

## РОЗПОДІЛ ЦЕНТРІВ АДСОРБЦІЇ ТА КОМПЕНСАЦІЙНИЙ ЕФЕКТ І ТЕПЛОТА АДСОРБЦІЇ

*Лев ІВАНКІВ, Василь ГАВРИЛЮХ*

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
Факультет електроніки  
вул. Драгоманова 50, Львів 79005

Редакція отримала статтю 12 листопада 2013 р.

Пояснено теплоту абсорбції кисню на Ge та Si та її залежність від покриття поверхні адсорбованими молекулами, проаналізовано компенсаційний ефект при каталітичних реакціях.

Відомо, що хімічні реакції на поверхні твердих тіл (каталітичні реакції) описуються законом Арреніуса

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

де  $k_0 \sim N$  – концентрація центрів абсорбції (змінюю ентропії нехтуємо, оскільки  $\Delta S \ll N$ ),  $E_a$  – енергія активації хімічної реакції.

Рівняння (1) – емпірична формула, яка пов'язує швидкість каталітичної реакції ( $k$ ) з концентрацією центрів абсорбції  $N$  і енергією активації реакції  $E_a$ .

Цей емпіричний закон встановлений Констеблем (Constable F.H.) майже століття тому, але донині не мав теоретичного обґрунтування. Інколи цей зв'язок має кореляційну залежність.

Учнями і послідовниками проф. Волькенштейна Ф.Ф. було встановлено, що  $k_0$  і  $E_a$  є функціями домішок напівпровідника-каталізатора, а їх зміна компенсує одна одну. Також показано, що енергія активації і концентрація центрів абсорбції монотонно залежать від дисперсності напівпровідника тобто існує зв'язок між  $E$  і  $N$ .

Якщо концентрацію центрів абсорбції  $N$  зображати їх функцією розподілу за  $E_a N \sim \exp(E/kT)$ , то рівняння (1) набуває вигляду

$$k = \exp\left(\frac{E - E_a}{kT}\right). \quad (2)$$

У графічному вигляді це представлено на Рис. 1.

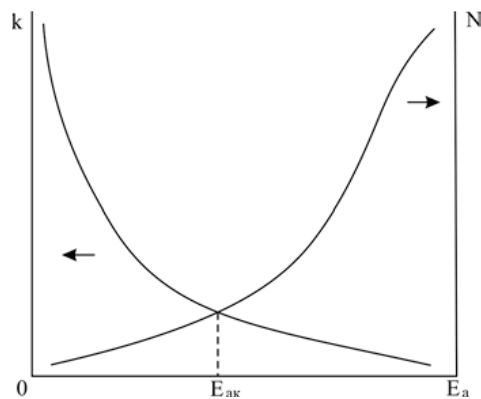


Рис. 1: Залежність концентрації центрів абсорбції від енергії активації

З рівняння (2) і Рис. 1 випливає, що зі зменшенням  $E_a$  ріст  $k$  нівелюється зменшенням концентрації центрів абсорбції, а з ростом  $E_a$   $k$  падає і нівелюється зростанням  $N$ . При температурі, коли заповнюються центри абсорбції з  $E_{ак}$ , настає повна компенсація.

Отже, застосування функції розподілу центрів абсорбції за  $E_a$  розкриває зміст явища і теоретично обґрунтовує його.

Одночасне зниження (чи ріст) як  $E_a$ , так і концентрації центрів абсорбції також впливає з їхнього розподілу за  $E_a$  ( $N \sim \exp(E_a/kT)$ ), коли йде хімічне перетворення, тобто при зміні властивостей каталізатора відбувається одночасна зміна концентрації центрів каталізу і енергія активації каталізу так, що зростання швидкостей реакції зі зменшенням енергії активації нівелюється зменшенням концентрації центрів каталізу, компенсуючи один ефект другим, і тоді загальна зміна константи швидкості реакції є значно меншою від зміни однієї, а при  $E_{ак}$  є повна компенсація і швидкість реакції не змінюється.

Емпіричну формулу Арреніуса можна сконструювати з основних фундаментальних понять (у тому числі розподіл частинок за  $E_a$ ): концентрації центрів абсорбції  $N^*$  і швидкості реакції найповільнішої стадії каталізу.

Швидкість реакції завжди пропорційна оберненій величині часу реакції, який для активованих процесів обчислюється за формулою розподілу центрів абсорбції за  $E_a$ , тобто за формулою Френкеля  $t = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ .

Отже, швидкість каталітичної реакції пропорційна до  $N^*/t = N^* \exp(-E/kT)$  (зміною ентропії нехтуємо, оскільки  $N^* \gg \Delta S$ ).

Розподіл центрів адсорбції за енергією активації хемосорбції розкриває фізичний зміст теплоти адсорбції за допомогою добре відомого закону

$$E_d = E_a + Q, \quad (3)$$

де  $E_a$  – енергія активації хемосорбції,  $E_d$  – енергія активації десорбції і  $Q$  – теплота адсорбції, величина якої визначає енергію зв'язку. На Рис. 2 подано їх зв'язок в процесі хемосорбції.

Із заповненням поверхні адсорбованими молекулами  $E_a$  зростає ( $E$  – відповідно спадає). Ріст  $\Delta E_{ai}$  показує зміну концентрації хемосорбованих

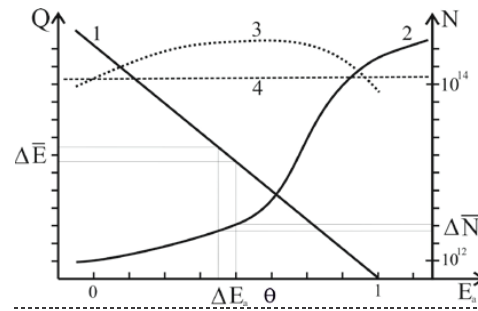


Рис. 2: Зміни у процесі хемісорбції

молекул  $\Delta N_i$  і падіння енергії зв'язку молекули з адсорбентами  $\Delta E$ .

Кожній величині  $E_{ai}$  відповідає конкретна величина енергії зв'язку. Відповідно до величини інтервалу зміни  $\Delta E_a$  змінюється  $\Delta E_i$  і росте  $\Delta N_i$ , а добуток їх середніх величин  $\Delta \bar{E}_i \cdot \Delta N_i = \Delta Q_i$  дає енергію, що виділяється при хемосорбції молекул.

Величини  $\Delta E_i$  і  $\Delta N_i$  – близькі між собою, а їх диференціальна теплота адсорбції змінюється з ростом  $E_a$ . Отже, використовуючи рівняння (3) і розподіл центрів адсорбції за енергією активації одержуємо чіткий зв'язок між теплою адсорбції та енергією зв'язку молекули з центром адсорбції і їх розподіл за енергією активації хемосорбції.

Величини теплоти адсорбції кисню на германію і кремнію, виміряних експериментально, становлять 130 та 250 ккал / моль відповідно. Такі величини теплоти адсорбції, обчислені за відповідними значеннями діелектричних сталей і ширинами заборонених зон за формулою

$$\varepsilon^2 E_g = Q, \quad (4)$$

добре узгоджуються з експериментальними даними.

Величини експериментально визначених теплот адсорбції добре узгоджується з результатами, одержаними з обчислень за емпіричною формулою  $\varepsilon^2 E_g = const$  [6], що можна інтерпретувати як розкриття фізичного змісту рівняння (4), яке пов'язує  $\varepsilon$ ,  $E_g$  і  $Q$ . Величини  $\Delta E_i \cdot \Delta N_i$  мало змінюються із заповненням центрів адсорбції, а її усереднення дає теплоту адсорбції (крива 4, Рис. 2), яка є близькою до температури окиснення.

Із співвідношення енергії зв'язку хемосорбованої молекули на поверхні каталізатора  $E$  з енергією активації хемосорбції  $E_a$  отримаємо зв'язок теплот адсорбції молекул на адсорбентах-напівпровідниках з їхніми ширинами заборонених зон для хемосорбції  $O_2$  на Ge і Si

$$\frac{E_{1g}}{E_{2g}} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Для Ge і Si це відношення становить 1,8.

Зв'язок енергії активації хемосорбції з енергією зв'язку молекули з адсорбентом (і відповідно з теплою адсорбцією) пояснює, чому хемосорбція кисню на Ge закінчується при 0,75 заповнення на Si. По-друге, це

пояснює досягнення динамічної рівноваги адсорбції-десорбції при концентрації  $O_2$  на Ge, що становить  $10^{11} \text{cm}^{-2}$ , а на Si —  $10^{12} \text{cm}^{-2}$ .

### Література

- [1] *Ляшенко В.И., Литовченко В.Г., Степко И.И. и др.* Электронные явления на поверхности полупроводников, К.: Наук. думка, 1968, 511 с.
- [2] *Ivankiv L.I., Ketsman I.V., Savchyn V.P., Balitskii O.A.* Appl. Surf. Sci. 2006. **253**, 1. 709.
- [3] *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М: Наука. 1987. 480 с.
- [4] *Иванкив Л.И., Кецман И.В.* ЖФХ. 2000. **45** № 10. 1200.
- [5] *Ivankiv L.I., Dzyuryn O.V., Balitskii O.A.* Surf. Rev. Lett. 2008. **15**, 3. 233.
- [6] *Иоффе А.Ф.* Физика полупроводников. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1957. 494 с.

### DISTRIBUTION OF ABSORPTION CENTERS AND THE COMPENSATION EFFECT, AND THE HEAT OF ADSORPTION

*Lev IVANKIV, Vasyl GAVRILYUKH*

Ivan Franko National University of Lviv  
Faculty of Electronics  
50 Drahomanov Str., Lviv 79005, Ukraine

This work explains the heat of adsorption of oxygen upon Ge and Si and its dependence on the surface coverage with adsorbed molecules. Compensatory effect is revealed in catalic reactions.