

SUPERFICIES E INTERFACES

INTRODUCCION

1.1 Estructura de la superficie de metales

1.2 Energética de superficies

1.2.1 Relajación y reconstrucción de superficies

1.3 Sensibilidad y especificidad superficial

1.4 Adsorción

1.5 Métodos de caracterización de superficies

1.5.1 Ultra alto vacío

1.5.2 Métodos in-situ

1.1 Estructura de la superficie de metales

Aplicaciones tecnológicas

- Metales como cristales finamente divididos (catalizadores)
- en forma masiva policristalina o monocristalina (electrodos)

A nivel microscópico

Metales : conjunto de cristalitas simples.

Química de superficies de materiales

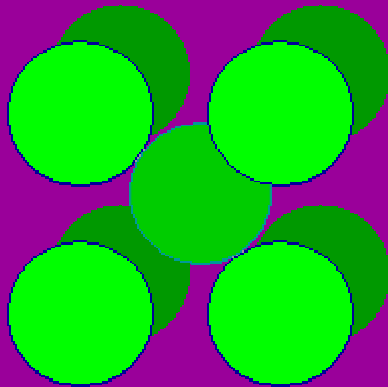
(naturaleza y tipo de superficies con diferentes propiedades)

IMPORTANTE!

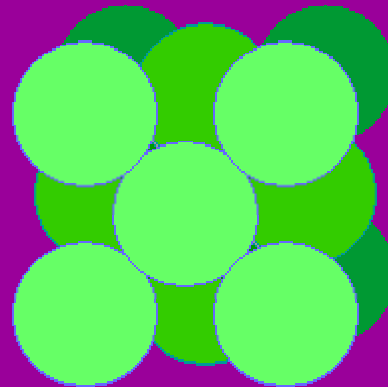
Estudio independiente de diferentes superficies bien definidas

Formas estructurales de metales cristalinos (bulk):

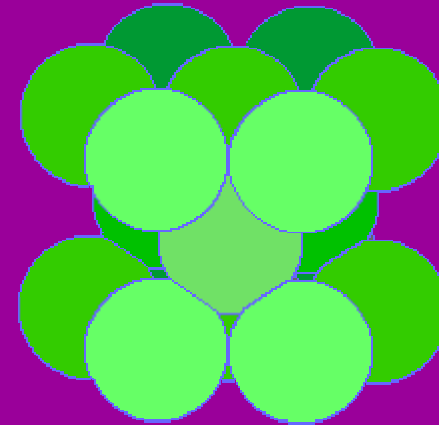
- bcc** cúbico centrado en el cuerpo
- fcc** cúbico centrado en las caras
- hcp** empaquetamiento hexagonal compacto



bcc



fcc



hcp

Superficie ordenada => Plano particular con un arreglo definido de átomos. **INDICES DE MILLER**

- Simetría superficial
- Coordinación de átomos en la superficie
- Propiedades físicas (características electrónicas)
- Reactividad química superficial

1.2 Energética de superficies

Todas las superficies son energéticamente desfavorables $\Delta G_{\text{form}} > 0$

La contribución desfavorable a la energía libre total (rotura de enlaces químicos) puede minimizarse:

- Reduciendo el área superficial expuesta (relajación y reconstrucción)
- Exponiendo planos superficiales con baja energía superficial.
- Alterando la geometría local superficial

Las *superficies más estables* son aquellas con alta densidad de átomos superficiales y con alto número de coordinación de los átomos superficiales (consideración en el vacío).

Orden de estabilidad = fcc(111) > fcc(100) > fcc(110)

1.2.1 Relajación y reconstrucción de superficies

Reacomodación de átomos de la superficie y próximos a ella para minimizar la energía del sistema.

Limitaciones cinéticas a bajas temperaturas.

Si hay adsorción de especies se puede aumentar, alterar o revertir el proceso

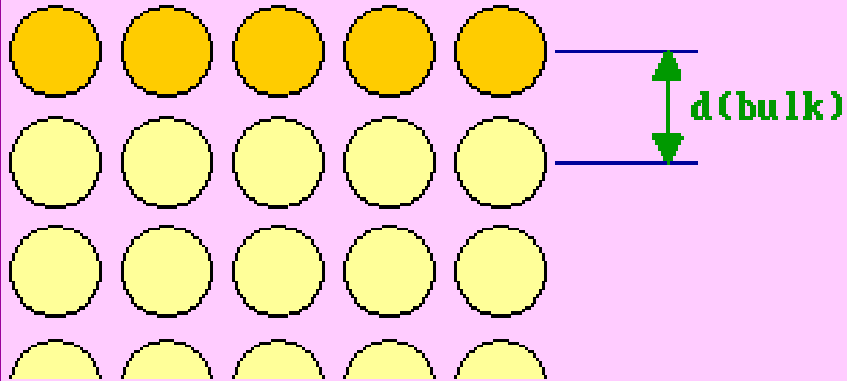
Relajación

Pequeño y sutil reacomodamiento de las capas superficiales, común en superficies de metales y energéticamente significativo.

Involucra ajustes en el espaciado perpendicular de las capas en la superficie y no hay cambio en la periodicidad paralela a la superficie o a la simetría de la misma.

Superficie no relajada

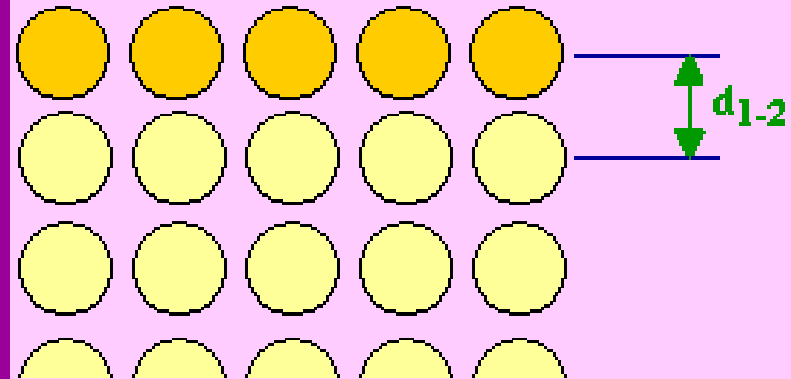
Vacuum \ Gas Phase



Bulk Solid

Superficie relajada

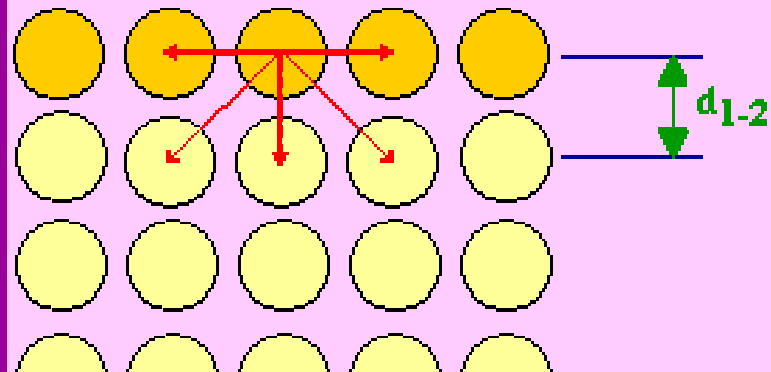
Vacuum \ Gas Phase



Bulk Solid

Desbalance de fuerzas

Vacuum \ Gas Phase



Bulk Solid

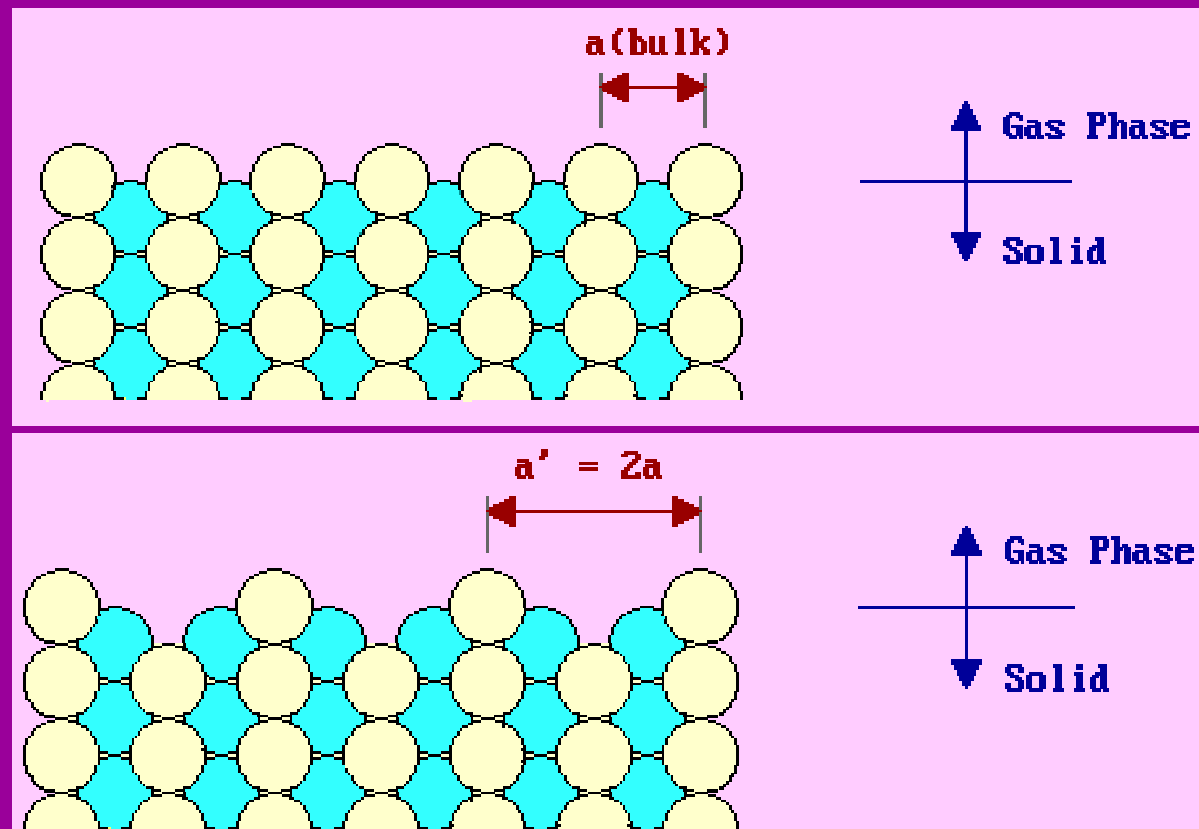
Reconstrucción

Efecto mas realmente observable sobre sup. de metales menos estables y sobre semiconductores.

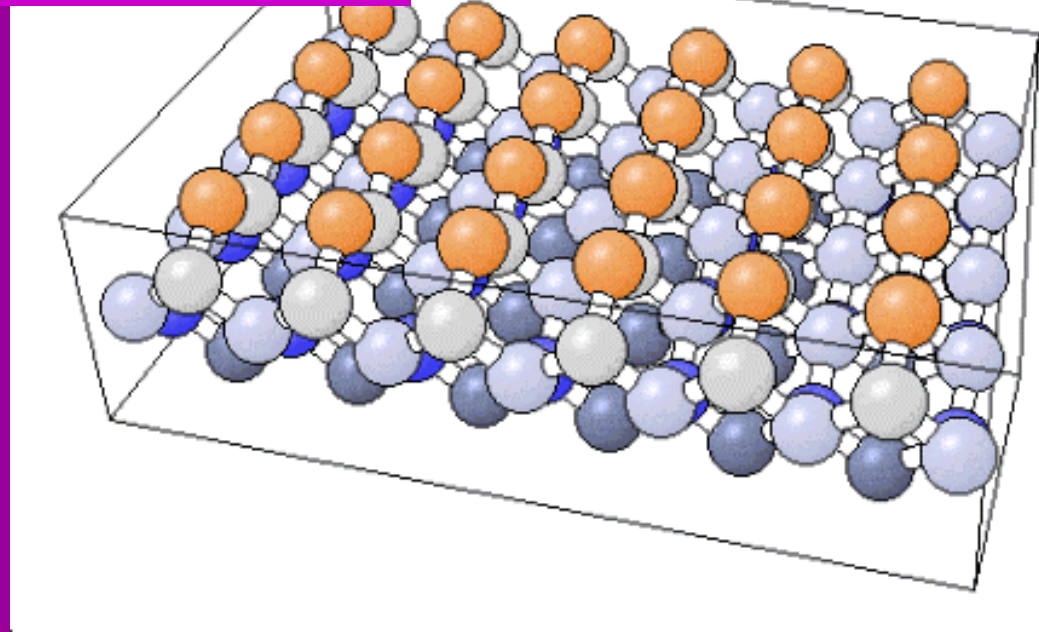
Involucra desplazamientos mayores (a escala atómica), cambios en la periodicidad de la estructura ó la simetría de la superficie

→ técnicas de difracción (LEED y RHEED).

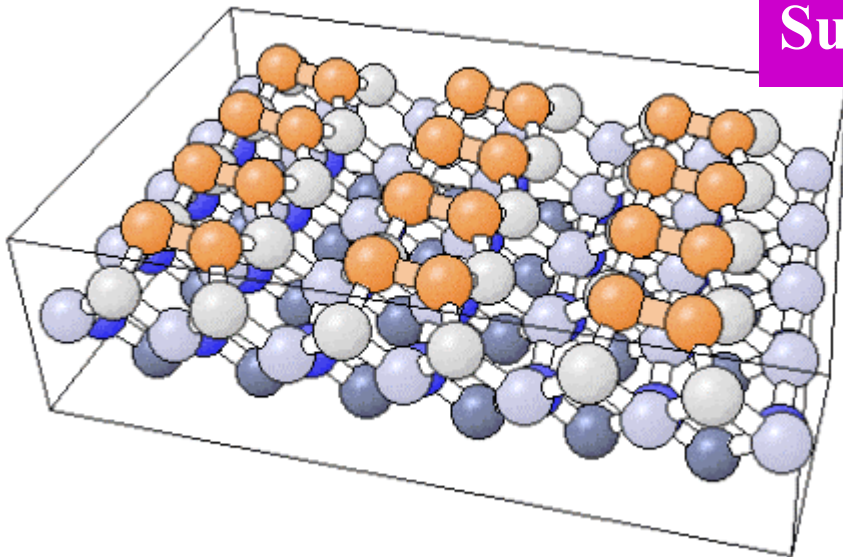
induce desdoblamiento de bandas (niveles de E) superficiales localizadas



Superfície no reconstruída de Si(100)-(1x1)



Superfície reconstruída de Si(100)-(1x1)



1.3 Sensibilidad y especificidad superficial

Problemas de sensibilidad y límites de detección

- =>detección de la señal deseada sobre el nivel de ruido presente.
- =>distinguir las señales que provienen de la superficie y del bulk.

Ejemplo: **1 cm² de superficie de sólido (~ 10¹⁵ átomos)**

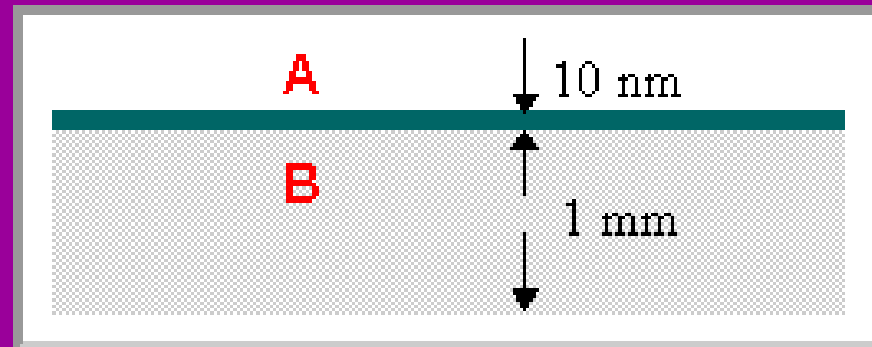
Para detectar átomos de impurezas a nivel del 1%, la técnica debe ser sensible a aprox. 10¹³ átomos.

Por el contrario, en técnicas espectroscópicas de análisis de 1 cm³ de líquido (10²² moléculas), la detección de 10¹³ moléculas requiere una sensibilidad de 1ppb y pocas técnicas tienen este nivel de sensibilidad

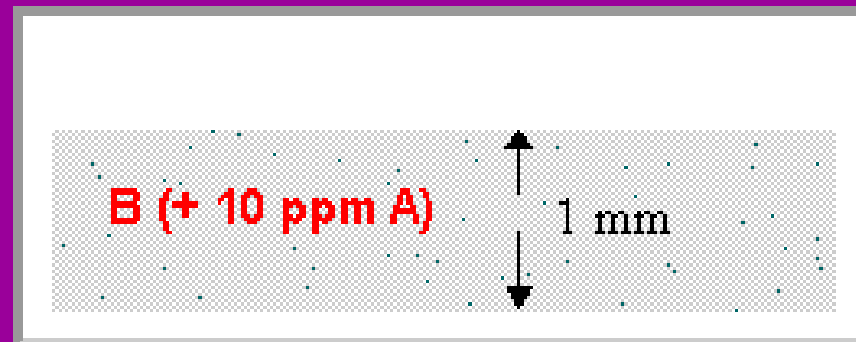
Significado de sensibilidad/especificidad de la superficie

Técnicas de análisis miden todos los átomos dentro de una muestra bulk (S, L, G)

En una muestra de un sustrato B (1mm) con capa superficial de un material A (10 nm)



Cuál sería la concentración de A (ppm) que debería poder ser determinada por un **análisis de bulk de la muestra?**



Una técnica superficial *sensible* es más sensible a aquellos átomos localizados cerca de la superficie.

En el ejemplo, se debería obtener un espectro con señales intensificadas debidas al componente A: $I_A/I_B \gg 10^{-5}$

Una técnica superficial *específica* debería dar sólo señales de los átomos en la región superficial que debe ser definida.

Espectroscopía de electron (XPS) es sensible, pero no es completamente específica de la superficie. La mayoría de la señal proviene de unas pocas capas atómicas internas de la sup. y una pequeña parte de la señal proviene de mayor profundidad en el sólido.

1.4 Adsorción

La adsorción de moléculas sobre una superficie es un requisito necesario para cualquier proceso químico mediado por la sup.

Ejemplo: reacción catalizada por la superficie:

1. Difusión de reactantes hasta la superficie activa
2. Adsorción de uno o más reactantes
3. Reacción superficial
4. Desorción de productos desde la superficie
5. Difusión de productos lejos de la superficie

Fisiadsorción vs Quimiadsorción

Distinción en base a la naturaleza del enlace entre la moléc. y la sup.

Fisiadsorción: enlace débil, fuerzas de tipo Van der Waals

Quimiadsorción: enlace químico, carácter virtualmente iónico - completamente covalente

Características del proceso de adsorción

Quimiadsorción

Fisiadsorción

Intervalo de T de adsorción

Virtualmente no limitado (pequeño intervalo)

**Cerca o debajo de T_b
 $Xe < 100\text{ K}$, $CO_2 < 200\text{ K}$**

Entalpía de adsorción

40 - 800 kJ mol⁻¹

5-40 kJ mol⁻¹ ($\sim\Delta H_1$)

Especificidad cristalográfica

Marcada variación entre planos cristalinos

Virtualmente independiente de geometría at.

Naturaleza de la adsorción

**A menudo, disociativa
Puede ser irreversible**

**No disociativa
Reversible**

Grado de saturación

Limitado a 1 monocapa

Posibles multicapas

Cinética de adsorción

**Muy variable -
Proceso no-activado**

Rápido cuando es un proceso no-activado

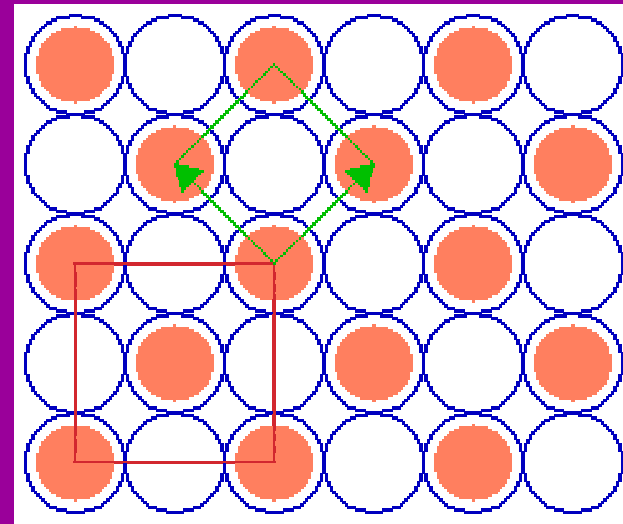
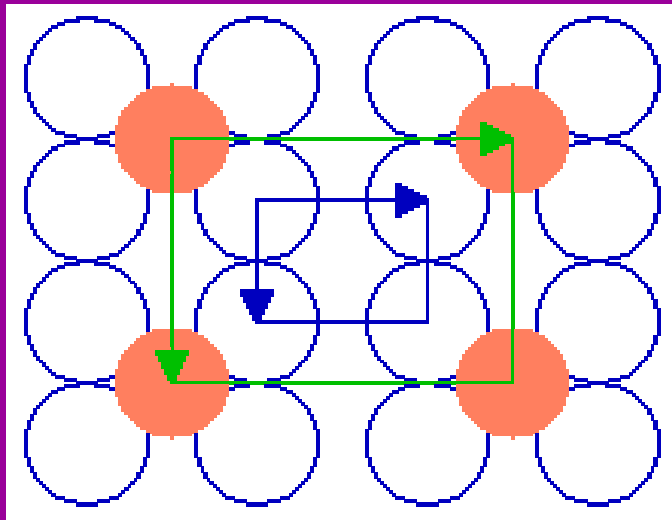
Métodos para establecer formación de enlace químico en adsorción:

IR (frecuencia de vibración del enlace)

UPS (monitoreo de la intensidad y desplazamiento de E en los orbitales del adsorbato y sustrato)

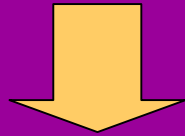
Estructuras adsorbidas ordenadas

Especies adsorbidas sobre superficies monocristalinas en forma de estructura de sobrecapa bien definida con su celda unidad



1.5 Métodos de caracterización de superficies

Ciencia de Superficies → Caracterización de superficies e interfases (“Sup. internas”)



·Corrosión, adsorción, quimiadsorción, reactividad, oxidación, pasivación, difusión o segregación.

·Base sustancial para el desarrollo de procesos, materiales y dispositivos de alta tecnología => catalizadores, semiconductores y dispositivos microelectrónicos, metales, cerámicos, vidrios, estructuras de películas delgadas, polímeros, etc.

Dominios espaciales de la superficie / interfase

=> prop. del material => caracterización de:

- topología, morfología**
- composición elemental**
- enlace químico de los elementos**
- estructura (geométrica y electrónica)**

Caracterización de superficies (capa atómica)

=> dominios < nanometros

Caracterización de interfaces (capas delgadas)

=> resolución lateral y de profundidad en nanometros

1 monocapa = 10^{15} át. cm^{-2} ($1 \mu\text{m}^2 = 10^7$ átomos)

En el análisis de 10 ppm de impurezas en 1 monocapa con resolución lateral $1 \mu\text{m}^2$, solo 100 átomos están disponibles.

1.5 Métodos de caracterización de superficies

MICROSCOPIAS

TEM

AFM

FIM

SEM

STM

FEM

SPM

DIFRACCION

RHEED

LEED

ESPECTROSCOPIAS

XPS

UPS

AES

IR

Raman

ESPECTROMETRIAS

SIMS

1.5.1 Ultra alto vacío

Avance de la tecnología de vacío => muy bajas presiones.

Clasificación del grado de vacío

Rough (low) vacuum :	$1 - 10^{-3}$ torr
Medium vacuum :	$10^{-3} - 10^{-5}$ torr
High vacuum (HV) :	$10^{-6} - 10^{-8}$ torr
Ultrahigh vacuum (UHV) :	$< 10^{-9}$ torr

UHV se requiere para la mayoría de los experimentos de ciencia de superficies :

1. Para preparar superficies atómicamente limpias, manteniéndolas libres de contaminación.
2. Para permitir el uso de técnicas de electrón/ión de baja energía sin interferencia debido a la dispersión de la fase gaseosa.

Variaciones de los parámetros con la presión

Grado de vacío	Presión (torr)	Densidad gas (moléc. m ⁻³)	Recorrido libre medio (m)	t/ML (s)
Atmosférico	760	2×10^{25}	7×10^{-8}	10^{-9}
Bajo	1	3×10^{22}	5×10^{-5}	10^{-6}
Medio	10^{-3}	3×10^{19}	5×10^{-2}	10^{-3}
Alto	10^{-6}	3×10^{16}	50	1
Ultra alto	10^{-10}	3×10^{12}	5×10^5	10^4

Requerimientos:

Condiciones libres de colisiones	=>	$P < 10^{-4}$ Torr
Mantenimiento de sup. limpia	=>	$P < 10^{-9}$ Torr

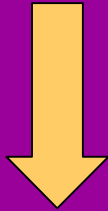
1.5.2 Métodos in-situ

Ambiente electroquímico

estructura atómica del electrodo sólido

Interface S-L estructura de la capa adsorbida

estructura de la capa de líquido sobre el electrodo



Procesos de transferencia de electrones

Técnicas para obtener información del mecanismo del proceso

-Voltametría cíclica => Monitoreo de la respuesta de un sistema electroquímico al producirse un cambio temporal en el potencial de la interface.