

УДК 544.72.023.26

ОБ АДСОРБЦИИ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ (001) NaCl

© 2020 г. В. П. Власов^а, А. Э. Муслимов^{а, *}, В. М. Каневский^а

^аИнститут кристаллографии им. А. В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 24.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Проведены исследования адсорбции воды на поверхности (001) скола NaCl в атмосферных условиях при относительной влажности 80% методом контактной силовой спектроскопии. Показано, что на свежем сколе толщина адсорбционного слоя достигает величины ~1.2 нм. При помещении образца в вакуум толщина адсорбционного слоя уменьшается до 0.5 нм. Вторичная ионная масс-спектрометрия показала наличие молекул воды в верхнем слое и соединений воды с подложкой в нижнем слое. При последующем помещении образца в атмосферные условия толщина адсорбционного слоя увеличивался незначительно, до 0.6–0.7 нм. Результаты можно объяснить наличием на свежесколотои поверхности NaCl свободных зарядов (ионов Na⁺) и электрического поля поверхности.

Ключевые слова: поверхность, адсорбция, зондовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096020100180

ВВЕДЕНИЕ

Плоскости скола (001) некоторых щелочно-галогенидных кристаллов (обычно NaCl, KCl) часто используют в экспериментах по изучению поверхностных явлений, поскольку они обладают сравнительно простой структурой. Первые эксперименты по изучению структуры поверхности (001) щелочно-галогенидных кристаллов методом дифракции атомных и молекулярных пучков [1, 2] показали, что поверхностный слой имеет такую же структуру, как и объем кристалла. Однако из этих экспериментов не было ясно, были эти поверхности кристаллов чистыми или покрытыми, по меньшей мере, монослоем воды, что необходимо знать для теоретических расчетов.

При исследованиях эпитаксиального роста металлов (обычно Au и Ag) на плоскости (001) щелочно-галогенидных кристаллов (NaCl, KCl) ожидаемое улучшение эпитаксии на сверхвысоковакуумных сколах не подтвердилось. Эпитаксия Au на поверхностях (001) NaCl и KCl, полученных сколом в сверхвысоком вакууме, была достигнута при температурах подложек выше 750 К, тогда как на поверхностях, полученных сколом в атмосфере, достаточно совершенную структуру Au получали при ~500 К, что можно объяснить адсорбцией воды из атмосферы. Для подробного рассмотрения всех экспериментальных данных следует обратиться к обзору [3].

Методом оже-электронной спектроскопии проведены исследования поверхностей (001) NaCl и KCl, полученных сколом в сверхвысоком вакууме [4]. Установлено значительное превышение сигнала от металлов (Na, K) по сравнению с сигналом от галогена (Cl), и отсутствует картина дифракции медленных электронов [5]. Нагрев подложек или экспозиция в атмосфере полностью восстанавливает их поверхностную структуру. Этот эффект можно объяснить нейтрализацией поверхностного заряда.

Адсорбция воды и границы раздела вода–твердое тело представляют фундаментальный интерес во многих областях химии, биологии, геологии. В [6] приведены данные работ до 2002 г. о взаимодействии воды с поверхностями твердых тел. В последующем интенсивность появления публикаций по данной теме значительно увеличилась. Это связано в большей степени с ростом интереса к адсорбции воды на поверхности металлов, вызывающей коррозию в атмосферных условиях [7–10] и структурные изменения поверхности, например, графена, оксида алюминия и других материалов. Исследования адсорбции воды на поверхности диэлектриков и полупроводников способствуют поиску катализаторов для ее разложения, что представляет интерес для энергетиков [11–13].

Непосредственная заинтересованность в явлении адсорбции привела к значительному количеству работ по проблеме адсорбции воды на ше-

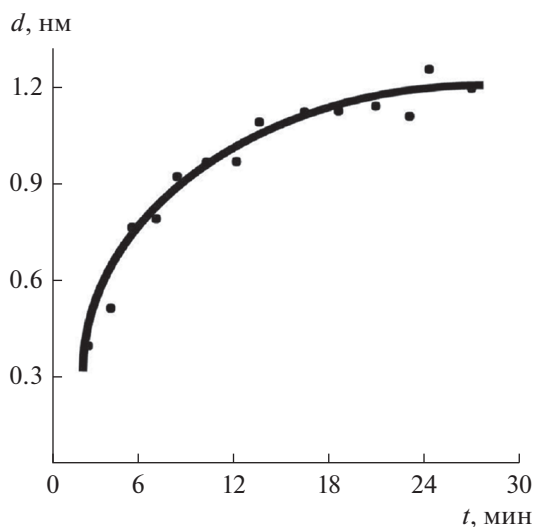


Рис. 1. Нарастание адсорбционного слоя H_2O на свежесколотой поверхности (001) $NaCl$ в зависимости от времени экспозиции при относительной влажности 80%. Получено с использованием контактной силовой спектроскопии по методике [16].

лочных галоидах, для которых легко получить ювенильную (идеально чистую) поверхность [14–16]. Однако остается открытым вопрос, присутствует или нет монослой воды на плоскостях стекла (001) в условиях сверхвысокого вакуума. Для измерений в вакууме и на воздухе наиболее информативной представляется сканирующая зондовая микроскопия, а именно, метод контактной силовой спектроскопии, позволяющий отображать адгезионные силы. Кроме того, информативным является метод масс-спектрометрии вторичных ионов. Полагаем, что сочетание этих методов может прояснить проблему адсорбции воды на поверхности щелочных галоидов в атмосферных условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования адсорбционного слоя на поверхности (001) щелочно-галоидных кристаллов ($NaCl$) проводили с помощью сверхвысоковакуумного зондового микроскопа “Нанофаб-100” (МТ МДТ), откачиваемого турбомолекулярным и ионным насосами до вакуума $\sim 10^{-7}$ Па. Образцы кристаллов раскалывали по плоскости спайности на воздухе при относительной влажности $\sim 80\%$ и через 10–20 с помещали на измерительный столик. После процедуры измерения, которая занимала до 40 мин, проводили откачку. По достижении заданного вакуума измерения повторяли. Их проводили методом контактной силовой спектроскопии в зависимости от времени экспозиции. Полученные данные, выраженные в ΔI , были переведены в толщину слоя по методике [16]

как теоретически, так и экспериментально – по точкам касания зонда к слою адсорбированной воды и поверхности кристалла. Полученные в отдельных точках толщины слоя экстраполировали на весь спектр.

Состав поверхности анализировали методом вторичной ионной эмиссии с использованием сверхвысоковакуумной установки, оснащенной квадрупольным масс-спектрометром IО-220 Pfeiffer и ионной пушкой с дифференциальной откачкой. Эта пушка позволяла получать пучок ионов Ag^+ диаметром 5–10 мм с током до 10 нА при ускоряющем напряжении 1.5 кВ. Измеряли спектры вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбцию воды на поверхности (001) скола щелочно-галоидных кристаллов $NaCl$ исследовали при влажности атмосферного воздуха 80%. На рис. 1 показаны результаты спектроскопических измерений адгезионных сил в зависимости от времени экспозиции образца $NaCl$. Как можно видеть, через 30 мин экспозиции поверхности кристалла в атмосфере при относительной влажности $\sim 80\%$ и комнатной температуре (~ 293 К) толщина приповерхностного слоя воды достигает ~ 1.2 нм, что соответствует примерно четырем монослоям. За 2–3 мин экспозиции на поверхности формируется неоднородная структура адсорбированной воды. Она обнаружена в процессе спектроскопических исследований при латеральном смещении зонда. Стабильные измерения по всей поверхности возможны примерно через 3 мин, когда вся поверхность покрывается одним слоем. Увеличение слоя продолжается в течение ~ 30 мин и прекращается при достижении ~ 1.2 нм.

При помещении образца $NaCl$ в вакуум (рис. 2) адсорбированный слой воды в течение 5 мин уменьшается до 0.7 нм и далее за 15 мин приближается к стабильному значению ~ 0.5 нм, т.е. к 1.5 монослоя, которое сохраняется в вакууме длительное время (в течение четырех суток). При напуске воздуха (относительная влажность 80%) до атмосферного давления (рис. 2, точка А) адсорбированный слой воды увеличивается незначительно, до ~ 0.6 – 0.7 нм, т.е. он не достигает начального значения 1.2 нм.

Спектры ВИМС измеряли в образцах в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па путем счета положительных ионов. Для этого использовали несколько образцов каждого типа ионов, поскольку было замечено быстрое снижение счета для ряда ионов. Скорость счета ионов $(H_2O)^+$ уменьшалась за 15–20 с в 12 раз, а ионов $(H_2O)Na^+$ в пять раз. Отмечали появление ионов $(NaOH)Na^+$ и значительный рост ионов $(NaCl)^+$. Полученные результаты позволяют предположить, что адсорбция воды в указан-

ных условиях начинается в местах дефектов, в том числе на ступенях, и распространяется по всей поверхности. Процесс адсорбции воды протекает медленно и прекращается примерно через 30 мин при достижении четырех слоев, если считать толщину одного слоя ~ 0.3 нм. При помещении в вакуум десорбируются верхние слои, тогда как 1.45–1.50 слоя сохраняются на поверхности. Результаты ВИМС показывают, что в верхнем слое находится вода, в приповерхностном слое установлены соединения воды с катионом. Неожиданным является поведение адсорбции воды при помещении образца после вакуума в атмосферные условия, когда слой воды едва достигает 0.6 нм.

При раскалывании щелочно-галоидных кристаллов по плоскости спайности (001) поверхность приобретает заряд [4, 17], который во влажной атмосфере нейтрализуется адсорбированными слоями и, в основном, слоем воды. Электрические свойства молекул воды включают в себя дипольный, квадрупольный и более высокие моменты. Доминирующее электростатическое взаимодействие электрических моментов H_2O и электрического поля поверхности $NaCl$ обуславливает образование поверхностных слоев воды. При оценке простой модели взаимодействия молекулы H_2O с одиночным ионом Na^+ на расстоянии a от центра иона по формуле [18]:

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a^2}, \quad (1)$$

где $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл, т.е. элементарный заряд Na^+ , $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ $кВ^{-1} \cdot м^{-1}$, a – сумма радиусов Na^+ и H_2O ($0.095 + 0.14$ нм), получаем напряженность электрического поля 2.6×10^{10} $В \cdot м^{-1}$. Образующийся при раскалывании слой Na^+ удерживает четыре–пять слоев воды, из которых два слоя в вакууме десорбируются, а ближние к поверхности полтора–два слоя воды связаны с ионами Na^+ и нейтрализуют их. В результате при последующей экспозиции поверхности в атмосферных условиях приповерхностный слой H_2O практически не увеличивается. Такое поведение можно объяснить тем, что первичная адсорбция в основном определяется наличием на поверхности свободных зарядов в виде ионов Na^+ , которые нейтрализуются первыми слоями H_2O . Электрическое поле, определяющее взаимодействие молекулы H_2O с ионом Na^+ в структуре поверхности кристалла $NaCl$, убывает с расстоянием между H_2O и Na^+ по квадратичному закону, что видно из приведенного выражения. Такое электрическое поле обеспечивает адсорбцию четырех слоев H_2O .

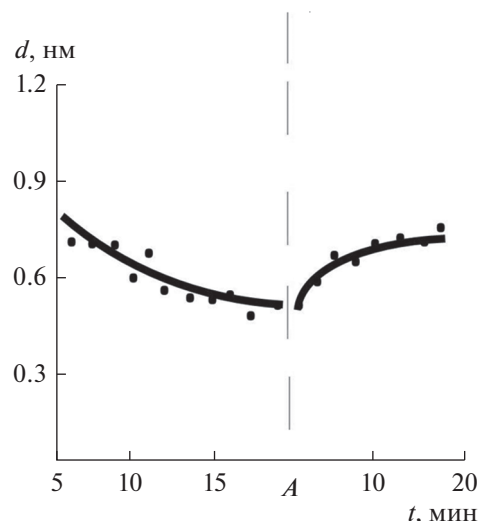


Рис. 2. Зависимость толщины адгезионного слоя H_2O от времени при помещении в вакуум 10^{-5} Па (до точки A) и после выноса в атмосферу при относительной влажности 80% (после точки A). Получено с использованием контактной силовой спектроскопии по методике [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная модель электростатического взаимодействия молекулы H_2O с ионом Na^+ может иметь место после скола, когда на поверхности кристалла $NaCl$ осаждаются свободные ионы Na^+ [4]. В отсутствие зарядов электрическое поле на поверхности (001) кубического гранецентрированного ионного кристалла задается выражением Леннарда-Джонса [19]:

$$E = \frac{2q}{\epsilon_0 b^2} \exp(-\pi\sqrt{2a/b}), \quad (2)$$

где b – расстояние между ближними катионами и анионами кристалла $NaCl$. Уравнение (2) показывает, что электрическое поле, обусловленное ионами поверхности кристалла $NaCl$, убывает с расстоянием от поверхности по экспоненциальному закону и, соответственно, уменьшается энергия связи молекул H_2O .

Таким образом, адсорбированный слой воды на поверхности кристалла $NaCl$, несущей свободный заряд (ионы Na^+) достигает толщины 4 монослоя. При отсутствии свободного заряда адсорбированный слой воды, образующийся в результате воздействия электрического поля на поверхность (001) $NaCl$, не превышает 2 монослоя. Только первый слой непосредственно обусловлен электрическим полем подложки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (проект RFMEFI62119X0035) при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части получения образцов, РФФИ (грант № 18-29-12099 мк) в части исследования и интерпретации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Estermann I., Stern O.* // *Z. Physik.* 1930. V. 61. P. 95.
2. *Toennies J.P.* // *Appl. Phys.* 1974. V. 3. P. 91.
3. *Green A., Bauer E., Peck R.L., Dancy J.* // *Kristall und Technik.* 1970. V. 5. P. 345.
4. *Власов В.П., Муслимов А.Э., Каневский В.М.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 6. С. 938.
5. *Корсунов В.Е., Князев С.А., Бутенко П.Н. и др.* // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 2. С. 308.
6. *Henderson M.A.* // *Surf. Sci. Rep.* 2002. V. 46. P. 1.
7. *Hadgson A., Hag S.* // *Surf. Sci. Rep.* 2009. V. 64. P. 381.
8. *Brandenburg J.G., Zen A., Fitzner M. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 10. № 3. P. 358.
9. *Badan C., Heyrich Y., Koper T.M., Juurlink B.F.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 1682.
10. *Wang R., Stritto M.D., Remsing R.C. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 123. № 5. P. 15618.
11. *Giovanbattista N., Rossy P., Debenedetti P.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 13723.
12. *Bjornholm O., Hansen M.H., Hodgson A. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 13. P. 7698.
13. *Bourret G.R., Diwald O.* // *J. Matt. Res.* 2019. V. 34. № 3. P. 428.
14. *Verdaguer A., Sacha G.M., Luna M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 12473.
15. *Bruzewicz D.A., Checco A., Ocko B.M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 044702.
16. *Shimizu T.K., Maier S., Verdaguer A. et al.* // *Progress Surf. Sci.* 2018. V. 93. № 4. P. 87.
17. *Власов В.П., Муслимов А.Э., Каневский В.М.* // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. Вып. 5. С. 30.
18. *Ewing G.E.* // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 1511.
19. *Lennard-Jones J.F., Dent B.M.* // *Trans. Faraday Soc.* 1928. V. 24. P. 92.

About Adsorption of Water on Surface (001) of NaCl

V. P. Vlasov¹, A. E. Muslimov^{1, *}, V. M. Kanevsky¹

¹FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 117333 Russia

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Water adsorption on the (001) surface of a NaCl cleavage is studied under atmospheric conditions at a relative humidity of 80% by contact force spectroscopy. On fresh cleavage, the adsorption layer thickness is shown to reach ~1.2 nm. When placing the sample in vacuum, the adsorption layer thickness decreases to 0.5 nm. Secondary ion mass spectrometry has shown the presence of water molecules in the upper layer and water compounds with a substrate in the lower layer. Upon subsequent placement of the sample under atmospheric conditions, the adsorption layer thickness has increased slightly, to 0.6–0.7 nm. The results can be explained by the presence on the freshly cleaved surface of NaCl of free charges (Na⁺ ions) and the surface electric field.

Keywords: surface, adsorption, probe microscopy.