

УДК 541.128.35

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, В. Л. ВИНЕЦКИЙ,
И. В. КЕЛЬМАН

ВЫЧИСЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПЛЕНКИ, НАНЕСЕННОЙ НА МЕТАЛЛ

В литературе имеется ряд экспериментальных данных, указывающих, что каталитические свойства полупроводникового материала изменяются при приведении его в контакт с металлом. Так, энергия активации реакции окисления окиси серы, протекающей на окиси железа, падала при нанесении последней в виде тонкой пленки на серебро с 31 до 13 ккал/моль⁽¹⁾. В работе⁽²⁾ была изучена зависимость энергии активации реакции окисления водорода от толщины пленки окиси никеля, покрывающей серебро. При утончении пленки с 350 до 150 Å энергия активации увеличилась с 20 до 43,5 ккал/моль. Эти результаты могут быть интерпретированы в рамках электронной теории катализа⁽³⁾, согласно которой скорость процесса, катализируемого полупроводником, зависит от энергетического расстояния между дном зоны проводимости (на котором обычно полагают роль потенциальной энергии) и уровнем Ферми. Энергетические зоны полупроводника на расстоянии длины экранирования от его контакта с металлом оказываются искривленными⁽⁴⁾. Поэтому при толщине пленки d , меньшей длины экранирования, указанное энергетическое расстояние на ее поверхности отличается от своего значения μ без влияния контакта на величину потенциальной энергии электрона в поле контакта ϕ_d (рис. 1, где штрих-пунктирными линиями обозначены края энергетических зон без влияния контакта). Как будет показано ниже, значение ϕ_d является функцией толщины пленки, что обуславливает обнаруженный в⁽²⁾

эффект. Теоретически этот вопрос был качественно изучен в⁽³⁾. В настоящей работе мы дадим количественную трактовку этого явления.

Используя теорию контакта металл — полупроводник⁽⁴⁾, в первую очередь рассчитаем распределение потенциальной энергии электрона ϕ в n -полупроводниковой пленке, подчиняющееся следующему дифференциальному уравнению:

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{4\pi q^2 N}{\epsilon} \left(1 - \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \right), \quad (1)$$

где ось OZ направлена перпендикулярно к поверхности раздела фаз, на которой положено начало отсчета; q — элементарный заряд; N — концентрация атомов донорной примеси; ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Так как электрическое поле двойного заряженного слоя за его пределами равно нулю, то

$$d\phi/dz|_{z=a}=0. \quad (2)$$

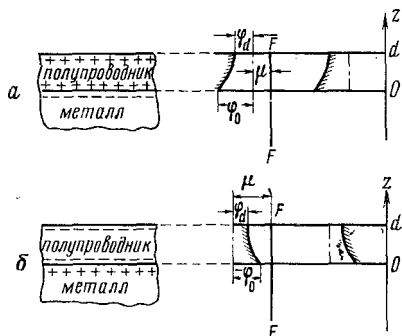


Рис. 1. Распределение потенциальной энергии электрона в полупроводниковой пленке, нанесенной на металл:
а — $\chi_m > \chi_n$, б — $\chi_m < \chi_n$

рой положено начало отсчета; q — элементарный заряд; N — концентрация атомов донорной примеси; ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Так как электрическое поле двойного заряженного слоя за его пределами равно нулю, то

В случае, когда работа выхода металла χ_m превышает таковую полупроводника χ_n и полупроводниковая пленка обеднена электронами (рис. 1а), условие на границе раздела фаз имеет вид

$$\varphi(z=0) = \varphi_0 = |\chi_m - \chi_n|, \quad (3)$$

а приближенный метод решения уравнения (1) состоит в пренебрежении экспонентой в правой его части. Окончательно

$$\varphi(z) = \varphi_0 - p k T (d - z/2) z$$

и

$$\varphi_d = \varphi_0 - k T \frac{p}{2} d^2, \quad (4)$$

где $p = 4\pi q^2 N / \epsilon k T$. Согласно электронной теории катализа ⁽³⁾, скорость реакции донорного типа дается формулой $g_d = K_1 \exp(-\mu/kT)$, а акцепторного типа — $g_A = K_2 \exp(\mu/kT)$, где K_1 и K_2 — коэффициенты пропорциональности, зависящие от парциальных давлений реагирующих газов или их концентраций в растворе. Для пленки, покрывающей металл, при помощи (4) получаем выражения:

$$g_d = K_1 \exp\left(-\frac{\mu - \varphi_d}{kT}\right) = K_1 \exp\left(\frac{\varphi_0 - \mu}{kT} - \frac{p}{2} d^2\right), \quad (5)$$

$$g_A = K_2 \exp\left(\frac{\mu - \varphi_d}{kT}\right) = K_2 \exp\left(\frac{\mu - \varphi_0}{kT} + \frac{p}{2} d^2\right). \quad (6)$$

Таким образом, если толщина пленки полупроводника меньше длины экранирования поля контакта ($l = \sqrt{2\varphi_0/pkT}$ ⁽⁴⁾), то нанесение на металлический носитель оказывает на нее промотирующее действие по отношению к донорным реакциям и отравляет ее по отношению к акцепторным реакциям.

Если выполняется соотношение $\chi_m < \chi_n$, и пленка заряжена отрицательно (рис. 1б), то граничное условие (3) необходимо заменить следующим:

$$\varphi(z=0) = -\varphi_0. \quad (7)$$

Отбрасывая единицу в правой части уравнения (1), для случая сильного ($|\varphi_0 - \varphi_d| \gg kT$) загиба зон в пленке приближенно получаем

$$\varphi_d = 2kT \ln [\exp(-\varphi_0/2kT) + \sqrt{p/2} d], \quad (8)$$

$$g_d = K_1 \frac{p}{2} d^2 \exp(-\mu/kT), \quad (9)$$

$$g_A = K_2 \frac{2}{pd^2} \exp(\mu/kT). \quad (10)$$

Критерий применимости этих формул суть $d \gg \sqrt{2/p} \exp(-\varphi_0/2kT)$. Согласно ⁽⁵⁾, длина экранирования равна $l = \sqrt{2/p} [1 - \exp(-\varphi_0/2kT)]$, откуда следует, что $\sqrt{p/2} d < 1$. Поэтому из формул (9) и (10) можно заключить, что нанесение пленки на металл и ее утончение замедляет скорость донорных и увеличивает скорость акцепторных реакций.

Окисление водорода в условиях эксперимента ⁽²⁾ является донорной реакцией, а работа выхода окиси никеля превышает таковую серебра. Этому случаю соответствует формула (10). Комбинируя ее с известной формулой $g = K \exp(-E/RT)$, где E — энергия активации процесса, R — га-

зовая постоянная, находим связь между любыми тремя значениями толщины пленки и соответствующими им значениями энергии активации

$$(E_1 - E_0) / (E_2 - E_0) = \ln(d_0/d_1) / \ln(d_0/d_2). \quad (11)$$

Это соотношение с точностью $\sim 10\%$ реализуется на опыте, причем значениям E и d с индексами 1 и 2 соответствуют крайние точки экспериментальной кривой, а с индексом 0 — средняя точка.

Институт органического катализа
и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
8 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ G.-M. Schwab, H. Derleth, Zs. phys. Chem., Neue Folge, B. 53, 1 (1967). ² G.-M. Schwab, R. Siegert, ibid., B. 50, 191 (1966). ³ Ф. Ф. Волькенштейн, Физико-химия поверхности полупроводников, М., 1973. ⁴ Г. Е. Пикус, Основы теории полупроводниковых приборов, М., 1965. ⁵ Д. В. Сокольский, В. Л. Винецкий и др., Изв. АН КазССР, сер. физ.-мат., № 2, 55 (1973).