

Г. В. МАЛИНОВА, И. А. МЯСНИКОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ КИСЛОРОДА С ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ *

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 25 III 1974)

Взаимодействие атомов кислорода с поверхностью окислов металлов, в отличие от молекул кислорода, приводит к различным поверхностным процессам, изменяющим сверхстехиометрический состав приповерхностного слоя окисла даже при низких температурах. Атомы кислорода, бомбардируя поверхность окисла — мишени, в случае химически устойчивого окисла, могут взаимодействовать с адсорбированным слоем, не затрагивая поверхности адсорбента. Примером такого процесса может служить гетерогенная рекомбинация атомов кислорода. В случае химически неустойчивого окисла свободные атомы кислорода, реагируя с дефектами решетки или со слабо связанными поверхностными атомами кислорода, могут доокислить или, напротив, частично восстановить его поверхность с образованием молекулярного кислорода. Стационарная степень окисленности поверхности в этих процессах зависит от температуры окисла, от энергии связи поверхностного кислорода и от интенсивности падающего на поверхность окисла потока атомов кислорода. Эти процессы в какой-то мере могут быть изучены экспериментально. В случае полупроводниковых окислов о них можно судить по изменению примесной электропроводности тонких пленок, изготовленных из этих окислов. Первые работы ⁽¹⁾ по исследованию взаимодействия атомов кислорода с адсорбированным слоем были выполнены этим методом в отношении окиси цинка — химически устойчивого окисла.

Цель настоящей работы состояла в изучении взаимодействия атомов кислорода с поверхностным (решеточным) кислородом окисла. Для выполнения этой задачи были выбраны окись свинца (марки ч.д.а.) ромбической модификации, предварительно прокаленная на воздухе при 600° С, и закись никеля, которая получалась термическим разложением азотнокислого никеля при 1000° в токе кислорода в течение 6 час. Перед измерениями образец окисла подвергался 4–5-часовой тренировке в вакууме при 350° с последующей обработкой кислородом ($P_{O_2}=0,6$ тор) в течение 3–4 час. при 420°. Эксперименты проводились в области температур адсорбента 25–300°. Генерация атомов кислорода в этих опытах осуществлялась пиролизом молекул двуокиси углерода или кислорода. В качестве нити накала использовалась иридиевая проволока $d=0,2$ мм. Разогрев нити накала в вакууме не вызывали изменения сопротивления окисных пленок. Кислород очищали диффузией через серебряный капилляр. Двуокись углерода получали термическим разложением карбоната магния.

Стационарная концентрация атомов кислорода около нити, рассчитанная из термодинамических данных, составляла в среднем 10^7 – 10^9 атом·см⁻³. Сопротивление пленок окиси свинца и закиси никеля измерялось электрометрическим усилителем У1-6. Для избежания влияния вакуумных смазок и масел исследование проводилось в безмасляной высоковакуумной установке с индиево-галлиевыми затворами и тефлоновыми вентилями.

* В работе принимала участие Э. С. Шмуклер.

Из полученных данных по влиянию адсорбции кислорода на сопротивление пленок окиси свинца следует, что хемосорбция молекул кислорода на окиси свинца сопровождается увеличением ее сопротивления (рис. 1, 1). Этот результат свидетельствует об электронном механизме проводимости окиси свинца. Адсорбция кислорода на закиси никеля — дырочном полупроводнике приводит к уменьшению ее сопротивления.

Интересное явление наблюдалось нами в случае адсорбции атомов кислорода на окиси свинца и закиси никеля. В этих опытах атомы кислорода генерировались пиролизом как молекул кислорода (рис. 1, 2 и рис. 3, 1),

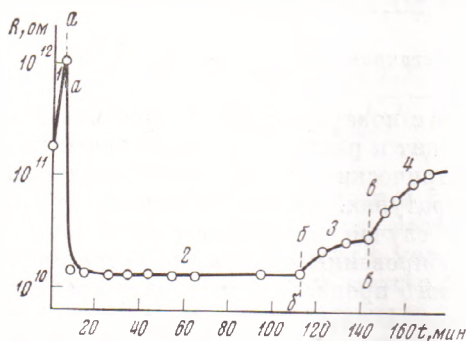


Рис. 1. Изменение сопротивления пленки окиси свинца под воздействием молекулярного кислорода (1), атомарного кислорода (2), теплового эффекта (3), молекулярного кислорода (4). *a - a* — включение, *б - б* — выключение нити накала, *в - в* — выпуск молекулярного кислорода. $T_{\text{нап}}=168^\circ\text{C}$, T нити накала 1100°C , $P_{\text{O}_2}=3 \cdot 10^{-2}$ тор

так и молекул двуокиси углерода (рис. 2, 2). Оказалось, что хемосорбция атомов кислорода, независимо от свойств материнского вещества, вызывает не увеличение сопротивления пленок окиси свинца и уменьшение сопротивления пленок закиси никеля, что следовало бы ожидать, исходя из акценторных свойств этих частиц (и как это имело место в случае адсорбции молекул кислорода (рис. 1, 1)), а противоположное изменение сопротивления (рис. 1, 2 и рис. 3, 1). Причем следует отметить, что если под влиянием хемосорбции молекул кислорода сопротивление, например, окиси свинца возрастает примерно на порядок, то под влиянием хемосорбции атомов кислорода оно уменьшается на несколько порядков! (Тепловой эффект от нити накала составляет в этих опытах незначительную величину (рис. 1, 3).)

Обнаруженное нами явление, как мы полагаем, обусловлено локальным взаимодействием свободных, налетающих из газовой фазы атомов кислорода решетки, т. е. с частичным восстановлением (!) поверхности окисной пленки атомами кислорода. Действительно, из литературных источников известно, что энергия связи кислорода в поверхностном слое данных окислов более чем в два раза меньше стандартной энтальпии образования этих окислов ($-\Delta H_{\text{рвO}}=104,1$ ккал/моль O_2 ; $\Delta H_{\text{NiO}}=114,6$ ккал/моль кислорода) (4) и составляет для окиси свинца 40 ккал/моль кислорода (4), для закиси никеля 19,5 ккал/моль кислорода (4). Энергия образования молекул кислорода составляет, как известно, $118 \pm 0,05$ ккал/моль.

В связи с обнаруженным нами аномальным эффектом изменения электропроводности окислов металлов под влиянием бомбардировки их атомами кислорода возникает вопрос, не связано ли его существование с инверсией проводимости приповерхностного слоя полупроводника, которая может возникнуть под влиянием первичной адсорбции акценторных частиц (молекул кислорода). С этим предположением, однако, не согласуются результаты, полученные при адсорбции на указанных окислах атомов кислорода, генерируемых пиролизом двуокиси углерода. Двуокись углерода является относительно инертным газом, вызывающим при адсорбции лишь незначительное изменение сопротивления окисла (рис. 2, 1). Из полученных данных (рис. 2, 2) следует, что и в этом случае наблюдается аномальный эффект изменения сопротивления пленок под влиянием атомов кислорода.

ные атомами кислорода, на знак изменения проводимости под влиянием адсорбции на них молекул кислорода, т. е. акцепторных частиц. Опыт показал, что и в этом случае адсорбция молекулярного кислорода на обработанных таким образом пленках сопровождается нормальным (обычным) изменением их сопротивления (рис. 1, 4, рис. 2, 3; рис. 3, 2). Из сказанного следует, что эти пленки и после хемосорбции на них атомов кислорода реагируют на молекулы кислорода как полупроводники *n*- и *p*-типов, т. е. сохраняют присущий им тип проводимости.

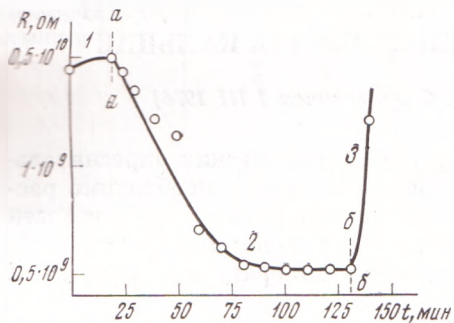


Рис. 2

Рис. 2. Изменение сопротивления пленки окиси свинца, обусловленное хемосорбцией двуокиси углерода (1), атомов кислорода (2), молекул кислорода (3). *a* - *a* - включение, *b* - *b* - выключение нити накала. $T_{\text{оп}}=203^{\circ}\text{C}$, T нити накала 1200°C , $P_{\text{CO}_2}=9 \cdot 10^{-2}$, $P_{\text{O}_2}=3 \cdot 10^{-2}$ тор

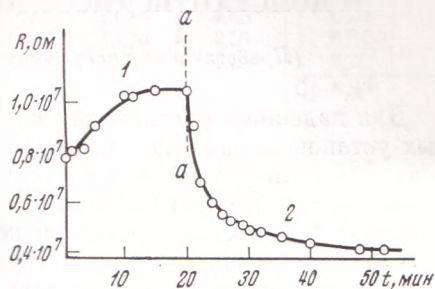


Рис. 3

Рис. 3. Изменение сопротивления пленки окиси никеля, обусловленное хемосорбцией атомов кислорода (1), молекул кислорода (2). *a* - *a* - выключение нити накала. $T_{\text{оп}}=420^{\circ}\text{C}$, T нити накала 1200°C , $P_{\text{O}_2}=6 \cdot 10^{-2}$ тор

Если же сделанное предположение об инверсии проводимости снимается, то остается в силе только первое предположение о взаимодействии свободных, налетающих из газовой фазы атомов кислорода со слабо связанными с решеткой окислов атомами кислорода.

В заключение заметим, что обнаруженное явление свидетельствует о решающей роли локальных химических взаимодействий в эффектах влияния адсорбции активных частиц на электрофизические свойства полупроводниковых окислов металлов. Кроме того, диаметрально противоположное влияние адсорбции молекул и атомов кислорода на сопротивление окисла указывает на малую степень диссоциации адсорбированных на пленках окиси свинца и окиси никеля молекул кислорода в области низких и средних температур.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
11 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Малинова, И. А. Мясников, Кинетика и катализ, т. 11, в. 6, 1499 (1970).
² К. Хауффе, Катализ. Электронные явления, ИЛ, 1958, стр. 241. ³ Е. К. Ерохин, Уч. зап. Ленингр. гос. пед. инст. им. А. И. Герцена, т. 239, 65 (1964). ⁴ В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, т. 10, в. 4, 786 (1969). ⁵ Справочник, Энергия разрыва химических связей, Изд. АН СССР, 1962.