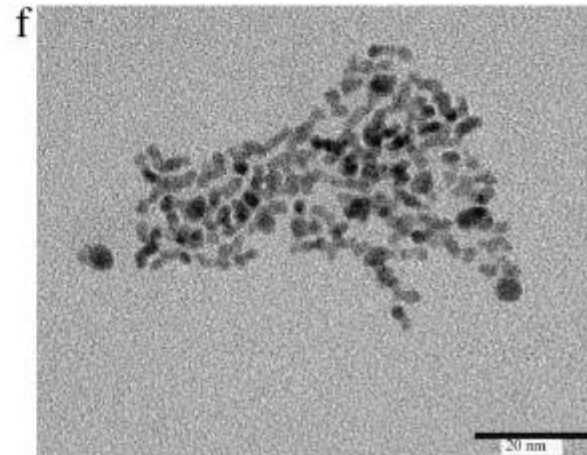
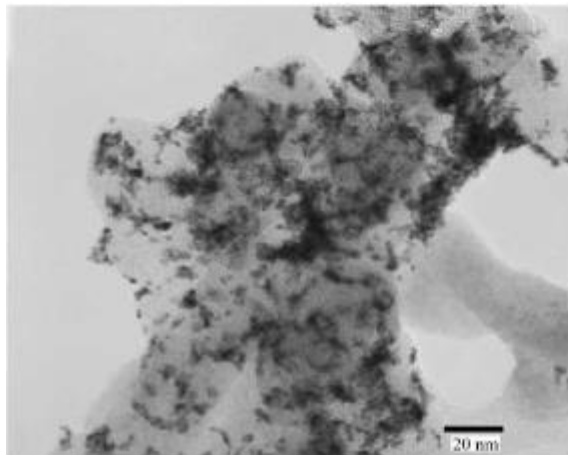
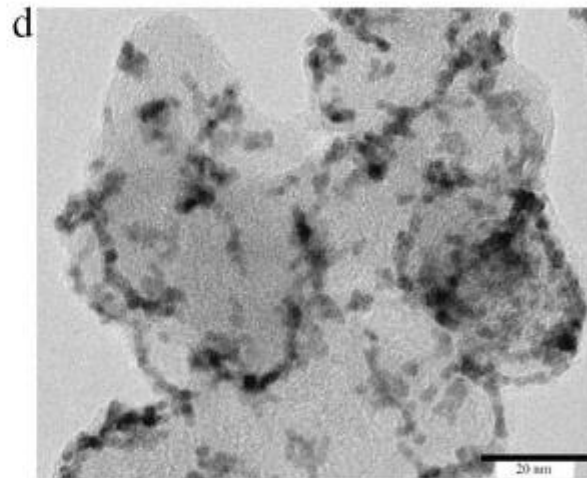
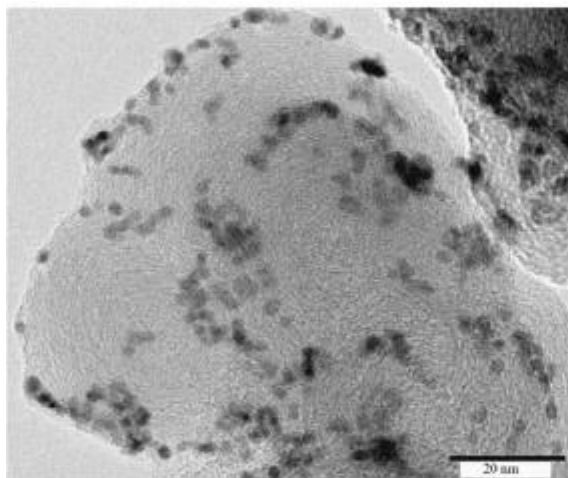
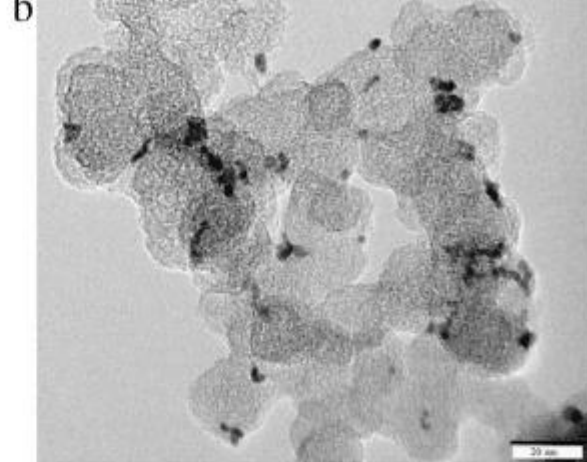
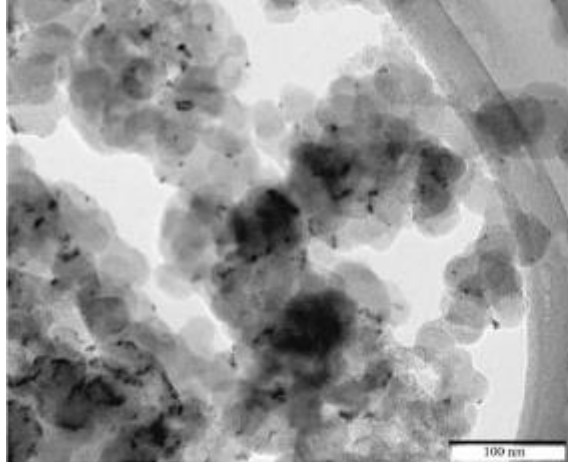
Кристаллография поверхности:

- **малоугловая рентгеновская дифракция**
- электронная дифракция
- разные виды рентгеновского рассеяния

+ методы анализа адсорбатов
(спецкурс в IX семестре)

Методы анализа поверхности:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)
- Оже-электронная (Auger) спектроскопия
-



Материалы на подложках

В катализе –
для использования малых
количеств катализатора

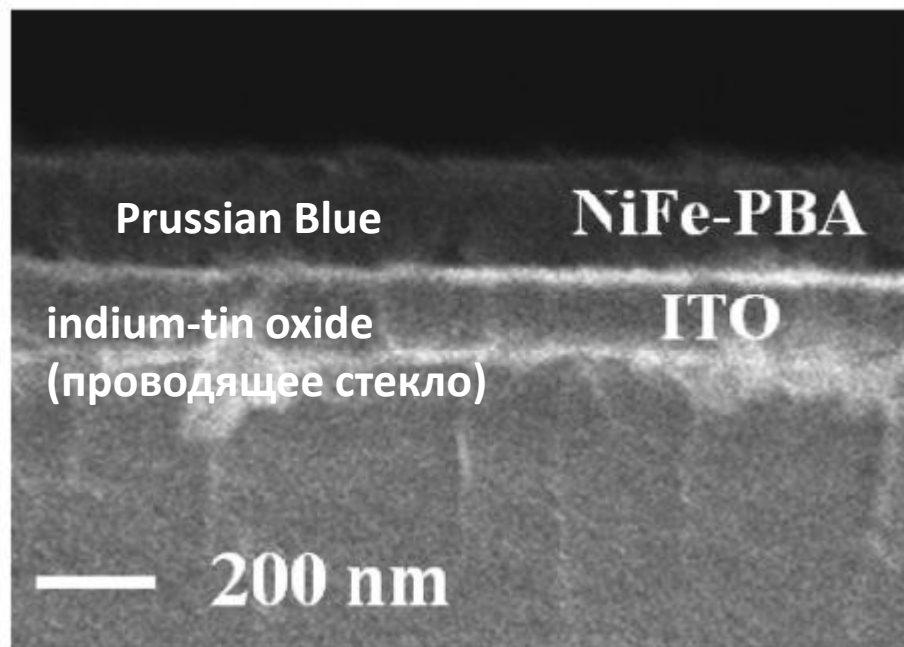
В электрохимических
устройствах -
для повышения электро-
проводности

Могут быть well-defined –
если на гладкую подложку
наносит монокристалличес-
кие частицы

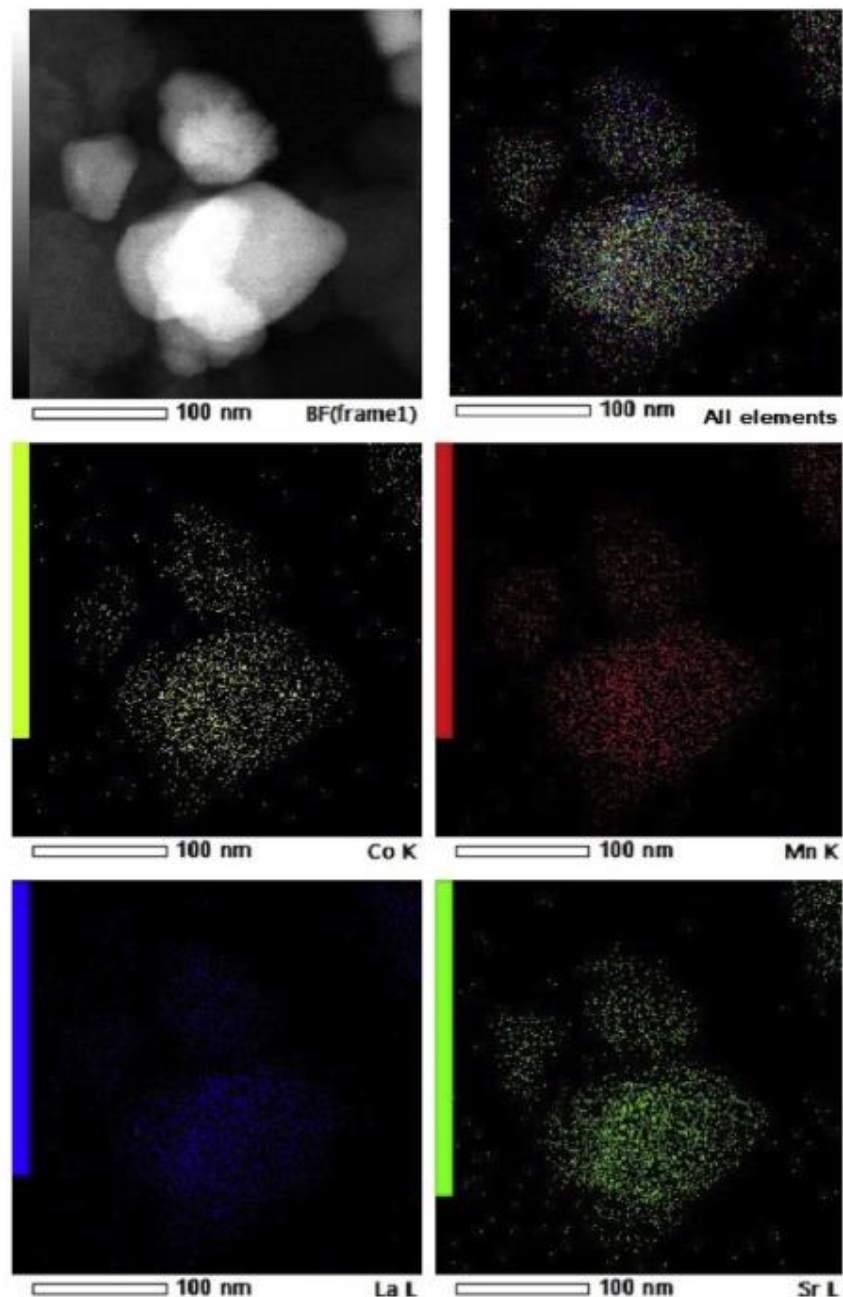
Порошковые композиции

Материалы на подложках

Пленки



Инструментами становятся локальные
аналитические методы + селективная
адсорбция.



Исследование поверхности и адсорбатов

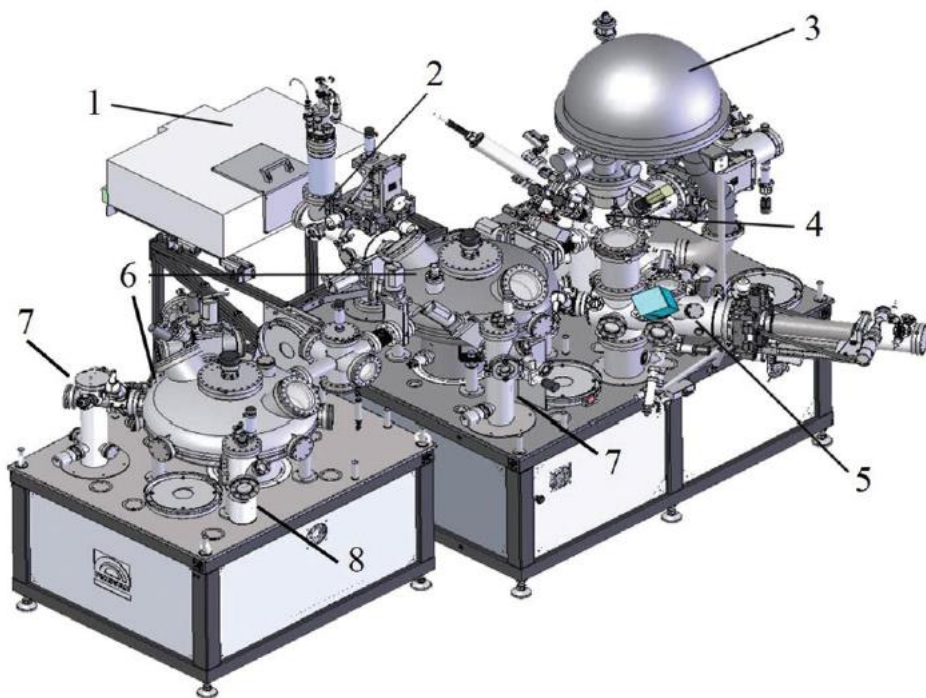
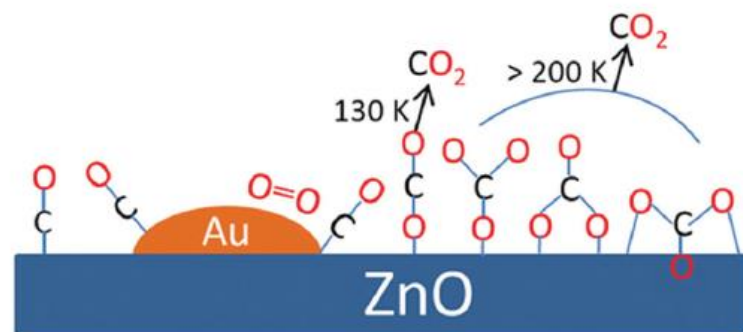
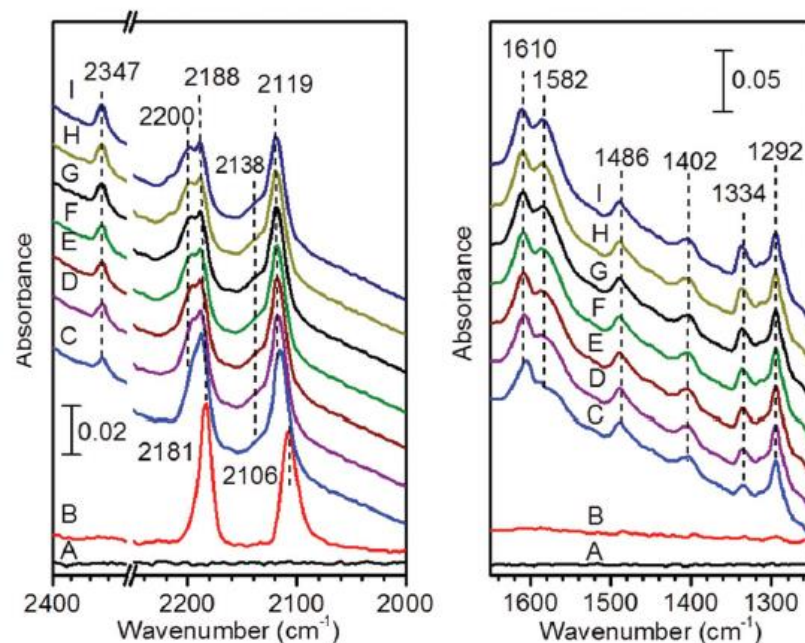


Fig. 1 The UHV apparatus "THEO" at Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Functional Interfaces (IFG), combining a state-of-the-art FTIR spectrometer (Bruker Vertex 80v) with a multi-chamber UHV system (Prevac). (1) Vacuum FTIR spectrometer. (2) IR chamber. (3) Electron analyzer (VG Scienta R4000). (4) Analysis chamber (XPS, UPS, and Auger). (5) Preparation chamber equipped with LEED, AES, and TDS. (6) Distribution chamber. (7) Load-lock. (8) Magazine.



↑
Катализатор – участник реакции, не подвергающийся превращениям.