

02;11;12

Эмиссия электронов с поверхности твердых тел, стимулированная электрическим полем и гетерогенной химической реакцией

© В.Ф. Харламов, А.В. Седов, С.Н. Ромашин

Орловский государственный технический университет

E-mail: kharl@ostu.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2004 г.

Предложен метод изучения электронной аккомодации при протекании химических реакций на границе твердых тел (металлов, полупроводников) и газов. Обнаружено явление увеличения в 10^3 – 10^5 раз туннельного тока электронов с поверхности твердых тел (Ni, Cu, Si, сталь) при протекании гетерогенной химической реакции ($H + H \rightarrow H_2$). Обнаружены автоколебания стимулированного туннельного тока. Предложен метод изучения строения поверхностных каталитических центров с пространственным разрешением до 10^{-9} м.

При протекании гетерогенных химических реакций на границе твердых тел и газов стабилизация молекул промежуточных веществ и продукта обусловлена энергообменом между реагирующими частицами и поверхностью. В нем участвуют кристаллическая решетка (фотоны) и электроны твердого тела. Электронное возбуждение полупроводников в ходе гетерогенных химических реакций сопровождается люминесценцией [1], неравновесной электропроводностью [2] и эмиссией электронов [3]. В случае металлов методы контроля за возникновением возбужденных электронов в твердом теле при протекании гетерогенных химических реакций на их поверхности не развиты. Хемоэмиссия

электронов с поверхности металлов наблюдается в редких случаях (если работа выхода поверхности мала и др.) [3–6].

В настоящей работе показано, что для контроля за электронной аккомодацией при протекании химических реакций на поверхности твердых тел может быть использован туннельный эффект, заключающийся в проникновении электронов из твердого тела — катализатора реакции в газовую среду сквозь потенциальный барьер на межфазной границе, параметры которого зависят от напряженности электрического поля между катализатором-катодом и острием-анодом.

Экспериментальная установка описана в работах [7,8]. В опытах использовали иглу из нержавеющей стали с радиусом кривизны острия $2\ \mu\text{m}$. Твердое тело и иглу, расположенную перпендикулярно, помещали в проточный реактор, стенки которого можно нагревать до температуры 500 К. Зазор между твердым телом и острием иглы $d = (2-20)\ \mu\text{m}$ регулировали с помощью механического манипулятора в сифонном исполнении, соединенного с микрометром [7]. Образцами твердых тел служили: медная пластина; легированный фосфором кристалл кремния с удельным сопротивлением $1\ \Omega \cdot \text{cm}$; пленка никеля толщиной $3 \cdot 10^{-8}\ \text{m}$, напыленная на кристалл кремния. Для электронного возбуждения твердых тел использовалась реакция рекомбинации атомов водорода $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Через реактор непрерывно прокачивали водород чистотой 99.995% при давлении 50 Па. Диссоциацию молекул водорода осуществляли с помощью высокочастотного разряда в газе. При измерении туннельного тока высокочастотный разряд создавал помеху не более $1 \cdot 10^{-14}\ \text{A}$. Излучение разряда поглощалось рогом Вуда. Возникающие в зоне разряда колебательно- и электронно-возбужденные молекулы в процессе диффузии в реактор испытывали не менее 10^3 столкновений с молекулами газа, вследствие чего теряли избыток энергии [9]. Из разрядной трубки в реактор поступала смесь атомов и молекул водорода, находящихся в основных электронных и колебательных состояниях. Концентрация атомов H в реакторе, измеренная методом термозонда, равнялась $n = 3 \cdot 10^{13}\ \text{cm}^{-3}$. С помощью термопары и терморезистора установлено, что увеличение температуры образцов в результате протекания на их поверхности реакции рекомбинации атомов водорода не превышает 0.2 К.

Между твердым телом и иглой прикладывали регулируемое напряжение $U = \pm(0-500)\ \text{V}$. После включения источника атомарного водорода наблюдается скачкообразный рост в 10^3-10^5 раз тока электронной эмиссии с поверхности всех исследованных тел, а также

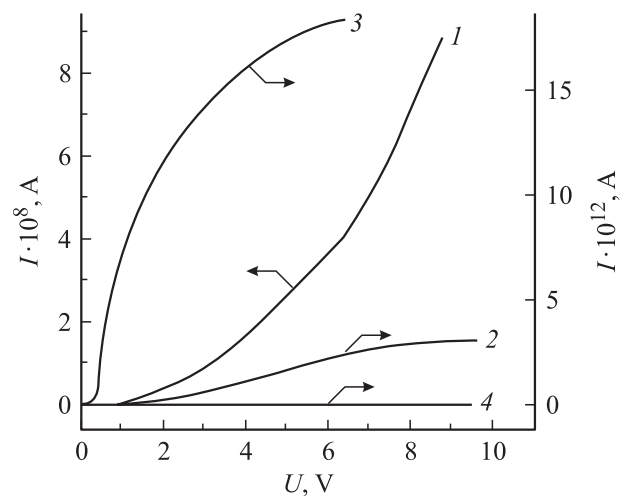


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики туннельного тока электронов с поверхности кремния (1, 2) и никеля (3, 4) в среде атомарного водорода (1, 3) и в среде молекул H_2 (2, 4). $d = 2 \mu m$; $T = 295 K$.

с поверхности иглы. При постоянной напряженности электрического поля в процессе выдержки образцов в среде атомов H ($\sim 1 h$) величина туннельного тока возрастает в десятки раз в связи с очисткой поверхности атомарным водородом от окисных пленок, увеличивающих работу выхода поверхности. По этой же причине туннельный ток резко возрастает после прогрева образцов при $T = 400 K$ в среде атомов H . Величина тока зависит от материала твердого тела и напряженности поля. Вольт-амперные характеристики нелинейны (рис. 1). Если при фиксированном напряжении изменять расстояние d между твердым телом и острием, то туннельный ток быстро убывает с ростом d (рис. 2). Кинетические кривые $I(t)$ изменения туннельного тока после включения источника атомов водорода (в случае образцов с очищенной атомами H поверхностью) имеют сложный вид, их форма зависит от природы образца. После выключения источника атомарного водорода туннельный ток резко уменьшается (рис. 3).

Сильное влияние материала образца и состояния его поверхности на форму кривых $I(t)$, $I(U)$, $I(d)$ свидетельствует о том, что носителями

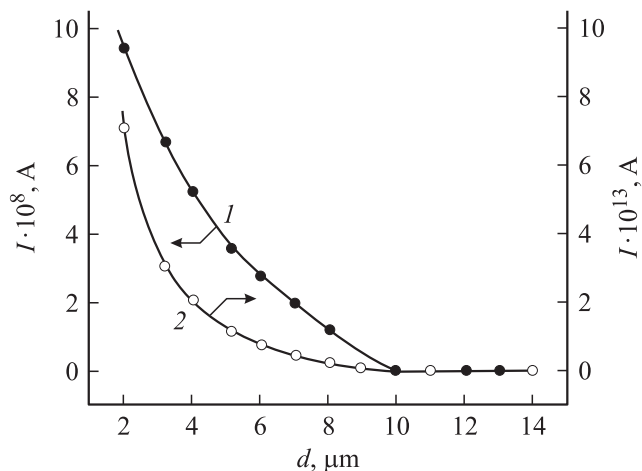


Рис. 2. Зависимость туннельного тока электронов с поверхности кремния от расстояния между острием иглы и кристаллом в среде атомарного водорода (1) и в среде молекул H_2 (2). $U = 10 \text{ V}$; $T = 295 \text{ K}$.

тока являются электроны, испущенные поверхностью твердого тела, а не электроны, проникшие в реактор из плазмы разряда. В условиях опытов после включения и выключения источника атомов водорода скорость J их гетерогенной рекомбинации на поверхности никеля, меди и других твердых тел испытывает скачкообразные изменения и кинетическая кривая $J(t)$ имеет прямоугольную форму, при этом постоянная времени заполнения поверхности твердых тел адсорбированными атомами водорода равна $\sim 10^2 \text{ s}$ [7,8,10], что совпадает с постоянной времени изменения туннельного тока после включения источника атомов H (рис. 3). Поэтому форму кинетических кривых $I(t)$ определяют процесс возникновения возбужденных электронов в ходе гетерогенной реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ и процесс изменения работы выхода при установлении адсорбционного равновесия, а также вследствие протекания реакции. Форме кривых $I(t)$ соответствует возбуждение электронов в актах рекомбинации атомов, но не в актах их адсорбции.

В расчете на одну образующуюся на поверхности молекулу H_2 для выхода стимулированной эмиссии электронов используем оценку: $\eta = \eta_1 \eta_2 = I(\pi e J r^2)^{-1}$, где η_1 — вероятность возникновения возбу-

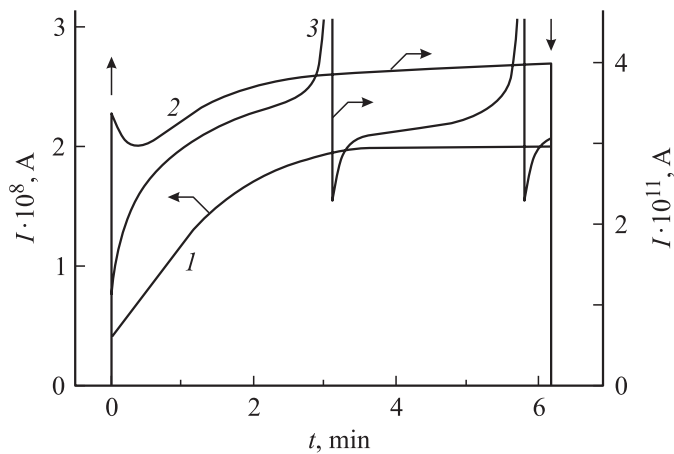


Рис. 3. Изменение со временем после включения (↑) и выключения (↓) источника атомарного водорода туннельного тока электронов с поверхности кремния (1) и никеля (2, 3). 1 — $U = 4 \text{ V}$; 2 — $U = 70 \text{ V}$; 3 (уменьшено в 1.5 раза) — $U = 100 \text{ V}$. $d = 2 \mu\text{m}$; $T = 295 \text{ K}$.

жденного электрона в твердом теле в акте химического превращения $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$; η_2 — вероятность его туннелирования; I — измеренный в опытах туннельный ток; e — заряд электрона; $J = 0.25nv\gamma$; v — средняя скорость теплового движения атомов H в газе; γ — коэффициент их гетерогенной рекомбинации на поверхности твердого тела; r — радиус эмиссионного пятна на поверхности катода, испускающего электроны в направлении иглы — анода. Для никеля $\gamma \approx 0.1$, для кремния $\gamma \approx 10^{-2}$ [11]. В случае кремния (рис. 2, кривая 1) ток не мал при $d < 10 \mu\text{m}$. Поэтому, полагая радиус эмиссионного пятна на катоде равным $10 \mu\text{m}$ и используя значения $\gamma = 10^{-2}$, $I = 9 \cdot 10^{-8} \text{ A}$, находим $\eta = 9$. В случае никеля в аналогичных условиях ($U = 10 \text{ V}$) получено $I = 3 \cdot 10^{-11} \text{ A}$, $r = 15 \mu\text{m}$, отсюда $\eta = 10^{-4}$. Эти данные можно объяснить так: с поверхности никеля туннелируют возбужденные в ходе реакции электроны, а в случае Si атомарный водород стимулирует туннельный ток, благодаря уменьшению работы выхода вследствие ионизации поверхностных электронных состояний в ходе реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, вклад возбужденных электронов с туннельный ток пренебрежимо мал.

Обнаружены автоколебания туннельного тока с поверхности пленки никеля на кремнии в среде атомарного водорода: периодически, на время (2–8) с величина тока увеличивается в $\sim 10^3$ раз ($I_{\max} > 1 \cdot 10^{-7}$ А) (рис. 3, кривая 3). Эффект воспроизводится на разных образцах и возникает после длительной (~ 3 h) выдержки никеля в среде атомов Н. В процессе автоколебаний тока электрическое напряжение, приложенное между пленкой Ni и иглой, остается постоянным. Для возникновения автоколебаний тока необходимо, чтобы это напряжение превышало критическое значение, величина которого зависит от предьстории образца [$U = (80–400)$ В]. Увеличение расстояния d между иглой и твердым телом при $U = \text{const}$ сопровождается увеличением периода колебаний тока. Увеличение температуры до 400 К приводит к уменьшению амплитуды автоколебаний тока на 3 порядка и уменьшению периода автоколебаний в 5 раз. Изучено влияние атомарного водорода на сопротивление пленки никеля на кремнии, оно оказалось несущественным. Атомы водорода в металлах аккумулируют подводимую к твердому телу энергию, вследствие чего начинают интенсивно мигрировать и выходить из металла, что стимулирует перестройку дефектной структуры кристаллической решетки [12]. Поэтому полученные данные можно объяснить тем, что при абсорбции и адсорбции атомов Н благодаря действию электрического поля и химической реакции $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ поверхность никеля оказывается в неустойчивом (напряженном) состоянии. Скачкообразная релаксация поверхности сопровождается энерговыделением, дополнительной эмиссией электронов и десорбцией водорода, после чего цикл повторяется.

На основании полученных результатов может быть развит метод изучения электронной аккомодации при протекании произвольных химических реакций на границе твердых тел и активных газов. Измеренные в стационарных условиях кривые $I(E)$, $I_1(E)$, $A(J)$, где E — напряженность электрического поля, I_1 — туннельный ток в инертной газовой среде, A — работа выхода катода, дадут информацию об энергетическом спектре возбужденных электронов, возникающих в актах химических превращений на поверхности.

Измерение туннельного тока электронов, стимулированного гетерогенной химической реакцией, можно осуществлять в режиме сканирования острия (анода) вдоль поверхности твердого тела (катода). В этом случае будет получена информация о структуре и распределении на поверхности центров, ответственных за хемоэмиссию электронов. Эти центры, участвуя в поверхностном энергообмене и способствуя

стабилизации молекул промежуточных веществ или продукта реакции, являются активными центрами гетерогенного катализа. Вначале, используя метод сканирующей туннельной микроскопии, при фиксированном туннельном токе I_1 производится сканирование поверхности в нейтральной газовой среде с целью определения ее микрорельефа. Затем, в условиях протекания гетерогенной реакции производится повторное сканирование поверхности катализатора при том же фиксированном туннельном токе $I = I_1$. Полученные два изображения поверхности дадут информацию о положении на поверхности активных центров катализа и их структуре. Сделаем оценки. Пусть выполняются равенства $\eta = 0.1$; $I = 10^{-14}$ А. Тогда для того, чтобы пространственное разрешение метода изучения структуры активных центров гетерогенного катализа имело величину $\sim 10^{-9}$ м, должны выполняться условия: $r \approx 10^{-9}$ м, $J = I(\pi e \eta r^2)^{-1} \approx 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для большого числа гетерогенных химических реакций это значение скорости реакции может быть получено. Например, в случае рекомбинации атомов водорода $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ на поверхности кремния концентрация атомов H в газовой среде должна составлять величину $n = J(0.25v\gamma)^{-1} = 3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Поверхность катализатора всегда неоднородна. Предложенный метод исследований позволяет судить о роли этой неоднородности в каталитическом ускорении гетерогенных реакций, о существовании активных центров катализа, о каталитической активности отдельных участков микрорельефа поверхности, о динамике изменения этой активности, о связи между каталитической активностью микронеоднородностей и их структурными перестройками, деградацией и распылением в ходе реакции.

Список литературы

- [1] Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. 278 с.
- [2] Гранкин В.П., Стыров В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 7. С. 403–406.
- [3] Харламов В.Ф. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 946–950.
- [4] Харламов В.Ф. // Изв. вузов. Физика. 1977. № 2. С. 125–126.
- [5] Барелко В.В., Володин Ю.Е., Генькин Е.С. // Теорет. основы химич. технологии. 1995. Т. 29. № 1. С. 46–60; № 2. С. 192–204.
- [6] Greber T. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 222. N 3. P. 292–296.

- [7] Харламов В.Ф., Крутовский Е.П., Мосин Ю.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 5. С. 23–27.
- [8] Харламов В.Ф., Рогожина Т.С. // Журн. физической химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 632–635.
- [9] *Borrell*. Molecular Relaxation Processes. London: The Chemical Society, 1966. 263 p.
- [10] Харламов В.Ф., Рогожина Т.С., Бармин А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 13. С. 67–73; 2003. Т. 29. В. 7. С. 87–95.
- [11] Кислюк М.У. // Химич. физика. 1989. № 1. С. 59–67.
- [12] Тюрин Ю.И., Чернов И.П. // ДАН. 1999. Т. 367. № 3. С. 328–333.