

Элементарные стадии химических реакций в адсорбционных слоях

Элементарные стадии реакций:

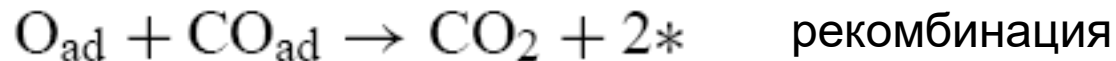
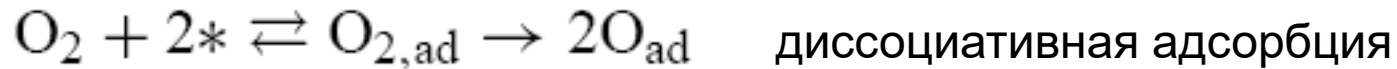
- адсорбция
- рекомбинация
- диссоциативная адсорбция
- изомеризация
- поверхностная диффузия

Адсорбция и катализ в физической химии – Surface science как раздел физики конденсированного состояния: начало взаимодействия

Методы фиксации единичных адсорбированных молекул и интермедиатов реакций на поверхности

Приложения в процессах осаждения из газовой фазы

Примеры элементарных стадий (окисление CO на металлах группы платины)



Формальная кинетика \longrightarrow **Медленная стадия**

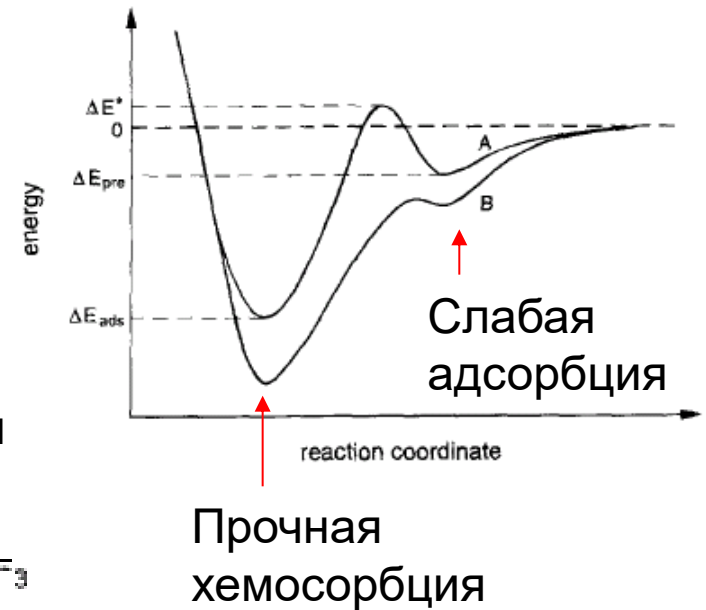
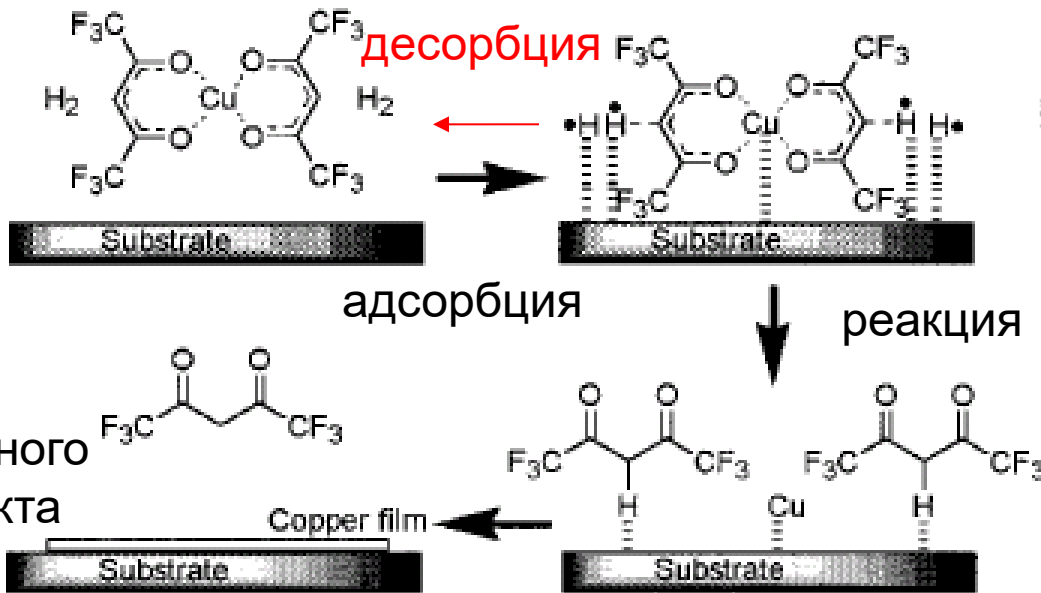
*Степень заполнения
вместо концентрации*

*Скорость – в расчете
на единицу поверхности*

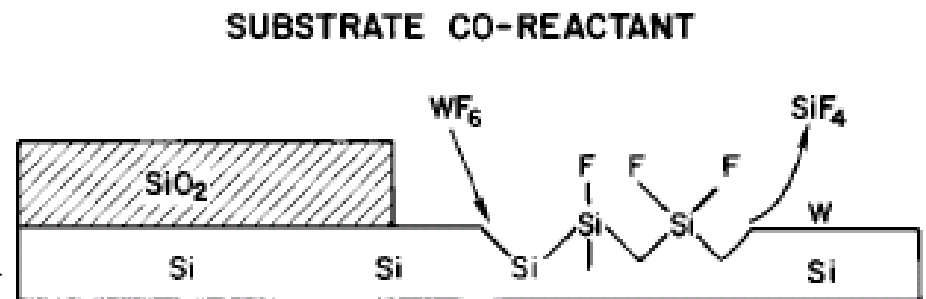


**Поверхности
потенциальной
энергии**

Реакционная зона – на межфазной границе



С участием поверхности



Гетерогенный катализ

Surface Science

?

Плохие (реальные) поверхности

Модельные поверхности

Идеальные поверхности

монокристаллические

жидкие

Реальные катализаторы

Модельные катализаторы

Реакционные центры

Элементарные процессы

Вакуумные техники

Спектроскопия, микроскопия

Электрокапиллярные методы

Заполнения

Термодинамика

Изотермы

Геометрия

Ориентация

Time resolved techniques

Динамика адсорбатов

Chemical vapor deposition (CVD)

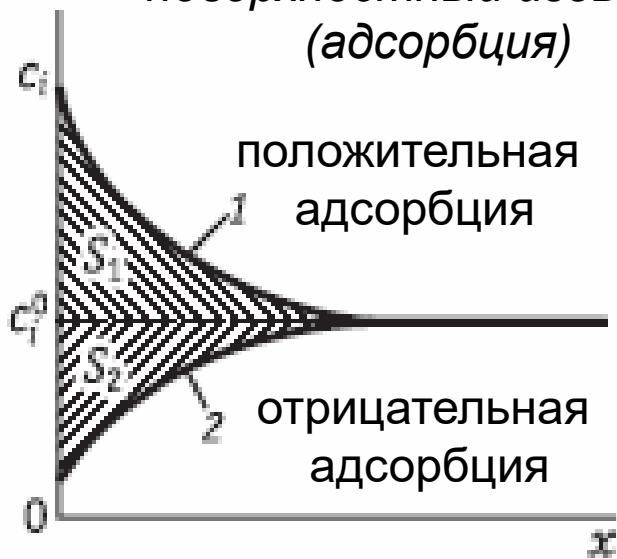
Физическая химия: обратимая адсорбция

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

↑
Обратимая
поверхностная
работа

↑
поверхностный избыток
(адсорбция)



Пограничное натяжение

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$$

$\sim 10^{15}$ атомов/см²



$\sim 10^{-9}$ моль/см²



Ограничения на использование
прямолинейного химанализа

*Термодесорбция,
радиоактивные индикаторы,
кварцевое микровзвешивание*

Физическая химия: изотермы адсорбции

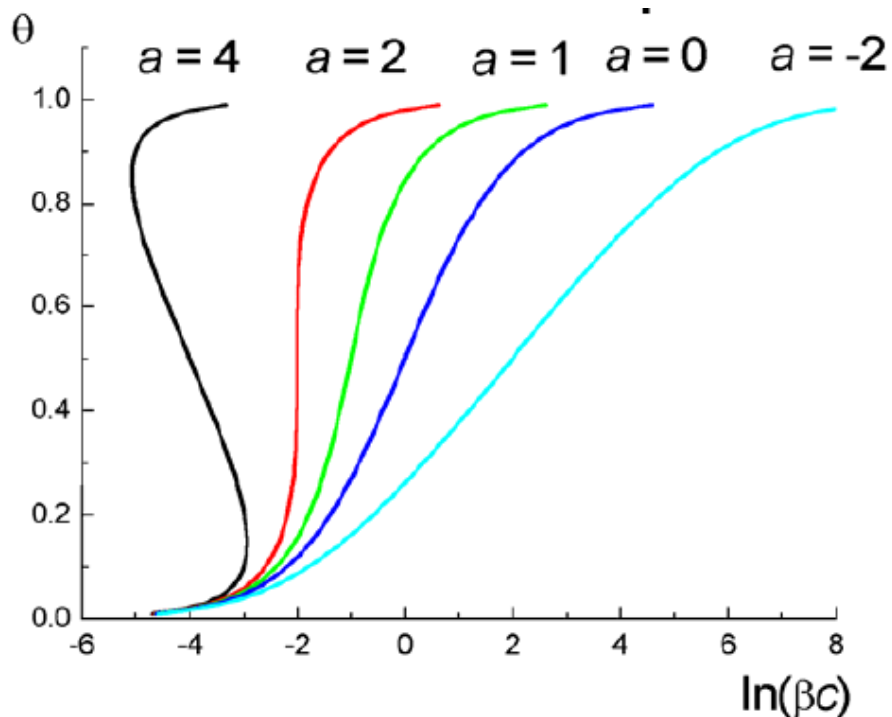
См. С.Л.Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., Наука, 1964, глава III.

Изотерма Фрумкина

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta$$

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta)$$

аттракционная постоянная



Внимание!

$$a_{H(a)} = \left\{ \frac{\theta_{H(a)}}{1 - \theta_{H(a)}} \right\} \exp(g\theta_{H(a)})$$

Это просто другая форма записи (чаще в зарубежных источниках)

$$a = -g/2$$

Физическая химия: объекты (катализаторы)

Loading = «загрузка» (мас.% или г/см² геом.)

Catalyst/support	Pt loading/%	Particle size nm
Ion-exchanged/oxidized C	3.5	1.20 ± 0.4
Impregnated/C	4.4	1.70 ± 0.5
Colloidal “Turkevich”/C	5.5	2.50 ± 0.9
Colloidal “Bönnemann”/C	3.7	2.10 ± 1
Sintered impregnated/C	4.0	7.80 ± 2.5

Удельная (specific) активность:
скорость на г или на см²
истинной поверхности катализатора

Истинная поверхность не всегда
равна сумме поверхностей
частиц (бывают блочные катализаторы)

Размерные/«структурные»
эффекты

«Электронные» эффекты

Физическая химия: «структурные» интерпретации размерных эффектов

Полторак О.М., Воронин В.С.

Митозедрия как новый метод изучения активных центров кристаллических катализаторов.- Ж. Физ. Хим., 1966, т. XL, вып. И, 2671-2687.

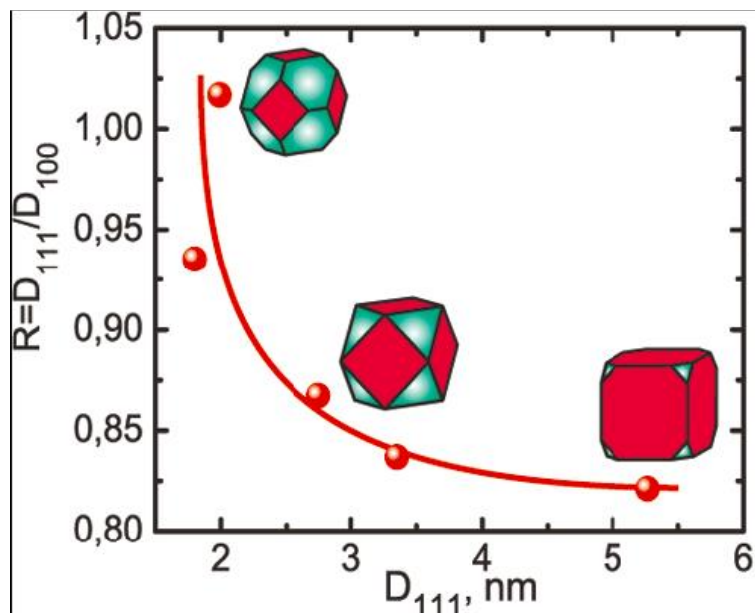
Kinetic analysis of cluster size dependent activity and selectivity

Dmitry Yu. Murzin*

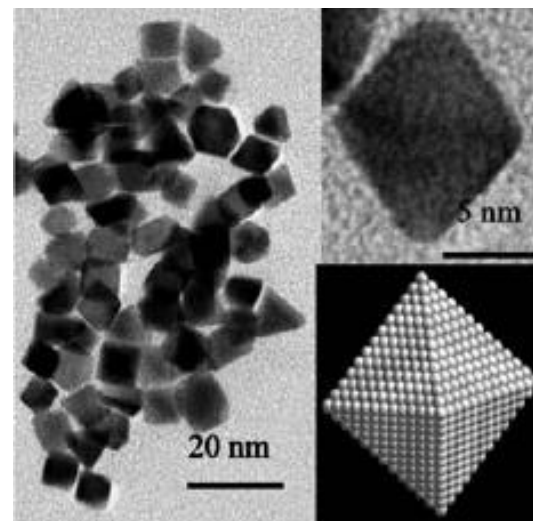
Journal of Catalysis 276 (2010) 85–91

$$\begin{aligned}\Delta G_{ads} &= \Delta G_{ads,terraces}(1 - f_{edges}) + \Delta G_{ads,edges}f_{edges} \\ &= \Delta G_{ads,terraces} + f_{edges}(\Delta G_{ads,edges} - \Delta G_{ads,terraces})\end{aligned}$$

$$f_{edges} = \frac{N_{edges}}{N_{edges} + N_{square_faces} + N_{triangular_faces}}$$



Преимущественная кристаллографическая ориентация поверхности



Типичный эксперимент в surface science:

Preparation of the Ru(0001) sample was performed by repeated cycles of Ar⁺ ion sputtering (5 μA/2 kV/2 × 10⁻⁵ mbar of Ar) and baking the sample at 1100 K in an oxygen back-pressure of 10⁻⁷ mbar for 10 min. Final annealing of the sample to 1600 K removes the residual oxygen on the surface. With LEED the sample showed a bright (1 × 1) pattern with low background intensity.

Low Energy
Electron Diffraction

The (1 × 1)-O phases were prepared in a two-step procedure. First, the sample was exposed to 30 langmuirs of O₂ (Messer Griesheim, purity 99.998%), resulting in a (2 × 1)-O phase on Ru(0001). Next, this overlayer was exposed to 15 langmuirs of NO₂ (Messer Griesheim, purity 98%, main contaminants HNO₃ with volume concentration ≤ 1.5% and H₂O with volume concentration ≤ 0.5%) which transforms the (2 × 1)-O into a (2 × 2)-3O¹⁰ and eventually into a (1 × 1)-1O overlayer structure. Even higher NO₂ doses lead to the formation of subsurface oxygen, keeping the (1 × 1)-O overlayer on the surface. The coverage was determined by the integral thermal desorption O₂ signal which is calibrated against the ideal O coverage of the (2 × 1)-O (assumed to be 0.5 ML). To

Лэнгмюр – единица экспозиции (мкторр*с)

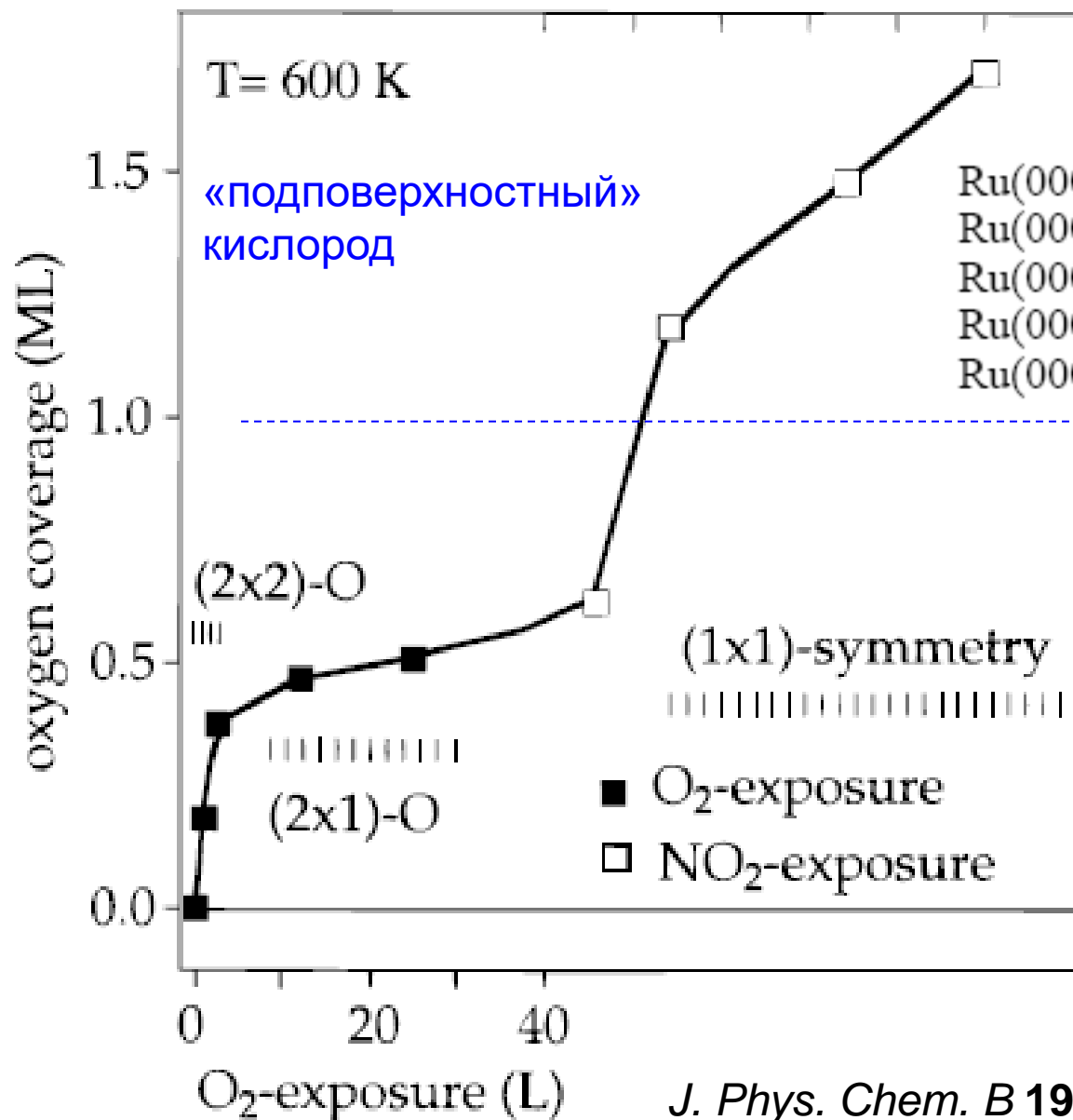
МОНОСЛОЙ

NO₂-exposure (L)

0 20 40

J. Phys. Chem. B **2001**,
105, 3752-3758

work function (eV)



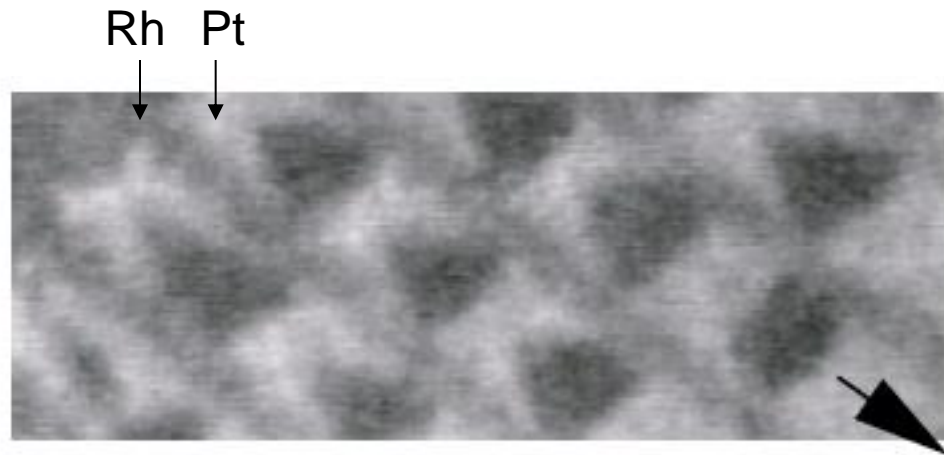
Langmuir (L) – единица
«экспозиции»:
10⁻⁶ Torr * 1 с

J. Phys. Chem. B **1997**, 101, 11185-11191

Surface Science:

фотоэмиссионная электронная микроскопия (PEEM)

H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, and G. Ertl,
Nature (London) **343**, 355 (1990).

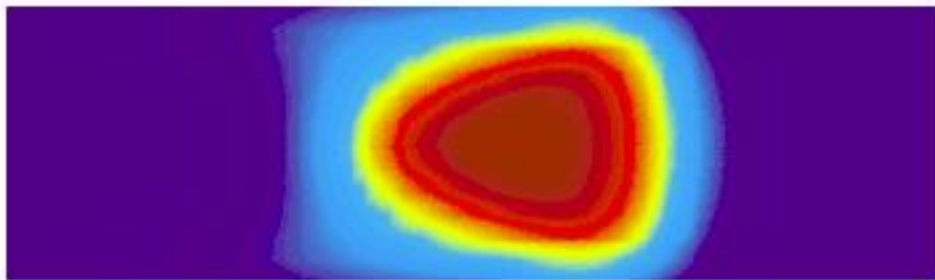


Окраска = работа выхода электрона
(повышается при адсорбции CO, еще
сильнее при адсорбции O)

↑
10 мкм
↓

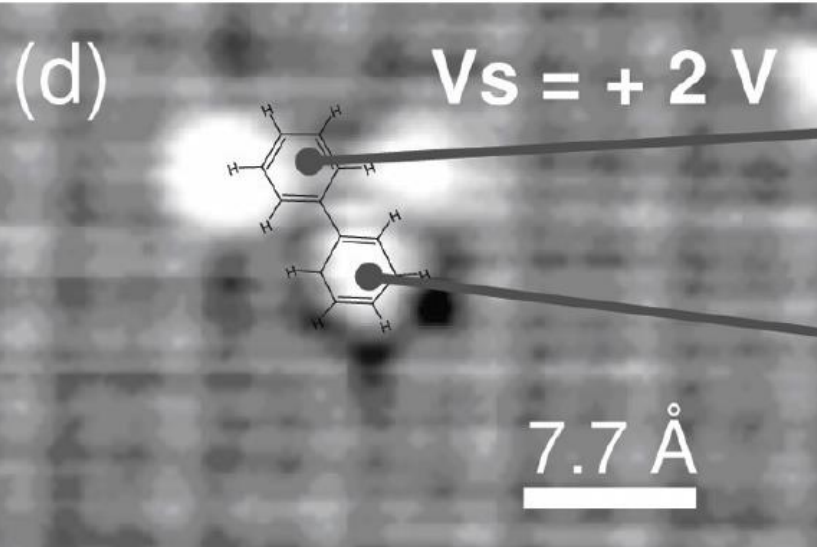
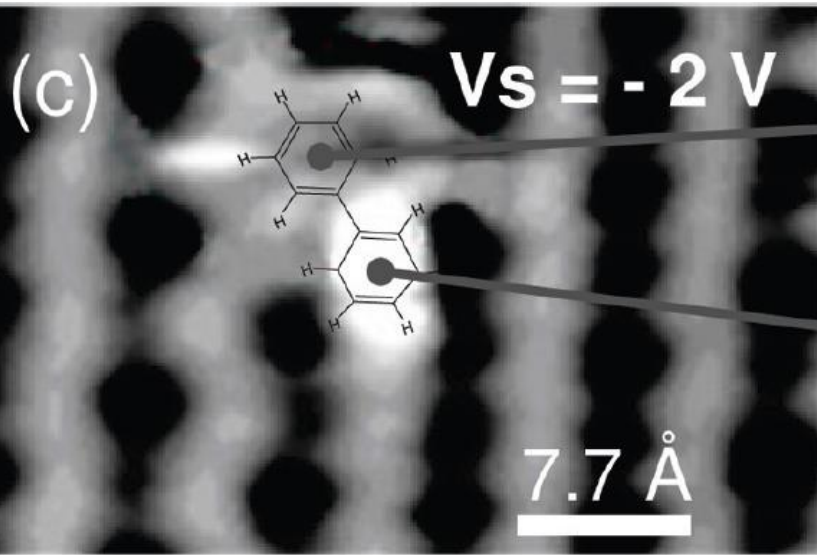
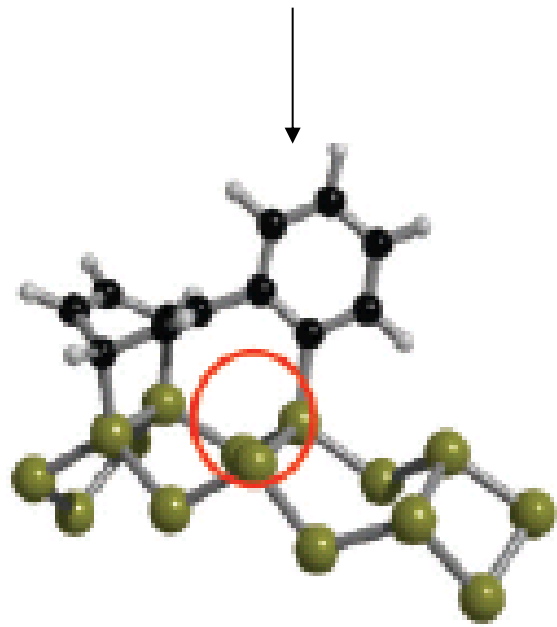
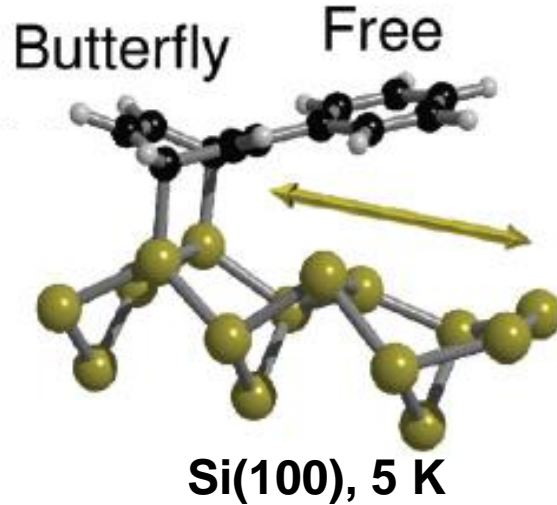
Пространственное разрешение:
~ 1 мкм

(b)

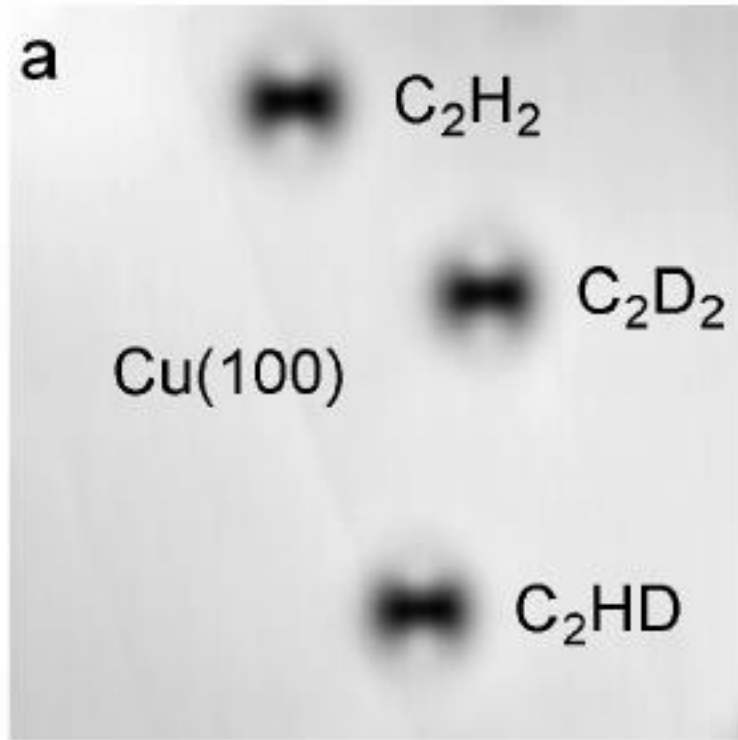


Разрешение по времени: ~ 1 мс

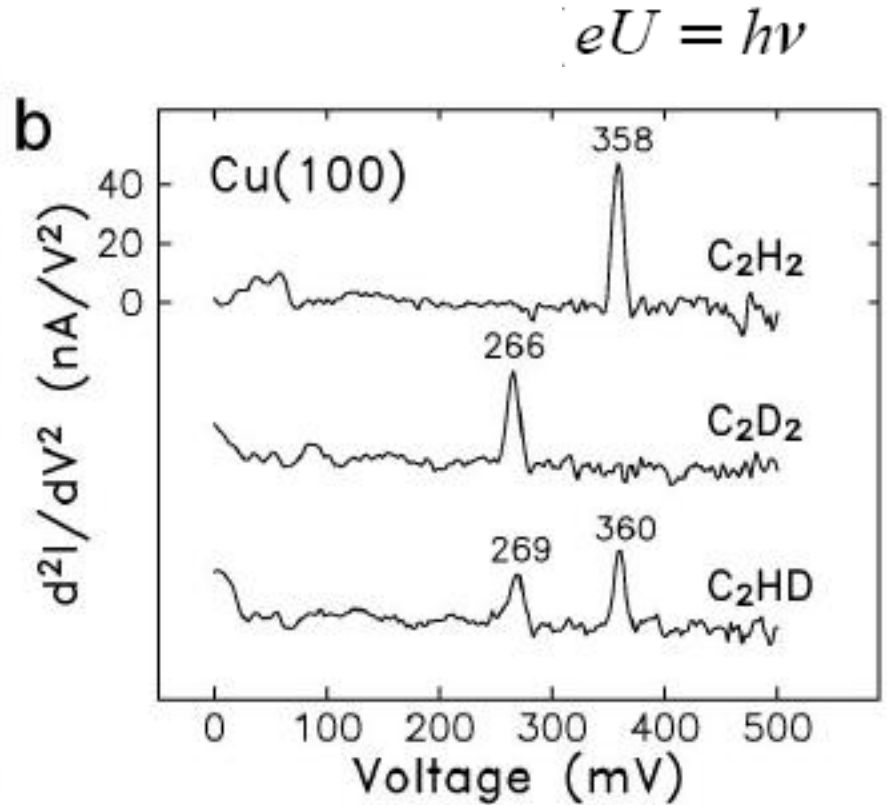
Surface Science:
СТМ визуализация превращения
адсорбированных молекул



Surface science:
IETS, inelastic tunneling spectroscopy -
колебания адсорбированных молекул



$5.6 \times 5.6 \text{ nm}^2$



precursors: gas or aerosol
(Aerosol Assisted, **AACVD**)

Carrier gas

Precursor solutions

Evaporation chamber

Reactor

Carrier gas

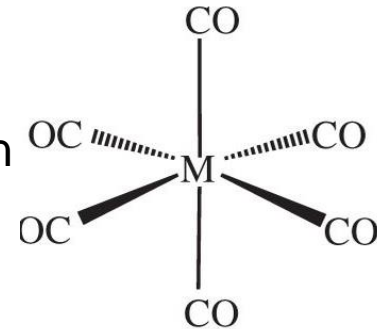
By-products

support (**w**afer, substrate, mount, frame)

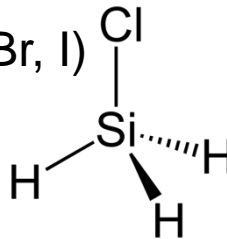
(Direct Liquid Injection, **DLICVD**)

Primary requirement to precursors: volatility

Metal carbonyls $M(CO)_n$

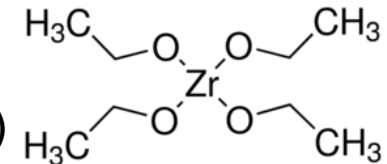


Halogenides (contain F, Cl, Br, I)



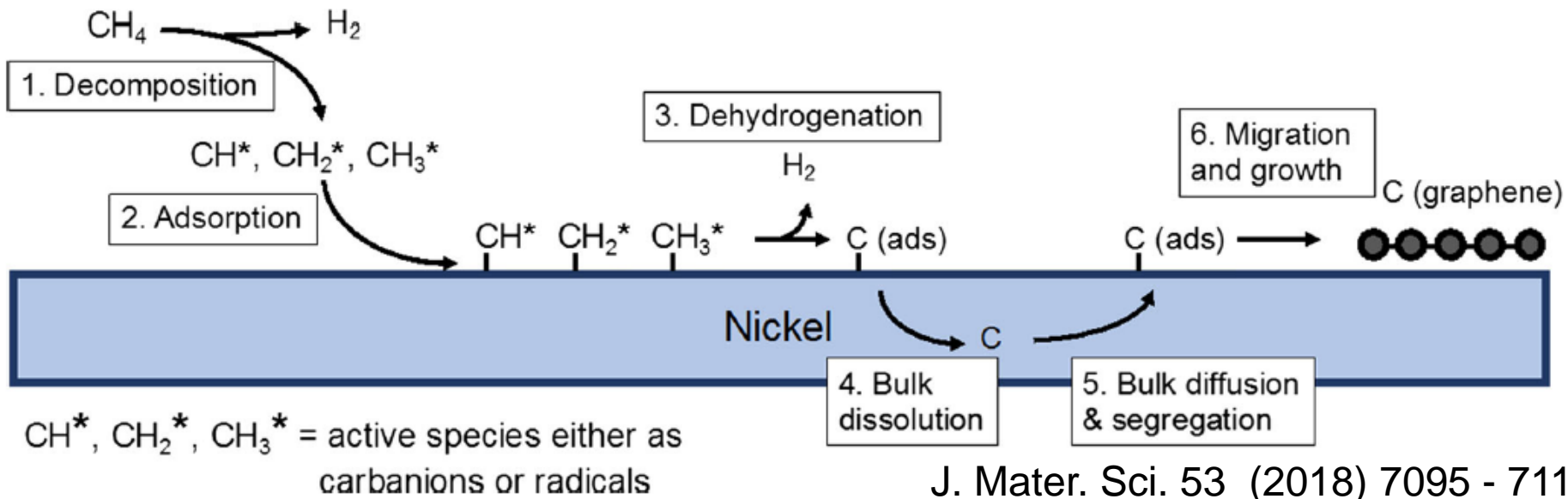
Organic compounds

Metal alcoxides ($M[OR]_n$)

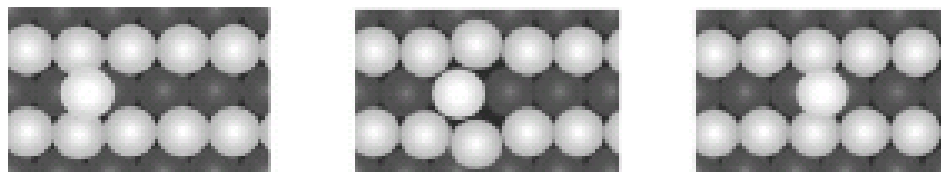


'Metalorganic' compounds

Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)



Поверхностная диффузия



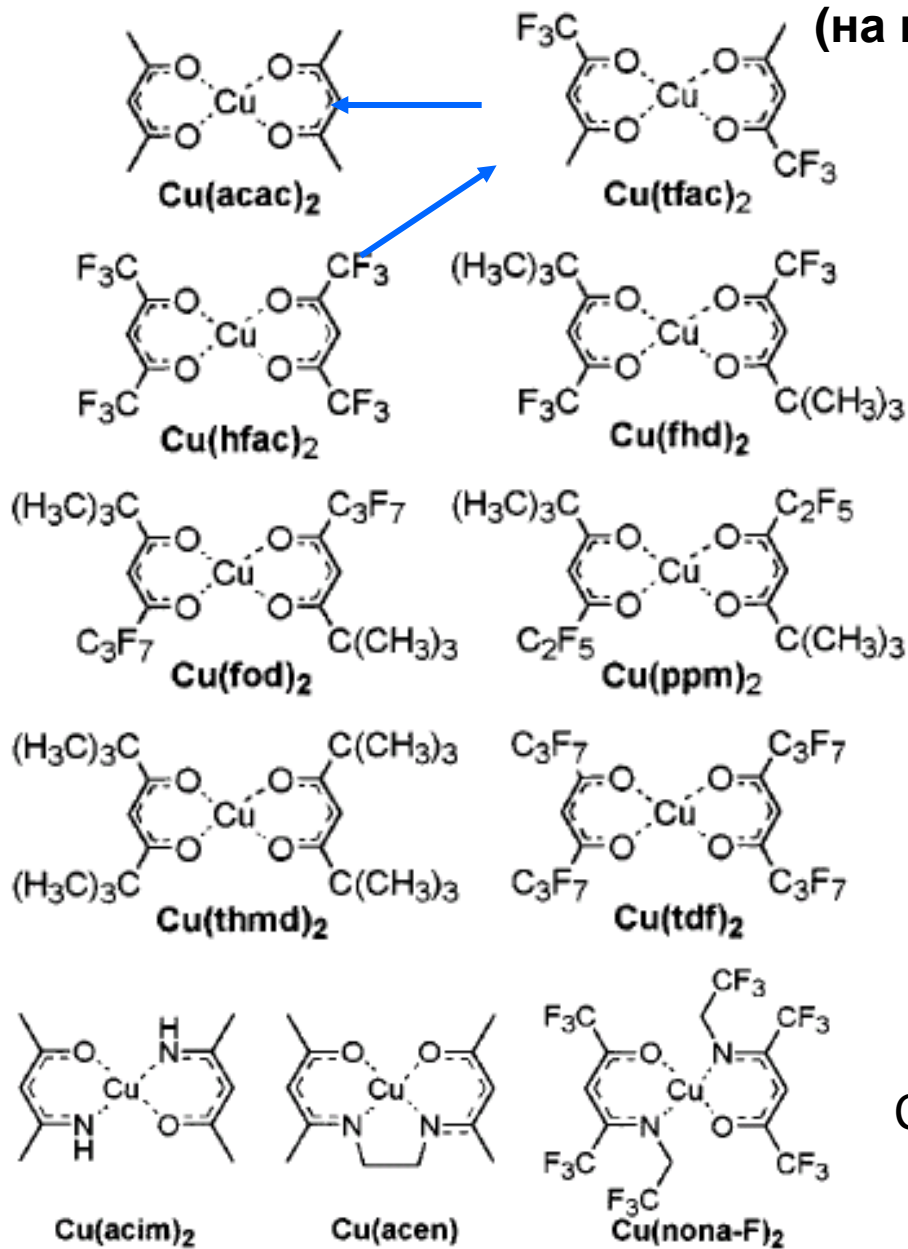
СТМ-визуализация (W)

	Activation energy E (eV)	Frequency prefactor ν (s ⁻¹)
Single jumps α	0.84 ± 0.06	$2.2(\times 11.3^{\pm 1}) \times 10^{13}$
Double jumps β	1.44 ± 0.13	$7.9(\times 127.3^{\pm 1}) \times 10^{21}$
Rebound jumps β_R	1.03 ± 0.06	$1.4(\times 10.3^{\pm 1}) \times 10^{16}$

«Старые» МОСVD прекурсоры для III-V и II-VI бинарных полупроводников

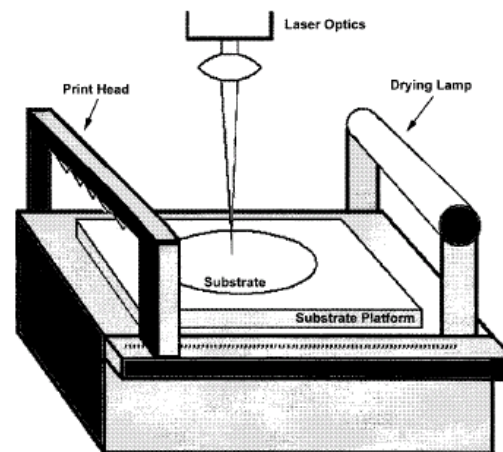
Compound	Symbol	Melting point (°C)	Boiling point at 760 mm (°C)	Vapor pressure (mm)
Dimethylzinc	DMZn	-42 (-29)	46	124 at 0°C
Diethylzinc	DEZn	-28	118	15 at 20°C
Dimethylcadmium	DMCd	-4.2	105.5	350 at 80°C
Trimethylaluminum	TMAI	15.4	126	8.4 at 20°C
Trimethylgallium	TMGa	-15.8	55.7	64.5 at 0°C
Triethylgallium	TEGa	-82.3	143	18 at 48°C
Diethylgalliumchloride	DEGaCl	—	—	—
Trimethylindium	TMIn	88.4	135.8	7.2 at 30°C
Triethylindium	TEIn	-32	184	3 at 53°C
Tetramethyltin	TMSn	-53	78	10 at -20°C
Tetraethyltin	TESn	-112	179.5-181.5	10 at 73°C
Tetramethyllead	TMPb	-27.5	110	10 at 4.4°C
Tetraethyllead	TEPb	-135	198-202	10 at 78°C
Triethylphosphine	TEP	-88 (-85)	127	—
Trimethylantimony	TMSb	-87.6 (-62.0)	80.6	—
Dimethyltelluride	DMTe	-10 (-150)	82 (93.5)	—
Diethyltelluride	DETe	—	137-138	—

β-дикетонаты – прекурсоры МОСVD (на примере меди)



precursor	evaporation temp (°C)
$\text{Cu}(\text{hfac})_2$	120
$\text{Cu}(\text{tfac})_2$	135–160
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	180–200
$\text{Cu}(\text{thmd})_2$	100
$\text{Cu}(\text{ppm})_2$	100
$\text{Cu}(\text{fod})_2$	-
$\text{Cu}(\text{acim})_2$	287
$\text{Cu}(\text{acen})$	204
$\text{Cu}(\text{nona-F})_2$	85–105

$p \ll 1 \text{ атм}$

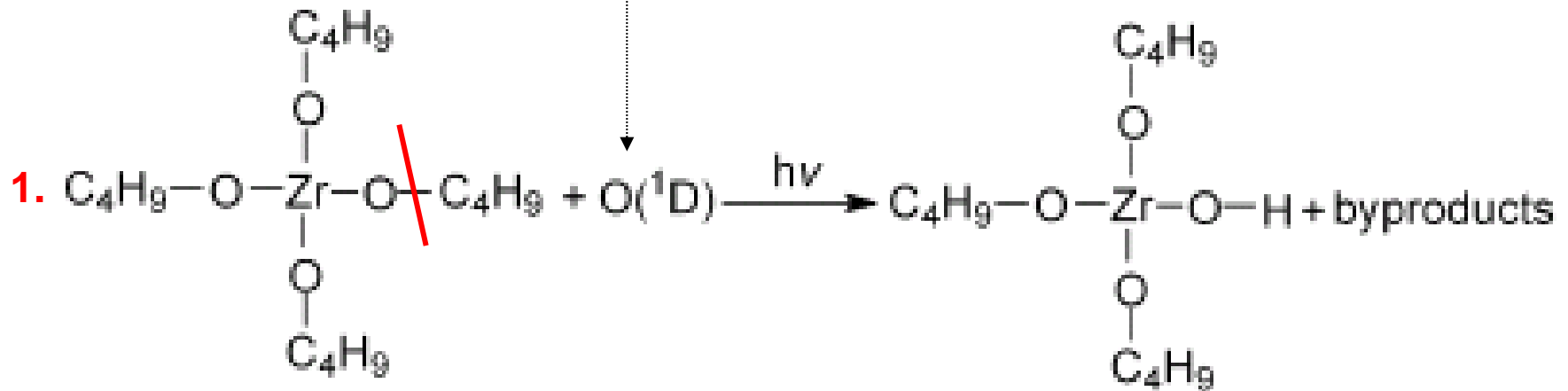


CVD-printing (1 – 400 мкм)

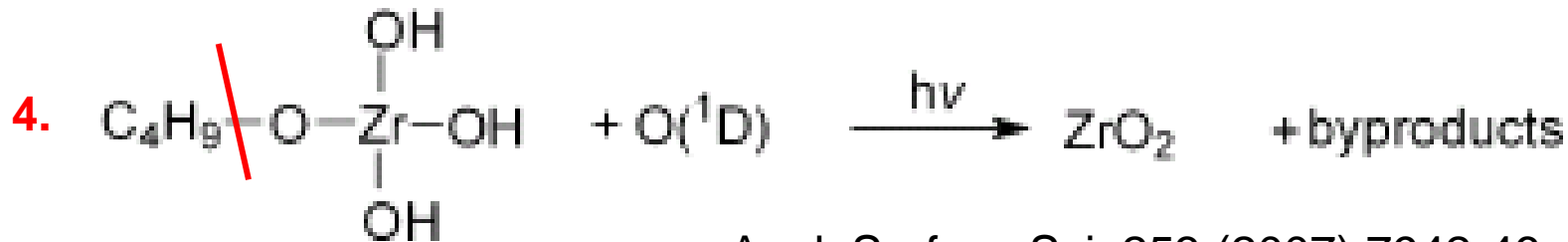
Ultraviolet-assisted injection liquid source CVD (UVILS-CVD)



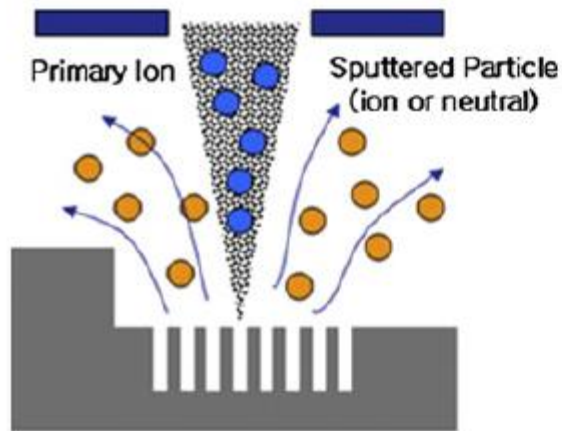
oxidizer



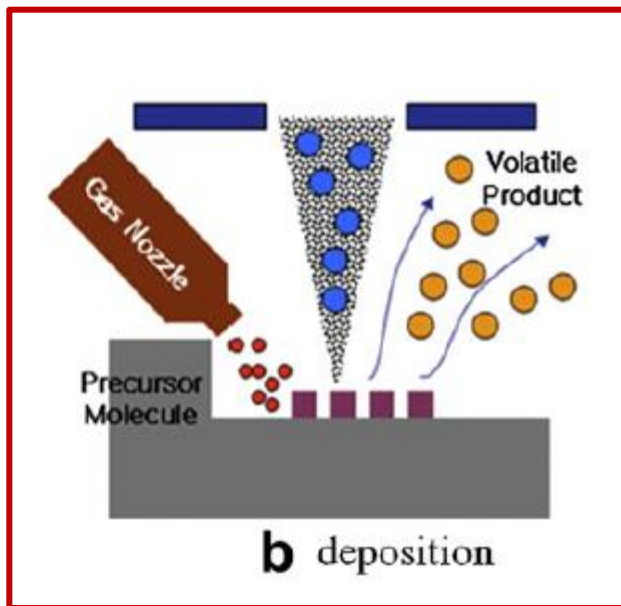
..... Последовательно – все алкокси-группы.....



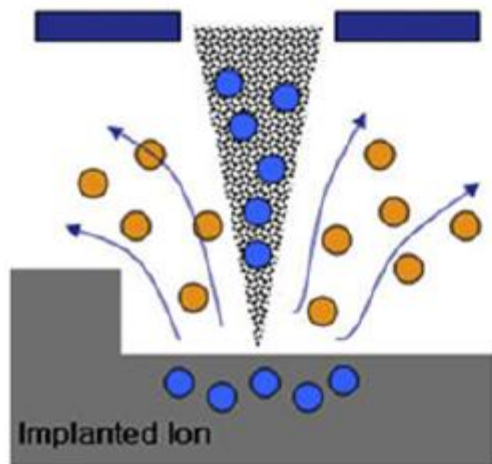
Локальные процессы CVD: фокусированный ионный пучок(FIB)



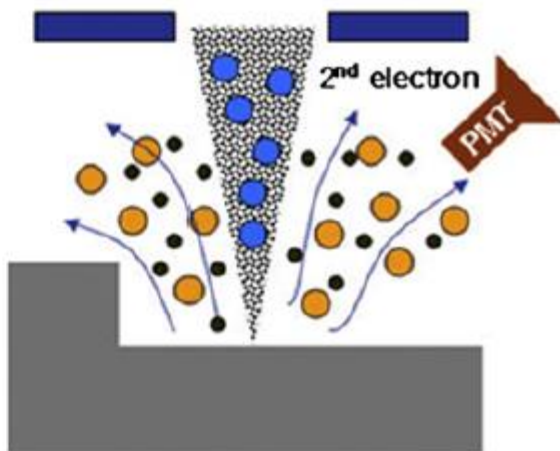
a milling



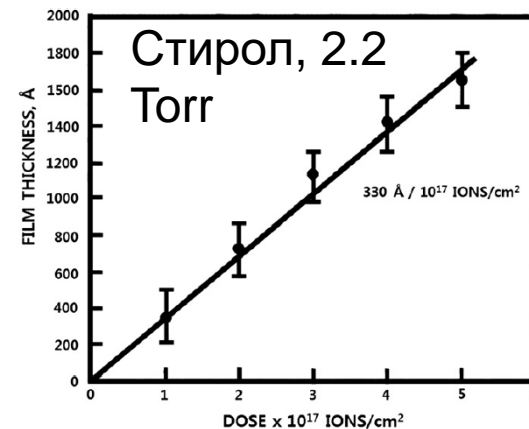
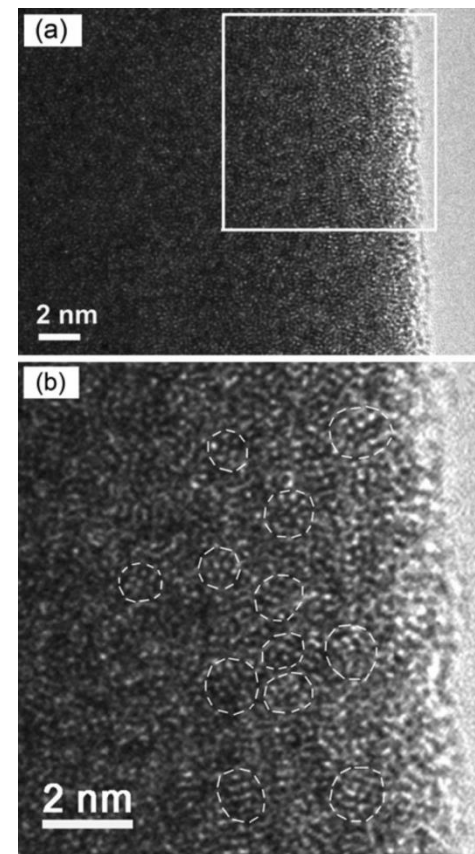
b deposition



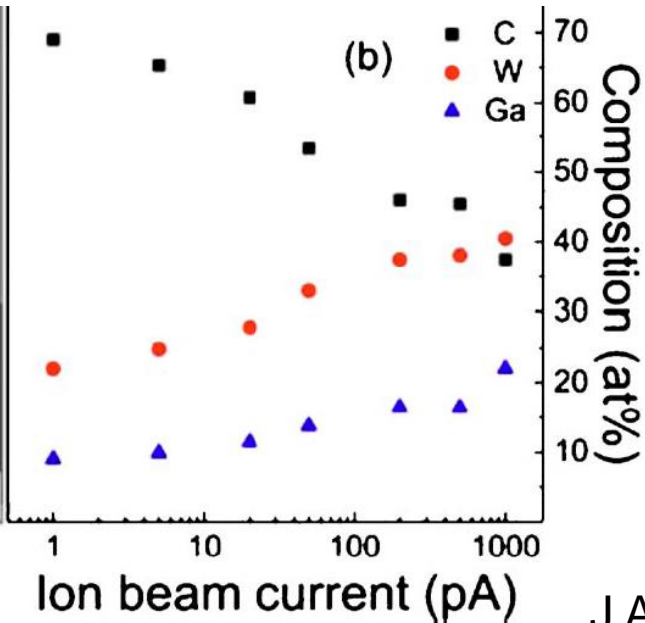
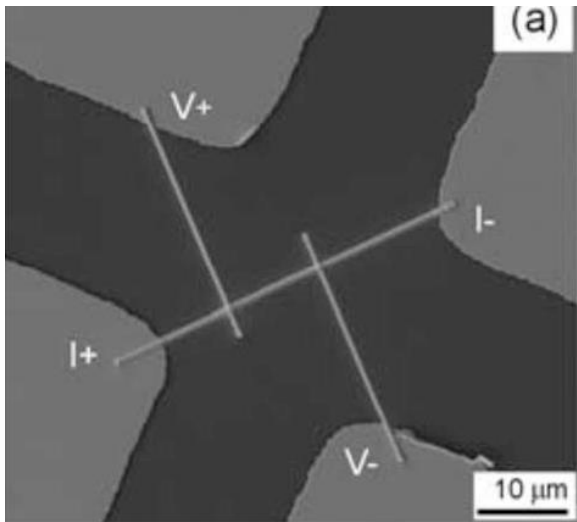
c Implantation



d imaging



Source	Parameter	Precursor gas
Ga ⁺	Molecular flux Ion dose	Benzene, toluene, Methylmethacrylate, styrene
Ga ⁺	Ion dose	Fe(CO) ₅ , Al(C ₄ H ₉)
Ga ⁺	Ion dose, Ion current	MeCpPt(Me) ₃ , H ₂
Ga ⁺	Incidence angle Substrates temperature	
Ga ⁺	Incidence angle	MeCpPt(Me) ₃ , Al(CH ₃) ₃ , W (WF ₆), C ₇ H ₇ O ₂ F ₆ Au
Ga ⁺	Gas pressure, Ion current Dwell time	Hydrocarbon
Ga ⁺	Current density, Gas flux	MeCpPt(Me) ₃ W(CO) ₆
Ga ⁺	Scan dwell, Loop time	
Ga ⁺	Angle of incidence	Me ₂ -Au-hfac, W(CO) ₆
Ga ⁺	Ion current, Focus size	W(CO) ₆
Ga ⁺	Dwell time, Refresh time	Al(CH ₃) ₃ , Al(C ₄ H ₉) ₃ , W(CO) ₆ , Fe(CO) ₅ , Me ₂ -Au-hfac Styrene(C ₈ H ₈), Nitrogen
Ga ⁺	Precursor gas	TMCTS, OMCTS, PMCPS, DMPS, TDMSS, TEOS
Ga ⁺	Simple Structure	W(CO) ₆ , Oxygen(O ₂), H ₂ O TMCTS (tetramethylcyclotetrasiloxane)
Ga ⁺	Dwell Time, Spot size Refresh time, Beam current	W(CO) ₆
Ga ⁺	Dwell Time, Current density Cycle time	Pt precursor
Ga ⁺	-	W(CO) ₆ , PMCPS, O ₂ , H ₂ O
Ga ⁺	Various	W(CO) ₆
Ga ⁺	Pixel size, Scan speed, Scan size	C ₁₄ H ₁₀
Ga ⁺	Pixel size, Scan speed	C ₁₄ H ₁₀



Ga⁺ - W(CO)₆



Трехкомпонентный материал, T_c ~ 5 K