

В. Ф. КИСЕЛЕВ, Р. В. ПРУДНИКОВ, Г. Г. ФЕДОРОВ

ЭФФЕКТ СТИМУЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ $p-n$ -ПЕРЕХОДА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 15 VI 1972)

Согласно предложенному нами донорно-акцепторному механизму адсорбции и катализа, ответственной за заряджение поверхности полупроводника при адсорбции и реакцию способность адсорбированных молекул во многих случаях является координационная связь^(1, 2). Затыгивание неподеленной пары электронов молекулы-лиганда А на внутренние орбитали атома решетки В (адсорбционный центр) приводит к появлению дополнительных эффективных зарядов δ , A^{b+} и B^{b-*} и к деформации внутримолекулярных связей молекулы А. В⁽²⁾ было показано, что реакционная способность молекулы А в первую очередь будет зависеть от степени затыгивания неподеленной пары электронов, т. е. от величины δ . Последняя определяется строением гибридных орбиталей неподеленных электронов молекулы А и химическим окружением адсорбционного центра В. Оба эти фактора, которые условно можно назвать химическими факторами, определяют основные энергетические параметры возникшего адсорбционного поверхностного состояния: E_i — энергетическое положение в зоне и C_n , C_p — сечения захвата электрона и дырки^(3, 4). С другой стороны, реакционная способность молекулы А будет зависеть от чисто электронных факторов — от числа носителей заряда, локализованных вблизи (или на) адсорбционного центра В. Появление дырки вблизи В приведет к росту δ и к еще большей деформации молекулы А, которая при определенных условиях может претерпеть каталитическое превращение. Наоборот, локализация электронов будет ослаблять координационную связь $A^{b+}B^{b-}$ и способствовать десорбции А. Заселенность адсорбционных уровней целиком определяется параметрами E_i , C_n и C_p и положением квазиуровней Ферми для электронов и дырок на поверхности.

В^(2, 4) была проанализирована роль химических факторов. На основании данных и.к. спектров и спектров я.м.р. было показано, что химическое модифицирование поверхности влияет на реакционную способность координационно-связанных адсорбированных молекул. В настоящей работе мы поставили себе целью исследовать влияние на реакционную способность электронного фактора при постоянстве химических факторов.

Возможны разные пути увеличения концентрации зарядов в приповерхностной области кристалла — приложение поперечного поля (эффект поля), освещение и инжекция в $p-n$ -переходе. Влияние поля на адсорбцию и десорбцию донорных молекул H_2O и CN_2OH на германии было обнаружено в⁽⁵⁻⁷⁾. При знаке поля (—) на германии имела место десорбция, что полностью подтверждает изложенный выше механизм. В опытах с поперечными полями, проводимых в атмосфере адсорбата, всегда есть опасность возникновения разряда между полевым электродом и исследуемой поверхностью, что может существенно исказить интерпретацию полученных данных. От этого недостатка свободен эксперимент, описанный в⁽⁸⁾, в котором авторы наблюдали десорбцию остаточных газов H_2 и N_2 с поверх-

* Для простоты мы не рассматриваем дативные связи.

ности германия при приложении поля (+) на Ge. Природа связи адсорбированных молекул с поверхностью в этой работе не обсуждается.

При большой концентрации адсорбированных молекул в опытах с эффектом поля невозможно достигнуть достаточно высокой концентрации неравновесных носителей в приповерхностной области кристалла. В связи с этим для стимулирования каталитического превращения мы впервые применили более эффективный метод — инъекцию дырок в германие-

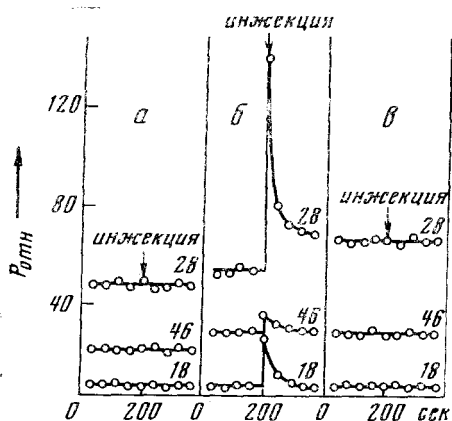


Рис. 1. Масс-спектры продуктов десорбции с поверхности $p-n$ -перехода при импульсном включении прямого тока

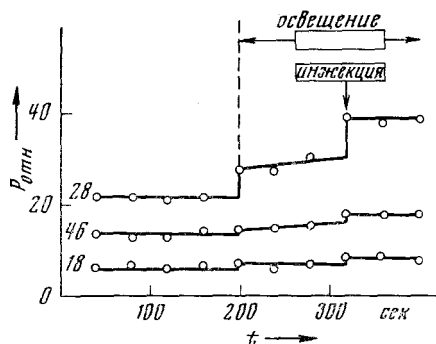


Рис. 2. Масс-спектры продуктов десорбции с поверхности $p-n$ -перехода при освещении и импульсном включении прямого тока

вом $p-n$ -переходе. В качестве удобного модельного адсорбата была выбрана муравьиная кислота.

Для увеличения рабочей поверхности $p-n$ -перехода были изготовлены специальные сплавные германиевые $p-n$ -переходы с увеличенной эффективной областью диффузии дырок в приповерхностном слое базы n -типа. Удельное сопротивление базы составляло $0,03 \text{ ом} \cdot \text{см}$. Геометрическая площадь базы n -типа была около 20 мм^2 . Для регистрации ничтожных количеств молекул, десорбирующихся со столь малой поверхности, нами был изготовлен высокочувствительный радиочастотный масс-спектрометр, обладающий в области масс $10-60$ парциальной чувствительностью $1 \cdot 10^{-11}$ тор и разрешающей способностью 50. Масс-спектры снимались в условиях статического вакуума в камере размером около 10^3 см^3 . Образцы травились в 30% H_2O_2 , отмывались в деионизованной воде и затем в течение 3 час. откачивались с помощью ионноразрядного насоса в камере масс-спектрометра при 120° . После достижения устойчивого статического вакуума 10^{-9} тор при 20° через $p-n$ -переход пропускался импульс тока в прямом направлении (инъекция дырок в n -область базы). Импульс тока подавался от батареи конденсаторов, постоянная времени разряда RC-цепочки составляла десятки миллисекунд. Одновременно записывался масс-спектр выделяющихся газов. Как видно из рис. 1а, заметной десорбции в области масс от 10 до 60 по сравнению с фоном не наблюдалось.

Далее в систему напускались пары тщательно обезгаженной муравьиной кислоты до давления 10 тор. После выдерживания образца в течение 20 мин. в парах НСООН производилось повторное вакуумирование при 20° до статического вакуума 10^{-7} тор. Импульс тока через $p-n$ -переход в прямом направлении вызывал выделение CO (масса 28), H_2O (масса 18) и НСООН (масса 46) (рис. 1б). Первый импульс приводил к практически полному разложению адсорбированной НСООН , при последующих импульсах выделения CO , H_2O и НСООН не наблюдалось (рис. 1в) *. Включение

* После 3—4 опытов активность $p-n$ -перехода резко падала. Повторное травление восстанавливало исходные свойства поверхности.

$p-n$ -перехода с адсорбированной НСООН в обратном направлении не приводило к разложению НСООН . Таким образом, эти опыты показывают, что дегидратация оставшихся на поверхности германия после откачки при 20° хемосорбированных молекул НСООН происходит только при инжекции дырок в приповерхностную область n -германия. Реакция дегидратации происходила при достижении достаточно высокого уровня инжекции дырок, когда концентрация дырок вблизи границы $p-n$ -перехода достигала $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Для исключения термического разложения НСООН за счет разогрева активной области $p-n$ -перехода при прохождении импульсов прямого тока мощность импульса

подбиралась таким образом, чтобы нагрев не превышал 40° . Изменение температуры определялось по величине обратного тока с точностью $\pm 0,2^\circ$. Для оценки термического эффекта были поставлены специальные опыты, в которых через $p-n$ -переход с адсорбированной НСООН в течение 3 час. пропускался прямой ток. Температура в области $p-n$ -перехода регулировалась изменением силы тока. Заметное выделение продуктов разложения НСООН в масс-спектре наблюдалось при температурах только выше $70-80^\circ$. Интересно отметить, что при нагревании как монокристалла Ge , так и $p-n$ -переходов с адсорбированной НСООН выше $70-100^\circ$ в масс-спектре обнаруживается CO_2 . При более высоких температурах существенную роль начинает играть реакция дегидрогенизации, что согласуется с ^(9, 10).

Дополнительное подтверждение того, что реакция дегидратации не связана с тепловым эффектом, вытекает из опытов по освещению $p-n$ -перехода белым светом. Для исключения нагрева длинноволновая часть спектра срезалась фильтром. Как видно из рис. 2, освещение приводит к выделению малых количеств CO , H_2O и НСООН . При включении импульса прямого тока (сила тока на порядок меньше по сравнению с опытами, приведенными на рис. 1) эффект возрастает. При этом температура активной области $p-n$ -перехода не поднималась выше 30° . Таким образом, вся совокупность полученных данных уверенно говорит о превалирующей роли дырок в реакции дегидратации НСООН .

Обнаруженный электрокаталитический эффект является веским аргументом в пользу развитого нами донорно-акцепторного механизма катализа. Согласно этому механизму, молекулы НСООН диффундируют через несовершенную окисную пленку германия к границе $\text{Ge}-\text{GeO}_2$, где образуют координационные связи с краевыми координационно-ненасыщенными атомами Ge (рис. 3А). Появление на этих атомах эффективных отрицательных зарядов $-\delta$ приводит к тому, что изменяется E_i или C_p (или обе эти величины) и весь адсорбционный комплекс представляет собой ловушку для дырки ⁽³⁾. Однако концентрация дырок на поверхности базы мала ($n\text{-Ge}$). При инжекции происходит захват дырки и увеличение δ . Молекула испытывает дополнительную деформацию. Согласно ⁽¹¹⁾, при вступлении молекулы НСООН в координационную связь наибольшей деформации должна подвергаться $\text{C}-\text{O}$ -связь молекулы. Развал молекулы сопровождается десорбцией CO и H_2O (рис. 3А). Часть молекул H_2O остается

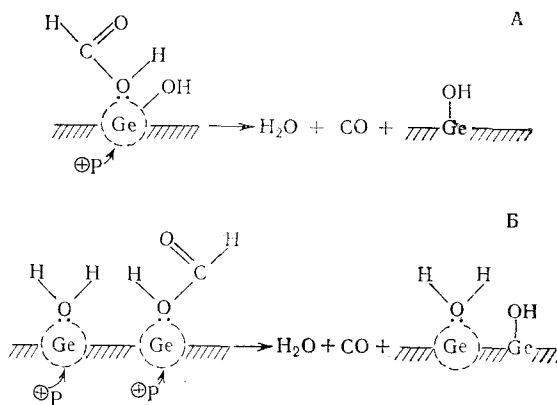


Рис. 3. Возможные схемы дегидратации НСООН

в адсорбированном состоянии. Расчет показывает, что выделившейся воды меньше, чем CO .

Не исключена и другая схема реакции. После прокаливании p — n -перехода при 120° на его поверхности остается значительное количество координационно-связанных молекул воды, которые, согласно ⁽¹²⁾, могут играть роль брэнстедовских протонных центров. Дегидратация молекулы HCOOH может протекать с участием протона молекулы H_2O (рис. 3Б). В обоих случаях избыточные дырки будут стимулировать реакцию. В ⁽¹³⁾ отмечается важная роль протонов в реакции дегидратации HCOOH . При адсорбции HCOOH на дегидратированную GeO_2 автор ⁽¹⁴⁾ наблюдал появление в и.-к. спектре полосы 3530 см^{-1} , которую он связывает с ассоциированными гидроксилами. Согласно ⁽¹²⁾, за эту полосу может быть ответственна и координационно-связанная вода.

Первые теоретические рассмотрение электроадсорбционного эффекта на идеальной поверхности полупроводника было проведено в ⁽¹⁵⁾. Автор рассмотрел случай, когда адсорбция протекает на регулярных атомах решетки и уровень инжекции очень низок, квазиуровни Ферми для электронов и дырок совпадают. Эти условия не выполняются ни в одном из описанных выше экспериментов. В этом отношении более правильны теоретические подходы ^(16, 17). Для построения теории, описывающей электронные процессы на реальных поверхностях полупроводников, необходимо в первую очередь рассмотреть распределение электронной плотности внутри адсорбционного комплекса при его взаимодействии со свободными носителями заряда, что даст возможность оценить параметры возникающих при адсорбции поверхностных состояний.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Киселев, ДАН, **176**, 124 (1967). ² В. Ф. Киселев, Кинетика и катализ, **11**, 403 (1970). ³ S. N. Kozlov, V. F. Kiselev, Yu. F. Novotzki-Vlasov, Surf. Sci., **28**, 395 (1971). ⁴ В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», 1970. ⁵ Э. П. Михеева, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, **5**, 748 (1964). ⁶ Н. П. Кейер, Э. П. Михеева, Кинетика и катализ, **10**, 288 (1969). ⁷ О. С. Фролов, О. В. Снитко, Г. Ф. Романова, Укр. физ. журн., **14**, 585 (1969). ⁸ В. И. Ляшенко, А. А. Сербя, И. И. Степко, Кинетика и катализ, **7**, 1095 (1966). ⁹ В. И. Ляшенко, Г. Ф. Романова, И. И. Степко, Проблемы кинетики и катализа, **10**, 111 (1960). ¹⁰ G. M. Schwab, Surf. Phys., 1957, p. 283. ¹¹ Н. Д. Чувылин, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, 1972. ¹² Л. А. Игнатьева, В. Ф. Киселев, Г. Д. Чукин, ДАН, **181**, 914 (1968). ¹³ Ю. Ното, К. Фукуда и др., Препринт № 37 IV Конгресса по катализу, М., 1968. ¹⁴ J. C. Manus, Kun-ichi-Matsushita, M. J. D. Low, Canad. J. Chem., **47**, 1077 (1969). ¹⁵ Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, 1960. ¹⁶ К. Хауффе, Р. Штехемессер, Сборн. Электронные явления в адсорбции и катализе, М., 1969, стр. 15. ¹⁷ V. J. Lee, J. Catal., **17**, 178 (1970).