

Э. П. МИХЕЕВА, Н. П. КЕЙЕР

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЯ ФЕРМИ
НА ХЕМОСОРБЦИЮ ПАРОВ ВОДЫ НА ОКИСЛЕННОЙ
ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА ГЕРМАНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДИКИ ЭФФЕКТА ПОЛЯ
НА ИМПУЛЬСНОМ НАПРЯЖЕНИИ**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 2 VIII 1974)

С момента создания электронной теории катализа было выполнено большое число работ с целью ее экспериментальной проверки. Изменение хемосорбционной и каталитической активности полупроводников при введении иновалентных добавок, влияющих на концентрацию электронного и дырочного газа, наблюдалось рядом авторов для многих элементов и оксидов металлов. Но однозначное объяснение механизма влияния легирования на хемосорбционные и каталитические процессы в этих работах зачастую отсутствует, так как при введении добавок наряду с изменением положения уровня Ферми могут изменяться свойства активных центров адсорбции и их концентрация.

В настоящей работе для проверки электронной теории использовался метод эффекта поля, позволяющий изучать роль уровня Ферми в хемосорбционных процессах при неизменных локальных свойствах поверхности. На возможность изменения адсорбционной и каталитической активности полупроводниковых катализаторов при наложении поперечного электрического поля было указано Волькенштейном еще в 1955 г. ⁽¹⁾. Экспериментально этот эффект был обнаружен авторами работ ⁽²⁻⁹⁾ на пленочных образцах Ge, Te, HgS, ZnO, TiO₂ манометрическим методом по изменению состава газовой фазы над образцом при включении внешнего электрического поля. Недостатком этих работ (за исключением ⁽⁶⁾) является отсутствие количественного сопоставления наблюдаемых эффектов с величиной изменения положения уровня Ферми, связанное с трудностями измерения электрофизических параметров полупроводниковых пленок.

Настоящая работа выполнена на монокристалле германия. Это позволило использовать методику эффекта поля как для изучения электроадсорбционного эффекта по знаку и величине изменения заряда поверхности, так и для достаточно точного определения степени изгиба зон на поверхности образца при наложении поля в вакууме и в газовой атмосфере. Ввиду малой поверхности монокристалла (≈ 2 см²) манометрическое измерение электроадсорбции не проводилось.

Ранее нами было получено влияние постоянного электрического поля на адсорбцию паров метанола и кислорода на монокристалле германия ⁽¹⁰⁻¹²⁾. Но количественное изучение электроадсорбционного эффекта при использовании постоянного напряжения затруднительно вследствие перехода индуцированного полем заряда на медленные поверхностные состояния, сопровождающегося уменьшением степени изгиба зон. Поэтому в настоящей работе предлагается использовать методику эффекта поля на импульсном напряжении с длительностью импульсов 10^{-1} — 10^{-3} сек. Изучение влияния поля на адсорбцию паров воды проводилось при давлениях 10^{-1} — 10^{-3} тор и полях напряженностью не выше $5 \cdot 10^5$ в/см.

Влияние импульсного поля на адсорбцию паров воды было изучено на четырех образцах германия, предварительно протравленных в травителе, состоящем из H_2O_2 с добавлением $NaOH$. Вариация состава травителя и времени выдержки образцов в комнатной атмосфере позволила получить поверхности монокристалла с различными значениями изгиба зон. Тренировка образцов проводилась в вакууме 10^{-6} тор при температуре $450^\circ K$.

Вода адсорбируется на монокристалле германия как газ-донор с увеличением положительного заряда поверхности на 10^{-9} кул/см² при давлении 10^{-3} тор. Кривые захвата заряда на «быстрые» поверхностные состояния, измеренные в вакууме и после адсорбции паров воды, обнаруживают

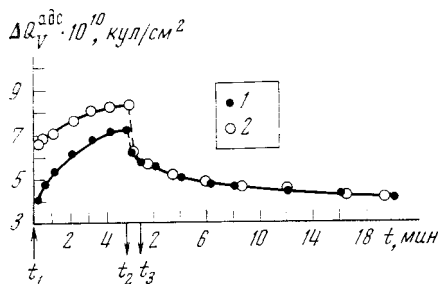


Рис. 1

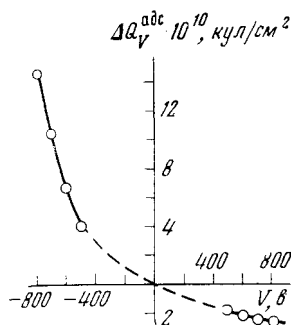


Рис. 2

Рис. 1. Временная зависимость величины изменения заряда поверхности ΔQ_V^{adc} при включении (в момент t_1) и выключении (в момент t_2) импульсного напряжения с различными длительностями импульсов. 1 — 10^{-2} сек., 2 — 10^{-3} сек. Измерения ΔQ_V^{adc} были проведены в интервалах между импульсами

Рис. 2. Зависимость электроадсорбционного эффекта от амплитуды импульсного поля

уменьшение концентрации «быстрых» как донорных, так и акцепторных поверхностных состояний, что согласуется с результатами работы (13).

На оттренированной в вакууме поверхности включение импульсного поля с длительностью импульсов 10^{-3} – 10^{-1} сек. и скважностью, равной 100, не приводит к изменению заряда поверхности.

После адсорбции паров воды наблюдается увеличение положительного заряда поверхности при включении импульсного поля положительной полярности на германии, понижающего положение уровня Ферми на поверхности полупроводника. Поле противоположного знака, повышающее положение уровня Ферми на поверхности образца, приводит к уменьшению изменения положительного заряда при адсорбции паров воды. Таким образом, знак эффекта согласуется с представлениями электронной теории хемосорбции.

На рис. 1 представлена временная зависимость электроадсорбционного эффекта для двух частот импульсного напряжения. Наибольшие изменения положительного заряда поверхности наблюдались в первые моменты времени после включения поля, затем следовало медленное возрастание величины ΔQ_V^{adc} до стационарного значения, отвечающего новому электронно-адсорбционному равновесию на поверхности германия. При выключении импульсного поля наблюдалась релаксация заряда поверхности к его равновесному значению до включения поля.

При наличии импульсного поля ΔQ_V^{adc} больше на более высоких частотах, но при выключении поля после завершения быстрого процесса релаксации изменение поверхностного заряда становится одинаковым для разных частот импульсного напряжения (рис. 1). На основании изучения кинетики обратного перехода заряда с поверхностных состояний в объем полупроводника может быть сделано предположение об участии в процес-

Влияние импульсного поля на адсорбцию паров воды

Номер образ-ца	Изгиб зон в вакууме, $\frac{Y_{S0}}{kT/e}$	Заряд, индуцированный полем Q_{Si} , кул/см ²	Изменение изгиба зон при наложении поля ΔY_{S^v} , kT/e	Изменение концентрации заряженной формы хемосорбции ΔQ_V^{adc} , $e \cdot 10^{-2}$, см ⁻²	$\frac{\Delta Q_V^{adc}}{e} \exp[-\Delta Y_{S^v}] \cdot 10^{-7} = N_0 \exp\left[\frac{\epsilon_t - e\varphi_{S0}}{kT}\right] \cdot 10^{-7} = const$	Концентрация нейтральной формы N_0 хемосорбции, см ⁻² при $\epsilon_t = -6,5kT$	$N_V^+ \cdot 10^{-2}$, см ⁻² , рассчитанная по формуле (1) при $\epsilon_t = -6,5kT$
1	-0,4	27,2	4,0	3,12	5,6	$9 \cdot 10^{10}$	3,3
		31,7	4,3	4,43	6,0		4,47
		36,2	4,6	5,62	5,62		6,05
2	+1,6	25,0	5,6	2,5	0,93	$11 \cdot 10^{10}$	2,72
		30,0	6,0	4,2	1,04		4,05
		35,0	6,4	6,5	1,09		6,05
		40,0	6,9	9,05	0,9		10,0
3	-1,8	24,5	3,2	2,8	11,4	$4,5 \cdot 10^{10}$	3,0
		28,0	3,4	3,75	12,6		3,7
		31,5	3,6	4,87	13,3		4,5
4	-1,8	30,0	3,0	1,25	6,2	$2 \cdot 10^{10}$	1,1
		35,0	3,4	1,87	6,25		1,8
		40,0	3,8	2,5	5,6		2,44

се двух локальных уровней с постоянными времени, равными 5—7 сек. и 30—40 мин.

Зависимость электроадсорбции от напряженности электрического поля обнаруживает несимметричность эффекта относительно знака поля (рис. 2). Увеличение положительного заряда поверхности при включении поля отрицательной полярности на полевом электроде в несколько раз превосходит уменьшение положительного заряда при включении поля другого знака. При увеличении амплитуды импульсного поля электроадсорбционный эффект экспоненциально возрастает, а влияние поля на десорбцию имеет тенденцию к насыщению. Эти результаты согласуются с расчетами электронной теории хемосорбции (14).

Возможность количественного сопоставления изменения концентрации заряженной формы хемосорбции под влиянием импульсного поля от величины смещения положения уровня Ферми ΔY_{S^v} следует из экспериментальных фактов: 1) наличие квазиравновесия в указанном интервале частот, 2) постоянство величины изменения поверхностного потенциала для всех импульсов заданной амплитуды.

Результаты сопоставления величины ΔQ_V^{adc} , измеренной в момент t_3 (рис. 1) после завершения процесса быстрой релаксации и не зависящей от частоты импульсного поля, от изменения поверхностного потенциала ΔY_{S^v} представлены в табл. 1.

Для всех четырех образцов выполняется соотношение электронной теории хемосорбции между концентрацией заряженной формы хемосорбции N_V^+ и положением уровня Ферми на поверхности полупроводника, полученное в предположении о существовании одного локального уровня хемосорбированных молекул (14).

$$N_V^+ = \frac{\Delta Q_V^{adc}}{e} = N_0 \exp\left(\frac{\epsilon_t - e\varphi_{S0}}{kT}\right) \exp \Delta Y_{S^v},$$

где N_0 — концентрация нейтральной формы хемосорбции, ε_i и $e\varphi_{s0}$ — энергетическое положение локального уровня и уровня Ферми, отсчитанное от середины запрещенной зоны на поверхности полупроводника.

Количественное согласие зависимости электроадсорбционного эффекта от амплитуды импульсов может быть получено с использованием «эффективного» локального уровня с энергетическим положением $\varepsilon_i = -6,5 kT$, известного из работ по эффекту поля (¹⁵). Рассчитанное при таких условиях значение концентрации нейтральной формы хемосорбции по порядку величины согласуется с результатами адсорбционных измерений.

Участие дырки валентной зоны в образовании связи молекулы воды с поверхностью германия приводит к повышению прочности этой связи. Это подтверждается результатами следующего эксперимента. После вымораживания газа в системе изменение положительного заряда поверхности при включении поля, индуцирующего дырки в полупроводник, уменьшилось в несколько раз, в то время как влияние поля на десорбцию изменилось незначительно. По-видимому, при понижении давления паров воды происходит прежде всего десорбция молекул, адсорбированных в нейтральной форме.

В работах Киселева и Ржанова (¹³, ¹⁶) показано, что вода адсорбируется на окисленной поверхности германия по координационному механизму вблизи поверхности дефектов, являющихся центрами захвата дырок и электронов из объема полупроводника.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что и в этом случае для интерпретации электроадсорбционного эффекта могут быть использованы представления электронной теории о двух формах адсорбции — нейтральной и заряженной, различающихся прочностью связи адсорбированных молекул с поверхностью полупроводника. Концентрация молекул воды, адсорбированных с участием свободных носителей кристаллической решетки, определяется положением уровня Ферми на поверхности образца, согласно соотношениям электронной теории хемосорбции.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
1 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 8, 1955, стр. 201.
² В. И. Ляшенко, А. А. Серба, И. И. Степко, Докл. АН УССР, т. 3, 350 (1962). ³ В. И. Ляшенко, А. А. Серба, И. И. Степко, Кинетика и катализ, т. 7, 1095 (1966). ⁴ Л. И. Иванкив, З. В. Солянин, Укр. физ. журн., т. 13, 852 (1968). ⁵ Л. И. Иванкив, А. М. Музычук, З. В. Солянин, Укр. физ. журн., т. 14, 1227 (1969). ⁶ Н. П. Кейер, Э. П. Михеева, Л. М. Усольцева, ДАН, т. 182, 130 (1968). ⁷ Н. П. Кейер, Э. П. Михеева, Л. М. Усольцева, Кинетика и катализ, т. 11, 1009 (1970). ⁸ Л. И. Иванкив, Л. М. Музычук, ЖФХ, т. 42, 424 (1968). ⁹ S. A. Hocking, J. R. Lane, Surface Sci., v. 11, 163 (1968). ¹⁰ Э. П. Михеева, Н. П. Кейер, Кинетика и катализ, т. 5, 748 (1964). ¹¹ Э. П. Михеева, Н. П. Кейер, Сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, Новосибирск, т. 3, 1965, стр. 181. ¹² Н. П. Кейер, Э. П. Михеева, Кинетика и катализ, т. 10, 288 (1969). ¹³ А. В. Ржанов, Исследования некоторых электронных процессов на поверхности германия, Тр. Физич. инст. им. П. Н. Лебедева АН СССР, т. 20 (1963). ¹⁴ В. Г. Бару, Ф. Ф. Волькенштейн, ДАН, т. 167, 1314 (1966). ¹⁵ Электронные явления на поверхности полупроводников, Сб. под ред. В. И. Ляшенко, Киев, 1968, стр. 144. ¹⁶ В. Ф. Киселев, Сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 13, 249 (1968).