

1.3. Неоднородные поверхности

Для характеристики реальной поверхности твердого тела вводят понятие физической, химической и индуцированной неоднородности [2].

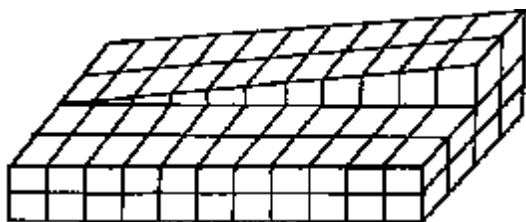
Физическая неоднородность включает в себя микронеровности поверхности различной природы и отклонения структуры поверхности реальных и физических кристаллов от точной периодичности идеального кристалла, описываемого решеткой Бравэ.

Для описания физической неоднородности поверхности (как и при описании отклонений структуры реальных кристаллов от идеальных) пользуются понятиями дефектов и дислокаций.

Наиболее простые типы дефектов: дефекты, образованные избыточными или внедренными атомами (дефекты Френкеля), и дефекты, образованные недостающими атомами или вакансиями (дефекты Шоттки). Такие дефекты играют важную роль в процессах диффузии и электрической проводимости в твердых телах.

При описании дефектов обычно допускают, что отдельные элементарные ячейки кристалла расположены строго параллельно друг другу, однако в неидеальном кристалле могут существовать отклонения от такого расположения. Эти отклонения состоят в виде малых наклонов, сжатий и растяжений или смещений (сдвигов) одной области кристалла относительно другой и называются дислокациями. Один из главных типов дислокации - краевая или линейная дислокация.

Другой тип - винтовая дислокация. Если в некоторой плоскости возникает сдвиг, то это приводит к винтовой дислокации (рис. 1.1).



В атомных масштабах поверхность реального кристалла никогда не бывает гладкой: на ней образуются ступеньки вследствие теплового движения атомов. Возможны следующие характерные положения атомов на поверхности кубической решетки (рис. 1.2): 1 - на полностью заполненном крае; 2 - в вершине угла; 3 - на целиком заполненной поверхности; 4 - на незаполненном крае; 5 - в

вершине незаполненного угла; 6 - на ступеньке; 7 - на поверхности; 8 - вакансия; 9 - полукристаллическое положение.

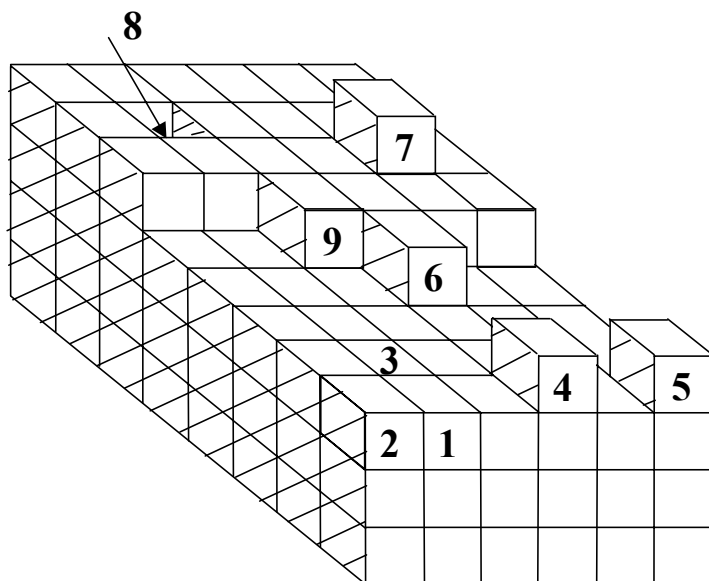


Рис. 1.2. Возможные характерные положения атомов на поверхности кубической решетки

Силы связи, которые налагаются на данную частицу со стороны ее соседей, сильно зависят от ее положения. Величины энергий связи для различных характерных положений уменьшаются в следующем порядке:

$$E(3) > E(1) > E(9) > E(2) > E(6) > E(7) > E(4) > E(5).$$

Физическая неоднородность поверхности играет существенную роль при адсорбции атомов и молекул на поверхности твердых тел. Многочисленные эксперименты на автоэлектронной и термоионной эмиссии, тепловой аккомодации газов, физической и химической адсорбции подтверждают, что взаимодействие чужеродных атомов с различными атомными плоскостями различно. Так, например, анализируя эксперименты по адсорбции инертных газов на вольфраме и молибдене (которые, как известно, имеют объемно центрированную решетку) можно предположить, что адсорбция осуществляется преимущественно на плоскостях (120), (130) и (116), поскольку на этих плоскостях число атомов решетки, окружающих адсорбированный атом, максимально.

Исследование работы выхода электронов из металлов так же показывает зависимость работы выхода от ориентации кристаллических плоскостей на поверхности.

Химическая неоднородность играет существенную роль в процессах на поверхности. Химической неоднородностью поверхности кристаллов называют дефекты, обусловленные присутствием в решетке посторонних атомов. Такое включение посторонних атомов может быть преднамеренным и случайным. Даже в малых количествах посторонние атомы на поверхности твердого тела могут служить «активными центрами», влияя на процессы адсорбции и катализа. Чужеродные атомы формируют на поверхности дипольные моменты, которые по величине и направлению могут сильно отличаться от подложки. Проблема получения химически однородной поверхности оказывается значительно более сложной, чем проблема получения химически чистых материалов вообще. Присутствие всего лишь 10^{-6} объемной доли примеси в 1 см^3 образца может дать до 20 монослоев чужеродных атомов на поверхности.

Индукцированная неоднородность. Это неоднородность, вызываемая процессами адсорбции, когда поверхность покрывается слоем адсорбированных атомов из окружающего газа.

Поток молекул газа, ударяющихся о единичную поверхность за единицу времени в равновесном состоянии, как известно из кинетической теории газов, определяется следующим образом:

$$N = \frac{1}{4} n v_t, \quad (1.1)$$

где n - число молекул в единице объема; $v_t = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ - средняя скорость

теплового движения молекул.

Если допустить, что остаточное давление газа над поверхностью составляет 10^{-4} Па, коэффициент конденсации (или вероятность «прилипания») равен 1, а число мест, доступных для адсорбции в случае образования моноатомного слоя равно, например, $1,5 \cdot 10^{15}$ (для N_2 на W), то такой моноатомный слой чужеродных атомов образовался бы на поверхности в течение 1 с. при остаточном давлении 10^{-7} Па для образования монослоя потребовалось бы 1000 с. такие адсорбированные слои (или индуцированная неоднородность) играют большую роль в процессах взаимодействия между газом и твердым телом, а также оказывают существенное влияние на электрические, оптические и другие свойства поверхности твердых тел.