

Ю. А. ЗАРИФЬЯНЦ, С. Н. КАРЯГИН, В. Ф. КИСЕЛЕВ,
С. В. ХРУСТАЛЕВА, Г. Д. ЧУКИН

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ФОРМАМИ СВЯЗИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 1 IV 1971)

Одной из основных задач современной электронной теории адсорбции является установление корреляций между формами возникающих адсорбционных связей и механизмом заряжения поверхности полупроводника при адсорбции (¹). В связи с этим особую ценность приобретают спектроскопические исследования адсорбированных молекул, проводимые параллельно электрофизическим измерениям. Такие исследования были проведены при изучении радикальной формы хемосорбции, когда электрофизические измерения сочетались с измерениями спектров э.п.р. (²⁻⁵) и электронных спектров (⁶). В литературе, однако, отсутствуют какие-либо данные о возмущениях, возникающих в адсорбированных молекулах, находящихся в нейтральной форме связи.

В настоящей работе были проведены комплексные исследования и-к. спектров и спектров э.п.р. молекул, адсорбированных на рутиле, свойства поверхности которого хорошо изучены в предыдущих исследованиях (см. обзор (¹)). Использовался порошок рутила с удельной поверхностью 10 м²/г. Для очистки от органических загрязнений порошок длительное время прокалывался в атмосфере кислорода при 550°С и затем восстанавливался в вакууме (1·10⁻⁶ тор) при температурах от 200 до 500°С (образцы Р 200, 400 и 500°). В качестве удобного адсорбата использовался *n*-бензохинон (*n*-БХ), молекулы которого обладают высокой энергией сродства к электрону. *n*-БХ очищался многократной перегонкой в вакууме. И-к. спектры записывались на спектрофотометре ИКС-14А по методике, описанной в (⁶). Спектры э.п.р. исследовались на спектрометре В-ЕР 418s фирмы «Bruker-Physik». Адсорбция определялась весовым методом. Об изменении потенциала поверхности при адсорбции мы судили по данным контактной разности потенциалов, измеренной на монокристалле рутила, обработанном в идентичных условиях (⁴).

На рис. 1А приведены типичные инфракрасные спектры рутила с адсорбированными на его поверхности молекулами *n*-БХ. Как видно из рис. 1А, первый пик паров *n*-БХ (величина адсорбции, согласно рис. 2, соответствует $n_a \approx 1.2 \cdot 10^{14}$ мол·см⁻²) приводит к появлению двух полос поглощения: $\nu_k \approx 1505$ см⁻¹ и $\nu_a \approx 1470$ см⁻¹, интенсивность которых растет с ростом n_a . Мы считаем, что полоса 1505 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям >C=O-связи молекулы *n*-БХ, вступившей в координационную связь с координационно-ненасыщенными атомами Ti³⁺, присутствие которых на поверхности восстановленного рутила доказано данными э.п.р. (⁴). Действительно, при возникновении донорно-акцепторной связи увеличивается эффективный отрицательный заряд на атоме кислорода молекулы *n*-БХ, что согласно (⁷) должно привести к понижению частоты колебания >C=O-связи. В нашем случае (рис. 1) сдвиг частоты по отношению к частоте колебаний в свободной молекуле ($\nu_0 \approx \approx 1670$ см⁻¹) составлял ~ 165 см⁻¹. Еще больший сдвиг ν_0 при образовании

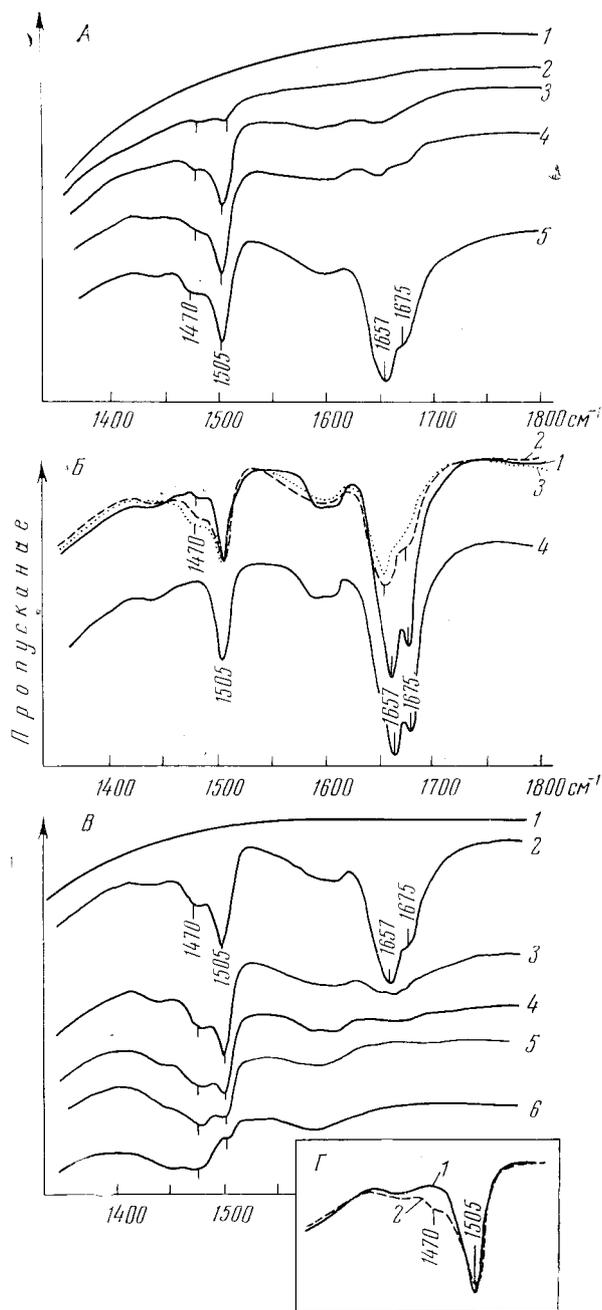


Рис. 1. Инфракрасные спектры рутила. А — восстановление при 400°C ; исходный образец (1), после адсорбции $1,2 \cdot 10^{14}$ мол. см^{-2} *n*-БХ (2), $2 \cdot 10^{14}$ (3), $3 \cdot 10^{14}$ (4), $4 \cdot 10^{14}$ (5). Б — после адсорбции $4 \cdot 10^{14}$ мол. см^{-2} *n*-БХ на восстановленном при 200° (1), 400° (2), 500° (3) и на окисленном (4) образцах. В — восстановление при 500° ; исходный образец (1), после адсорбции при 20° (2), 120° (3), 200° (4), 300° (5), 400°C (6). Г — восстановление при 150° ; после адсорбции *n*-БХ (1), после освещения образца (2)

прочной связи в случае адсорбции *n*-БХ на щелочногалогидных кристаллах наблюдали авторы (8). Полоса ν_n (рис. 1) весьма устойчива и сохраняется в спектре при прокаливании образца до 400° под непрерывной откачкой. Последнее свидетельствует о высокой энергии связи. Полоса $\nu_a \approx 1470 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к анион-радикалу (*n*-БХ) $^-$, возникшему при переходе электрона из твердого тела непосредственно на орбитали адсорбированной молекулы, при этом происходит расщепление двойной связи $>\text{C}=\text{O}$. Авторы (9) наблюдали возникновение полос поглощения (*n*-БХ) $^-$ в у.-ф. части спектра при образовании комплексов переноса заряда (КПЗ) между молекулами щелочи и *n*-БХ в растворах. В инфракрасной области мы наблюдали возникновение полосы $\nu_a \approx 1470 \text{ см}^{-1}$ при адсорбции *n*-БХ на порошке КСl, содержащем в виде примесей 1% КОН*. Последнее подтверждает правильность нашей интерпретации полосы ν_a . Возникновение анион-радикалов (*n*-БХ) $^-$ подтверждается и спектрами э.п.р.; мы наблюдали сигнал э.п.р. с $g = 2,003$ и шириной линии $\Delta H = 5 \text{ гс}$. Как видно из рис. 2, концентрация анион-радикалов (*n*-БХ) $^-$ растет с величиной адсорбции, что находится в согласии с данными и.-к. спектров (рис. 1А).

При больших заполнениях $n_a \geq 2,5 \cdot 10^{14}$ мол. см^{-2} в спектре появляются и растут по интен-

* Авторы выражают благодарность О. Ф. Ракитянской за предоставление этого образца

сивности полосы $\nu_a = 1675 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_H = 1657 \text{ см}^{-1}$. Полоса ν_a , скорее всего, принадлежит молекулам *n*-БХ, связанным с поверхностью слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, полоса ν_H — молекулам, вступившим в водородную связь с гидроксильными, сохранившимися на поверхности при этих температурах прокаливания. Следует отметить, что одновременно с ростом интенсивности полосы ν_H уменьшается полоса поглощения свободных гидроксильных в области $\sim 3695 \text{ см}^{-1}$. Полосы ν_a и ν_H малоустойчивы и после откачки образца при 200° практически исчезают. Адсорбция воды также приводит к полному исчезновению этих полос.

Как видно из рис. 2, адсорбция *n*-БХ приводит к отрицательному заряду поверхности рутила, потенциал поверхности Y_s убывает. Как мы отмечали (1), водородная связь не может быть ответственной за зарядку поверхности, последнее связано с возникновением координационных связей и ион-радикалов. По-видимому, первые адсорбированные молекулы *n*-БХ координационно связываются с атомами Ti^{3+} . При этом имеет место частичный перенос заряда с возникновением эффективных зарядов $+\delta$ и $-\delta$, где $\delta < e$ (заряд электрона): $Ti^{+\delta} \dots n\text{-БХ}^{-\delta}$. При достаточном возбуждении молекулы может произойти полный перенос электрона — возникает КПЗ. При комнатной температуре основная часть донорных уровней Ti^{3+} ионизована, сигнал э.п.р. от Ti^{3+} с $g = 1,95$ наблюдается от поликристаллического рутила только при низкой температуре (4). Когда возникают комплексы $Ti^{+\delta} \dots n\text{-БХ}^{-\delta}$, образуется новая система более глубоких уровней, часть из которых заполнена электронами при комнатной температуре. Заполненные уровни соответствуют адсорбированным на поверхности анион-радикалам (*n*-БХ), спектр э.п.р. которых наблюдается при комнатной температуре. Однако концентрация спиновых центров очень мала и составляет $\sim 10^{-3}$ от полного числа адсорбированных молекул *n*-БХ (рис. 2). Эти данные, а также качественные оценки интенсивности полос поглощения в и.к. спектре (рис. 1А) показывают, что при максимально достижимых в наших опытах величинах адсорбции ($n_a \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ мол} \cdot \text{см}^{-2}$) около половины молекул находятся в состоянии координационной связи.

Заселенность поверхностных уровней возрастает с повышением уровня Ферми. Опыты с образцами разной степени восстановления подтверждают это. Как видно из рис. 1Б, с ростом степени восстановления (уровень Ферми на поверхности повышается) интенсивность полосы ν_a возрастает. Аналогично имеет место возрастание интенсивности сигнала э.п.р. от *n*-БХ: в ряду образцов Р 200, 400, 500° n_s принимает значения $0,4 \cdot 10^{14}$, $1,5 \cdot 10^{14}$, $2,5 \cdot 10^{14} \text{ спин} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Окисление образца (уровень Ферми понижается) перед адсорбцией *n*-БХ приводит к полному исчезновению полосы ν_a (рис. 1Б) и сигнала э.п.р.

Переход адсорбированной молекулы из состояния координационной связи в КПЗ связан с преодолением определенного потенциального барьера. По этой причине представляло интерес исследовать изменения в и.к. спектрах и спектрах э.п.р. при прогревах образцов рутила с уже адсорбированными молекулами *n*-БХ. Как видно из рис. 1Б, после откачки образца при 200° полосы ν_H и ν_a исчезают полностью. Интенсивность полосы ν_a заметно возрастает, соответственно интенсивность ν_H падает. При 400° интенсивность ν_a намного превышает интенсивность ν_H . Интересно отметить, что качественно характер изменения спектра был одинаковым как в случае прогревов под интенсивной откачкой, так и при прогревах

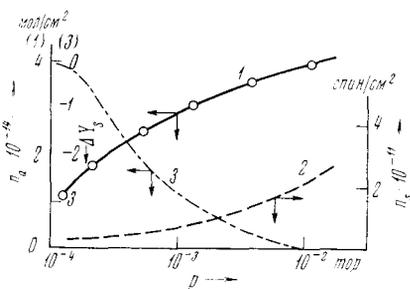


Рис. 2. Зависимость адсорбции (1), концентрации анион-радикалов (2) и изменения поверхностного потенциала (3) от давления *n*-БХ

в атмосфере *n*-БХ. Это показывает, что переход молекул *n*-БХ из состояния координационной связи в состояние КПЗ происходит не через газовую фазу, а на поверхности. Аналогичные результаты дали исследования спектров э.п.р. Как видно из рис. 3, концентрация спиновых центров возрастает с температурой. Зависимость $n_s = f(1/T)$ не спрямляется в полудолгогарифмическом масштабе. Энергия активации перехода молекулы из нейтральной в заряженную форму изменяется от 0,05 до 0,1 эв.

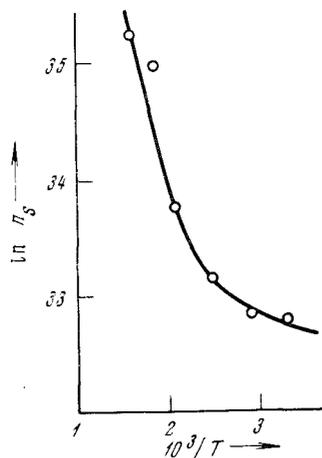


Рис. 3. Зависимость концентрации анион-радикалов от температуры адсорбции *n*-БХ

уменьшение ν_k (рис. 1Г). Обнаруженный эффект не связан с изменением стехиометрии образца, которое имеет место при длительном освещении рутила коротковолновой радиацией, об этом свидетельствует отсутствие изменений фонового поглощения образца, обусловленного свободными носителями (¹⁰). Область частот стимулирующего света не совпадает с частотами возбуждения молекул в газовой фазе. Таким образом, нам удалось стимулировать изменение форм связи адсорбированных молекул с поверхностью, проявляющееся в и.-к. спектрах, путем генерации избыточных носителей при освещении твердого тела. Этот эффект представляет несомненный интерес для физики поверхности полупроводников и фотокатализа. Исследование его закономерностей представляет цель наших дальнейших исследований.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», 1970. ² M. Setaka, K. M. Sancier, T. Kwan, J. Catal., **16**, 44 (1970). ³ Ю. Д. Пименов, Сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970. ⁴ Л. И. Бурбулявичус, Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, Вестн. Московск. унив., физ. сер., в. 5 (1971). ⁵ В. Д. Казарицкий, В. Ф. Киселев и др., ДАН, **195**, 116 (1970). ⁶ Г. Д. Чукин, Л. А. Игнатьева, Журн. прикл. спектроскоп., **13**, 89 (1970). ⁷ Д. Бранд, Г. Эгlington, Применение спектроскопии в органической химии, М., 1967. ⁸ H. Hartmann, E. Eisenbraun, J. Heidberg, Zs. Naturforsch., **23a**, 1689 (1968). ⁹ Ю. Д. Пименов, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, **163**, № 4, 935 (1965). ¹⁰ В. Н. Филимонов, Оптика и спектроскопия, **8**, 271 (1960).