

Fémegykristályok felületén adszorbeált szénhidrogén-származékok jellemzése felületanalitikai módszerekkel

PhD értekezés tézisei

Kis Attila

témavezető
Dr. Kiss János
tudományos tanácsadó



SzTE-MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport
Szegedi Tudományegyetem
Szeged
2001

Előzmények és célkitűzések

Az 1960-as években az űrkutatásban elért eredmények, valamint a félvezetőipar rohamos fejlődése lehetővé, illetve szükségessé tette új vizsgálati módszerek kidolgozását, amelyek segítségével a szilárd felületeken néhány atom vastagságú rétegben végbemenő folyamatok rendkívül tiszta körülmények között kontrollálható módon követhetők. Ez hozzájárult a mágneses adathordozók, a mikroelektronikai áramkörök, a polimerek és különböző optikai eszközök tulajdonságainak és optimális előállítási körülményeinek felderítéséhez.

Az ultranagy-vákuum (UHV) technika és a felületanalitikai módszerek megjelenése komoly fejlődést eredményezett a heterogén katalitikus rendszerek atomi szintű megismerésében is. A katalitikus reakciók köztitermékei és az elemi reakciólépések valóságos körülmények között nem tanulmányozhatók, mivel a köztitermékek átlagos élettartama nagyon rövid, felületi koncentrációjuk ennek megfelelően rendszerint a detektálási határ alatt van. A katalitikus reakciók modellezéséhez kerülőutat kell alkalmazni, ugyanis a jelentős különbség a valóságos és a modell reakció állapotjelzői között a termékeloszlást is megváltoztatja. A katalitikus reakció köztitermékeinek előállítását, valamint a lehetséges elemi reakciólépések modellezését prekursor molekulákból kiindulva hajtjuk végre. Az elektron-, illetve foton-gerjesztés segítségével alacsony hőmérsékleten nagy felületi koncentrációban hozhatók létre adszorbeált szénhidrogén-csoportok, amelyek termikusan aktivált reakciói a minta felfűtése során tanulmányozhatóvá válnak.

Ezért azt a célt tűztük magunk elé, hogy UHV körülmények között behatóan tanulmányozzuk az egykristály-felületeken adszorbeált kis szénatomszámú szénhidrogének reakcióit tiszta és koadsorbeátumokkal módosított egykristály-felületeken. Különböző prekursor molekulákból

(azometán, CH_2I_2 és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$) kiindulva kíséreltük meg a felületi szénhidrogén-csoportok előállítását termikus és fotolitikus bontásuk útján. Tanulmányoztuk koadzorbeált részecskék (Zn, K, I, O) CH_3 -csoport átalakulására gyakorolt hatását. Megvizsgáltuk adszorbeált O és I prekursor molekulák adszorpciójában és bomlásában betöltött szerepét, a képződött termékek keletkezési mechanizmusát.

Kísérleti módszerek

A kísérleteket két, egymástól független UHV-kamrában (alacsonyomás $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) Rh(111) és Ru(001) pontosan orientált egykristály-felületeken hajtottuk végre. Az adszorbeált részecskék termikus reakcióit az alkalmazott egykristálytól függően a cseppfolyós N_2 -vel készülékünkben elérhető legalacsonyabb hőmérséklettől (90-110 K) 1200-1500 K hőmérsékletig követtük. A minta felfűtése a széléhez ponthegeztett 0.25 mm átmérőjű Ta-szálak, illetve a mögéje helyezett 150 W-os W-spirál felizzításával történt. A szubsztrátum hőmérsékletét K-típusú (kromel-alumel) termoelemmel követtük.

A felületi rétegben bekövetkező átalakulások követésére reflexió-abszorpciós infravörös (RAIRS), fotoelektron- (XPS, UPS), Auger elektron (AES), hőmérséklet-programozott deszorpciós spektroszkópiát (TPD) és kilépési munka változásának ($\Delta\phi$) mérését használtuk. Az UV bevilágítási kísérleteket nagynyomású Hg-gőzlámpával (teljesítménye $100\text{mW}/\text{cm}^2$) végeztük.

Az egykristályokat kísérletek előtt Ar^+ -bombázással és O_2 -gáz jelenlétében ($p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-8}$ mbar) végrehajtott többszöri felfűtéssel tisztítottuk. Az $\text{O}_{(a)}$ eltávolítása az egykristálytól függően 1300-1500 K hőmérsékletre való felfűtéssel történt. A felület tisztaságát AES spektroszkópiával, illetőleg a H_2 és CO deszorpciós csúcsok, valamint adszorbeált CO RAIRS spektrumának tanulmányozásával ellenőriztük.

A kísérletekben alkalmazott azometánt Renaud és Leitch által közölt módon szintetizáltuk, a CH_2I_2 és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (Fluka) kereskedelmi forgalomban kaphatók. Használat előtt többszöri kifagyasztásos vákuum-desztillációval tisztítottuk őket. Az O-adszorpciós kísérleteket ^{18}O jelzett és ^{16}O izotóppal is elvégeztük. Az eredményekben az alkalmazott izotóp tömegszámától függetlenül nem mutatkozott eltérés, csupán a TPD kísérletekben detektált O-tartalmú gázfázisú termékek fragmentjeinek tömegszáma különbözött az adott izotópnak megfelelően.

Új tudományos eredmények

1. Tanulmányoztuk a Rh(111) felületen 90 K-en adszorbeált azometán mint potenciális CH₃-forrás átalakulását.

1.1 Megállapítottuk, hogy 90 K hőmérsékleten Rh(111) felületen más átmenetifém felületekkel ellentétben az azometán molekulák kizárólag *transz* konfigurációban adszorbeálódnak C_s szimmetria szerint. Az adszorbeált rétegben a borítottságtól függetlenül csak 150 K felett figyelhető meg az azometán molekulák kizárólag N-N kötés mentén bekövetkező bomlása. A bomlás termékei az aminometilidin (CNH₂) köztiterméken keresztül keletkező H₂, HCN, N₂ és C₂N₂.

1.2 A 90 K-en az UV bevilágítási kísérlet eredményeként a *transz*-azometán RAIRS mérések szerint formaldehid-metilhidrazonná (CH₃-NH-N=CH₂) tautomerizálódik, fotoindukált *transz-cisz* izomerizációt nem tapasztaltunk. A tautomer forma elsősorban a C-N kötés mentén bomlik, a bomlás során adszorbeált CH₃-csoportok keletkeznek.

2. Vizsgáltuk Zn, K és I koadsorbeátumok azometán gázfázisú bontásával előállított, Rh(111) felületen adszorbeált CH₃-csoportokra gyakorolt hatását.

2.1 Zn koadsorbeátum részben kis stabilitású vegyületet képez a gázfázisból érkező CH₃-csoportokkal, másrészt a felületi kötőhelyek blokkolásával akadályozza az adszorbeált CH₃ dehidrogéneződését.

2.2 A K jelentős mértékű stabilizáló hatást fejt ki, ami a felületi rétegben kialakuló K-CH₃ adduktumok létrejöttével magyarázható. Ennek a felületi

formának a bomlása a K-C kötés mentén történik, a szabaddá váló CH_3 a tiszta felületen tapasztaltakhoz hasonlóan dehidrogéneződési reakciókban vesz részt. C_2 termékek képződését nem detektáltuk.

2.3 A I koadsorbeátum sem az adszorbeált CH_3 -csoport stabilitási tartományát, sem reakcióit nem befolyásolta lényegesen.

3. Vizsgáltuk CH_2I_2 és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ adszorpcióját, valamint termikus és fotoindukált reakcióját Ru(001) felületen.

3.1 Mindkét molekula a negatívan polározott I-atom felőli részével kötődik a felülethez. Kis felületi borítottságok esetén 110 K-en a disszociatív megkötődés is megfigyelhető, a borítottság növekedésével azonban a molekuláris adszorpció a domináns.

3.2 CH_2I_2 tiszta Ru(001) felületen való tanulmányozásakor CH_3I deszorpcióját és adszorbeált CH_2 és I részecskék képződését figyeltük meg. A hőmérséklet emelése a CH_2 -csoportok hidrogéneződését (CH_4), és a dimerizációjukkal járó $\text{di-}\sigma\text{-C}_2\text{H}_4$ képződését okozza, amely a Ru felület nagy H-affinitása miatt gyorsan átalakul etilidinné (CCH_3).

3.3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ termikus bomlását C_2H_6 deszorpciója kíséri. Az adszorbeált I mennyiségének növekedésével a C_2H_5 -csoportok dehidrogéneződésével keletkező CCH_3 -szigetek képződése egyre dominánsabbá válik.

3.4 UV-bevilágítás hatására 110 K-en mindkét molekulában bekövetkezik a C-I szakadása, az adszorbeált I lokális mennyisége ezáltal megnövelhető. A felületi I mennyiségének növekedése a felület normálisával párhuzamosan adszorbeálódott CCH_3 stabilitási határának magasabb hőmérsékletekre történő emelkedését okozza.

3.5 Megállapítottuk, hogy Ru(001) felületen a CCH_3 képződése az általunk vizsgált CH_2 - és C_2H_5 -csoportokból kedvezményezett folyamat. Képződése O-nel borított felületen is kimutatható.

4. Preadszorbeált O hatása

4.1 Kimutattuk, hogy a preadszorbeált O erősen stabilizálja a közelében adszorbeálódott CH_2I_2 és C_2H_5I részecskéket, a közöttük végbemenő S_N típusú reakció formaldehid (CH_2O), illetve acetaldehid (CH_3CHO) képződésével jár.

4.2 Az adszorbeált CH_2 és CH_3 részecskék reakcióba lépnek az O-nel az adszorbeált fázisban, reakciójuk terméke CH_2O , illetve metoxi-csoport (CH_3O).

4.3 Az adszorbeált O passzív reakciópartner szerepét is betölti a C_2H_5I -vel való reakciójában. $\Theta_O=0.12-0.25$ ML O-borítottság esetén az O-szigeteken (rétegen) a C_2H_5 -csoportok hidrogéneződési/dehidrogéneződési reakciója az O-mentes felülettől eltérő hőmérséklettartományban következik be.

Publikációs lista

íráros közlémények:

1. J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi: The effects of surface additives on the chemistry of CH_3 on Rh(111) as studied by reflection absorption infrared spectroscopy
Surf. Sci. 454-456 (2000) 273
2. A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi: Reaction of CH_2 with adsorbed O on Ru(001) surface
Surf. Sci. 459 (2000) 149
3. A. Kis, K.C. Smith, J. Kiss, F. Solymosi: Adsorption and reactions of CH_2I_2 on Ru(001) surface
Surf. Sci. 460 (2000) 190
4. A. Kis, R. Barthos, J. Kiss: Thermal and UV-induced decomposition of azomethane on Rh(111)
Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 4237
5. A. Kis, J. Kiss, D. Olasz, F. Solymosi: Surface chemistry of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ on clean and O-covered Ru(001)
közlésre előkészítve

előadások:

1. Kis: Adszorbeált azometán bomlása és CH_3 -gyök előállítása Rh(111) felületen
XIII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Pécs, 1997. ápr. 2-4.
2. A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi: Adszorbeált azometán bomlása és CH_3 -gyök előállítása Rh(111) felületen
XLX. Kémiai Előadói Napok Szeged, 1996. október 28-30.
3. A. Kis, J. Kiss: Adsorption and thermal decomposition of azomethane on Rh(111) surface
Workshop of Electronic and Vibrational States of Small Molecules, ISS Jyväskylä (Finland) Augustus 3-27, 1998
4. A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi: CH_2I_2 termikus stabilitásának vizsgálata Ru(001) egykristály-felületen
XXI. Kémiai Előadói Napok Szeged, 1998. október 26-28.

5. **A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi:** Metilén-csoport reakcióképessége Ru(001) felületen
Magyar Katalizis Napok '98` Mátraháza, 1998. november 19-20.
6. **J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi:** Effects of additives on the stability of CH₃ on Rh(111)
ECOSS 18, Vienna (Austria) September 21-24, 1999
7. **A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi:** Reaction pathways of CH₂ produced by thermal and photo-dissociation of CH₂I₂ on Ru(001)
ECOSS 18, Vienna (Austria) September 21-24, 1999
8. **A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi:** Reaction pathways of CH₂ and C₂H₅ adsorbed on Ru(001)
Workshop on Surface Science and Technology, Austin, USA May 30, 2000
9. **A. Kis, R. Barthos, J. Kiss:** Thermal and photo-induced decomposition of azomethane on Rh(111)
ECOSS 19, Madrid (Spain) September 5-8, 2000
10. **J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi:** Reactivity of oxygen modified Ru(001) surface in the transformation of alkyl species
221st ACS National Meeting, San Diego (USA) April 1-5, 2001