

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

*С.И.Васильев, Ю.Н.Моисеев, А.И.Орешкин, С.И.Орешкин, С.В.Савинов,
В.Д.Стыценко**

*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия*

**Институт нефте-химического синтеза им. В.А.Топчиева РАН
117912 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 февраля 1993 г.

Проведено исследование поверхности палладия с атомным разрешением в контролируемой атмосфере газов с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Дан сравнительный анализ поверхности образца палладия, прошедшего последовательную термическую обработку в атмосфере кислорода и водорода, с поверхностью необработанного палладия.

Селективно проницаемые для H_2 палладиевые сплавы используются не только как мембранные катализаторы в реакциях с участием водорода, но и широко применяются при его очистке ¹. Активность и селективность действия таких катализаторов сильно зависят от концентрации растворенного в них водорода, поэтому представляет интерес изучение поглощения водорода палладием и его сплавами.

Диаграмма состояния водород-палладий включает как твердый раствор водорода в палладии с отношением концентраций $n_H/n_{Pd} = 0,02$ (α -фаза), так и β -фазу, где отношение концентраций изменяется от $n_H/n_{Pd} = 0,6$ до полного насыщения гидрида палладия (PdH). Сравнительная серия изотермических характеристик была представлена в работе ². Согласно данным работы ³ в результате сорбции водорода незначительно изменяются параметры элементарной ячейки палладия и его сплавов. Для менее насыщенной водородом α -фазы палладия параметр элементарной ячейки равен $3,89\text{\AA}$, а у более насыщенной водородом β -фазы - $4,04\text{\AA}$.

В настоящей работе с помощью СТМ (сканирующей туннельной микроскопии) изучалась топография поверхности поликристаллического палладия (чистота $> 99,99\%$) в атмосфере кислорода и водорода. Исследования проводились как в обычных атмосферных условиях, так и после проведения цикла отжиг - восстановление в газах $O_2 - H_2$. Зондирующее острие изготавливалось из платино-иридиевой проволоки.

Представленные ниже эксперименты проводились по следующей схеме. Система откачивалась до давления $p \sim 10^{-2}$ торр, и в вакуумированную камеру напускался кислород до давления 10 торр. Образец поликристаллического палладия отжигался в атмосфере кислорода при температуре 300°C в течение 10 мин. После охлаждения система вновь откачивалась до 10^{-2} торр, и затем в нее напускался водород до давления 200 торр. При таком количестве водорода образец палладия при комнатной температуре должен находиться в β -фазе ². Последующий отжиг образца проводился в течение 3 мин при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$. После охлаждения водород откачивался, и система была готова к работе. Режим работы в процессе исследования поверхности образцов

палладия подбирался в ходе эксперимента. Установлено, что оптимальными являются следующие рабочие параметры: туннельное напряжение $U_t = -0,02$ В, туннельный ток $I_t = 0,5$ нА, скорость сканирования $V = 0,9$ Å/мс.

Первоначально были проведены исследования поверхности образца палладия в обычной атмосфере на масштабах от 500 до 3000 Å. На поверхности были обнаружены неровности с характерным размером 300 – 500 Å в плоскости образца и порядка 50 Å в высоту. На рис.1 приведены изображения поверхности тех же образцов, предварительно обработанных в окислительной и восстановительной средах по описанной выше методике. Размер боковой стороны кадра соответствует 570 Å. Наряду с указанными неоднородностями, данное изображение характеризуется возникновением на поверхности целого ряда новых неоднородностей значительно меньшего размера (средний диаметр ~ 100 Å, высота ~ 15 Å). Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными в работе ⁴, где насыщение палладия водородом проводилось электрохимическим путем. Их можно описать следующей простой моделью.

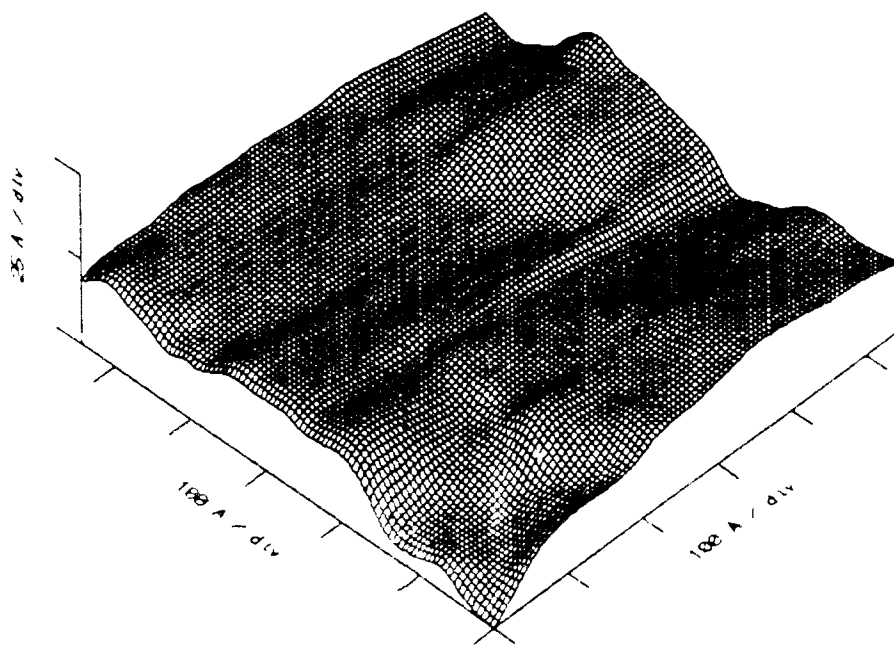


Рис.1. Изображение поверхности образца палладия, прошедшего последовательную термическую обработку в атмосфере кислорода и водорода

Будем считать, что на поверхности палладия после взаимодействия с водородом возникают неровности, имеющие форму шарового сегмента. Известно, что параметр элементарной ячейки для палладия в β -фазе равен 4,04 Å, а для чистого палладия этот параметр составляет величину 3,89 Å. Предположим, что площадь основания шарового сегмента представляет собой поверхность палладия до взаимодействия с водородом, тогда на площади 7850 Å² (что соответствует среднему диаметру около 100 Å) укладывается 520 элементарных ячеек. Такое же количество ячеек, но с параметром 4,04 Å, должно уложиться

ся на сферической поверхности шарового сегмента, который будем считать поверхностью образца после взаимодействия с водородом. Простой расчет показывает, что высота шарового сегмента должна быть при этом $15 - 20 \text{ \AA}$, и это хорошо согласуется с данными, полученными в эксперименте. Приведенная оценка может оказаться вполне приемлемой для описания неровностей макроскопических размеров.

С целью определения локальной высоты барьера на образце поликристаллического палладия в β -фазе были проведены измерения зависимости туннельного тока от изменения зазора. Типичный вид полученных характеристик приведен на рис.2. Локальную высоту барьера можно оценить из соотношения $I \sim A \exp(-\varphi^{1/2}z)$, $I_1/I_2 = \exp(-\varphi^{1/2}(z_1 - z_2)) = 1/100$, откуда следует, что $\varphi \sim 1 \text{ эВ}$ (для чистой поверхности палладия $\varphi \sim 4,8 \text{ эВ}$). Для графита на воздухе получено значение $\varphi \sim 1/25 \text{ эВ}$, а для пленок золота $\varphi < 1 \text{ эВ}$. Уменьшение локальной высоты барьера во всех приведенных примерах может быть вызвано контактом между иглой и поверхностью вследствие наличия на последней загрязнений или пленки адсорбата ⁶. Таким образом, можно сделать вывод о том, что слой адсорбата на поверхности образца палладия уменьшается после его последовательной термической обработки в кислороде и водороде.

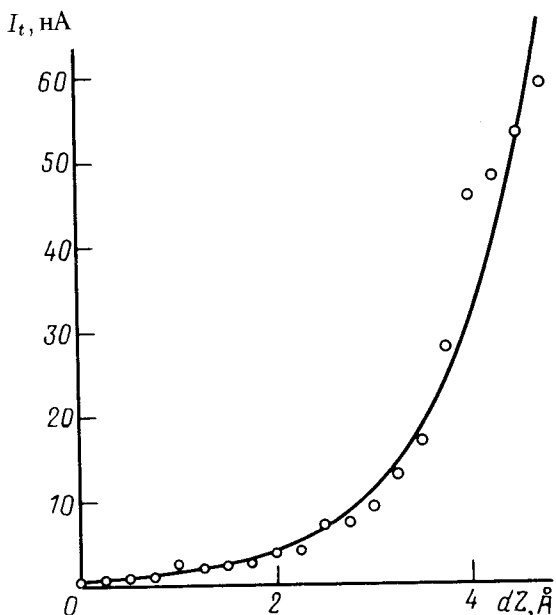


Рис.2. Зависимость туннельного тока от величины зазора

Атомное разрешение на образце палладия было получено с использованием следующей методики. Предварительное наблюдение проводилось на больших масштабах (около 500 \AA). На исследуемой поверхности выбирался участок размером $300 \times 300 \text{ \AA}$. Между образцом и зондирующим острием прикладывалось напряжение около 10 В (с разрывом в цепи обратной связи), после чего размер поля сканирования уменьшался до нескольких десятков ангстрем. Появление атомного разрешения при таких условиях связано, по-видимому, с тем, что под действием электрического поля на поверхности палладия происхо-

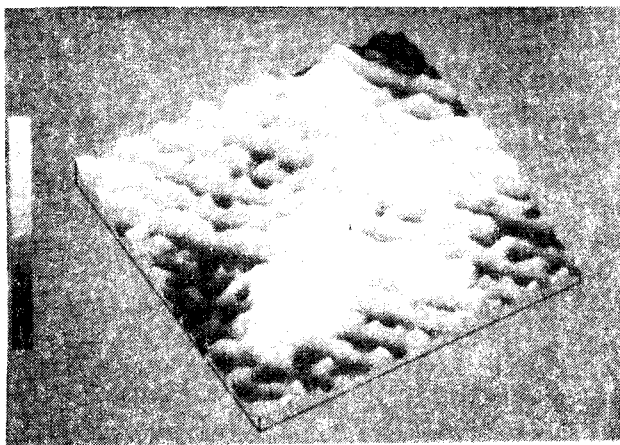


Рис.3. Кристаллическая решетка палладия ($X : 42,6\text{Å}$; $Y : 40,8\text{Å}$; $Z : 0,7\text{Å}$)

дит изменение слоя адсорбата, состоящего по данным масс-спектрометрических исследований в основном из кислорода и водорода. На это же указывает и тот факт, что кристаллическую структуру палладия можно было наблюдать в течение 5–6 мин, после чего она "заплывала". Измеренный параметр решетки (рис.3) равнялся $4,0 \pm 0,2\text{Å}$, что примерно соответствует параметру элементарной ячейки в кристаллической решетке палладия. Погрешность измерения составляет $0,2\text{Å}$, поэтому говорить о полученной величине как о параметре кристаллической решетки палладия именно в β -фазе было бы некорректно. Высота полученной атомной гофрировки составляет $0,7 \pm 0,2\text{Å}$. Применение этой методики для образца палладия, не подвергавшегося термической обработке в атмосфере кислорода и водорода, желаемых результатов не давало.

Таким образом, в настоящей работе проведено исследование поверхности палладия с атомным разрешением методом СТМ путем последовательного отжига образца в атмосфере кислорода и водорода. Измеренное значение параметра элементарной ячейки палладия в β -фазе равняется $4,0 \pm 0,2\text{Å}$, что находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами и результатами, представленными в работе ³. Проведено сравнение топографии поверхности образца палладия, прошедшего последовательную термическую обработку в атмосфере кислорода и водорода с поверхностью образца, приготовленного в обычной атмосфере.

Авторы благодарны В.И.Панову за многочисленные и плодотворные беседы по затронутой проблеме.

1. E.P.Dousek and J.Jansta, *Electrochim. Acta.* **20**, 1 (1975).
2. J.J.S.Scholten and J.A.Konovalinka, *J.Catal.* **5**, 1 (1966).
3. О.К.Красильникова, В.М.Грязнов, *Изв. АН СССР, серия хим.*, М.: Наука, 1988, № 5, 984.
4. T.Ohmori, K.Hashimoto, and A.Fujishma, *Chemistry Lett.* **12**(1), 439 (1991).
5. H.van Kempen and G.F.A. van de Walle, IBM, *J. Res. Develope.* **30**(5), 37 (1986).
6. J.N.Coombs, J.B.Solier, and N.Garcia, IBM, *J. Res. Develope.* **30**(5), 45 (1986).