

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 6

ИЮНЬ — 1989

ТОМ LVIII

МОСКВА  
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128.3

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ  
И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ*Михеева Э. П.*

Рассмотрены работы по влиянию электрического поля на хемосорбционные и катализитические свойства полупроводниковых катализаторов, выполненные с целью проверки основных положений электронной теории катализа. Показано, что из-за высокой плотности поверхностных состояний возможность управления электроникой поверхности поликристаллических катализаторов методом поля крайне ограничена. Обсуждены возможные пути регулирования хемосорбционной и катализитической активности твердых катализаторов с помощью внешнего электрического поля: 1) изменение концентрации полярных молекул в сильных неоднородных локальных полях вблизи поверхности, 2) активация поверхностных соединений «горячими» электронами, 3) модификация дефектной структуры при изменении концентрации катионов в приповерхностных слоях окисных катализаторов, 4) поверхностное легирование плоских катализаторов щелочными металлами в процессе их электролитического осаждения из диэлектрической подложки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	881
II. Возможные механизмы влияния электрического поля высокой напряженности ( $>10^8$ В/м) на гетерогенную катализитическую систему газ — твердое тело . . . . .	883
III. Влияние электрического поля на хемосорбционные и катализитические процессы, протекающие на полупроводниковых контактах . . . . .	886
IV. Заключение . . . . .	903

## I. ВВЕДЕНИЕ

В химической термодинамике внешнее электрическое поле рассматривается, наряду с давлением и температурой, как дополнительный термодинамический параметр, влияющий на константу скорости и константу равновесия химической реакции.

Основное направление использования электрических полей в катализе находится на стыке катализа с электрохимией и является предметом специального раздела химии — электрокатализа. Необходимость решения практических задач — создание высокоэффективных водородных и кислородных электродов, поиск катализаторов низкотемпературного окисления углеводородов, интенсификация различных реакций электросинтеза органических и неорганических соединений, а также дополнительные возможности изучения механизмов катализа электрохимическими методами — стимулируют проведение в области электрокатализа большого числа исследований, основные результаты которых обобщены в ряде обзоров [1—4] и монографий [5, 6].

Поля высокой напряженности используются при исследовании поверхностей методами автоэлектронной и автоионной микроскопии. Эти методы позволяют получить изображение поверхности, а использование

атомного зонда или масс-спектрометра делает возможным также изучение химического состава поверхности и разнообразных реакций, протекающих в крайне сильных электрических полях у острия эмиссионного проектора. Анализ поверхностных реакций, стимулированных полем, проведен в ряде обзоров [7—10].

Наконец, с развитием электронных представлений в катализе возникло еще одно направление — использование метода эффекта поля для изучения хемосорбционных и каталитических свойств полупроводников.

Идеи об участии свободных носителей в хемосорбционных и каталических процессах появились в связи с экспериментальным обнаружением зависимости электрофизических параметров полупроводников (электропроводности, работы выхода, постоянной Холла) от газового окружения. Теоретические основы электронной теории катализа были заложены в работах Волькенштейна [11], Хауфе [12], Жермена [13] и других авторов. Использование методов квантовой статистики для описания поверхностных явлений позволило выявить роль уровня Ферми как «коллективного» фактора, влияющего на хемосорбционные и катализитические свойства полупроводников. Отсюда непосредственно вытекает возможность регулирования активности катализаторов посредством внешних воздействий, таких, как введение инновалентных добавок [14—16], освещение, наложение внешнего электрического поля, которое смещает положение уровня Ферми на поверхности полупроводника.

Изменение хемосорбционных и катализитических свойств полупроводников при наложении внешнего электрического поля было теоретически предсказано Волькенштейном еще в 1955 г. [17]. Экспериментально электроадсорбционный эффект был впервые обнаружен в работе [18], где наблюдалось увеличение давления водорода и оксида углерода при подаче на пленочный образец Ge положительного потенциала. К настоящему времени влияние поля на хемосорбционные и катализитические процессы обнаружено и в ряде других исследований. Ввиду принципиальной важности этих результатов для подтверждения электронной теории катализа, они представлены во многих монографиях и обзорных статьях, посвященных физикохимии поверхности полупроводников [11, 19—21].

В физике полупроводников метод эффекта поля был теоретически обоснован. Он нашел техническое применение при использовании достаточно совершенных монокристаллов с предельно низкой концентрацией поверхностных состояний на границе полупроводник—диэлектрик. Однако большинство адсорбционных и катализитических исследований, в которых применялся метод эффекта поля, было выполнено на поликристаллических образцах с высокой концентрацией поверхностных состояний, которая на несколько порядков превышает концентрацию индуцированного полем заряда. В таких условиях невозможно ожидать сколько-нибудь значительного смещения положения уровня Ферми и изменения зарядового состояния катализитически активных центров. В большинстве работ представлены качественные результаты по влиянию поля на адсорбцию и катализ без сопоставления порядков величин наблюдаемых эффектов с концентрацией индуцированного полем заряда и возможной величиной смещения поверхностного потенциала. Обращает на себя внимание тот факт, что при всем разнообразии используемых конструкций конденсаторов и условий (температуры, давления, напряженности электрического поля, материала диэлектрика) различные побочные воздействия со стороны поля на гетерогенную катализитическую систему, как правило, не учитываются.

Целью настоящего обзора является критическое рассмотрение результатов исследований хемосорбционных и катализитических свойств полупроводников методом эффекта поля с учетом физико-химических явлений, возникающих в системах при наложении внешнего напряжения, обсуждение возможных механизмов наблюдаемых эффектов и путей воздействия электрического поля на адсорбционные и катализитические процессы.

В дальнейшем под терминами «электроадсорбция» и «электрокатализ» будет подразумеваться влияние внешнего поля на хемосорбционные и каталитические процессы независимо от механизма действия поля. Напряженность электрического поля, используемая в методике эффекта поля, определяется пробивной прочностью диэлектрика и не превышает  $3 \cdot 10^8$  В/м, но вблизи поверхности катализатора из-за шероховатости рельефа напряженность поля может значительно превышать среднюю величину, рассчитанную на основании геометрии конденсатора. Поэтому ниже кратко рассматриваются механизмы влияния поля высокой напряженности на гетерогенную каталитическую систему газ—твердое тело.

## **II. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ ( $>10^8$ В/м) НА ГЕТЕРОГЕННУЮ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ ГАЗ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО**

Электроадсорбционные и электрокаталитические эффекты в системе газ—твердое тело могут определяться как изменением состояния газовых молекул и твердого тела во внешнем поле, так и влиянием поля на процесс их взаимодействия. В основе воздействия поля на гетерогенную каталитическую систему лежат следующие физические явления:

- 1) изменение потенциальной энергии электронов атомов, молекул и ионов, образующихся в процессе автоионизации, во внешнем поле высокой напряженности ( $5 \cdot 10^9$  —  $5 \cdot 10^{10}$  В/м);
- 2) образование систем диполей, ориентированных по полю;
- 3) изменение работы выхода электронов из твердого тела вследствие влияния поля на силы электростатического изображения;
- 4) возникновение при включении электрического поля механического напряжения, направленного перпендикулярно поверхности твердого тела.

Рассмотрим механизмы влияния поля на адсорбцию и катализ, определяемые этими явлениями.

Возможность изменения свойств гетерогенной каталитической системы под действием полей высокой напряженности ( $>5 \cdot 10^9$  В/м), сравнимых с внутриатомными полями, не вызывает сомнения. Квантовомеханические расчеты, выполненные для ряда газообразных молекул, показывают [22, 23], что при  $E > 5 \cdot 10^9$  В/м происходит перераспределение электронной плотности, сопровождающееся изменением эффективных зарядов на атомах, длин и углов связей, потенциалов ионизации и сродства к электрону и, как следствие, изменением реакционной способности молекул. Методом ЛКАО была рассчитана [24] простая двухатомная модель адсорбат—подложка во внешнем электрическом поле. Влияние поля на энергию связи, положение равновесия, колебательные частоты адсорбата обнаруживается при  $E > 10^9$  В/м. Энергии связей, образующихся при хемосорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$  на  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgO}(001)$ , как функции расстояния адсорбат—подложка в присутствии внешнего поля приведены в работе [25]. Показано, что поле изменяет не только электростатическую, но и обменную энергию взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью ионных кристаллов.

В сильном электрическом поле ( $\sim 10^{10}$  В/м), возникающем у острия ионного проектора, наблюдается явление ионизации атомов и молекул, обусловленное квантовомеханическим туннельным переходом электрона сквозь барьер, создаваемый полем и силами изображения в металле [8—10, 26]. Изменение хода потенциальной кривой иона вблизи поверхности твердого тела при наложении внешнего поля напряженностью  $\sim 10^{10}$  В/м может приводить (в зависимости от знака поля) либо к стабилизации поверхностных ионных структур, либо к десорбции иона полем. Анализ химического состава поверхности методом десорбции ионов полем с использованием времепролетного атомного зонда или полевого ионного масс-спектрометра позволяет наблюдать различные реакции, протекающие в присутствии сильных электрических полей. В обзоре [9] приводятся следующие типы реакций:

а) протонный или катионный обмен в процессе ионизации газовых молекул вблизи острия;

б) образование комплексных ионов при взаимодействии различных газов с металлическими эмиттерами;

в) распад молекул на фрагменты под действием поля;

г) ионно-молекулярные реакции, которые могут инициироваться радикалами, ион-радикалами или молекулами в ионизированных состояниях.

Изучение элементарных процессов, протекающих под действием полей высокой напряженности, представляет определенный интерес и для катализа в отсутствие внешнего поля, поскольку и в этом случае над поверхностью катализаторов имеются поля с  $E \approx 10^9$  В/м, создаваемые ионной решеткой твердого тела [27].

При  $E < 5 \cdot 10^9$  В/м, когда изменения квантовомеханических параметров молекул под действием поля становятся незначительными, влияние поля на адсорбционные и каталитические процессы может определяться поляризационными эффектами. При поляризации во внешнем электрическом поле молекулы с дипольным моментом  $\mu$  и поляризуемостью  $\alpha$  получают дополнительную энергию  $\mathcal{E} = \mu E + \frac{1}{2} \alpha E^2$ , в результате чего проходит их преимущественная ориентация в пространстве в направлении поля, что не может не сказаться на величине энергии связи адсорбированной частицы с поверхностью катализатора.

В работах [28—30] была изучена зависимость покрытия кислородом и атомами щелочных металлов вольфрамового острия эмиссионного микроскопа от напряженности поля вблизи острия. Состояние поверхности до и после адсорбции, а также изменение адсорбции под действием полей различной полярности характеризовалось работой выхода острия, определяемой из зависимости Фаулера—Нордхайма эмиссионного тока от приложенного напряжения. Было обнаружено, что покрытие поверхности атомами металла под действием поля положительной полярности увеличивается, а под действием поля отрицательной полярности — уменьшается. По отношению к кислороду электроадсорбционный эффект имеет противоположный знак — дополнительная адсорбция кислорода на вольфрамовом острие наблюдается при приложении поля отрицательной полярности. Полученные результаты позволяют представить адсорбированные в заряженной форме атомы металлов и кислород в виде диполей с эффективными значениями дипольных моментов  $\mu^*$  и поляризуемостей  $\alpha^*$ , теплота адсорбции которых изменяется в присутствии поля  $E$  на величину  $\Delta q = \mu^* E + \frac{1}{2} \alpha^* E^2$ . С увеличением покрытия и, следовательно, с уменьшением относительного содержания заряженной формы хемосорбированных частиц, влияние поля на хемосорбцию ослабевает, а эффективные значения  $\mu^*$  и  $\alpha^*$  в общем случае уменьшаются.

Изменения состояния газовой фазы при наложении внешнего поля могут быть также описаны посредством термодинамического подхода [31], учитывающего влияние процессов поляризации и пространственной ориентации на энтропию, внутреннюю и свободную энергии реагентов и продуктов реакции и, следовательно, на константы равновесия и константы скорости химической реакции. Изменение свободной энергии единицы объема диэлектрика при наложении поля  $E$  равно  $\Delta \mathcal{F} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_D E^2$ . Если диэлектрические постоянные  $\epsilon_D$  реагентов и продуктов реакции не равны, то возможно смещение термодинамического равновесия в системе. Согласно данным [32], изменение константы равновесия  $K$  в зависимости от напряженности электрического поля  $E$  определяется соотношением

$$\partial \ln K / \partial E = \Delta M / kT,$$

где  $\Delta M$  — разность полевых энергий всех частиц в поле  $E$  до и после реакции:

$$\Delta M = \left[ \sum \mu_p - \sum \mu_r \right] E + \frac{1}{2} \left[ \sum \alpha_p - \sum \alpha_r \right] E^2$$

(индексы  $r$  и  $p$  относятся к реагентам и продуктам реакции соответственно).

В работе [33] оценивалось изменение константы скорости реакции за счет уменьшения энтропии дипольных молекул в газовой фазе или в адсорбированном слое в результате замораживания их вращательных степеней свободы в электрическом поле. При ограниченной вращательной свободе активированного комплекса это приводит к увеличению константы скорости реакции в поле  $E=9 \cdot 10^9$  В/м в  $10^2$ – $10^4$  раз. Очевидно, что поляризационные эффекты могут оказывать заметное влияние на термодинамическое состояние газовой фазы и скорость химических процессов в поле  $E > 10^9$  В/м, при которой полевые энергии частиц превышают  $kT$ . Например, для молекулы воды с  $\mu = 1,8$  Д и  $\alpha = 1,46$  Å при  $E = 3 \cdot 10^9$  В/м  $\mathcal{E} \approx kT$ . При  $E < 10^8$  В/м поляризационными эффектами можно пренебречь.

Другим термодинамическим параметром, изменяющимся в присутствии неоднородного электрического поля, является давление, оказываемое газообразным диэлектриком на поверхность твердого катализатора. В приэлектродном пространстве на поляризованные молекулы газа действует сила

$$\mathcal{F} = (\mu + \alpha E) dE/dr,$$

пропорциональная градиенту напряженности электрического поля  $dE/dr$  и изменяющая как плотность потока частиц, падающих на единицу поверхности в единицу времени, так и количество движения, отдаваемое молекулами твердому телу [7]. В работе [34] наблюдалась многослойная адсорбция паров воды ( $\sim 100$  мономолекулярных слоев) на вольфрамовом острие при высоких напряженностях электрического поля ( $E > 10^9$  В/м) и низком давлении паров ( $p_{H_2O} = 10^{-3}$  Па) в камере ионного проектора. Конденсация паров воды в таких условиях объясняется [9] повышением давления  $p_{H_2O}$  на несколько порядков вблизи острия за счет силы, действующей на дипольные молекулы  $H_2O$  со стороны поля. Резкое увеличение покрытия кислородом германиевого катода в поле автономного знака при напряженности, превышающей  $1,39 \cdot 10^{10}$  В/м, отмечено в [35]. Авторы связывают этот пороговый эффект с возможностью преодоления молекулой кислорода активационного барьера при адсорбции на германиевом острие за счет энергии, приобретаемой в неоднородном электрическом поле. Увеличение заполнения поверхности катализатора реагентами под влиянием электрического поля может изменять кинетику и механизм каталитического процесса.

Внешнее электрическое поле может воздействовать как на локальные свойства твердого катализатора, так и на работу выхода электрона вследствие эффекта Шоттки. Уменьшение сил электрического изображения в присутствии внешнего поля приводит к понижению суммарной работы выхода на величину  $\Delta\chi = e^{3/2}E^{1/2}$  и обнаруживается по увеличению токов термо- и автоэлектронной эмиссии, а также по увеличению поверхностной ионизации [36]. Процессы поверхностной ионизации, адсорбции и десорбции ионов полем могут оказывать влияние на скорость гомогенно-гетерогенных каталитических реакций. В качестве примера можно привести разложение аммиака на Pt–Rh–Pd-катализаторе в электрическом поле [37]. При наложении отрицательного потенциала на катализатор наблюдалось увеличение скорости разложения  $NH_3$  в 1,5–2 раза и одновременно уменьшение температуры и проводимости образца. Механизм действия поля авторы связывают с десорбицией полем отрицательно заряженных частиц, которые ускоряют процессы в газовой фазе. Тем самым поле препятствует процессам рекомбинации частиц на поверхности, в результате чего температура на поверхности катализатора понижается.

Изменения  $\Delta\chi$  становятся заметными при полях с  $E > 10^8$  В/м и должны существенно сказываться на скоростях реакций, в которых электронные переходы между твердым телом и поверхностными частицами являются лимитирующей стадией реакции. Задача исследования зависимости

энергии активации и скорости реакции разложения муравьиной кислоты от работы выхода катализатора, изменяемой внешним электрическим полем, была поставлена в работе [38]. В качестве катализатора использовали серебряную проволочку диаметром  $2,5 \cdot 10^{-5}$  м, служащую внутренним электродом цилиндрического конденсатора. Изменения работы выхода  $\Delta\chi$  при наложении поля надежно фиксировали путем измерения токов автоэлектронной эмиссии. В соответствии с результатами [39] предполагалось, что катализитическое разложение муравьиной кислоты должно ускоряться полем с положительной полярностью на серебряном катализаторе и тормозиться полем с отрицательной полярностью. Однако эксперимент показал, что в обоих случаях происходит необратимое уменьшение скорости реакции. Авторы объясняют этот результат увеличением шероховатости и перестройкой поверхности катализатора при протекании реакции в присутствии поля.

Механизм перестройки поверхности катализатора во внешнем поле, по-видимому, сложен, но при  $E > 10^9$  В/м немаловажную роль играет механическое напряжение  $\sigma_E = (1/8)\pi\epsilon_0 E^2$ , возникающее под действием пондеромоторных сил и направленное перпендикулярно поверхности электрода. В полях с  $E = (3 \div 5) \cdot 10^9$  В/м, когда энергия, сообщаемая полем газовым молекулам, соизмерима с величиной  $kT$ , механическое напряжение  $\sigma_E = 10^6 \div 10^7$  Па может вызывать пластическую деформацию поверхностных слоев твердого тела [40].

Таким образом, несмотря на многообразие механизмов воздействия полей с  $E > 10^9$  В/м на катализитическую систему (перестройка молекулярных и поверхностных структур, изменение энергии связи адсорбата с поверхностью, зависимость от поля константы скорости и константы равновесия химической реакции, повышение давления газа вблизи катализатора-электрода, влияние поля на процессы электронных переходов между твердым телом и адсорбированными частицами, десорбция ионов полем) возможности использования полей высокой напряженности в катализитических исследованиях ограничены вследствие полевой деструкции поверхности катализатора.

### **III. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОНТАКТАХ**

#### **1. Механизм влияния электрического поля на хемосорбцию и катализ с точки зрения электронной теории**

В случае полупроводникового катализатора влияние поля на хемосорбционные и катализитические процессы может быть связано со смещением положения уровня Ферми на поверхности полупроводника при индуцировании полем дополнительного поверхностного заряда. Такая возможность была рассмотрена в электронной теории катализа [11, 41, 42]. Согласно электронной теории [11], молекулы газа адсорбируются на поверхности полупроводникового катализатора в нейтральной и заряженной формах, между которыми возможны переходы. Вероятность пребывания частицы в заряженном или нейтральном состоянии, а также степень заполнения поверхности адсорбента в условиях термодинамического равновесия, когда достигнуто адсорбционное равновесие газовой фазы с поверхностью и электронное равновесие между зонами и поверхностными состояниями, определяются положением уровня Ферми на поверхности полупроводникового катализатора [11]. Частицы, хемосорбированные в донорной, акцепторной и нейтральной формах, различаются по своей реакционной способности. Уровень Ферми, определяющий концентрацию активной формы, является, таким образом, регулятором скорости катализитической реакции. Скорость реакции может зависеть от положения уровня Ферми и в случае, если промежуточные поверхностные соединения образуются с участием электронов проводи-

ности твердого тела [43]. Отсюда возникает возможность изменения адсорбционной способности и каталитической активности полупроводникового катализатора при наложении внешнего поля, изменяющего концентрацию свободных носителей в приповерхностной области полупроводника и, вследствие этого, уровень химического потенциала электронов.

Относительные изменения хемосорбционной способности и каталитической активности, вызываемые электрическим полем, согласно данным [42], определяются соотношениями:

$$\Delta N/N_0 = (N - N_0)/N_0 = \eta_0^{\mp} \{ \exp [\mp (V_s - V_{s0})] - 1 \}, \quad (1)$$

$$\Delta g/g_0 = (g - g_0)/g = \exp [\mp (V_s - V_{s0})] - 1, \quad (2)$$

где  $N$  и  $N_0$  — общее число частиц данного сорта, хемосорбированных на единице поверхности в условиях равновесия с газовой фазой, при наложении поля и в его отсутствие;  $\eta_0^{\mp} = N_0^{\mp}/N_0$  — относительное содержание на поверхности заряженной формы при  $E=0$ ;  $g$  и  $g_0$  — скорости реакции при наложении поля и в его отсутствие;  $(V_s - V_{s0})$  — изменение поверхностного потенциала (в единицах  $kT$ ), равное смещению положения уровня Ферми на поверхности образца при наложении поля, причем  $(V_s - V_{s0}) > 0$  соответствует увеличению работы выхода электрона при индуцировании положительного заряда в полупроводник, а  $(V_s - V_{s0}) < 0$  — ее уменьшению при введении отрицательного заряда в полупроводник.

Из соотношений (1) и (2) следует, что поле, индуцирующее отрицательный заряд в полупроводник и смещающее уровень химического потенциала на поверхности образца вверх относительно края зоны, увеличивает адсорбцию акцепторов (а также ускоряет акцепторную реакцию) и уменьшает адсорбцию доноров (тормозит донорную реакцию). Поле, индуцирующее положительный заряд в полупроводник, действует противоположным образом. Вид функциональной зависимости  $\Delta N/N_0$  и  $\Delta g/g_0$  от  $(V_s - V_{s0})$  показывает, что положительный эффект возрастает при увеличении смещения поверхностного потенциала, в то время как отрицательный эффект выражается в асимптотическом приближении  $\Delta N/N_0$  к  $\eta_0^{\mp}$  и  $\Delta g/g_0$  к  $-1$ . Следовательно, электродесорбционный эффект ограничен относительным содержанием заряженной формы хемосорбции до приложения поля.

## 2. Изменение изгиба зон на поверхности полупроводников под воздействием внешнего электрического поля

Выводы электронной теории о возможности регулирования хемосорбционной и каталитической активности полупроводников электрическим полем были подвергнуты экспериментальной проверке. Изменение концентрации свободных носителей в приповерхностной области полупроводникового катализатора достигалось приложением разности потенциалов к конденсатору, одной из обкладок которого является исследуемый полупроводник. Обращает на себя внимание разнообразие используемых конструкций конденсаторов (рис. 1). В ряде работ [44—49] использовался плоскопараллельный конденсатор (рис. 1, *a*, *b*, *d*), а роль диэлектрической прокладки играл вакуум (газ) или слюдяная пластина. Основным недостатком конденсаторов такой конструкции является наличие поля в газовой фазе у поверхности адсорбата, что требует особых мер предосторожности во избежание разряда и ионизации газа.

Авторами [18] была предложена конструкция конденсатора, свободная от этого недостатка (рис. 1, *b*, *e*). Тонкопленочный образец, толщина которого  $d$  меньше дебаевской длины экранирования  $L$ , напыляют на подложку, которая одновременно является диэлектрической прокладкой конденсатора; на другую сторону подложки наносят металлический электрод. Конденсаторы такой конструкции были использованы в работах [18, 50—71]. Как было показано [72], при выполнении условия  $d < L$  наложение поля должно приводить к изменению положения уров-

ня Ферми и заполнению поверхностных состояний электронами не только на внутренней, но и на внешней, обращенной к газовой фазе, стороне пленки.

Для изучения влияния поля на хемосорбционные и катализитические процессы при повышенных температурах и давлениях (от  $2 \cdot 10^3$  до  $10^5$  Па) использовали цилиндрические конденсаторы с зазором над поверхностью катализатора [73—77] (рис. 1, ж, з). Во избежание разрядных процессов в газовой фазе и пробоя диэлектрика напряженность поля между пластинами конденсатора поддерживалась не превышающей  $10^6$  В/м, а индуцируемый в полупроводник заряд  $e\Delta n_v < 5 \cdot 10^{13}$  эл. заряд/ $m^2$ . В ряде работ [44—46, 50—54] электроадсорбция изучалась при комнатной температуре и низких давлениях адсорбата ( $0,5$  Па), что позволило повысить напряженность до  $2 \cdot 10^7$  —  $2 \cdot 10^8$  В/м, а индуцируемый заряд до  $10^{15}$  —  $10^{16}$  эл. заряд/ $m^2$ .

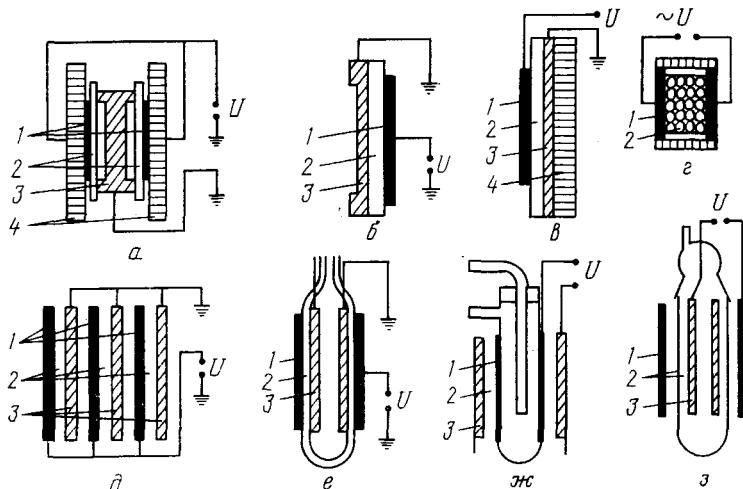


Рис. 1. Конструкции конденсаторов, применяемых для изучения влияния внешнего электрического поля на хемосорбционные и катализитические свойства полупроводников: 1 — полевые электроды, 2 — слои диэлектрика, 3 — исследуемые образцы, 4 — подложка или держатели

Количественное сопоставление экспериментальных результатов по влиянию поля на хемосорбированные и катализитические процессы с теоретическими данными, полученными на основании соотношений (1) и (2) электронной теории, возможно, если известна зависимость смещения поверхностного потенциала ( $V_s - V_{s0}$ ) от напряженности  $E$ . Зависимость  $V_s$  от  $E$  не может быть получена чисто теоретически, на основании решения уравнения Пуассона, так как большая часть индуцированного полем заряда захватывается на поверхностные состояния полупроводника и величина смещения поверхностного потенциала оказывается значительно ниже теоретически возможной. Для монокристаллов герmania и кремния подробно разработан метод эффекта поля [78—80], позволяющий на основании экспериментальной кривой эффекта поля рассчитать изгиб зон на поверхности и заряд, захваченный на поверхностные состояния, как функции индуцированного полем заряда.

Большинство работ по влиянию поля на хемосорбционные и катализитические процессы выполнены на поликристаллических полупроводниковых образцах, для которых точный расчет электрофизических параметров поверхности в зависимости от напряженности электрического поля невозможен. Авторы [75] для оценки порядка величины изгиба зон при наложении поля использовали соотношение, полученное в [80]:

$$V_s - V_{s0} = eLE. \quad (4)$$

Здесь  $L$  — дебаевская длина экранирования:

$$L = (\epsilon_0 \epsilon_n kT / 2\pi e^2 n_0)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\epsilon_n$  и  $\epsilon$  — диэлектрические постоянные полупроводника и диэлектрика,  $n_0$  — концентрация свободных носителей в полупроводнике,  $e$  — заряд электрона. Напряженность поля в полупроводнике  $E_n$  связана с напряженностью поля в диэлектрике  $E$  соотношением электростатики:

$$E_n = (\epsilon/\epsilon_n) E. \quad (6)$$

Следует иметь в виду, что такое смещение поверхностного потенциала устанавливается в первый момент после включения поля, а затем, по мере захвата заряда поверхностными состояниями, величина ( $V_s - V_{s0}$ ) может значительно уменьшиться. Практически все исследованные полупроводники характеризуются высокой плотностью поверхностных состояний.

На монокристалле германия плотность быстрых и медленных состояний равна  $10^{16} \text{ м}^{-2}$ , но возрастает при адсорбции паров воды,  $n$ -бензойного кислоты, дифениламина до  $10^{18} \text{ м}^{-2}$  и более высоких значений [81, 82]. На эпитаксиальных пленках PbS концентрация медленных состояний в вакууме составляет  $10^{17} \text{ м}^{-2}$  [83]. Очевидно, плотность поверхностных состояний на поликристаллических образцах должна быть еще выше. В работе [57], выполненной на поликристаллических пленках  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на слюдяные подложки (конденсатор, изображенный на рис. 1, б), методами электропроводности и контактной разности потенциалов была определена величина смещения положения уровня Ферми на наружной стороне пленки при приложении электрического поля к ее обратной стороне. Показано, что тонкая пленка восстановленного  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) практически полностью экранирует поле, и изменение контактной разности потенциалов значительно ниже теоретического значения, что свидетельствует о переходе большей части индуцированного заряда на поверхностные состояния.

Значительная часть работ по влиянию поля на хемосорбционные и каталитические свойства полупроводников выполнена на поликристаллических образцах оксида цинка [48, 50, 51, 66—68, 76]. Эффект поля на монокристаллах  $\text{ZnO}$  и пленочных поликристаллических образцах в вакууме наблюдался рядом авторов [84—91]. Оценивая подвижность эффекта поля при различных начальных проводимостях образца, Хейланд [85] рассчитал плотность поверхностных состояний, отнесенную к единичному интервалу энергии вблизи уровня Ферми,  $S_{EF} = 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot [\text{эВ}]^{-1}$ . Позднее [92, 93] величина  $S_{EF}$  рассматривалась как «эффективная» плотность центров захвата, с учетом того факта, что часть состояний, перезаряжающихся при наложении электрического поля или освещения, находится не на поверхности, а в области пространственного заряда. Для оценки величины смещения положения уровня Ферми при наложении внешнего поля природа центров захвата свободных носителей, по-видимому, не имеет значения. С учетом того, что индуцированный полем заряд  $e\Delta n_v$  равен сумме зарядов  $e\Delta n_{ss} + e\Delta n_c$  ( $e\Delta n_{ss}$  и  $e\Delta n_c$  — соответственно плотность заряда, перешедшего на центры захвата и участвующего в проводимости образца) и  $e\Delta n_c \ll e\Delta n_{ss}$ , так что  $e\Delta n_v \approx e\Delta n_{ss}$ , можно, зная плотность состояний  $S_{EF}$ , отнесенную к единичному интервалу энергии, оценить смещение положения уровня Ферми:

$$V_s - V_{s0} = \Delta n_v / S_{EF}. \quad (7)$$

В дальнейшем в целях дискриминации механизма влияния поля на хемосорбционные и каталитические свойства поликристаллических полупроводников величины наблюдаемых эффектов будут сравниваться с величинами изменения поверхностного потенциала  $V_s - V_{s0}$  (возможными при используемых напряженностях  $E$  и концентрациях индуцированного полем заряда  $e\Delta n_v$ ), рассчитанными с помощью соотношений (4) и (7).

### 3. Электроадсорбция газов на полупроводниковых адсорбентах

#### а) Электроадсорбция кислорода, паров $\text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}$ на монокристалле германия

Классический метод эффекта поля [78—80] был использован для изучения влияния поля на адсорбцию кислорода, паров метилового спирта и воды на монокристалле Ge [44—46]. Следует отметить, что поверхностные свойства Ge, изучавшиеся многими исследователями [21, 78—80], отнюдь не описываются простой моделью идеального кристалла с локальным уровнем адсорбированной молекулы, положенной в основу электронной теории Волькенштейна. На «реальной», т. е. окисленной поверхности монокристалла Ge [78] наблюдается высокая концентрация быстрых и медленных состояний адсорбционного и биографического происхождения. В силу кооперативного характера локальных полей кривые захвата заряда как на быстрые, так и на медленные поверхностные состояния в зависимости от поверхностного потенциала представляют собой монотонные кривые.

При адсорбции различных молекул поверхностные локальные уровни не появляются, но энергетический спектр плавно сдвигается в сторону увеличения концентрации медленных поверхностных состояний. Киселевым [94—97] был предложен донорно-акцепторный механизм заряжения поверхности при адсорбции, в основе которого лежит представление о взаимодействии адсорбирующихся молекул с «дефектными» атомами поверхности. При образовании адсорбционного комплекса происходит изменение электрофизических параметров дефекта, в результате чего он превращается в центр захвата дырки или электрона, а локализация заряда, в свою очередь, воздействует на характер и прочность связи. Хемосорбция заряженной формы изменяет изгиб зон на поверхности полупроводника, что влечет за собой перераспределение заряда между уровнями хемосорбированных частиц и уровнями биографических дефектов. Перераспределение заряда между быстрыми и медленными поверхностными состояниями биографического и адсорбционного происхождения и непрерывный характер энергетического спектра осложняют наблюдение и интерпретацию электроадсорбционного эффекта.

Поскольку поверхность монокристалла Ge ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ ) мала, манометрические адсорбционные измерения не проводились и электроадсорбционный эффект оценивали по знаку и величине изменения поверхностного заряда при адсорбции газа в присутствии поля [44—46]. В этих работах использовался конденсатор, изображенный на рис. 1, а. Характерно, что электроадсорбция зависела от способа предварительной обработки поверхности монокристалла Ge. Варьированием условий травления были получены два типа поверхности. При одних и тех же геометрии конденсатора, давлении газа, напряженности электрического поля электроадсорбция кислорода наблюдалась на поверхности II типа, но отсутствовала на поверхности I типа. Пары метилового спирта, наоборот, адсорбировались при наличии поля только на поверхности I типа. Это следует считать доказательством того, что электроадсорбция газов не связана с разрядом в газовой фазе, а определяется явлениями, протекающими на поверхности Ge в присутствии поля.

Влияние поля с отрицательной поляризацией, увеличивающего число электронов на поверхности, на адсорбцию  $\text{O}_2$  наблюдалось на недоокисленных образцах Ge II типа с высокой плотностью медленных акцепторных состояний (медленные донорные состояния на этих образцах отсутствовали). После выключения поля в атмосфере кислорода возрастала (по сравнению с вакуумом) постоянная релаксация обратного перехода электронов в объем Ge с медленных акцепторных состояний, являющихся, по-видимому, центрами адсорбции  $\text{O}_2$ . Это вызывало увеличение отрицательного заряда поверхности (рис. 2). Увеличение положитель-

ного заряда поверхности было зафиксировано на образцах I типа, имеющих структуру «реальной» поверхности и высокую плотность медленных донорных состояний, при адсорбции паров метанола при наложении поля положительной полярности на образец.

Количественное сопоставление изменения положительного заряда поверхности с величиной смещения уровня Ферми было выполнено [46] на примере электроадсорбции паров воды с использованием импульсной методики, которая свободна от таких недостатков метода эффекта поля на постоянном напряжении, как непостоянство смещения уровня Ферми во времени, заполнение поверхностных состояний неадсорбционного происхождения и значительные изменения поверхностного потенциала противоположного знака при выключении поля. Амплитуду, длительность

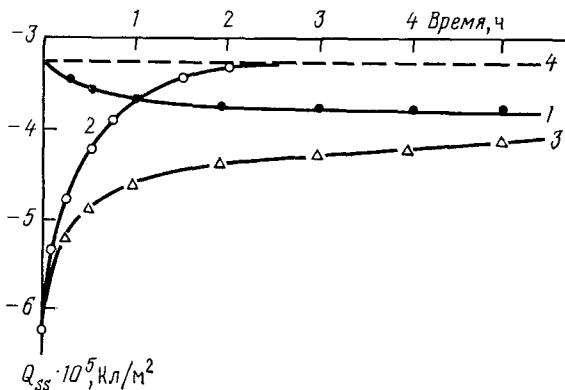


Рис. 2. Релаксация заряда поверхности: 1 — при адсорбции  $O_2$ , 2 — при выключении поля в вакууме, 3 — при выключении поля в атмосфере кислорода, 4 — заряд отренированной в вакууме поверхности

и скважность импульсов подбирали таким образом, чтобы включение импульсного поля в вакууме не приводило к изменению заряда поверхности образца, прогретого при 450 К. При включении импульсного поля положительной полярности на Ge в присутствии паров воды наблюдался эффект накопления положительного заряда поверхности, возрастающий с увеличением амплитуды импульсов. В импульсном поле противоположной полярности наблюдалось уменьшение положительного заряда поверхности, имеющее тенденцию к насыщению с ростом амплитуды импульсов.

Экспериментально найденная зависимость изменения положительного заряда поверхности  $\Delta Q_v$  при адсорбции паров воды на Ge в поле положительной полярности на образце (измеренная после завершения быстрого процесса релаксации) от величины изменения изгиба зон ( $V_s - V_{s0}$ ) описывается соотношением [46]

$$\Delta Q_v = \text{const} \cdot \exp(V_s - V_{s0}). \quad (8)$$

Результаты исследования электроадсорбции паров воды и метанола на Ge были рассмотрены Киселевым [94—96] с позиций донорно-акцепторной модели. Согласно данным [94, 95], пары  $CH_3OH$  и  $H_2O$  адсорбируются на окисленной поверхности Ge по координационному механизму вблизи поверхностных дефектов, являющихся центрами захвата дырок из объема полупроводника. Локализация дырки вблизи координационно-связанной молекулы воды должна приводить к еще большему затягиванию неподеленной пары электронов на адсорбционный центр и увеличению прочности связи. Поле, увеличивающее концентрацию дырок на поверхности полупроводника, должно способствовать адсорбции молекул воды, поле противоположной полярности — вызывать их десорбцию [94—97]. В более поздних работах [98, 99] эффект накопления положительного заряда поверхности объяснялся протонированием

$\text{H}_2\text{O}$ . Согласно данным [98, 99], локализация дырки на медленном состоянии приводит к увеличению эффективного диполя адсорбированного комплекса, росту ионности связи и уменьшению энергии активации гетеролитической диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$ . Этими процессами можно управлять, изменяя электронное состояние поверхности с помощью внешнего электрического поля. Число протонированных молекул воды экспоненциально возрастает с увеличением смещения поверхностного потенциала ( $V_s - V_{s0}$ ) в присутствии поля.

### б) Электроадсорбция $\text{O}_2$ на поликристаллических пленках $\text{ZnO}$

Влияние поля на адсорбцию кислорода было изучено на пленках  $\beta\text{-HgS}$  [47] и поликристаллических образцах  $\text{ZnO}$  [48, 50, 51, 56]. В [47] был использован конденсатор со слюдяной прокладкой, изображенный на рис. 1, *в*, максимальная напряженность поля составляла  $10^7 \text{ В/м}$ . Для обнаружения эффекта измеряли сопротивление образцов при адсорбции  $\text{O}_2$  при наложении поля. Адсорбция кислорода ( $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ ) сопровождалась возрастанием сопротивления пленки  $\beta\text{-HgS}$ , обладающей проводимостью *n*-типа. При последующем включении поля, увеличивающего концентрацию электронов в полупроводнике, сопротивление образца ( $\sigma$ ) уменьшалось, а после его выключения приобретало величину, значительно превосходящую  $\sigma$  до приложения поля. Этот результат авторы [47] объясняли переходом нейтральной формы хемосорбции в заряженную вследствие дополнительного захвата электронов центрами с хемосорбированным кислородом.

Эффекты дополнительного увеличения сопротивления образцов при адсорбции кислорода при наложении поля наблюдались в работах [48, 56]. В [48] использовался конденсатор с воздушным зазором (рис. 1, *в*), низкими значениями напряженности  $E_{\max} = 5,6 \cdot 10^5 \text{ В/м}$  и концентрации индуцированного заряда  $e\Delta n_v = 2 \cdot 10^{13} \text{ эл. заряд/м}^2$ . При этих условиях смещение уровня Ферми, оцененное согласно уравнению (7), составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$  и влияние коллективного фактора на адсорбцию газов можно не учитывать ввиду его незначительности.

Обращает на себя внимание и тот факт, что дополнительное увеличение сопротивления пленки  $\text{ZnO}$  в присутствии кислорода происходило при включенном поле отрицательной полярности на полупроводнике (рис. 3, *а*). Этот результат является аргументом против разрядного механизма электроадсорбции кислорода, так как в разряде отрицательное зарядение поверхности достигается при приложении положительного потенциала к образцу. Но данные, полученные методом эффекта поля на монокристаллах и поликристаллических образцах  $\text{ZnO}$  (за исключением работы [100], выполненной на свежесколотом в ультравысоком вакууме монокристалле  $\text{ZnO}$  при низких температурах), свидетельствуют об отсутствии поверхностной проводимости инверсионного типа; индуцированный электрическим полем отрицательный заряд увеличивает проводимость образцов на величину  $\Delta\sigma_v$ . В атмосфере кислорода, как показано в [88], величина  $\Delta\sigma_v$  уменьшается (оставаясь положительной по знаку) в результате дополнительного захвата электронов на акцепторные ловушки, создаваемые кислородом. Увеличение сопротивления пленок  $\text{ZnO}$  при включении поля отрицательной полярности на полупроводнике, по-видимому, связано с каким-то дополнительным механизмом захвата свободных носителей адсорбированным кислородом.

Обычно эффект поля рассматривается в литературе с точки зрения нарушения электронного равновесия между поверхностью и объемом полупроводника при наложении поперечного электрического поля. Но при воздействии поля на дефектные структуры, какими являются окисные поликристаллические пленки, по-видимому, происходит смещение не только электронного, но и электронно-ионного равновесия в приповерхностной области полупроводника. В частности, на восстановленных пленках  $\text{ZnO}$  с высокой концентрацией междуузельного цинка  $\text{Zn}^+$  воз-

можна релаксационная поляризация образца под действием внешнего поля, проникающего в образец на дебаевскую длину экранирования. Движением междоузельного цинка в области пространственного заряда объясняли [101] закономерности изменения электропроводности ZnO при адсорбции кислорода. В [102] это явление рассматривали в качестве дополнительного механизма разрядки поверхности, подвергавшейся действию коронного разряда. Релаксационная поляризация ZnO при приложении положительного потенциала к полевому электроду конденсатора (рис. 1, *в*) должна приводить к диффузии Zn<sup>+</sup> в глубь образца, а электронов — к поверхности ZnO. Захватом этих электронов хемосорбированным кислородом может быть объяснено увеличение сопротивления пленки, наблюдаемое при электроадсорбции O<sub>2</sub> [48].

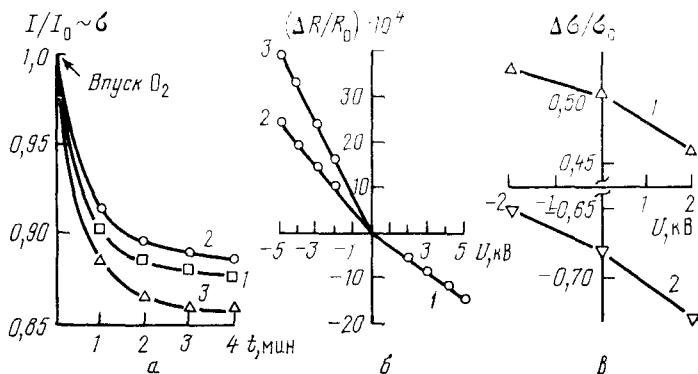


Рис. 3. Влияние поля на адсорбцию кислорода и водорода на поликристаллических пленках ZnO.  
*α* — Изменение проводимости образца в токе смеси N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>: 1 — в отсутствие поля, 2 — при наложении поля (—) знака на образце, 3 — при наложении поля (+) знака на образце.  
*β* — Относительное изменение сопротивления  $\Delta R/R_0$  в зависимости от приложенного напряжения: 1 — поле (—) знака на образце (изменения  $\Delta R/R_0$  в вакууме и в атмосфере O<sub>2</sub> совпадают), 2 — поле (+) знака на образце в вакууме, 3 — то же в атмосфере O<sub>2</sub>, ( $p_{O_2} = 1,3 \cdot 10^2$  Па).  
*γ* — Относительные изменения проводимости пленки  $\Delta\sigma/\sigma_0$  при адсорбции атомов водорода (1) и кислорода (2) от величины и знака приложенного к полевому электроду напряжения ( $p_{O_2} = p_{H_2} = 1,33$  Па)

Релаксационная поляризация пленки во внешнем поле, по-видимому, определяет механизм электроадсорбции O<sub>2</sub>, которую наблюдали [56] по дополнительному увеличению сопротивления пленки ZnO в атмосфере O<sub>2</sub> при включении поля положительной полярности на образце (рис. 3, *β*), что, казалось бы, противоречит представлениям электронной теории адсорбции. В работе использовались пленки ZnO толщиной (3—5) · 10<sup>4</sup> нм, соизмеримой с дебаевской длиной экранирования, и конденсатор, изображенный на рис. 1, *в*. Авторы предполагают, что кислород адсорбируется в основном на наружной стороне пленки, граничащей с газовой фазой, и объясняют наблюдаемый эффект изменением потенциала в пленке ZnO в результате накопления электронов на границе оксидная пленка — газ. По-видимому, механизм такого накопления электронов связан с перемещением подвижных ионов междоузельного цинка Zn<sup>+</sup> к границе стекло — полупроводник при подаче на полевой электрод отрицательного потенциала.

Несколько отличный результат был получен на пленках ZnO толщиной 5 · 10<sup>3</sup> нм, напыленных на слюдянную подложку (использовался конденсатор, изображенный на рис. 1, *б*), в условиях, когда поле над поверхностью полупроводника отсутствовало [50]. Характер изменения сопротивления пленки находится в согласии с электронной теорией адсорбции: поле отрицательной полярности на полупроводнике увеличивает концентрацию отрицательно заряженных адсорбированных атомов кислорода и понижает адсорбцию атомов водорода, заряженных полу-

жительно (рис. 3, в), причем относительное увеличение концентрации заряженных форм хемосорбированных частиц составляет 7—9 %. В работе [50] электроадсорбционные эффекты изучались при максимально возможных в методе эффекта поля концентрациях индуцированного поля заряда  $e\Delta n_v = 1,6 \cdot 10^{16}$  эл. заряд/ $m^2$ , тогда как в [48, 56] эти концентрации были на 2—3 порядка ниже. Смещение уровня Ферми, оцененное с помощью уравнения (7), составляет  $\sim 1,6 \cdot 10^{-2}$  эВ, и наблюдаемые в [50] значения  $\Delta N^-$  не превышают величин, рассчитанных по формуле (1).

Следовательно, влияние поля на адсорбционные процессы, исследованное в работе [50], вероятно, обусловлено действием «коллективного» фактора. Несовпадение результатов, полученных в работах [50, 56], можно объяснить, если принять во внимание, что в [50] были использованы в несколько раз более тонкие пленки, «прозрачные» для газа, на которых адсорбция протекала не только на наружной стороне, но и по всей поверхности кристаллитов, включая область пространственного заряда, изменяемого внешним полем. Кроме того релаксационная поляризация должна в меньшей степени влиять на результаты, полученные в [50], поскольку здесь использовались пленки, характеризуемые узкой областью пространственного заряда, удельное сопротивление которых на 2—3 порядка ниже, чем у пленок, используемых в [56].

Была изучена также адсорбция атомарного водорода и кислорода на пленках  $ZnO$  [50] и  $TiO_2$  [51], нанесенных на кварцевые подложки и подвергнутых термополевой обработке. Несмотря на семикратное обогащение образца  $TiO_2$  электронами, наблюдавшиеся в работе [51] эффекты невелики: скорость адсорбции атомов кислорода увеличивалась на 15 %, а скорость адсорбции атомов водорода уменьшалась на 25 %. Авторы объяснили значительное изменение проводимости полупроводниковых пленок после действия на них поля напряженностью  $5 \cdot 10^6$  В/м при 500—650 К электретным состоянием кварцевой подложки. Однако, согласно данным [103], кварц не обладает свойствами очень хорошего электрета, его поверхностный заряд составляет  $5 \cdot 10^{14}$  эл. заряд/ $m^2$ , что не может обеспечить изменение сопротивления окисных пленок на порядок. В [50, 51] не указаны марка или спектральный состав кварца, а также отсутствуют данные о процессах зарядки и разрядки электрета, что не позволяет сделать определенного вывода о механизме действия поля на электропроводность и хемосорбционные свойства пленок.

### в) Десорбция газов полем с использованием системы металл—диэлектрик—полупроводник

Одна из трудностей интерпретации электроадсорбционных эффектов, обнаруженных по изменению сопротивления образца в результате действия поля в газовой атмосфере, связана с невозможностью разделения заряда, захваченного адсорбированными молекулами и «медленными» поверхностными состояниями неадсорбционного происхождения, электрофизические параметры которых изменяются в результате адсорбции. Поэтому большой интерес представляют работы, в которых электроадсорбция наблюдалась непосредственно манометрическим методом [18, 52—54]. Смещение адсорбционного равновесия при наложении поля впервые было исследовано на поликристаллических пленках Ge *p*-типа толщиной  $\sim 10^3$  нм [18, 52]. В работе использовался конденсатор, изображенный на рис. 1, б, с максимально высокими значениями  $E_{max} = -7 \cdot 10^7$  В/м и  $e\Delta n_v = 4 \cdot 10^{15}$  эл. заряд/ $m^2$ . Была обнаружена десорбция  $H_2$ ,  $CO$  и углеводородов при включении поля положительной полярности на пленке Ge; количество десорбированного газа соответствует тысячным долям монослоя. С полем другого знака электродесорбционный эффект не наблюдался. Полученные результаты авторы [18, 52] объясняют изменением заполнения электронами центров адсорбции, расположенных на наружной, обращенной к газовой фазе стороне пленки,

при приложении поля к внутренней стороне. Теоретически это возможно, если толщина пленки  $d$  меньше дебаевской длины экранирования  $L$  [72]; по мнению авторов [18, 52] это условие выполняется при  $d \approx 10^3$  нм. В работах [18, 52] не указаны электрофизические параметры используемых пленок Ge, но согласно данным [104, 105], тонкие слои Ge ( $< 10^4$  нм) независимо от типа проводимости монокристалла, используемого для напыления, имеют проводимость  $p$ -типа и высокую концентрацию свободных носителей  $n_p = (6 \div 8) \cdot 10^{24}$  м $^{-3}$ , что обусловлено [105] высокой плотностью поверхностных акцепторных состояний. Однако в этом случае  $L = 10^2$  нм, согласно уравнению (5), и условие  $d < L$  оказывается невыполненным.

Влияние поля на десорбцию газов, а также на каталитические реакции наблюдалось и в других системах металл—диэлектрик—тонкая пленка полупроводникового или металлического катализатора, но при включении поля только одного знака, а именно положительной полярности на катализаторе [53—55, 106]. В [55] было обнаружено значительное увеличение стационарной скорости реакции разложения муравьиной кислоты и аммиака, а также изменение селективности окисления пропилена на золотой пленке, нанесенной на никелевый диск через промежуточный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при приложении отрицательного потенциала к Ni-диску, играющему роль полевого электрода (использовался конденсатор, изображенный на рис. 1, б). При различных токах, протекающих через структуру металл—оксид—металл (МОМ), был обнаружен компенсационный эффект: с повышением температуры влияние поля на скорость реакции разложения муравьиной кислоты ослабевало (рис. 4). Авторы [55] объясняют полученные результаты изменением скорости элементарных процессов при взаимодействии поверхностных соединений с потоком «горячих» электронов, которые возникают в МОМ- и МДП(металл—диэлектрик—полупроводник)-структурах при разогреве электронного газа в диэлектрике сильным электрическим полем [107].

Методом спектроскопии характеристических потерь электронов низкой энергии (СХПЭНЭ) зафиксированы различные механизмы рассеяния кинетической энергии электронов поверхностью твердого тела и адсорбированными на ней частицами [108]. Возможность колебательного возбуждения адсорбированных на поверхности твердого тела молекул в процессах захвата свободных носителей на глубокие электронные ловушки была показана в работе [109]. Резонансное поглощение избыточной кинетической энергии «горячих» электронов при рассеянии на поверхностных состояниях адсорбционного происхождения, по-видимому, может сопровождаться как десорбией, так и появлением химически активных частиц. После электродесорбции  $\text{H}_2$  и выключения поля при комнатной температуре наблюдалось поглощение водорода и выделение метана на пленках Ge, что может быть связано с активацией поверхностных углеводородных соединений. К сожалению, в работах [18, 52] не приводятся величины токов утечки в конденсаторе и их зависимость от напряженности электрического поля, что затрудняет обсуждение механизма действия поля.

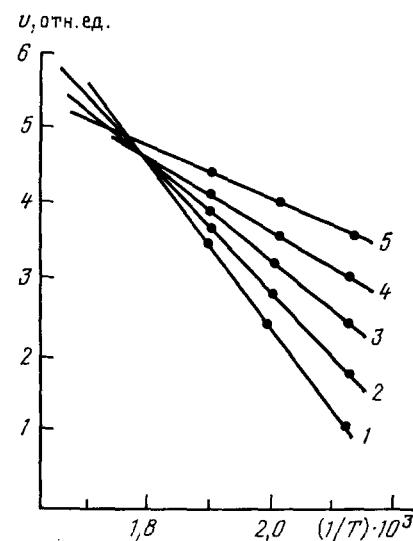


Рис. 4. Аррениусовские зависимости скорости реакций разложения муравьиной кислоты при различных токах, протекающих через  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Au}$ -структуре: 1 —  $i=0$ ; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 —  $i=1,5$  А

г) Исследование влияния поля на адсорбцию кислорода и метилового спирта на серебряном катализаторе весовым методом

С целью проверки предполагаемого электронного механизма окисления метанола было изучено [73] влияние поля на адсорбцию кислорода и метилового спирта при  $T=723$  К и  $p=10^5$  Па весовым методом на серебряном катализаторе, покрытом оксидной пленкой. Был получен обесцвечивающий, с точки зрения электронной теории, результат — кислород адсорбировался как при отрицательной, так и при положительной полярности внешнего поля на катализаторе. Подобный результат был получен ранее в [48] на пленках ZnO с использованием плоскопараллельного конденсатора (см. рис. 1, в). При включении поля, увеличивающего концентрацию электронов в полупроводнике, происходило падение давления газа в системе, что свидетельствовало о дополнительной адсорбции  $O_2$ . При включении поля другой полярности, увеличивающего концентрацию дырок в полупроводнике, сначала при малых напряженностях поля наблюдалась десорбция кислорода, которая затем с увеличением напряженности поля сменялась адсорбцией  $O_2$ . Эти результаты указывают на соблюдение условий вакуумной изоляции для бесследящих конденсаторов, используемых в работе [48], так как возникновение газового разряда должно было бы сопровождаться только повышением давления.

Обращает на себя внимание тот факт, что концентрация адсорбированного полем кислорода ( $N - N_0$ ) на несколько порядков превышает концентрацию индуцированного заряда  $e\Delta n_v$  [48, 73]. В работе [48] рассчитанная по изменению давления величина ( $N - N_0$ ) составляет  $10^{17}$  молекул/м<sup>2</sup>, в то время как  $e\Delta n_v = 10^{13}$  эл. заряд/м<sup>2</sup>. Авторы [72] объясняют адсорбцию кислорода под действием полей обеих полярностей поляризацией неполярных молекул  $O_2$  и притяжением наведенных диполей к поверхности цилиндрического электрода. Электростатический механизм влияния поля на адсорбцию может быть предложен и для объяснения результатов [48], если учесть, что напряженность неоднородного электрического поля вблизи катализатора вследствие шероховатости поверхности значительно превышает величину, рассчитанную на основании геометрии конденсатора, и определяется соотношением  $E = U/Ar$  [9], где  $U$  — внешняя разность потенциалов,  $r$  — радиус отдельных кристаллитов или неровностей поверхности. При  $U=500$  В и  $r=10^3$  нм энергия, сообщаемая полем поляризованным молекулам  $O_2$ , превышает их среднюю кинетическую энергию в отсутствие поля. Вследствие этого, давление газа в неоднородном поле над поверхностью катализатора и его покрытие адсорбатом увеличиваются при подаче внешнего напряжения.

Электроадсорбционный эффект в случае полярных молекул метилового спирта имеет, в отличие от кислорода, различный знак при разных полярностях внешнего поля [73]. В поле отрицательной полярности на серебряном катализаторе покрытие адсорбированным метанолом увеличивается на 50%, а в поле положительной полярности оно уменьшается примерно на ту же величину. Учитывая явное несоответствие между низкими величинами индуцированного полем заряда ( $e\Delta n_v = 10^{12}$  эл. заряд/м<sup>2</sup>) и большими электроадсорбционными эффектами, электроадсорбцию метилового спирта, как и кислорода, следует объяснить не влиянием электронного фактора, а электростатическим притяжением дипольных молекул спирта к поверхности заряженного катализатора. По-видимому, ориентация молекул метилового спирта положительным концом к поверхности («водородная» ориентация) способствует образованию разнообразных поверхностных соединений метанола, обнаруживаемых методом ИК-спектроскопии [110]. Возрастание парциального давления молекул с «водородной» ориентацией как вследствие дипольной поляризации, так и вследствие притяжения диполей в неоднородном поле объясняет повышение количества адсорбированного газа при наличии поля отрицательной полярности на серебряном катализаторе.

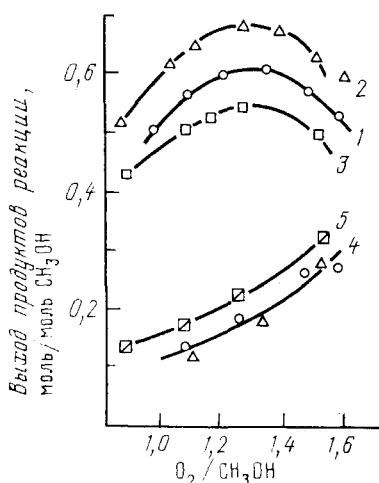
#### 4. Влияние поля на катализитические реакции

Рассмотрение экспериментальных данных по влиянию поля на адсорбцию  $O_2$ ,  $H_2$ , паров метилового спирта и воды на полупроводниковых адсорбентах показало, что в одних случаях наблюдаемые эффекты могут быть объяснены смещением положения уровня Ферми и изменением концентрации свободных носителей под действием внешнего электрического поля, в других — побочными эффектами, такими, как релаксационная поляризация твердого тела и поляризация газа вблизи поверхности катализатора. Такого рода побочные процессы необходимо учитывать также при интерпретации результатов, полученных при изучении влияния поля на реакции, протекающие на полупроводниках.

##### а) Дегидрирование этилового спирта на $ZnO$ и окисление метилового спирта на серебряном катализаторе

При исследовании катализитических реакций в присутствии внешнего поля, чаще всего используют цилиндрические конденсаторы с воздушным зазором и низкой напряженностью  $E$  между обкладками. Исключение составляет работа [49], в которой для изучения влияния поля на дегидрирование этилового спирта применялся плоскопараллельный конденсатор со слюдяной прокладкой, изображенный на рис. 1, в, позволяющий достигать  $E_{max} = 3,5 \cdot 10^7$  В/м и  $e\Delta n_v = 10^{15}$  эл. заряд/ $m^2$ . Исследование проводилось при температуре 523 К на спрессованных и отшлифованных таблетках, приготовленных из порошка  $ZnO + 1\%$   $CuO$ . Оксид меди добавляется, по-видимому, для создания удовлетворительной проводимости и катализитической активности образцов. При включении поля положительной полярности на катализаторе повышалась скорость реакции дегидрирования этанола, увеличивался выход альдегида, при отрицательной — скорость реакции уменьшалась. Эти эффекты авторы связывают с изменением концентрации электронного и дырочного газа на поверхности полупроводника при наложении поперечного электрического

Рис. 5. Зависимость выхода продуктов окисления метанола от приложенного к катализатору электрического потенциала: 1 — выход формальдегида в отсутствие поля; 2 — то же, при наложении поля (—) знака на образце; 3 — то же, при знаке поля (+) на образце; 4 — выход  $CO_2$  в отсутствие поля и при наложении поля (+) знака на образце; 5 — то же, при знаке поля (—) на образце



поля. Полученные результаты согласуются с представлениями об участии электроноакцепторных центров поверхности в реакции дегидрирования спиртов [111]. Следует отметить, что в работе [49] кривая зависимости электрокаталитических эффектов от напряженности электрического поля выходит на насыщение при  $E = 1,5 \cdot 10^7$  В/м и не меняется при увеличении  $E$  до  $3 \cdot 10^7$  В/м. Против разрядного механизма электрокаталитического эффекта свидетельствует также незначительность токов утечки ( $3 \cdot 10^{14}$  электрон/с) при изменении скорости катализитической реакции в присутствии поля:  $2 \cdot 10^{17}$  молекула/с.

Влияние поля на селективность окисления метанола на серебряном катализаторе, покрытом оксидной пленкой, наблюдалось в [74] при  $T=750$  К и очень низких концентрациях индуцированного полем заряда ( $e\Delta n_V=10^{12}$  эл. заряд/м<sup>2</sup>, на 3 порядка ниже, чем в [49]). В [74] использовался конденсатор с охлаждаемым полевым электродом, изображенный на рис. 1, ж. При включении поля отрицательной полярности на катализаторе выход формальдегида увеличивался на 7—8%, а при включении поля положительной полярности выход формальдегида снижался, но повышался выход CO<sub>2</sub> — продукта полного окисления CH<sub>3</sub>OH (рис. 5). Авторы объясняют полученные эффекты изменением концентрации свободных носителей на поверхности катализатора. Однако, учитывая очень низкую концентрацию индуцированных носителей и результаты по влиянию поля на адсорбцию O<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>OH, полученные электрокаталитические эффекты, по-видимому, скорее следует связать с различной реакционной способностью поверхностных соединений, образующихся при адсорбции метанола с «водородной» и «кислородной» типами ориентации, в реакциях парциального и полного окисления метилового спирта.

### б) Окисление CO на NiO, ZnO, Cu<sub>2</sub>O.

При использовании оксидных пленок различных металлов, выращенных на поверхности фольги окислением в кислороде при повышенных температурах, наблюдалось [75—77] изменение скорости окисления CO в CO<sub>2</sub> во внешнем электрическом поле. В этих работах внешнее напряжение подавалось между полевым электродом и металлической фольгой, что обеспечивало равномерность распределения потенциала вдоль оксидной пленки (устройство конденсатора см. на рис. 1, з).

На оксиде никеля, полученного нагреванием Ni-фольги при 1300° С в струе кислорода, наблюдали [75] увеличение скорости окисления CO в 1,5—2 раза и уменьшение энергии активации реакции на 0,21 эВ при включении поля положительной полярности на катализаторе. В работе [75] было проведено количественное сопоставление относительного изменения скорости реакции  $\Delta g/g_0$  в зависимости от напряженности электрического поля, согласно соотношениям (2) и (4). Выражая эффективную длину экранирования через ряд полупроводниковых характеристик NiO, авторы нашли количественное совпадение экспериментальных данных с теоретической зависимостью  $\Delta g/g_0$  от  $E$ . Однако из сопоставления приведенных в работе [75] данных становится ясно, что в качестве  $E$  использовалась напряженность электрического поля в вакуумном зазоре вблизи поверхности катализатора, в то время как соотношение (4) получено для напряженности электрического поля в полупроводнике на границе с вакуумом  $E_n$ . Величины  $E_n$  и  $E$  связаны соотношением  $E_n=E/\varepsilon_n$ , где  $\varepsilon_n=10$  при использованных в работе [73] напряженности  $E_{max}=10^6$  В/м и  $L=3 \cdot 10^3$  нм, из уравнения (4) получаем  $(V_s - V_{s0}) = -3 \cdot 10^{-3}$  эВ. Экспериментально наблюдаемый эффект увеличения скорости реакции в 1,5—2 раза, а также снижение энергии активации реакции при наложении поля на 0,21 эВ не соответствуют этому максимально возможному смещению поверхностного потенциала, которое может иметь и значительно меньшую величину вследствие перехода заряда на поверхностные состояния.

В работе [76] влияние поля на скорость окисления CO в CO<sub>2</sub> изучалось на оксидном покрытии Zn-фольги в условиях нестационарно работающего катализатора, активность которого постепенно падала со временем. При приложении положительного потенциала к полевому электроду наблюдалось вначале резкое возрастание скорости реакции, а через несколько минут ее снижение до значения, соответствующего скорости окисления в отсутствие поля. Поле противоположной полярности вызывало временное уменьшение активности ZnO. На основании этих результатов был сделан вывод о наличии лимитирующей акцепторной стадии реакции окисления CO в CO<sub>2</sub>. Возрастание, а затем уменьшение скорости

окисления СО при включении поля отрицательной полярности на катализаторе до значений, соответствующих нулевому внешнему потенциалу, свидетельствует против разрядного механизма электрокаталитического эффекта. Авторы объясняют полученную временную зависимость переходом индуцированных электронов на медленные поверхностные состояния.

Электрокаталитический эффект имеет место и при использовании в качестве катализатора  $\text{Cu}_2\text{O}$  [77]. С целью выяснения механизма влияния поля на каталитическую активность  $\text{Cu}_2\text{O}$  была изучена возможность структурной модификации пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  в процессе ее роста на медной пластине при  $1050^\circ\text{C}$  при наличии поля напряженностью  $10^8 \text{ В/м}$ . Приложении положительного потенциала к медной пластине слой окалины  $\text{Cu}_2\text{O}$  приобретал повышенное сопротивление в отличие от оксида меди(I), сформированного в отсутствие поля, что, по мнению авторов [77], связано с образованием твердого раствора внедрения избыточных ионов меди. При наложении поля противоположной полярности формировались слои  $\text{Cu}_2\text{O}$  с избыточным содержанием кислорода, обладающие пониженным сопротивлением. Влияние поля на окисление меди оказывалось также на межплоскостных расстояниях образцов и толщинах оксидных пленок. Оксид меди(I), полученный в отсутствие и в присутствии поля, обладал различными каталитическими свойствами. Пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$ , сформированные при приложении отрицательного потенциала к образцу, имели повышенную активность в реакции окисления СО в  $\text{CO}_2$ , по сравнению с пленками, которые окислялись при приложении положительного потенциала. Это различие усиливалось при проведении реакции в присутствии поля того же знака, при котором происходило формирование пленки.

Таким образом, авторы показывают, что обогащение или обеднение поверхности оксида катионами металла под действием электрического поля может являться причиной модификации его каталитической активности. Подобное изменение дефектной структуры поверхности может происходить на образцах  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  в результате перемещения катионов в области пространственного заряда, изменяемого внешним полем. Движение  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{NiO}$ , так же как и междуузельного цинка в  $\text{ZnO}$  при изменении поверхностного потенциала адсорбирующемся кислородом рассматривалось в работах [101, 112]. Следует отметить, что при использовании в качестве катализаторов пленок  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  ускорение реакции окисления СО в  $\text{CO}_2$  наблюдалось при разных знаках внешнего напряжения: на  $\text{NiO}$  — при включении поля положительной полярности на фольге, а на  $\text{ZnO}$  — при отрицательной полярности. Каталитическое изучение оксидов проводилось в низкотемпературной области ( $180$ — $400^\circ\text{C}$ ), где для реакции окисления СО вероятен ассоциативный механизм [113]. Согласно данным [114], разложение поверхностных карбонатов на  $\text{ZnO}$  происходит с участием анион-радикалов  $\text{O}_2^-$ . По-видимому, всплеск каталитической активности  $\text{ZnO}$  при отрицательном значении напряжения на образце объясняется дополнительной адсорбцией кислорода в заряженной форме, наблюдающейся (как описано в предыдущем разделе) при переходе индуцированного полем заряда на поверхностные адсорбционные состояния, а также вследствие релаксационной поляризации оксида в области пространственного заряда. Лимитирующей стадией реакции окисления СО на  $\text{NiO}$ -катализаторе, согласно [115], является взаимодействие  $\text{CO}_3^-$  с адсорбированным моноксидом углерода. Обогащение поверхностных слоев оксида никеля катионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  способствует образованию карбонильных комплексов и повышению каталитической активности  $\text{NiO}$ .

в) Обратимое химическое модифицирование пленочных катализаторов  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$  электрическим полем

Цикл работ [58—71] посвящен изучению механизма влияния поля на адсорбционные и каталитические свойства тонких пленок  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Pt/TiO}_2$ , нанесенных на внутреннюю поверхность пирексового реакто-

ра (см. конденсатор, изображенный на рис. 1, *e*). Наблюдалось влияние поля на скорость реакции разложения изопропилового спирта [58], окисления CO с помощью NO и O<sub>2</sub> [60], разложения NO [60] и паров воды [61], а также на адсорбцию O<sub>2</sub> [59, 62], H<sub>2</sub> [61] и CO [62]. Полученные результаты объяснялись с позиций электронной теории катализа участием заряженных промежуточных соединений в каталитических процессах.

С целью проверки механизмов влияния поля указанные реакции были воспроизведены в кварцевом реакторе (см. рис. 1, *e*), а также с использованием плоскопараллельного конденсатора со слюдяной прокладкой в качестве диэлектрика (см. рис. 1, *b*). При сравнимых величинах индуцированного поля заряда изменения проводимости пленки ( $\Delta\sigma_v$ ), нанесенной на слюду, не превышали нескольких процентов от начальной проводимости образца, смещение положения уровня Ферми составляло менее  $0,1kT$  и влияние поля на адсорбцию кислорода, а также на скорость окисления CO и разложения NO не наблюдалось [57].

В стеклянном реакторе при температурах 130–160° С были получены аномально высокие для метода эффекта поля изменения проводимости пленок ZnO, TiO<sub>2</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub> при положительном потенциале на полевом электроде. При начальной удельной проводимости  $\sigma_0 = 10^{-11} \div 10^{-10}$  Ом, отнесенной к единице поверхности образца, относительные изменения  $\Delta\sigma_v/\sigma_0$  достигали  $10^4 \div 10^6$ , а энергия активации электропроводности понижалась от 0,7–0,9 до 0,1–0,2 эВ [67]. Пленки ZnO, Pt/TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> сохраняли низкоомное состояние в течение десятков часов после выключения поля, обнаруживая при этом «эффект памяти» к действию поля по отношению к хемосорбционным и каталитическим процессам. Но переход в низкоомное состояние носил обратимый характер. Применение отрицательного потенциала к полевому электроду, а также высокотемпературный нагрев приводили к тому, что сопротивление пленок и их хемосорбционные и каталитические свойства возвращались к исходным значениям. Результаты измерения токов зарядки и разрядки конденсатора при действии полей противоположной полярности и термостимулированной деполяризации, также подтверждающие обратимость изменения состояния пленочного катализатора после термополевой обработки, послужили основой для объяснения полученных эффектов релаксационной поляризацией стекла «пирекс», обладающего свойствами термоэлектрета [63]. Термоэлектризация диэлектрика [116] может быть обусловлена как выстраиванием диполей, так и разделением зарядов в электрете при перемещении носителей тока (например, ионов Na<sup>+</sup> в стекле «пирекс»).

Для выяснения возможности перехода натрия из подложки в полупроводниковую пленку использовали метод дифракции электронов, адсорбции кислорода и титрования поглощенного кислорода оксидом углерода. Было показано, что протекание через конденсатор заряда сопровождается электролитическим выходом из диэлектрической стеклянной подложки натрия, который осаждается на поверхности полупроводниковой пленки в виде мелкодисперсной металлической фазы [64–66]. Таким образом, полученные ранее результаты по влиянию поля на адсорбцию и катализ можно объяснить поверхностным легированием оксидных пленок натрием. Адсорбция кислорода при подаче положительного потенциала на полевой электрод происходит вследствие взаимодействия кислорода с Na с образованием соединений NaO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O. При нагревании надпероксид и пероксид натрия разлагаются с выделением кислорода, причем максимумы в спектре термодесорбции наблюдаются при 370 и 520 К [65]. Понижение адсорбционной способности окисленной пленки TiO<sub>2</sub> по отношению к водороду после предварительного включения поля положительной полярности на полевом электроде [61] можно объяснить блокировкой центров адсорбции водорода атомами натрия [117]. Причина выделения водорода при напуске паров воды в систему после действия поля очевидна [71]: водород вытесняется из H<sub>2</sub>O натрием, прочно связывающимся с кислородом воды.

Возрастание скорости поглощения стехиометрической смеси  $O_2$  и CO и одновременное торможение реакции окисления CO на пленках ZnO при наложении поля [68] объясняются взаимодействием CO и  $CO_2$  с оксидами Na с образованием  $Na_2CO_3$ . Блокировка части поверхности ZnO этими соединениями приводит к понижению стационарной скорости окисления CO в 2–3 раза, тогда как энергия активации и порядки реакции остаются неизменными. Вместе с тем, электрофизические параметры стационарно работающей пленки ZnO после действия поля в результате взаимодействия части Na с кислородом кристаллической решетки значительно отличаются от исходных (энергия активации электропроводности уменьшается от 0,65 до 0,17 эВ). Отсюда делается вывод, что концентрация электронов проводимости не является параметром, контролирующим скорость окисления CO на пленках ZnO.

С целью выяснения роли контактных полей между активной фазой и носителем в хемосорбционных и катализических процессах было исследовано действие поля на нанесенный катализатор Pt/TiO<sub>2</sub> [69, 70]. Переход Na из подложки на поверхность пленки Pt/TiO<sub>2</sub> так же, как и в случае TiO<sub>2</sub>, при низких уровнях легирования сопровождается резким уменьшением энергии активации электропроводности пленки, которая с увеличением концентрации введенного Na уже не меняется (рис. 6, а,

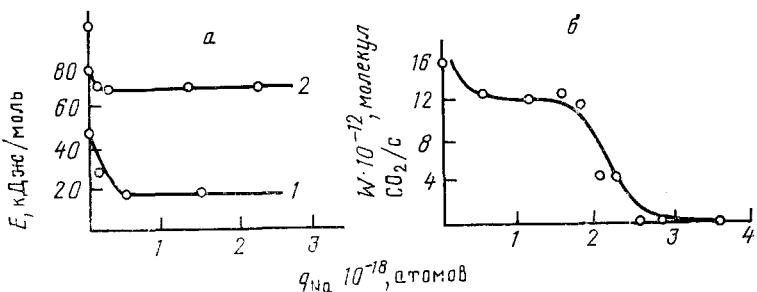


Рис. 6. Зависимость энергии активации электропроводности пленки Pt/TiO<sub>2</sub> от количества введенного Na (а) и зависимость скорости окисления CO на пленке Pt/TiO<sub>2</sub> (~4 вес.% Pt) от количества электроосажденного Na (б): 1 — в вакууме, 2 — в присутствии стехиометрической смеси 2CO+O<sub>2</sub> ( $p_{2CO+O_2}=0,72$  Па)

кривые 1, 2). Изменение катализических свойств системы Pt/TiO<sub>2</sub> при легировании натрием не коррелирует с изменением энергии активации электропроводности (рис. 6, б) и наблюдается при больших концентрациях введенного Na, когда по условиям приготовления модифицированного натрием нанесенного платинового катализатора становится возможным химическое взаимодействие Na с Pt [70]. Это позволяет сделать вывод, что положение уровня Ферми в носителе и связанные с ним контактные явления на границе металл–полупроводник не играют заметной роли в катализическом процессе на платине.

При использовании кварца в качестве диэлектрика наблюдается сходная картина изменения электропроводности, а также катализических и хемосорбционных свойств пленки TiO<sub>2</sub>, но при более высокой (~530 K) по сравнению с пирексом (430 K) температуре действия электрического поля, что связано с пониженным содержанием натрия в кварце [71].

Интересно отметить, что при протекании реакции окисления CO в  $CO_2$  на пленках ZnO и Pt/TiO<sub>2</sub> при включении поля положительной полярности на полевом электроде не происходит необратимого отравления катализаторов соединениями Na с  $O_2$ , CO,  $CO_2$  и Pt. При стандартной тренировке при 750 K эти соединения разлагаются с выделением CO и  $CO_2$  в газовую fazу, остающиеся на поверхности частицы оксида натрия химически взаимодействуют со стеклом, сплавляясь с ним, в результате чего катализическая активность пленок возвращается к своему началь-

ному значению (до наложения поля). Обратимый характер взаимодействия Na с оксидами ZnO, TiO<sub>2</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub> позволяет наложением поля обратной полярности возвращать каталитические и адсорбционные характеристики этих катализаторов к исходным значениям. Это дает возможность управлять с помощью внешнего электрического поля скоростью каталитических процессов, в которых металлический Na проявляет удовлетворительную активность или является промотирующей добавкой.

При повышенных температурах (от 670 до 720 К) стекло начинает играть роль твердого электролита и система металл–стекло–проводящая пленка катализатора, в которой металл находится на воздухе, а катализатор помещен в исследуемый газ, представляет собой электрохимическую ячейку. В результате протекания адсорбционных и абсорбционных процессов на металле, стекле и катализаторе между газовыми электродами возникают электродные потенциалы, которые зависят от природы катализатора и исследуемого газа [118, 119].

Влияние поляризации на скорость каталитических реакций окисления водорода и синтеза аммиака было изучено в работах [120, 121].

#### г) Влияние переменного поля на окисление CO на NiO и гидрирование этилена на ZnO

В работе [122] предлагается использовать переменное внешнее поле в качестве метода исследования и управления гетерогенными каталитическими реакциями на полупроводниках. Рассматривается возможность адсорбции газовых молекул при одной полярности переменного поля и десорбции при другой, в зависимости от донорно-акцепторных свойств газа [122], это явление автор [122] назвал переменосорбцией (alternosorption). Использование переменного поля позволяет контролировать время нахождения частиц на поверхности катализатора. Изучая частотную зависимость скорости реакции от внешнего поля, можно определить время, оптимальное для протекания элементарного акта окислительно-восстановительного каталитического процесса.

Изучено влияние синусоидального внешнего поля напряженностью  $2,2 \cdot 10^6$  В/м на скорость реакции окисления CO в CO<sub>2</sub> при 123° С [123]. В качестве катализатора использовались Ni-диски, покрытые слоем NiO толщиной  $10^3$  нм, отделенные друг от друга керамическими пластинами. В интервале частот от 50 до 300 Гц скорость окисления CO возрастила в несколько раз и проходила через максимум, лежащий между 100 и 200 Гц. Отсюда был сделан вывод, что время нахождения адсорбированных частиц на поверхности катализатора составляет от 5 до 10 мс.

Более подробно влияние переменного электрического поля было исследовано на примере гидрирования этилена на образце ZnO [124]. Поликристаллический порошок оксида цинка помещался между двумя полевыми электродами, на которые подавали переменное напряжение (см. конденсатор, изображенный на рис. 1, г). При включении синусоидального напряжения  $1,2 \cdot 10^5$  В/м в интервале температур от 60 до 146° С наблюдалось изменение порядков реакции по водороду и этилену и уменьшение энергии активации от 71 до 48 кДж/моль. Авторы не смогли установить механизм действия поля, но отметили, что он не может быть связан с индукционным нагревом или разрядом, поскольку скорость реакции в присутствии поля понижается.

Эта работа интересна методическим подходом к выбору конструкции конденсатора. Была выбрана конструкция, не требующая специально приготовленных пленочных образцов катализатора и омических контактов к ним, при этом продольное переменное поле прикладывается непосредственно к поликристаллическому порошкообразному полупроводнику (см. рис. 1, г). Поликристаллические образцы состоят из множества кристаллитов, неплотно прилегающих друг к другу и имеющих большое число контактов. Эквивалентная электрическая схема таких образцов представляет собой комбинацию ряда активных сопротивле-

ний и емкостей. В работе [125] рассмотрена теоретическая модель барьерной проводимости поликристаллических пленок, учитываящая изменение заполнения поверхностных состояний на границе между кристаллитами при изменении высоты барьеров с помощью внешнего электрического поля. При приложении переменного поля к поликристаллическому полупроводнику происходит перезарядка контактных емкостей, сопровождающаяся заполнением и опустошением поверхностных ловушек, расположенных в пограничных областях кристаллитов.

Согласно донорно-акцепторному механизму адсорбции и заряжения, роль эффективных ловушек электронов и дырок на поверхности полупроводника играют электроноакцепторные и электронодонорные центры, образующие поверхностные комплексы с адсорбированными на них молекулами. Участие основных центров, а также ионной пары, состоящей из координационно-ненасыщенного катиона и иона кислорода, в процессе активации адсорбированных этилена и водорода при гидрировании этилена рассматривалось в работе [126]. По-видимому, механизм влияния переменного поля на кинетику гидрирования этилена определяется изменением заполнения этих центров свободными носителями.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены работы, в которых наблюдалась изменения концентрации заряженной формы хемосорбции, заполнения поверхности адсорбентом, скорости каталитических реакций при наложении электрического поля перпендикулярного поверхности катализатора с использованием различных методов: электропроводности, эффекта поля, весового, волюметрического, метода масс-спектрометического анализа газа.

Для этого использовались различные конструкции конденсаторов, напряженность поля в которых, а следовательно, и заряд, индуцируемый в полупроводник, варьировались в широких пределах: от  $10^{12}$  до  $10^{16}$  эл. заряд/ $\text{м}^2$ . Оценки изменения поверхностного потенциала при наложении поля, полученные в настоящем обзоре, показывают, что даже при наибольшей концентрации индуцированного заряда  $10^{16}$  эл. заряд/ $\text{м}^2$  значение ( $V_s - V_{so}$ ) на поликристаллических образцах не превышает десятых долей  $kT$ . Почти во всех работах по влиянию поля на каталитические реакции индуцируемый заряд  $e\Delta n_V = 10^{12} \div 10^{13}$  эл. заряд/ $\text{м}^2$ , и соответствующее смещение поверхностного потенциала ничтожно мало ( $\ll kT$ ). Таким образом, из-за высокой плотности поверхностных состояний возможности метода эффекта поля для выявления роли коллективного фактора в полупроводниковом катализе крайне ограничены.

Полученные результаты авторы объяснили изменением заполнения активных центров поверхности свободными носителями. В условиях, когда практически весь индуцированный полем заряд переходит на поверхностные состояния и смещение положения уровня Ферми ничтожно мало, на первый план выступают изменения локальных свойств поверхности под воздействием захваченных носителей заряда. В электронной теории Волькенштейна электроны и дырки на поверхности полупроводника играют роль свободных валентностей; их непосредственное участие в образовании связи превращает адсорбированные молекулы в радикалы с повышенной реакционной способностью. В донорно-акцепторной модели адсорбции и заряжения [21] рассматривается более вероятный и общий случай деформации адсорбированного комплекса в кулоновском поле захваченного носителя заряда. Это приводит к увеличению степени ионности связи и к повышению вероятности диссоциации молекулы. Как показано в работе [109], захват свободных носителей адсорбированными состояниями сопровождается выделением избыточной энергии, которая рассеивается на колебательных модах адсорбированных молекул, что может также стимулировать их диссоциацию или десорбцию.

Известную неопределенность в интерпретации результатов по влиянию поля на адсорбцию и катализ вносят различные побочные, т. е. не

связанные непосредственно с изменением концентрации свободных носителей, эффекты. По существу в большинстве работ установлен лишь факт изменения хемосорбционных и катализических свойств полупроводников при наложении электрического поля, в то время как вопрос о механизме действия поля остался открытым. Поэтому в обзоре большое внимание было уделено наиболее вероятным для данных катализических систем механизмам хемосорбции и катализа в присутствии поля, связанным с протеканием ряда физико-химических процессов, среди которых следует особо выделить явление релаксационной поляризации диэлектрика и приповерхностных слоев полупроводника.

В электронной теории катализа предполагается, что метод эффекта поля позволяет сместить уровень Ферми и изменить концентрацию электронов и дырок на поверхности полупроводника без изменения химического состава катализатора. Эта точка зрения в общем случае не верна, поскольку приложение внешнего поля к таким дефектным структурам, как поликристаллические полупроводниковые пленки и диэлектрические подложки, при повышенных температурах ( $>400$  К) сопровождается пространственным перемещением слабозакрепленных ионов и установлением нового электронно-ионного равновесия. Следствием этого является модификация дефектной структуры и химического состава поверхности катализатора.

В работах [64–66] показано, что с помощью внешнего поля возможно поверхностное легирование пленочных катализаторов атомами Na, электролитически осажденными из натрийсодержащей стеклянной подложки с ионным типом проводимости. Щелочные металлы Na и K на носителе проявляют удовлетворительную катализическую активность [127, 128], но еще больший интерес они представляют в качестве промотирующих добавок к металлическим нанесенным катализаторам [129, 130].

Электроосажденный Na вводится на поверхность в атомарной форме и находится на ней в мелкодисперсном металлическом состоянии [65, 66]. Представляет интерес изучение в восстановительных средах катализической активности мелкодисперсного металлического Na и интерметаллоидов, образующихся при взаимодействии Na с активной металлической фазой нанесенного катализатора. Если учесть, что вследствие обратимого характера взаимодействия Na с оксидами его поверхностное содержание можно плавно менять в ту или другую сторону, причем количество электроосажденного металла нетрудно рассчитать кулонометрически, то предложенный в работах [64–71] способ легирования следует признать удобным методом приготовления модельных пленочных катализаторов. Использование других металлоконтактных стекол позволит расширить класс металлических легирующих добавок.

В обзоре рассмотрен ряд других физико-химических явлений, которые, по-видимому, ответственные за механизмы и могут быть использованы для регулирования адсорбционных и катализических процессов. К ним относятся:

1. Изменение концентрации полярных молекул с определенным типом ориентации в сильных неоднородных локальных полях вблизи поверхности катализатора. Неоднородные поля, возникающие за счет большой кривизны и шероховатости рельефа поверхности катализатора, могут изменять как скорость, так и селективность катализического процесса.

2. Участие в катализических процессах «горячих» электронов, возникающих при протекании тока в структурах МОМ и МДП. За счет избыточной кинетической энергии «горячих» электронов возможна активация хемосорбированных на катализаторе реагентов или десорбция продуктов реакции, и, как следствие, ускорение катализической реакции.

3. Изменение химического состава приповерхностных слоев катализатора во внешнем электрическом поле. Модификация дефектной структуры в результате увеличения или уменьшения концентрации катионов

вблизи поверхности катализатора изменяет вероятность образования различных поверхностных соединений и может быть использована при изучении механизма каталитических процессов.

Перспективным представляется изучение влияния переменного поля на катализитические реакции. При использовании переменного поля отпадает необходимость сборки специального конденсатора, так как большое число контактных емкостей имеется в самом поликристаллическом образце на границе между кристаллитами. Подключение синусоидального напряжения приводит к перезарядке контактных емкостей и многократным актам захвата свободных носителей поверхностными состояниями, возникающими при взаимодействии адсорбированных молекул с электроноакцепторными и электронодонорными центрами на поверхности полупроводника, что может повлечь за собой деформацию внутримолекулярных связей и изменение реакционной способности адсорбированных молекул. Для исследования протекающих в присутствии переменного поля адсорбционных и катализитических процессов могут быть использованы дополнительные физико-химические методы (ИК-спектроскопия, термодесорбция).

В заключение следует сказать, что хотя прогнозы электронной теории о перспективности применения метода эффекта поля для изучения электронного фактора в катализе не оправдались, тем не менее внешнее электрическое поле может быть эффективно использовано для регулирования хемосорбционной и катализитической активности полупроводниковых катализаторов. Различные физико-химические процессы, протекающие при включении электрического поля, могут оказывать стимулирующее действие на адсорбцию и катализитические реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фиошин М. Я., Аврорская И. А.//Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 2067.
2. Murray R. W.//Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1981. V. 302A, N 1468. P. 2253.
3. Скудин А. М./Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 18. С. 228. (Итоги науки и техники).
4. Варфоломеев С. Д., Березин И. В.//Физическая химия: Современные проблемы. М.: Химия, 1982. С. 68.
5. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Баграков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. 333 с.
6. Проблемы электрокатализа./Под ред. В. С. Багодского. М.: Наука, 1980.
7. Хансен Р., Гарднер Н.//Экспериментальные методы исследования катализа. М.: Мир, 1972. С. 173.
8. Оостром А. ван./Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 2. М.: Мир, 1977. С. 40.
9. Блок Дж., Зандерна А.//Методы анализа поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 464.
10. Мюллер Э./Там же. С. 401.
11. Волькенштейн Ф. Ф. Физикохимия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 399 с.
12. Хауффе К./Катализ. Электронные явления. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 241.
13. German J. E.//J. chim. Phys. 1954. V. 51. P. 691.
14. Рогинский С. З./Поверхностные свойства полупроводников. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 5.
15. Крылов О. В. Катализ неметаллами. М.: Химия, 1967. 240 с.
16. Кейпер Н. П. Исследование поверхности катализаторов изотопными методами. М.: Наука, 1984. 135 с.
17. Волькенштейн Ф. Ф./Проблемы кинетики и катализа. 1955. Т. 8. С. 201.
18. Ляшенко В. И., Серба О. А., Степко И. I.//Доп. акад. наук Укр. РСР, 1962. № 3. С. 350.
19. Волькенштейн Ф. Ф./Успехи химии. 1966. Т. 35. С. 1277.
20. Бонич-Бруевич В. Л., Сандромирский В. Б.//Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 3009.
21. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 234 с.
22. Pancík J., Hasligerová I.//Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1980. V. 45. P. 2474.
23. Физические основы полевой масс-спектроскопии/Под ред. Э. Н. Король. Киев: Наук. думка, 1978. С. 82.
24. Bennett A./J. Surf. Sci. 1975. V. 50. P. 77.
25. Korol E. N., Posudievsky I. Yu./Surf. Sci. 1986. V. 169. P. 104.
26. Blok J./Chemistry and physics of solid surface. IV. (Springer series in Chemical Phys.)./Eds. R. Vanselow, R. Howe. Berlin etc.: Springer Verlag, 1982. V. 20. P. 407.
27. Ильин Б. В. Природа адсорбционных сил. М.; Л.: Гостехиздат, 1952. 124 с.
28. Domke M., Block J., Drechsler M./Surf. Sci. 1975. V. 51. P. 451.
29. Klimenko E. V., Naumovets A. G./Ibid. 1969. V. 14. P. 141.

30. Клименко Е. В., Науловец А. Г.//Физика твердого тела. 1971. Т. 13. С. 33.
31. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
32. Block J., Moenlack B. L.//Z. Naturforsch. A. 1967. Bd. 22. S. 711.
33. Copeland R. F.//J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2967.
34. Anway A. R.//J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2012.
35. Иванов В. Г., Смирнова Т. П., Фурсей Г. Н.//Поверхность: Физика, химия, механика. 1986. № 12. С. 128.
36. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
37. Vladov D., Dyakovitch Vl., Dinkov Sh.//J. Catal. 1966. V. 5. P. 412.
38. Block J., Kral H.//Z. Phys. Chem. neue Folge. 1960. B. 24. S. 66.
39. Schwab G. M., Block J., Shultz G.//Naturwissenschaften. 1957. B. 44. S. 482; Angew Chem. 1959. B. 71. S. 101.
40. Твердые тела под высоким давлением./Под ред. В. Пол. Д. Варшауэр. М.: Мир, 1966. 524 с.
41. Волькенштейн Ф. Ф., Саномирский В. Б.//Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. С. 980.
42. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф.//Там же. 1966. Т. 167. С. 1314.
43. Боресков Г. К.//Там же. 1959. Т. 127. С. 591.
44. Михеева Э. П., Кейер Н. П.//Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 748.
45. Кейер Н. П., Михеева Э. П.//Там же. 1969. Т. 10. С. 288.
46. Михеева Э. П., Кейер Н. П.//Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. С. 906.
47. Иванкив Л. И., Музычук А. М.//Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 424.
48. Hoenig S. A., Lane J. R.//Surf. Sci. 1968. V. 11. P. 163.
49. Иванкив Л. И., Милианчук М. В., Филатова А. К.//Глубокий механизм катализических реакций. М.: Наука, 1968. Т. 12. С. 327. (Проблемы кинетики и катализа).
50. Рыльцев Н. В., Гутман Э. Е., Мясников И. А.//Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 986.
51. Рыльцев Н. В., Мясников И. А., Гутман Э. Е.//Там же. 1983. Т. 57. С. 381.
52. Плиценко В. И., Серба А. А., Степко И. И.//Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 1095.
53. Иванкив Л. И., Соляник В. В.//Укр. физ. журн. 1968. Т. 13. С. 852.
54. Иванкив Л. И., Музычук А. М., Соляник В. В.//Там же. 1969. Т. 14. С. 12.
55. Haidinger W., Figer J. The physical basis for heterogeneous catalysis: Proc. of the 9 Battie colloquium in the materials sciences held in Gstaad, Sept. 2—6, 1974./Eds E. Drauglis, R. I. Jaffee, N. Y.; L.: Plenum Press, 1975.
56. Constantinescu M., Segal E., Vass M.//Rev. rosm. chim. 1976. V. 21. P. 503.
57. Девятов В. Г., Михеева Э. П., Усольцева Л. М.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1022.
58. Кейер Н. П., Михеева Э. П., Усольцева Л. М.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. С. 130.
59. Кейер Н. П., Михеева Э. П., Усольцева Л. М.//Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 1009.
60. Усольцева Л. М., Михеева Э. П., Кейер Н. П.//Там же. 1973. Т. 14. С. 1350.
61. Усольцева Л. М., Михеева Э. П., Кейер Н. П.//Там же 1979. Т. 20. С. 161.
62. Devyatov V. G., Mikheeva E. P., Keier N. P.//React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 9. P. 199.
63. Михеева Э. П., Девятов В. Г., Колчанова В. М., Усольцева Л. М.//Тр. V Советско-японского семинара по катализу (Ташкент, 1979). Ташкент: Фан, 1979. С. 188.
64. Михеева Э. П., Девятов В. Г., Колчанова В. М.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 418.
65. Колчанова В. М., Михеева Э. П., Усольцева Л. М. и др.//Там же. 1983. Т. 24. С. 667.
66. Девятов В. Г., Михеева Э. П., Кейер Н. П.//Там же. 1983. Т. 24. С. 671.
67. Девятов В. Г., Колчанова В. М., Михеева Э. П., Усольцева Л. М.//Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1984. Т. 20. С. 1983.
68. Девятов В. Г., Михеева Э. П., Кейер Н. П.//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 239.
69. Kolchanova V. M., Mikheeva E. P.//React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 26. P. 339.
70. Kolchanova V. M., Mikheeva E. P.//Ibid. 1984. V. 26. P. 15.
71. Михеева Э. П., Девятов В. Г., Колчанова В. М.//IV Всесоюз. конф. по механизму катализических реакций. Москва, 1986: Тез. докл. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1986. Ч. II. С. 406.
72. Лашкарев В. Е.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1952. Т. 16. С. 203.
73. Стадник П. М., Фенцик В. П., Енько Г. К.//Катализ и катализаторы. 1970. Вып. 6. С. 149.
74. Фенцик В. П., Стадник П. М.//Поверхностные и контактные явления в полупроводниках. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1964. С. 190.
75. Deren J., Mania R.//J. Catal. 1974. V. 35. P. 369.
76. Deren J., Mania R.//Rocz. Chem. 1974. V. 48. P. 1565.
77. Стадник П. М., Кузнецова С. Г.//Укр. хим. журн. 1970. Т. 36. С. 117.
78. Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 480 с.
79. Электронные явления на поверхности полупроводников./Под ред. В. И. Ляшенко. Киев: Наук. думка, 1968. 397 с.
80. Many A., Gotsleib G., Grover N. B. Semiconductor surfaces. Amsterdam: North-Holl. Publ., 1965. 496 p.
81. Козлов С. Н., Новотоцкий-Власов Ю. Ф., Киселев В. Ф.//Физика и техника полупроводников. 1972. Т. 6. С. 2102.
82. Казарницкий В. Л., Козлов С. Н., Киселев В. Ф., Новотоцкий-Власов Ю. Ф.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. С. 115.

83. Муртазин А. М., Зарифьянц Ю. А.//Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7. С. 2041.
84. Heiland G. J.//Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. P. 155.
85. Heiland G.//Discuss. Faraday Soc. 1959. N 28. P. 168.
86. Krusemeyer H. J.//J. Chem. Solids. 1962. V. 23. P. 767.
87. Krusemeyer H. J.//Phys. Rev. 1959. V. 114. P. 655.
88. Van Hove H. J.//Surf. Sci. 1967. V. 7. P. 474.
89. Van Hove H. J.//Ibid. 1970. V. 22. P. 76.
90. Повхан Т. И.//Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1974. Т. 19. С. 221.
91. Many A.//Crit. Rev. Solid State Sci. 1974. V. 4. P. 515; цит. по «Новое в исследовании поверхности твердого тела». Т. 2. М.: Мир, 1977. С. 306.
92. Haifdanarson J., Hauffe K., Range J.//Phys. status solidi. A. 1975. V. 31. P. 47.
93. Heiland G., Kohl D.//Ibid. 1978. V. 49. P. 27.
94. Киселев В. Ф.//Комплексообразование в катализе. М.: Наука, 1968. Т. 13. С. 249. (Проблемы кинетики и катализа).
95. Киселев В. Ф.//Хемосорбция и ее роль в катализе. М.: Наука, 1970. Т. 14. С. 25. (Проблемы кинетики и катализа).
96. Киселев В. Ф.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. С. 124.
97. Киселев В. Ф.//Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 403.
98. Киселев В. Ф., Матвеев В. А., Петров А. С.//Там же. 1980. Т. 21. С. 523.
99. Киселев В. Ф., Матвеев В. А.//Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1985. Т. 26. С. 82.
100. Heiland G.//Current problems in elektrophotography./Eds W. F. Berg, K. Hauffe, G. Walter de, Berlin; N. Y.: de Gruyter, 1972. P. 73.
101. Glemsa R., Kokes R. J.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3254.
102. Morrison S. R.//Current problems in elektrophotography./Eds W. F. Berg, K. Hauffe, G. Walter de, Berlin; N. Y.: de Gruyter, 1972. P. 61.
103. Коваленко Г. М. Краткие сообщения по физике: Сборник. М.: ФИАН, 1970. № 9. С. 15.
104. Sloper B. W., Tiller C. O.//J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 140.
105. Humphris R. R., Catlin A.//Solid State Electronics. 1965. V. 8. P. 957.
106. Фролов О. С., Снитко О. В., Романова Г. Ф.//Укр. физ. журн. 1969. Т. 14. С. 585.
107. Ненакаливаемые катоды.//Под ред. М. И. Елинсона. М.: Сов. радио, 1974. С. 69.
108. Lüth H.//Surf. Sci. 1983. V. 126. P. 126.
109. Киселев В. Ф., Козлов С. Н. Поверхность: Физика, химия, механика. 1982. № 2. С. 13.
110. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
111. Якерсон Б. И., Лайфер Л. И., Рубинштейн А. М.//Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1975. Т. 16. С. 49. (Проблемы кинетики и катализа).
112. Chrusciel R., Deren J., Nowołony J., Ziolkowski J.//Bull. Acad. pol. Sci. Chim. 1968. V. 16. P. 215.
113. Боресков Г. К., Маршева В. И.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 112.
114. Соколовский В. Д., Боресков Г. К., Давыдов А. А. и др.//Там же. 1974. Т. 216. С. 599.
115. Гравель П. Применение теплопроводящих микрокалориметров в исследованиях по гетерогенному катализу. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1973. С. 73.
116. Сесслер Г. В.//Электреты. М.: Мир, 1983. С. 25. (Проблемы прикладной физики).
117. Поспелова Н. И., Мясников И. В.//Докл. АН СССР. Т. 170. С. 1372.
118. Красильщиков А. И., Антонова Л. Г., Ивановский Ф. П.//Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 210.
119. Антонова Л. Г., Красильщиков А. И.//Глубокий механизм каталитических реакций. М.: Наука, 1968. Т. 12. С. 122. (Проблемы кинетики и катализа).
120. Красильщиков А. И., Антонова Л. Г.//Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. С. 291.
121. Дмитриенко Л. М., Лагинов С. С., Сивякова Р. Ф.//Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 379.
122. Rochoo E. G.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 65.
123. Lee V.-J.//Science. 1966. V. 152. P. 514.
124. Williams R. D., Sikdar S. K.//J. Catal. 1975. V. 38. P. 147.
125. Гольдман Н. И., Ждан А. Г.//Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. С. 1839.
126. Миначев Х. М., Ходаков Ю. С., Нахшунов В. С.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 280.
127. Пат. 3222346 США; РЖХим. 1967. 13c226II.
128. Savoia D., Tagliavini E., Trombini C., Umani-Ronchi A.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 204. N 3. P. 281.
129. Одзаки А., Аика К.-И.//Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982. С. 213.
130. Gonzalez R. D., Miura H.//J. Catal. 1982. V. 77. N 2. P. 338.

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск