

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.

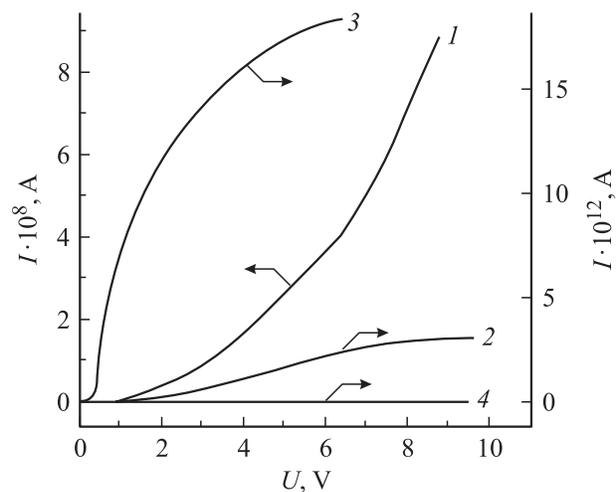
При протекании гетерогенных химических реакций на границе твердых тел и газов стабилизация молекул промежуточных веществ и продукта обусловлена энергообменом между реагирующими частицами и поверхностью. В нем участвуют кристаллическая решетка (фотоны) и электроны твердого тела. Электронное возбуждение 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.

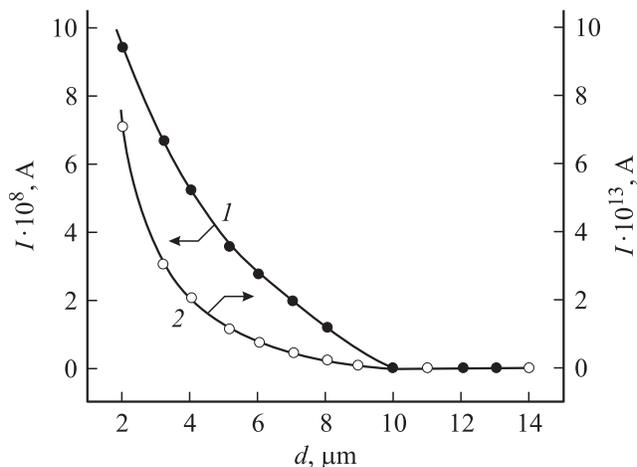
Между твердым телом и иглой прикладывали регулируемое напряжение  $U = \pm(0-500)\ \text{V}$ . После включения источника атомарного водорода наблюдается скачкообразный рост в  $10^3-10^5$  раз тока электронной эмиссии с поверхности всех исследованных тел, а также



**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).

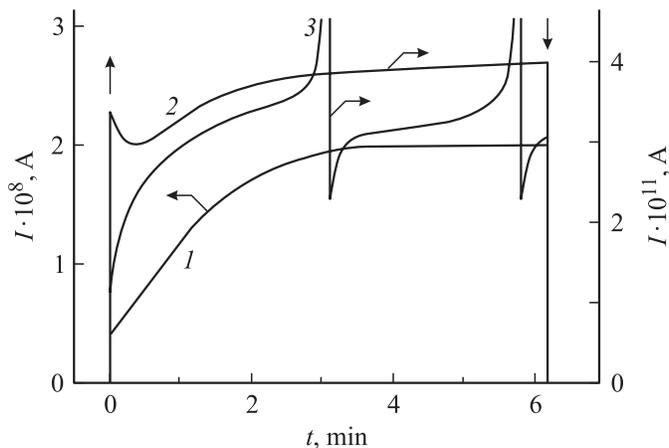
Сильное влияние материала образца и состояния его поверхности на форму кривых  $I(t)$ ,  $I(U)$ ,  $I(d)$  свидетельствует о том, что носителями



**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  $\text{H}_2$  (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  $\text{H}$  (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  $\text{H}_2$  для выхода стимулированной эмиссии электронов используем оценку:  $\eta = \eta_1 \eta_2 = I(\pi e J r^2)^{-1}$ , где  $\eta_1$  — 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  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ;  $\eta_2$  — 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;  $\gamma$  — 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 ( $\sim 3$  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 хемозмиссию 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.