

Лекція 1

Тема лекції: «Будова поверхні кристалічних та аморфних твердих тіл»

Вступ

Вивчення будови поверхні твердих тіл та перебігу хімічних реакцій на границі фаз є основним завданням сучасної науки. Хімічний стан поверхні твердого тіла відіграє важливу роль в таких явищах як адсорбція, гетерогенний катализ, горіння твердого палива, тертя, ріст кристалів, тощо.

На цю пору для дослідження будови твердих тіл, структури їх поверхні та енергетичних рівнів поверхневих атомів широко використовується ІЧ- і УФ-спектроскопія, методи дифракції повільних електронів, X-променева і ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія, ОЖЕ-спектроскопія, а також велика кількість інших фізико-хімічних методів діагностики матеріалів.

План лекції

1. Природа поверхні напівпровідників і діелектриків.
2. Гідратне покриття оксидів металів.
3. Гібридизація поверхневих атомів матеріалу.
4. Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу.

Зміст лекції:

1. Природа поверхні напівпровідників і діелектриків.

Поверхня як на макроскопічному рівні, так і на атомарному, являється одним із основних дефектів трьохмірної структури кристалу. Обрив періодичної структури ґратки приводить до зміни координаційної структури сфери поверхневих атомів і регібридизації їх зв'язків. Внаслідок цього змінюються ефективні заряди поверхневих атомів, порядок їх розміщення та міжатомні відстані. Кристалографічна структура поверхні стає іншою у порівнянні з структурою об'єму кристалу. Оскільки порушено структура не може скачком перейти до впорядкованої структури кристалу, то

передбачається деяка трьохмірна перехідна область. Слід зазначити, що всі термодинамічні параметри поверні, в тому числі поверхневий натяг і поверхнева енергія твердого тіла, відносяться не до геометричної границі розділу, а до поверхневого шару кристалу певної товщини.

Будь-яка реальна поверхня є геометрично неоднорідною. Ця неоднорідність обумовлена виходом на поверхню різних граней кристалу. У свою чергу різні грані кристалу обумовлюють хімічну та адсорбційну неоднорідність поверхні. Свій вклад у геометричну неоднорідність вносять присутні на поверхні мікроскопічні структурні дефекти – сходинки росту, щілини, пори, виходи дислокацій.

Крім макродефектів, на поверхні завжди містяться різні «точкові дефекти-вакансії» (дефекти Шотки), міжвузлові атоми (дефекти Френкеля), атоми заміщення або впровадження, тощо. Висока рухливість поверхневих дефектів спричинює утворення ансамблів дефектів або грона окремих атомів.

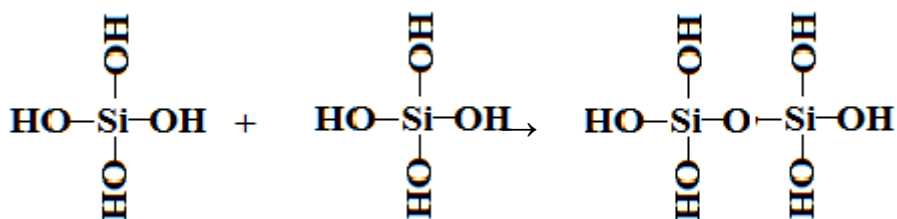
Реальна поверхня, з якою ми маємо справу в сорбційних і каталітичних процесах, завжди хімічно неоднорідна. Завдяки взаємодії координаційно або валентно ненасичених поверхневих атомів із молекулами зовнішнього середовища на поверхні незмінно присутній широкий набір хімічних угруповань, достатньо міцно зв'язаних з твердим тілом. Різноманітні адсорбційні і каталітичні процеси за участю поверхні, як правило, суттєво залежать від природи і топографії поверхневих атомів.

Насамкінець поверхня неоднорідна й на електронному рівні. Широкий спектр поверхневих станів може служити центрами уловлювання або рекомбінації електронів і дирок напівпровідника. Просторова і енергетична неоднорідність поверхневих станів приводить до специфічного неперервного їх розподілу в забороненій зоні кристалу.

2. Гідратне покриття оксидів металів.

На цю пору найбільш детально досліджений хімічний склад поверхні оксидів металів, оскільки вони містять незначну кількість поверхневих

хімічних сполук. Всі оксиди металів мають у своєму складі структурну воду. Вода входить у ґратку оксиду як у вигляді ОН-груп, так і у виді молекул. Наявність гідроксильних груп на поверхні оксидних матеріалів обумовлена хімічними реакціями, які призводять до їх утворення. Так. Наприклад, високодисперсний діоксид кремнію – силікагель є продуктом конденсації ортокремніевої кислоти і ця реакція проходить із виділенням води:



Фрагмент полісілоксанового ланцюга відповідає формулі метакремніевої кислоти H_2SiO_3 . При висушуванні гідрогелю SiO_2 частина ОН-груп зберігається на поверхні частинок, навіть при нагріванні матеріалу до температури 1000-1200 К. Загальний вміст структурної води на поверхні оксидного матеріалу $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ (мкмоль \times м $^{-2}$) може бути визначений шляхом вимірювання кількості води, що виділяється з нього при прожарюванні, наприклад, за температури 1300 К. Недоліком цього методу є неможливість розділення води, що десорбується з поверхні матеріалу і з його об'єму.

Для оцінки концентрації тільки поверхневих ОН-груп робились спроби хімічного заміщення цих груп на інші функціональні групи (реакції з дибораном, хлористим тіонілом, діазометаном) з подальшим аналізом продуктів поверхневої реакції. Однак з'ясувалося, що присутні на поверхні вузькі пори і дефекти роблять деяку частину поверхні недоступною для відносно великих молекул реагуючих речовин. Позбавлений від цих недоліків є метод запропонований Емметом і Халденманом, в якому використовується ізотопний обмін ОН-груп на ОД-групи. Цей метод є найбільш точним, оскільки дозволяє відділити воду на поверхні від води в об'ємі досліджуваного зразка.

Найбільш детально методом термічної дегідратації вивчалось гідратне покриття діоксиду кремнію, зокрема з частинками нанометрового масштабу (силікагель, аеросил), а також грубодисперсні зразки (кварц, кварцове скло). На рис 1.1 приведені залежності вмісту структурної води $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ на поверхні різних марок силікагелю від температури їх прожарювання (Т).

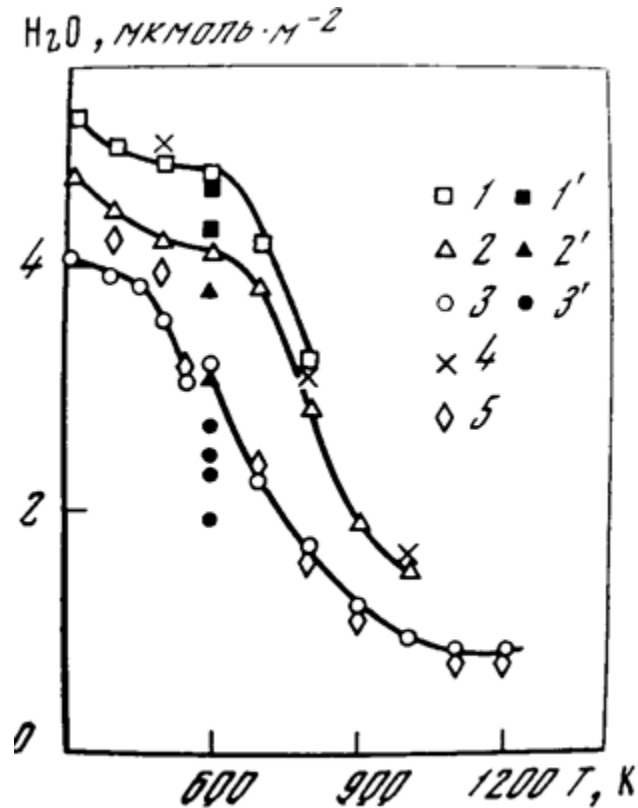


Рис.1.1. Вміст структурної води в зразках силікагелю КСК-1 (1, $s=275\text{m}^2 \times \text{г}^{-1}$); КСК-2 (2, $s=400\text{m}^2 \times \text{г}^{-1}$); К-2 (3, $s=655\text{m}^2 \times \text{г}^{-1}$); К-3 (4, $s=200\text{m}^2 \times \text{г}^{-1}$); 1`3` - дегідратовані зразки

Із приведеного рисунку бачимо, що прожарені в інтервалі температур 500-700К дослідні зв'язки мають на кривих $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}=f(T)$ точки перегину. Характерно, що якраз дослідні зразки прожарені за вказаної температури характеризуються максимальною теплою змочування водою.

Наведені дані дозволяють зробити висновок, що при нагріванні силікагелю до температури 500-600К з його поверхні десорбується молекулярна вода, а при більш високих температурах вилучаються гідроксильні групи.

Приведені в таблиці 1.1 результати досліджень вказують на те, що величина $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ залежить не тільки від температури прожарювання але і від розміру частинок або глобул ксерогелю. Грубодисперсні частинки SiO_2 є більш гідратовані, ніж високодисперсні. Більш повну інформацію про будову гідратного покриття оксидних матеріалів дають спектроскопічні дослідження.

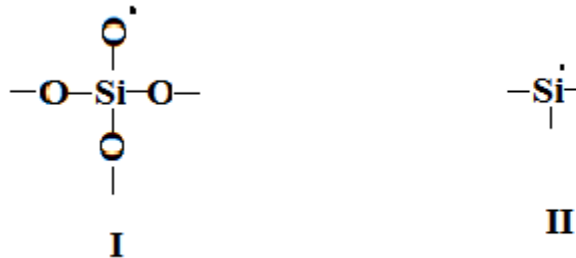
Таблиця 1.1.

Гідратний стан поверхні оксидних матеріалів

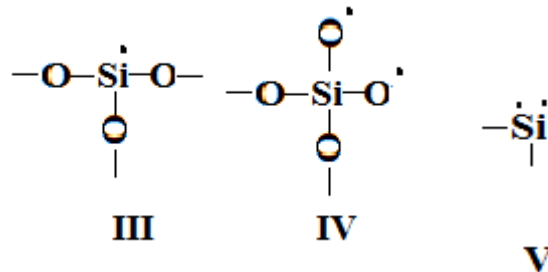
Найменування матеріалу	Тип зразка	Температура прожарювання, К	S, $\text{м}^2 \times \text{г}^{-1}$	Розмір частинок, нм	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{мкмоль} \times \text{м}^{-2}$	α_{OH} $\text{мкмоль} \times \text{м}^{-2}$
SiO_2	Кв-6	500	2,4	960	12,4	4,3
	Кв-5	500	31,7	72	9,9	-
	Кв-3	500	50,8	44	5,8	0,73
	КСК-1	600	275	9,5	4,78	0,38
	КСК-2	600	400	6,6	4,12	0,32
	К-2	600	695	3,8	3,2	0,29
TiO_2	анотаз	560	90	18	3,4	7,7
	рутил	-	4,5	-	5,0	4,6
ZnO	вюрцит	500	28	40	16	2,5
GeO_2	тетрагональна форма	500	56	17	7	6
Al_2O_3	корунд	500	158	9,1	11,1	-
	γ -форма	500	322	5,6	9,4	-
$n\text{Al}_2\text{O}_3 \times m\text{SiO}_2$	15% Al_2O_3	600	275	9	3,6	0,6

3. Гібридизація поверхневих атомів матеріалу.

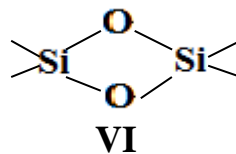
За даними ЕПР-спектроскопії розколювання кристалу кварцу у вакуумі приводить до утворення вільнорадикальної поверхні. У площині розколу утворюються радикальні фрагменти



а у площині гексагональної призми фрагменти іншого типу



Виявлено, що при подрібненні кварцу чи кварцового скла в атмосфері інертного газу або у надвисокому вакуумі ($<10^{-9}$ мм. рт. ст) виникає вузький асиметричний сигнал ЕПР ($\Delta H=1$ гс, $g_{11}=2,0017$, $g_1=2,003$, $N_s=10^{16}$ спін \times м $^{-2}$). У кремнію неспарений електрон знаходиться на розрихлюючій орбіталі. Характерно, що при розколюванні радикальні угруповання I і II типу замикаються з утворенням силосанових зв'язків



Великий цикл дослідження ЕПР був виконаний на чистій від адсорбованих молекул поверхні графіту. Якщо подрібнення графіту проводять при температурі 77К, то завжди виникає інтенсивний асиметричний сигнал, який містить вузьку (1) і широку (2) компоненти (рис. 1.2):

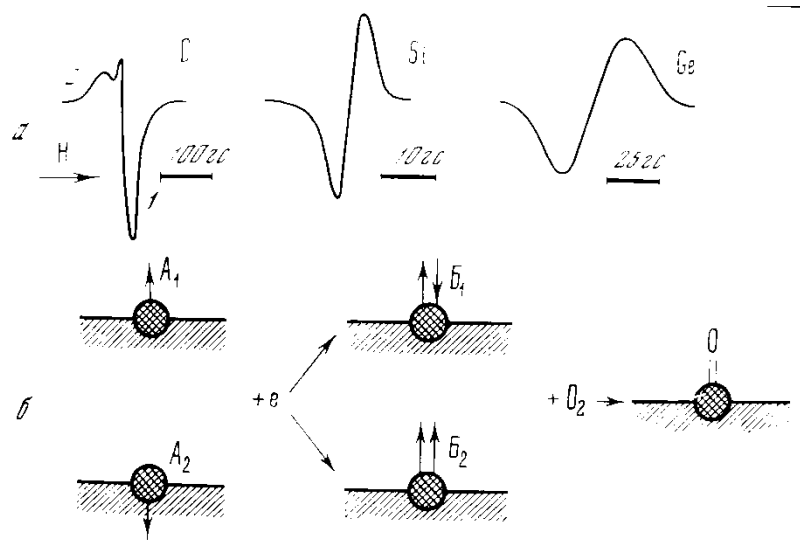


Рис. 1.2. Сигнали ЕПР (а) від атомарно чистої поверхні графіту, кремнію і германію та схеми елементарних актів адсорбції (б)
 $\Delta H_1=1-12$, $\Delta H_2=2-55$, $g_1=2,0270$, $g_2=2,0036$, $N_s=10^{17}$ спінів \times м $^{-2}$.

Якщо на межі розділу чергуються атоми з розірваними і збереженими зв'язками, то така поверхня є полірадикальна (січення Б-Б')

Широкий сигнал спектру дослідники пов'язують із розірваними σ -зв'язками вуглецю, вузький – з частково делокалізованими π -електронами. Отож реакційноздатними являються тільки призматичні грані графіту.

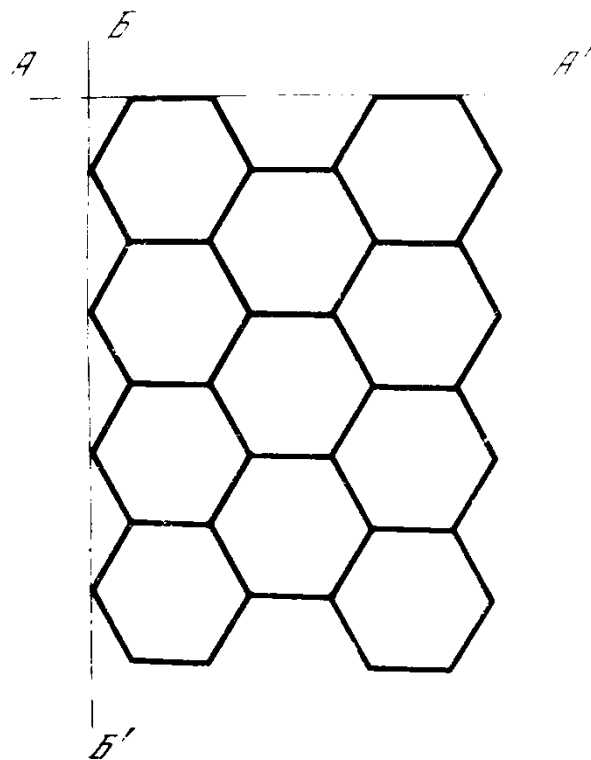


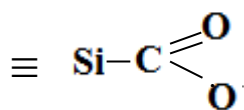
Рис. 1.3. Січення кристалу графіту

Сигнал ЕПР від чистої поверхні кремнію, утвореної розколюванням монокристалу при температурі 300°C, має форму синусоїди (рис 1.2), ширина лінії $\Delta H=6\text{гс}$, $g_1=2,0056$, $g_2=2,0056$. Інтенсивність сигналу від грані [III] становить $N_s=10^{18}$ спін \times м⁻². На параметри сигналу не впливають легуючі домішки, а також розчинений у кремнію кисень. Отож вважається, що відповідальними за сигнали ЕПР є розірвані зв'язки на поверхні [III] кремнію.

Зменшення відстані між атомними шарами поверхні у порівнянні з об'ємом кристалу засвідчує перевертання орбіталі неспареного електрону верхнього шару атомів Si усередину твердого тіла. Зміна гібридизації може проявитися в зміщенні атомів першого шару нормально до поверхні або в тангенсіальному напрямку.

Більшість розірваних зв'язків на поверхні кристалу змінюють орієнтацію і стають неактивними щодо сорбції молекул із зовнішнього середовища.

У графітовому матеріалі ефект перевертання незначний, тому хемосорбція кисню приводить до різкої зміни N_s і полозою сигналу ЕПР від пероксидного радикалу =C-O-O: це притаманно й атомарно чистій поверхні SiO₂, на якій реєструється утворення комплексів



при адсорбції CO₂.

Хемосорбція на чистій поверхні кремнезему призводить до насичення розірваних зв'язків.

При контактуванні α -кварцу з водою групування I і II на ромбоєдричній площині розколу монокристалу гідратуються за реакцією

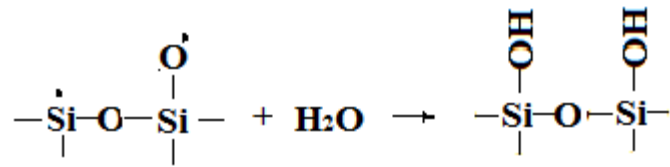


Схема №1

Гідrataція групвані III-V супроводжується виділенням водню або кисню. Перенапружені містки VI реагують із молекулами води за наступною схемою

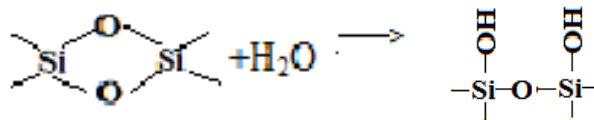


Схема №2

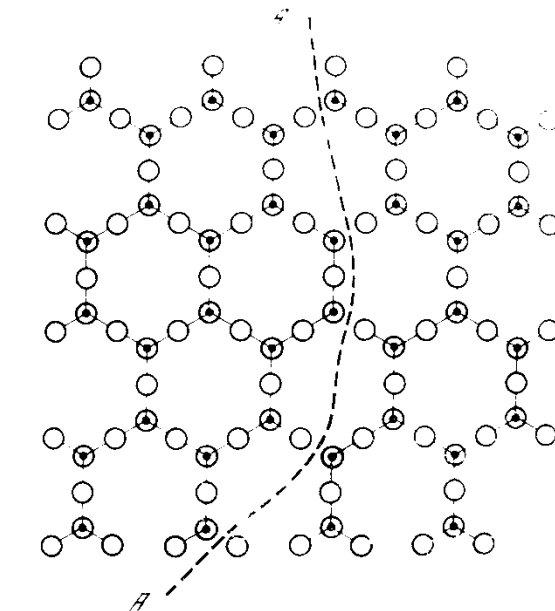


Рис.1.4. Схема розколу кристалу α -кварцу

4. Будова гідратованої поверхні оксидів металів за даними ІЧ-спектроскопії і ядерного магнітного резонансу

Цінну інформацію про будову гідратного покриття поверхні оксидів металів дають інфрачервоні спектри цих матеріалів.

Незважаючи на велику кількість наукових публікацій на цю пору не існує єдиної думки щодо інтерпретації окремих смуг поглинання ІЧ-спектрів гідратованого покриття, а також топографії протонодонорних властивостей гідроксильних груп оксидних матеріалів. Вже перші дослідження силікагелів і алюмосилікатів методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) підтвердили присутність на поверхні цих матеріалів гідроксильних груп. Виявилося, що гідроксильний покрив поверхні SiO_2 неоднорідний і у ньому включно до температури 450-500К присутні міцно зв'язані молекули води.

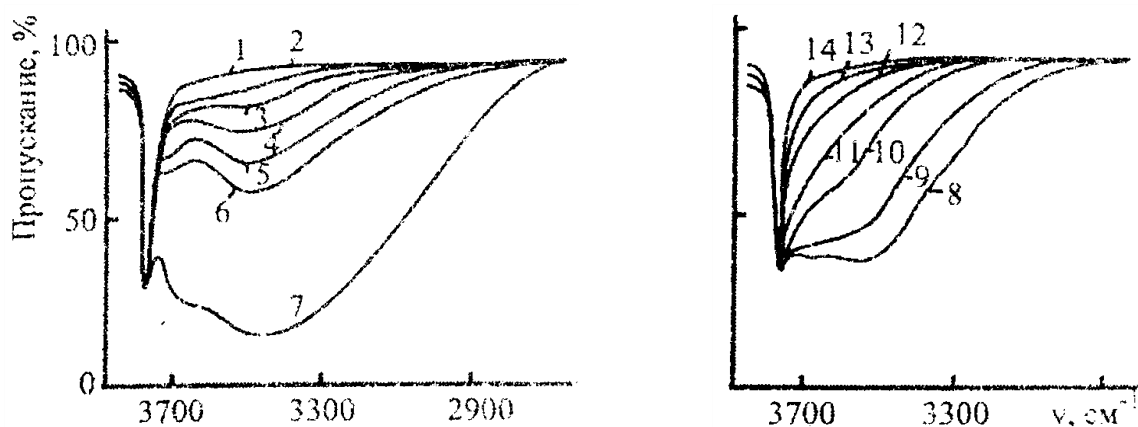


Рис. 1.5. ІЧ-спектри діоксиду кремнію аеросилу дегідратованого у вакуумі за температури 970К (1) і регідратованого при $p/p_s=0.03$ (2), 0.11(3), 0.33(4), 0.61(5), 0.94(6), 1.0(7) та повторно вакуумованого за температури 293(8), 373(9), 473(10), 573(11), 673(12), 773(13), 923К(14)

На рис 1.5 Приведені ІЧ спектри непористого пірогенного SiO_2 (аеросилу) за різних умов його дегідратації. Про наявність на поверхні наночастинок кремнезему адсорбованої води засвідчує широка та інтенсивна смуга поглинання з максимумом в області $3400-3450 \text{ см}^{-1}$, яку науковці приписують коливанням ОН-груп і молекул води, зв'язаних одна з одною водневими зв'язками. Ця смуга різко зменшує свою інтенсивність при

вакуумному відкачуванні і повністю зникає за температури 350-450К. За вказаних температур прожарювання реєструється збільшення ширини лінії ДН сигналу ЯМР від протонів гідратного покриття SiO₂, що засвідчує про вилучення з поверхні найбільш рухливих молекул води.

Із збільшенням температури, в міру видалення води на ІЧ-спектрі реєструються три смуги з максимумами при 3750; 3660 і 3550 см⁻¹. Смугу при 3550 см⁻¹ цілком обгрунтовано пов'язують з валентними коливаннями адсорбованої води. Смугу з розмитим максимумом 3660 см⁻¹ деякі дослідники приписують гідроксильним групам, які зв'язані водневим зв'язком. Враховуючи те, що смуга 3660 см⁻¹ зникає із спектру за температури 900-1000К Чуйко і Горлов віднесли її до коливань молекули води координаційно зв'язаної з атомом кремнію, що несе ОН-групу (рис 1.6.)

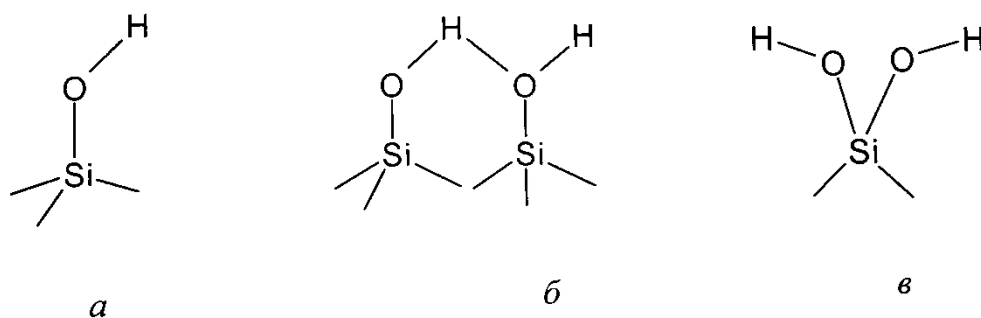


Рис. 1.6. Ізольовані (а), віцинальні (б) та гемінальні (в) ОН-групи на поверхні діоксиду кремнію аеросилу

Оскільки однозначно не вдається ідентифікувати смуги в короткохвильовій області спектру, де реєструються валентні коливання зв'язку О-Н молекул води і гідроксильних груп, дослідники звернули увагу на деформаційні коливання молекул води, що проявляються в спектрі смугою з максимумом при 1610-1640 см⁻¹. З'ясувалося, що поведінка цієї смуги, а саме виникнення та зникання при адсорбції і дегідратації поверхні аналогічна поведінці смуги 3550 см⁻¹. Це дало підставу віднести смугу 3550см⁻¹ до коливань адсорбованих молекул води.

Концентрація координаційно-зв'язаної води на поверхні аеросилу за даними ЯМР становить (0,8-1,5)10¹⁷ молекул·м⁻², що складає ≈10⁻² від

кількості поверхневих ОН-груп. Із приведених у таблиці 1.1 даних бачимо, що $\alpha_{\text{ОН}}$ зростає із зменшенням питомої поверхні зразків SiO_2 .

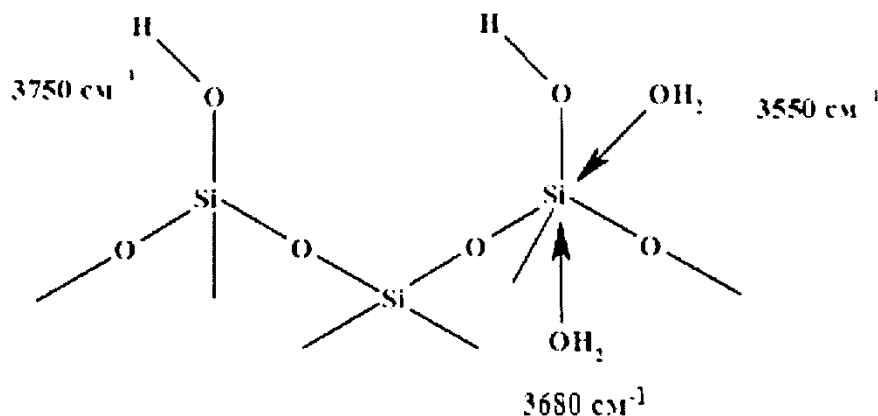


Рис. 1.7. Координаційно зв'язана вода на поверхні кремнезему

Серед чисельних поліморфних модифікацій оксиду алюмінію найбільша кількість спектроскопічних досліджень присвячена $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, який є ефективним каталізатором багатьох реакцій. ІЧ-спектральні дослідження цього матеріалу виявили, що після прожарювання матеріалу в інтервалі температур 300-600К у спектрі присутня смуга деформаційних коливань молекул води 1615-1640 cm^{-1} . За температури >500К смуга адсорбованих молекул води 3470 cm^{-1} зменшує свою інтенсивність і зміщується до 3550 cm^{-1} .

Смуга валентних коливань ОН-груп дослідних зв'язків $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, попередньо прогрітих за температур 650-1000К, реєструються в області 3600-3800 cm^{-1} . Слід зазначити, що за температури більше 1000К відбувається перебудова структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у високотемпературну модифікацію $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і це ускладнює інтерпретацію спектрів.

В іншому оксидному матеріалі – рутильному TiO_2 в ІЧ-спектрі поверхневим ОН-групам відповідають смуги 3720;3656;3630 cm^{-1} .

Аналіз результатів досліджень оксидів металів методом ІЧ-спектроскопії засвідчує, що гідроксильне покриття їх частинок неоднорідне. В дійсності поверхневий шар кристалів завжди суттєво деформований. Згідно Полінгу структура кремнезему, побудована з тетраєдрів SiO_4 , стійка, коли сусідні тетраедри мають тільки спільні вершини. (рис 1.8).

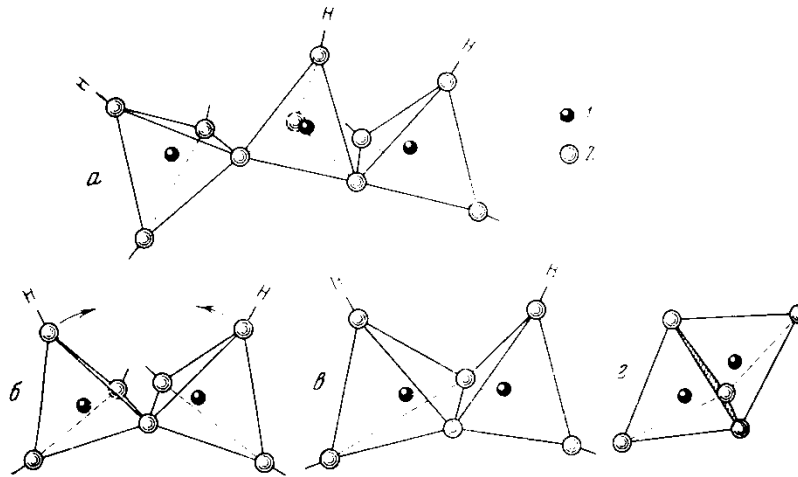


Рис. 1.8. Топографія тетраедрів SiO_4 на поверхні кремнезему (1-атоми Si, 2- атоми O)

Валентний кут у містках Si-O-Si аморфного кремнезему становить $143 \pm 17^\circ\text{C}$. При зменшенні кута між тетраедрами (рис 1.8) зростають сили відштовхування між атомами Si і виникає деформація тетраедрів. Якщо сусідні тетраедри будуть мати спільні ребра або грані, то це приводить до зменшення відстані між атомами в зв'язках Si-O. У природніх силікатах довжина зв'язку Si-O може становити $1,50\text{-}1,65\text{\AA}$, що обумовлено різними валентними кутами між тетраедрами і різною гібридизацією електронів силіконових зв'язках (в межах від sp^3 - до sp -гібридизації). Пов'язана зі зміною кутів Si-O-Si і довжини силіконового зв'язку деформація поверхневих тетраедрів чинить вплив на силову взаємодію кремнію і кисню і відповідно і на частоту коливання OH-груп.

Деформація і гідратація поверхневих тетраедрів приводить до зміни ефективних зарядів $q_{\text{еф}}$ кремнію в порівнянні з середнім їх значенням в об'ємі зразків. Атоми кремнію, що володіють найбільш високим $q_{\text{еф}}$, ймовірно і являються центрами адсорбції води по координаційному механізму. При входженні молекули води в координаційний зв'язок, валентність атому кремнію збільшується з 4 до 5. Експериментальні результати підтверджують збільшення розміру наночастинок SiO_2 при адсорбції води за координаційним механізмом.

Отож, отримані експериментальні результати дозволяють однозначно інтерпретувати складну структуру ІЧ-спектрів гідратного покриття оксидів металів із точки зору порушеної координаційної сфери атомів металу на їх неупорядкованій поверхні.

Висновки:

1. Дослідження природи і механізмів атомних або молекулярних процесів на поверхні твердих речовин є основним завданням сучасної науки, оскільки хімічний стан поверхні відіграє важливу роль у таких явищах як адсорбція, гетерогенний каталіз, горіння твердого палива, тертя, ріст кристалів, тощо.
2. Поверхня як на макроскопічному рівні, так і на атомарному, являється одним із основних дефектів трьохмірної структури кристалу. Внаслідок цього змінюються ефективні заряди поверхневих атомів, порядок їх розміщення та міжатомні відстані. Реальна поверхня, з якою ми маємо справу в сорбційних і каталітичних процесах, завжди хімічно неоднорідна.
3. Всі оксиди металів містять на своїй поверхні гідроксильні групи та молекулярну воду. Вільні ОН-групи в ІЧ-спектрі SiO_2 проявляються смугою поглинання з максимумом при 3750cm^{-1} . Грубодисперсні частинки оксидів металів є більш гідратованими, ніж високодисперсні.
4. У спектрі кремнезему валентні коливання адсорбованої води проявляються смугою поглинання з максимумом при 3550cm^{-1} , а її деформаційні коливання – смугою при $1610\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$.
5. Отримані експериментальні результати дозволяють інтерпретувати складну структуру ІЧ-спектрів гідратного покриття оксидів металів із точки зору порушеної координаційної сфери атомів металу неупорядкованої поверхні.

Література

1. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. Киселев В.Ф., Крылов О.В –М.:Наука,1979.-256с.
2. Чуйко А.А, Горлов Ю.Н. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. –Киев: Наук. Думка, 1992.-248с.
3. Уэллс А Структурная неорганическая химия: Пер . с англ. В.3.-X т. – М.:Мир, -Т.1. –407с. – Т.2. –694с– Т.2. –563с.
4. Либау Ф. Структурная химия силикатов: Пер. с англ. –М.:Мир, 1988.-410с.
5. Полинг Л., Полинг П. Химия: Пер. с англ. –М.:Мир, 1978.-683,с

Контрольні запитання

1. Чому поверхня на макроскопічному і на атомарному рівнях розглядається як дефект трьохмірної структури матеріалу?
2. На які природні явища має вплив хімічний стан поверхні?
3. Які фізико-хімічні методи використовуються для дослідження будови поверхні матеріалів?
4. В чому сутність хімічної неоднорідності поверхні оксидів металів?
5. Чому на поверхні оксидів металів містяться ОН-групи та адсорбована вода?
6. Чому грубодисперсні оксиди металів більш гідратовані ніж вискодисперсні?
7. Чому на поверхні атомарно-чистого графіту утворюються пероксидні групи =C-O-O: ?
8. Які групування утворюються на атомарно чистій поверхні кремнезему при адсорбції CO₂?
9. В якому діапазоні частот в ІЧ-спектрах SiO₂ реєструються поверхневі ОН-групи?