

ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА

Кандидат физико-математических наук
Б. С. АШАВСКИЙ

1915 год. Уже год идет первая мировая война. Германия первой из воюющих держав применила химические боевые вещества. Когда стало известно об этом преступлении, выдающийся ученый Николай Дмитриевич Зелинский разработал специальный прибор, защищающий людей от боевых отравляющих веществ. Этот прибор — угольная противогазовая маска — спас жизни тысяч русских солдат.

Разработанное Зеленским устройство является прототипом современного противогаза. Главная часть противогаза — коробочка, заполненная угольным порошком. Попытаемся понять, на чем основано действие такого порошка и почему он может защитить от действия ядовитых газов.

Маленькие гиганты

Представьте себе, что в коробке противогаза вместо угольного порошка находится просто кусок угля той же массы. Что, если с таким противогазом попасть в зону газовой атаки? Защитит ли он от ядовитых газов? Оказывается, нет. Все дело именно в порошке.

Что же отличает порошок от сплошного куска угля?

В противогазе используется специально подготовленный уголь, который называют активированным. Такой уголь отличается от обычного тем, что имеет гораздо большую поверхность на единицу массы. Его частицы пронизаны порами и чем-то напоминают изъеденное червями дерево. Площадь поверхности активированного угля на единицу массы, называемая удельной поверхностью, оказывается в миллионы раз больше удельной поверхности сплошного куска. Один грамм активированного угля обладает поверхностью, превышающей 1000 м^2 . Вдумайтесь: маленький кусочек-липут, специальным образом подготовленный и размолотый в порошок,

приобретает гигантскую поверхность! В таком порошке существенная часть молекул и атомов оказывается на поверхности. И этот факт определяет защитное действие противогаза: именно поверхностные атомы угля «задерживают» атомы ядовитых газов, очищая от них воздух, проходящий в дыхательную маску.

Почему атомы на поверхности могут поглощать ядовитый газ, а в объеме — нет? Чем жизнь атома на поверхности отличается от его жизни в объеме? Попробуем разобраться.

Почему атому неудобно на поверхности?

Хорошо известно, что кристалл имеет упорядоченную и симметричную решетку, в которой каждый атом занимает строго определенное место. Атомы кристалла взаимодействуют друг с другом, и у каждого атома в результате такого взаимодействия образуются устойчивые «связи» с его соседями. Число ближайших соседей у атома в данной кристаллической решетке называется координационным числом и является характеристикой кристалла. В каком бы месте внутри кристалла мы ни выбрали атом, у него всегда будет количество соседей, равное координационному числу. А если атом находится на поверхности?

Представим себе кристалл, находящийся в вакууме. У поверхностных атомов соседи есть не со всех сторон —

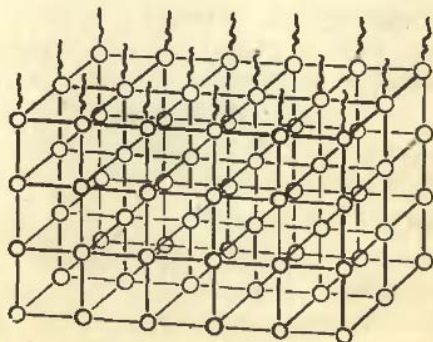


Рис. 1.

с одной стороны атомы вообще отсутствуют (рисунок 1). Иными словами, у атома на поверхности иное координационное число, чем у атома внутри кристалла. Например, у атома внутри кристалла с кубической решеткой (такой, как на рисунке 1) шесть соседей, а у атома на поверхности — лишь пять. Следовательно, часть возможных связей у поверхностного атома остается незадействованной, и энергия такого атома больше, чем атома, живущего внутри кристалла. Существование поверхности энергетически невыгодно, так как это увеличивает энергию кристалла в целом. Атомы поверхности стремятся уйти внутрь кристалла, окружить себя своими родными атомами, задействовать все возможные связи и тем самым уменьшить свою энергию. Однако любой реальный кристалл занимает ограниченную область пространства, поверхность существует, и кому-то надо на ней находиться. Причем атомы оказываются на поверхности не за какие-либо «привинности», а случайно. Как в известной песне: «Пусть кому-то повезет, а кому-то нет».

Таким образом, мы видим, что образование поверхности связано с определенными энергетическими затратами, и основной характеристикой поверхности является поверхностная энергия — энергия, необходимая для создания поверхности единичной площади.

Известно, что механические, электрические и другие свойства кристаллов могут зависеть от направления. Это явление называется анизотропией и является следствием упорядоченности структуры кристаллов. Поверхностная энергия — анизотропное свойство. Как видно из рисунка 2, создать поверхность можно многими способами. Например, расколов кристалл по плоскостям 1—1, 2—2 или 3—3, мы получим поверхности, весьма существенно различающиеся по структуре — количество атомов на единицу площади на поверхности 1—1 больше, чем на поверхности 2—2. Разное количество атомов — разная поверхностная энергия. Значения поверхностной энергии, приходящейся на единицу площади, для различных поверхностей одного и того же кристалла могут различаться очень сильно, на несколько десятков процентов.

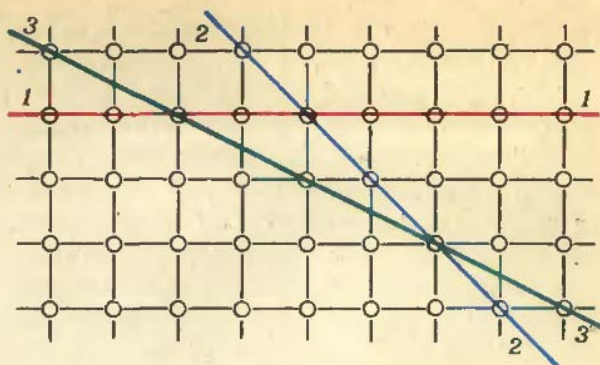


Рис. 2.

(В отличие от кристалла, для каждой жидкости существует свое значение удельной поверхностной энергии — поверхностное натяжение, — которое не зависит от направления. Это — одно из проявлений изотропности жидкостей.)

До сих пор мы говорили о кристалле в вакууме. Однако обычно вещества находятся в реальной среде, и взаимодействие с окружающей средой начинается именно с поверхности.

Адсорбция

Пример с противоголодом, с которого мы начали разговор, служит наглядной иллюстрацией явления, называемого адсорбцией. Адсорбция (от латинских слов *ad* — «на» и *sorbeo* — «поглощать») — это поглощение вещества из газовой или жидкой среды поверхностным слоем твердого тела или жидкости. Именно на этом явлении основано защитное действие противоголода.

Что же происходит на гигантской поверхности угольного порошка в коробочке противоголода?

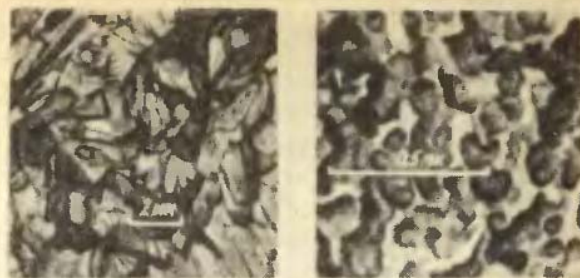
У атома на поверхности остаются свободные связи, которые он использует для взаимодействия с атомами и молекулами окружающей среды. Активированный уголь, помещенный в газовую атмосферу, является адсорбентом — на его поверхности располагаются (адсорбируются) частицы окружающей среды, и они оказываются связанными с поверхностью. Конечно, на угле адсорбируются кислород, азот и другие составные части воздуха. Поверхность угля насыщается этими газами еще в процессе приготовления — ведь уголь все время находится в соприкосновении с атмосферой, и молекулы составляющих воздух газов уже постарались занять все доступные для них места на поверх-

ности. Однако не все молекулы одинаково прочно на ней удерживаются. Одни связываются накрепко, другие при малейшем воздействии уже не могут удержаться и покидают свои места, уступая место более «привязчивым» молекулам. Когда через уголь проходит воздух, содержащий ядовитые газы, между молекулами начинается настоящая борьба за территорию. Каждый газ стремится занять место на поверхности и вытеснить с нее другие газы. Побеждает в этой борьбе тот, кого поверхность «любит» больше, кого она сильнее к себе притягивает.

Своих друзей поверхность выбирает очень осмотрительно. Заполнение свободной связи чужеродным атомом или молекулой уменьшает поверхностную энергию кристалла. Изменение энергии зависит от того, какой именно атом (или молекула) занял свободную связь. Чем больше уменьшается поверхностная энергия от присоединения данного атома, тем прочнее связывается этот атом с поверхностью. Если газы связываются поверхностью примерно одинаково, то они будут удерживаться на поверхности приблизительно в равных количествах. Если же один из них гораздо «привязчивей» остальных, то он займет практически всю поверхность, вытеснив с нее молекулы другого газа. К счастью, многие ядовитые газы так сильно связываются поверхностью угля, что роль воздуха даже не принимается в расчет — настолько малые его количества адсорбируются углем. Молекулы отравляющего вещества остаются на поверхности угля, а молекулы кислорода проходят, позволяя дышать.

Формула Ленгмюра и активированный уголь

Значительный прогресс в изучении адсорбции был достигнут благодаря работам американского физико-химика И. Ленгмюра (1881—1957). В 1932 году за свои работы по исследованию поверхностных явлений он был удостоен Нобелевской премии. Ленгмюр получил формулу, позволяющую рассчитывать количество адсорбирующегося вещества в зависимости от его давления в окружающей среде. Получить эту формулу совсем несложно.



Микрофотографии поверхности активированного угля.

При выводе формулы Ленгмюра мы будем считать, что все атомы поверхности одинаковые и каждый из них может адсорбировать строго определенное количество молекул (или атомов) окружающей среды и что между адсорбированными молекулами отсутствует взаимодействие, т. е. адсорбированная молекула не влияет на адсорбцию остальных. Для того чтобы молекула газа адсорбировалась на поверхности, должны произойти два независимых события: молекула газа должна попасть на поверхность адсорбента и в данном месте поверхности должна оказаться свободная связь. Вероятность w_1 первого события пропорциональна числу ударов молекул газа о поверхность адсорбента за единицу времени, а это число пропорционально давлению газа p ; так что $w_1 \sim p$. Вероятность w_2 второго события пропорциональна числу незанятых связей на поверхности адсорбента. Если в данный момент доля θ всех свободных связей занята адсорбированными молекулами, то $w_2 \sim (1 - \theta)$. Вероятность W сложного события — адсорбции — равна произведению вероятностей этих двух независимых событий, т. е. $W \sim p(1 - \theta)$. Если обозначить количество частиц, адсорбирующихся на поверхности за единицу времени, через N_1 , то

$$N_1 = ap(1 - \theta),$$

где a — некоторая постоянная, зависящая от температуры.

Молекула улетает с поверхности, когда ее энергия окажется достаточной для того, чтобы оторваться. Вероятность такого простого события пропорциональна общему числу адсорбированных на поверхности молекул. Следовательно, число молекул, улетающих с поверхности в единицу времени, —

$$N_2 = \beta\theta,$$

где β — постоянная, также зависящая от температуры.

При равновесии количества молекул, приходящих на поверхность и уходящих с нее в единицу времени, должны быть равны ($N_1 = N_2$):

$$\alpha p(1 - \theta) = \beta \theta.$$

Отсюда находим долю связей на поверхности, занятых адсорбированными молекулами:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp},$$

где коэффициент $b = \alpha/\beta$ зависит от температуры (поскольку α и β зависят от T). Если число свободных мест на поверхности адсорбента z (обычно берется число свободных связей на единицу массы адсорбента), то число адсорбированных молекул

$$\Gamma = z \frac{bp}{1 + bp}.$$

Это и есть формула Ленгмюра.

Постоянная z является величиной, характеризующей поверхность. Именно в z заключена высокая адсорбирующая способность активированного угля — ведь чем больше удельная поверхность, тем больше z . Для адсорбента с удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ значение z равно примерно 10^{22} г^{-1} .

На рисунке 3 приведены графики зависимости Γ от p для двух различных адсорбентов. Это — так называемые изотермы адсорбции Ленгмюра (изотермы — потому что процесс адсорбции предполагается идущим при постоянной температуре). При относительно малых давлениях ($bp \ll 1$) Γ прямо пропорционально p ; при больших давлениях ($bp \gg 1$) наступает насыщение — все связи на поверхности, которые были свободными, заняты, и для новых атомов и молекул окружающей среды уже не остается места — ведь поверхность не бесконечна. Очевидно, что вещество 1 является лучшим адсорбентом, чем вещество 2.

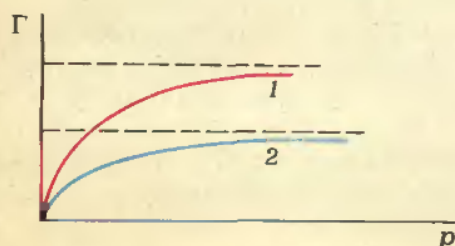


Рис. 3.

Из формулы Ленгмюра видно, что количество адсорбирующегося вещества Γ зависит от температуры — ведь от температуры зависит величина b . Не вдаваясь в подробности, скажем лишь, что при нагревании количество адсорбированного на поверхности вещества уменьшается. Это вполне естественно: с повышением температуры молекулы начинают двигаться быстрее, и хотя адсорбированные молекулы удерживаются поверхностью довольно сильно, при нагревании увеличивается число молекул с энергией, достаточной для отрыва от поверхности.

Зависимость адсорбции от температуры широко используется в промышленности. При низких температурах поверхность угольного порошка может адсорбировать большое количество вещества, равное уровню насыщения при этой температуре. Если потом нагреть уголь, то многие адсорбированные молекулы уйдут с поверхности (понижится уровень насыщения). Таким путем на заводах из отходящих газов собирают ценные органические вещества: бензин, эфир, ацетон и другие.

Теперь ясен принцип работы противогоза. Воздух, отравленный ядовитыми газами, проходит через коробочку противогоза с активированным углем. Ядовитые газы из воздуха адсорбируются на поверхности угольных частиц, концентрация этих газов в воздухе уменьшается в миллионы раз. Человек вдыхает уже относительно чистый воздух. Конечно, адсорбция происходит и на сплошном куске угля, но так как площадь его поверхности в миллионы раз меньше площади поверхности активированного угля той же массы, то и в миллионы раз меньше будет количество адсорбированных ядовитых газов.

Существует множество способов получения большой удельной поверхности. Это можно сделать, например, путем прокаливания. При этом сжигается часть самого угля, благодаря чему его поверхность разрыхляется, увеличивается число пор и их размеры. Другим примером может служить производство извести: при прокаливании мела или известняка летучие компоненты удаляются, и образуется множество пор с большой поверхностью.

Вездесущая поверхность

Во многих процессах поверхность играет решающую роль. Один из самых ярких примеров этого — процессы катализа (от греческого *κατάλυσις* — «разрушение»).

Катализаторы — вещества, которые могут влиять на скорость химической реакции, не участвуя в ней сами. Активность твердых катализаторов в первую очередь определяется свойствами их поверхности. В связи с этим хотелось бы упомянуть об одном интересном явлении.

Атомы, понижающие поверхностную энергию, могут приходить на поверхность не только из окружающей среды, но и из внутренней области кристалла. Представим себе кристалл, состоящий из атомов двух сортов (из двух компонентов). Условия существования атомов на поверхности и в объеме, как мы уже знаем, различны. Поэтому вполне возможно, что относительные концентрации атомов на поверхности и в объеме также различны. Атомы, уменьшающие поверхностную энергию, стремятся выйти на поверхность, и их относительное количество на поверхности увеличивается. Этот процесс называется сегрегацией (от английского *segregation* — «отделение»). Концентрация атомов одного из компонентов на поверхности может в тысячи раз превышать его концентрацию в объеме. Например, в сплаве, состоящем из атомов Fe и Bi, концентрация Bi на поверхности составляет десятки процентов при его концентрации в объеме всего 0,1 %. Сегрегацию необходимо учитывать в процессах катализа, так как скорость химической реакции на поверхности твердого катализатора очень сильно зависит от поверхностных концентраций веществ.

Поверхность является полномочным представителем и защитником материала при его взаимодействии с окружающей средой. Ведь воздействию окружающей среды в первую очередь подвергается поверхность. Злейший враг поверхности металла — коррозия. Первейшая задача поверхности — устоять перед натиском этого врага. Ничтожные количества примесей, в сотни раз меньшие, чем это необходимо для покрытия поверхности моноатомным слоем, могут значительно повысить коррозионную стойкость поверхности металла.

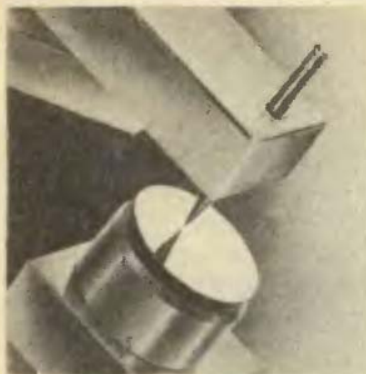
«Поверхность придумал дьявол», — сказал как-то выдающийся физик, один из создателей квантовой механики, В. Паули (1900—1958). Эти слова связаны, по-видимому, с огромными трудностями исследования поверхности.

Методы, позволяющие получить информацию о поверхности — ее структуре, химическом составе и т. п., очень сложны, и основные успехи в этой области были сделаны лишь в последнее десятилетие. Приведем простой пример: необходимо определить концентрацию какого-либо вещества в кристалле. Для проведения такого измерения традиционными химическими методами необходимо минимум 0,001 г вещества. Если площадь поверхности анализируемого образца 1 см² (большую площадь получить, не разрушив образец, практически невозможно), то удастся определить среднюю концентрацию вещества в слое толщиной около 1000 межатомных расстояний.

Современные методы позволяют исследовать слой вблизи поверхности толщиной всего в одно межатомное расстояние! Они дают возможность видеть атомы, изучать их взаимное расположение, взаимодействие друг с другом. С помощью этих методов удалось установить, что при сегрегации все отличие поверхностной концентрации от объемной сосредоточено в очень тонком слое вблизи поверхности — толщиной всего в несколько межатомных расстояний.

Прогресс в исследовании поверхности за последнее десятилетие связан в первую очередь с успехами микроэлектроники и созданием новых приборов. Ответ на самый важный вопрос — из каких элементов состоит поверхность? — нельзя было получить еще буквально несколько лет назад, а сегодня с помощью туннельного микроскопа можно различить на поверхности отдельные атомы, находящиеся друг от друга на расстоянии всего в несколько ангстрем.

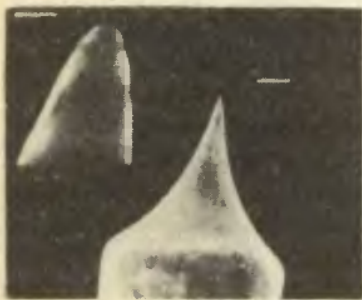
«Поверхности очень интересны, но ведь их так мало», — говорил великий итальянский физик Энрико Ферми (1901—1954). Действительно, поверхности принадлежит лишь очень малая часть вещества. Но значение ее в жизни вещества огромно.



Туннельный микроскоп

В 1986 году Нобелевской премии по физике были удостоены швейцарские физики Г. Бинниг и Г. Рорер, изобретатели сканирующего туннельного микроскопа — прибора, о котором пойдет речь в этой заметке.

Один из самых «продуктивных» эффектов квантовой механики — туннельный эффект. В частности, он состоит в том, что электроны оказываются способными «просачиваться» из одного проводника в другой, отделенный от первого тонкой диэлектрической или вакуумной прослойкой.*) Явление обязано своим происхождением волновым свойствам электронов,



Фотография вольфрамового острия, используемого в туннельном микроскопе. Снимок сделан с экрана электронного микроскопа; масштаб левой части изображения 400 нм, правой — 40 мкм.

*) В общем случае туннельный эффект заключается в преодолении частицей потенциального барьера, когда ее энергия меньше высоты барьера. Это явление существенно квантовой природы, невозможное в классической механике.

благодаря которым электрон с некоторой вероятностью можно обнаружить вне проводника.

Известный уже более полувека туннельный эффект дал жизнь многим полезным приборам и устройствам. Один из них — туннельный диод — стал привычным радиотехническим элементом. А теперь туннельный эффект лег в основу микроскопа нового типа, шагнувшего в мир размеров, составляющих доли поперечника атома. (Напомним, что диаметр атома — порядка одного ангстрема: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$.) Туннельный микроскоп имеет беспрецедентное увеличение, превосходящее 100 миллионов, и позволяет изучать детали атомной структуры поверхностей твердых тел.

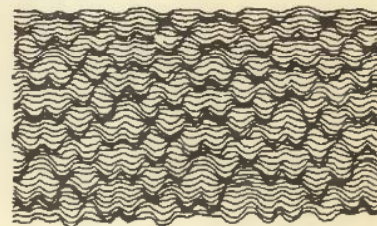
До недавнего времени рекордсменом был электронный микроскоп с увеличением до 1 миллиона. В нем, в отличие от обычного оптического микроскопа, роль светового луча играет поток электронов, управляемый электронной оптикой — аналогом системы оптических линз. В туннельном микроскопе вы не найдете традиционных для микроскопа элементов. В нем нет устройств, подобных по назначению линзам, и работает он не по принципу «видения», а по принципу «осознания».

Чувствительным элементом, буквально «ощупывающим» поверхность, служит тончайшее вольфрамовое острие, столь тонкое, что на конце его уместается всего лишь несколько атомов. Острие с помощью высокоточных механизмов подводится перпендикулярно к исследуемой поверхности до появления заметного (10^{-9} А) тока туннелирующих электронов через зазор «острие — поверхность». Затем начинают свою работу так называемые пьезоэлементы — пластины из специальной керамики, меняющие свою длину при приложении электрического поля.*)

*) Действие такого пьезоэлемента основано на обратном пьезоэлектрическом эффекте — возникновении в некоторых кристаллах механических деформаций под действием электрического поля.

Электромеханическая система из пьезоэлементов автоматически поддерживает расстояние от острия до поверхности постоянным и равным 10 \AA . Изменение расстояния на небольшую величину вызывает отклонение туннельного тока от заданного значения, и электронная схема обратной связи подает электрический сигнал на пьезоэлемент, приближающий или удаляющий острие относительно поверхности таким образом, чтобы туннельный ток, а значит, и расстояние острия — поверхность оставались неизменными. Эффективная работа системы автоматики обеспечивается чрезвычайно резкой зависимостью туннельного тока от величины зазора. Так, изменение зазора «острие — поверхность» на 2 \AA увеличивает туннельный ток в 1000 раз.

Подачей электрических сигналов на другие пьезоэлементы системы острие перемещается по двум координатам в плоскости поверхности. Таким образом поверхность последовательно «просматривается», или, как



Изображение атомного рельефа участка поверхности кремния. Выпуклости высотой $1,3 \text{ \AA}$ соответствуют «поверхностям» отдельных атомов.

говорят, сканируется (от английского scan — поле зрения). Поэтому туннельный микроскоп называется еще сканирующим.

В результате действия всей системы острие будет своим осевым перемещением отслеживать с высокой точностью в $0,01 \text{ \AA}$ рельеф изучаемой поверхности. Информация о рельефе поверхности в различных ее точках записывается в память ЭВМ и после обработки, состоящей в фильтрации, т.е. устранении шумовых и паразитных сигналов, выводится на дисплей ЭВМ в виде «топографической карты» поверхности.

(Окончание см. на с. 52)