

УДК 541.183.5 : 541.311.33

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ФАКТОР В КИНЕТИКЕ ХЕМОСОРБЦИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

*О. Пешев*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Обзор экспериментальных работ . . . . .	1830
1. Кинетические законы . . . . .	1830
2. Обратимость и необратимость адсорбции . . . . .	1832
3. Изменение электропроводности и работы выхода адсорбента в ходе адсорбции . . . . .	1833
II. Обзор теоретических работ . . . . .	1835
1. Различие в подходах теории граничного слоя и электронной теории хемосорбции . . . . .	1835
2. Теория граничного слоя . . . . .	1837
3. Кинетическая модель хемосорбции . . . . .	1840
III. Электронная теория хемосорбции . . . . .	1843
1. Роль электронного фактора в кинетике хемосорбции на однородной поверхности . . . . .	1843
2. О частичной необратимости хемосорбции . . . . .	1846
3. Электронный аспект неоднородности адсорбирующей поверхности . . . . .	1848

### 1. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

#### 1. Кинетические законы

Физические и химические свойства поверхности полупроводника, играющие столь важную роль в полупроводниковой технике и в катализе, существенно зависят от протекающих на ней хемосорбционных процессов. Этот хорошо известный факт определяет интерес к изучению хемосорбции на полупроводниках.

Для выяснения элементарного механизма хемосорбции большой интерес представляет изучение ее кинетики. Основной характеристикой последней является зависимость адсорбированного количества  $q$  от времени  $t$  при постоянной температуре — кинетическая изотерма  $q = q(t)$ . Существует два класса экспериментальных условий, в которых снимаются кинетические изотермы: при постоянном давлении или при постоянном объеме.

Обычно в самом начале хемосорбционного процесса (в течение примерно первой минуты) идет быстрая адсорбция, кинетика которой в связи с экспериментальными трудностями плохо изучена. За ней следует более медленный этап; его кинетика обычно и изучается как кинетика хемосорбции в собственном смысле слова. Однако часто химическое взаимодействие газа с адсорбентом, начальной стадией которого является хемосорбция, не ограничивается ею. За хемосорбцией, особенно при повышенных температурах, могут следовать процессы, затрагивающие уже объем адсорбента: такие, как проникновение адсорбированных частиц вглубь адсорбента, диффузия сверхстехиометрического металла (в случае окисных или сульфидных полупроводников) из объема на поверхность, что при хемосорбции кислорода на окислах будет представлять процесс достройки кристаллической решетки адсорбента

и пр. Поэтому при экспериментальном исследовании хемосорбции важно разграничить хемосорбцию как таковую от эвентуально следующего за ней этапа сорбции. Это не всегда легко сделать.

В кинетическом отношении большинство хемосорбционных процессов описывается уравнением Рогинского — Зельдовича<sup>1, 2</sup>:

$$dq/dt = a \exp(-\alpha q), \quad (1a)$$

где  $a$  и  $\alpha$  — постоянные ( $a > 0$ ,  $\alpha > 0$ ) или в интегральном виде:

$$q(t) = (1/\alpha) \ln(1 + t/t_0), \quad (16)$$

где  $t_0 = 1/\alpha a$ .

Уравнение (1a, б) было использовано Рогинским и Зельдовичем<sup>3</sup> для описания кинетики адсорбции СО на  $MnO_2$ . Его применимость к большому количеству экспериментальных данных показана Тейлором и Тонном<sup>4</sup>. Константы  $a$  и  $\alpha$  определяют следующим образом. Подыскивают такое  $t_0$ , чтобы зависимость  $q$  от  $\ln(1 + t/t_0)$  оказалась прямой линией; наклон ее определяет  $\alpha$ . После этого по известным  $\alpha$  и  $t_0$  находят  $a$ . Из (1a) видно, что  $a$  имеет смысл начальной скорости адсорбции:  $a = (dq/dt)_{t=0}$ . Однако, если определить значение начальной скорости адсорбции по количеству вещества, адсорбированного за первую единицу времени (т. е. столь быстро после начала адсорбции как только это возможно), получается величина, которая гораздо больше значения  $a$ , найденного из уравнения (16). Это и есть свидетельство наличия быстрого начального этапа хемосорбции.

Зависимость постоянных  $a$  и  $\alpha$  от температуры  $T$  и давления  $P$  сводится к следующему: 1) с увеличением  $T$  величина  $a$  уменьшается,  $\alpha$ , наоборот, увеличивается с энергией активации порядка 10 ккал/моль, 2) при заданной  $T$ , с уменьшением  $P$  величина  $\alpha$  показывает тенденцию к слабому увеличению,  $a$  растет приблизительно как  $P^{0.8}$ . Тейлор и Тон приходят к заключению, что на медленном этапе хемосорбции, описываемом уравнением (1), кинетика мало зависит от влияния газа по значению действующих масс, определяясь в основном теми изменениями, которые происходят с адсорбентом.

Таблица, взятая нами из работы Стоуна<sup>1</sup>, иллюстрирует, не претендуя на полноту, применимость уравнения (1) к хемосорбционным процессам.

ТАБЛИЦА

Хемосорбированные процессы, подчиняющиеся уравнению Рогинского—Зельдовича

Газ	Адсорбент	Газ	Адсорбент
H <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СО	MnO <sub>2</sub>
	ZnO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		NiO
	α-MnO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	CaO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	ZnO		NiO
	NiO		CoO

Следует отметить, что формально уравнением (1) описывается любое изменение некоторой величины, в ходе которого преодолевается энергетический барьер, линейно меняющийся с изменением этой величины. Поэтому уравнением (1) может описываться не только хемосорбция, но и следующий за ней этап поглощения, хотя, конечно, если кинетическая изотерма представляет пересечение двух прямых Рогинского — Зельдовича с различными наклонами, это еще не означает, что вторая из них не соответствует хемосорбции.

Хемосорбция с поглощением больше одного монослоя и подчиняющаяся уравнению (1) наблюдалась при адсорбции кислорода на тонких пленках окислов, нанесенных на соответствующий металл<sup>5-7</sup>. Пример внедрения кислорода в решетку NiO, описываемого уравнением (1), вслед за хемосорбцией, протекающей по тому же уравнению, но с другим наклоном, приводится в<sup>8</sup>. Как было отмечено Парравано и Бударом<sup>9</sup>, такие процессы, как объемная и поверхностная диффузия тоже могут протекать по логарифмическому закону. Таким образом, за уравнением (1) могут скрываться самые различные механизмы поглощения газа.

Хотя очень многие хемосорбционные процессы описываются уравнением Рогинского — Зельдовича, существуют случаи, когда хемосорбция протекает по другим кинетическим законам. Например, в работах Еникеева, Рогинского, Марголис и Руфова<sup>10-13</sup> было показано, что в тех случаях, когда работа выхода электрона из адсорбента логарифмически зависит от заполнения поверхности, имеет место степенной закон

$$dq/dt = aq^b, \quad (2a)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные ( $a > 0$ ,  $b > 0$ ), или, что то же самое:

$$q(t) = a't^{b'} \quad (2b)$$

(O<sub>2</sub> на NiO; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH на ZnO; O<sub>2</sub> на ZnO, содержащей Li<sub>2</sub>O). Уравнение (2б) известно, как уравнение Бэнхема. Оно было использовано Бэнхемом с сотрудниками<sup>14, 15</sup> для описания кинетики адсорбции CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> на стекле.

Тюйе<sup>16</sup> обнаружил при исследовании хемосорбции кислорода на ZnO кинетику, подчиняющуюся уравнению

$$dq/dt = a \exp(-\alpha q^2) \quad (3)$$

( $a$ ,  $\alpha$  — постоянные), которое было предложено Эгреном и Дюга<sup>17</sup> и Жермэном<sup>18</sup>. Согласно Ролану и Шютлеру<sup>19</sup>, тому же уравнению (3) подчиняется и кинетика хемосорбции кислорода на TiO<sub>2</sub> (рутиле).

## 2. Обратимость и необратимость адсорбции

Уже ранние исследования хемосорбции показали, что существуют различные формы связи хемосорбата с поверхностью адсорбента. Было обнаружено, что проводя десорбцию при той же температуре, при которой имела место адсорбция, не всегда удается полностью снять с поверхности адсорбированное вещество. Десорбция при повышенной температуре увеличивает количество адсорбата, снятого с поверхности; однако часто по достижении некоторой температуры десорбируется уже не тот химический индивид, который был адсорбирован. Это наблюдали Гарнер и Кинг<sup>20, 21</sup> на примере адсорбции водорода и окиси углерода на ZnO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Авторы пришли к заключению, что на окислах возможны два типа адсорбции — «обратимая», когда адсорбат можно десорбировать в химически неизменном виде, и «необратимая» — когда это невозможно. При этом исследование теплот адсорбции, которые оказались в промежутке от 10 до 30 ккал/моль, свидетельствовало, что и в случае «обратимой» адсорбции речь идет скорее всего о химической, нежели о физической адсорбции.

В дальнейшем наличие двух форм хемосорбции было показано в работах ряда авторов. Часто эти формы обозначаются как слабая и прочная формы хемосорбции. Соотношение обеих форм в сравнимых

условиях зависит от температуры, при которой происходит адсорбция. Так, например, водород, адсорбированный при температуре ниже  $100^\circ$  на окиси цинка легко десорбируется, тогда как при температуре выше  $100^\circ$  наблюдается прочная адсорбция<sup>22</sup>. Адсорбцию водорода на ZnO исследовали также Кейер и Рогинский<sup>23, 24</sup>. Они находят, что выше  $100^\circ$  значительная доля водорода адсорбирована прочно и может быть снята с поверхности только при нагревании выше  $500^\circ$  в виде воды. Аналогичные особенности проявляет адсорбция окиси углерода на ZnO: согласно<sup>25–27</sup>, CO, адсорбированная при комнатной температуре, может быть десорбирована в неизменном виде, тогда как выше  $150^\circ$  адсорбция необратима. Слабая адсорбция кислорода на ZnO при комнатной температуре обнаружена в работах Пуцейко и Теренина<sup>28</sup> и Еникеева, Марголис и Рогинского<sup>10</sup>; Кейер<sup>29</sup> показала наличие «слабой» адсорбции в области температур от  $20$  до  $100^\circ$  и «прочной» адсорбции выше  $100^\circ$ . Наличие различных форм хемосорбции кислорода на окиси цинка исследовано также в работах Бэрри и Стоуна<sup>30, 31</sup>; авторы считают, что при комнатной температуре в хемосорбате преобладает  $O^-$ , а выше  $300^\circ$  — форма  $O^{2-}$ , «стабилизированная диффузией межузельного гинка к поверхности». Хемосорбцию углеводородов как непредельных (этилен, пропилен), так и предельных (пропан) на окислах металлов исследовала Марголис<sup>32</sup>. Некоторая доля поглощенного углеводорода (не более 10%) прочно связана с поверхностью. Снять ее можно только выжиганием кислорода.

Помимо температуры, соотношение между слабой и прочной формами хемосорбции зависит от природы адсорбирующегося газа и адсорбента. Так например, по данным Кейер и Куцевой<sup>33</sup>, на закиси никеля (NiO) количество прочно связанного  $CO_2$  не превышает 2,5–3% от монослоя, в то время как кислород и ацетилен адсорбируются прочно и снять с поверхности удастся лишь незначительную долю адсорбированного количества.

Различие между двумя формами хемосорбции, вполне естественно, связано с различием в теплотах адсорбции. Гарнер с сотрудниками установил<sup>34</sup>, что доля обратимо хемосорбированных при комнатной температуре CO и  $H_2$  меняется при переходе от окисла к окислу. Так на ZnO адсорбция CO при комнатной температуре полностью обратима. Теплоты адсорбции изменяются в пределах от 12 до 20 ккал/моль. На других окислах ( $Mn_2O_3$ ,  $Mn_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ ) теплоты адсорбции выше, а хемосорбция необратима.

Марголис показала<sup>32</sup>, что, вводя в адсорбент то или иное количество добавок, можно изменять не только адсорбционную способность, но и соотношение между прочной и слабой формами хемосорбции. Так, при адсорбции пропилена на хромите магния ( $MgO \cdot Cr_2O_3$ ) доля прочной формы составляет: в отсутствие добавок 3%, при добавке 1% силиката натрия ( $Na_2SiO_3$ ) — 10%, при добавке 2%  $Na_2SiO_3$  — 25%, при 3%  $Na_2SiO_3$  — 50% от общего количества адсорбированного вещества.

Следует заметить, что когда говорят о двух формах хемосорбции, этим хотят подчеркнуть существование различных типов связи хемосорбированной частицы с поверхностью. Более детальное исследование этих форм может выявить наличие еще большего числа типов связи.

### 3. Изменение электропроводности и работы выхода адсорбента в ходе адсорбции

Прочная и слабая хемосорбция по-разному влияют на электропроводность  $\sigma$  адсорбента. По данным Моррисона<sup>35</sup> и Кубокавы и Тойамы<sup>36</sup>, слабая адсорбция  $H_2$  на ZnO, которая имеет место ниже  $100^\circ$ , не влияет

на электропроводность, тогда как прочная высокотемпературная адсорбция увеличивает ее; температура, выше которой наблюдается влияние адсорбции на  $\sigma$  зависит от способа приготовления образца-адсорбента; энергия активации высокотемпературной адсорбции в два раза больше энергии активации низкотемпературной адсорбции. Аналогичным образом влияют на  $\sigma$  слабая и прочная хемосорбции водорода на закиси никеля<sup>37, 38</sup>.

Представляют интерес данные Кейер<sup>29</sup> по адсорбции этилового спирта на ZnO: при комнатной температуре адсорбция протекает почти мгновенно; за 15—45 секунд заполнение достигает 80—85% от монослоя. Во время адсорбции до образования монослоя электропроводность адсорбента (таблетки ZnO) не меняется и только спустя 20 минут, когда адсорбция уже полностью закончена, начинает обнаруживаться повышение  $\sigma$ , которое продолжается затем непрерывно длительное время. При 100° адсорбция  $C_2H_5OH$  сопровождается изменением  $\sigma$  на два порядка более высоким, чем при 20°. Основная часть адсорбированного спирта может быть снята с поверхности при нагреве до 450°. При этом ~50% от монослоя десорбируется в неизменном виде, а остальное количество при нагреве претерпевает изменения и удаляется с поверхности в виде  $CO_2$  и частично этилена.

Зависимость работы выхода  $\phi$  от заполнения поверхности исследовалась в работах Еникеева, Марголис, Рогинского и Руфова<sup>10—13</sup>. Было установлено, что знак заряда поверхности в основном определяется природой адсорбированной молекулы. Изменения работы выхода (для разных газов на разных полупроводниках) попадают в довольно широкий интервал значений: от десятков миллиэлектронвольт до 0,7—0,9 eV. В одних случаях эти изменения обратимы, в других — необратимы и немоментальны. Адсорбционная способность, а также зависимость  $\phi$  от заполнения связаны с характером хемосорбции: адсорбируемость данного газа, как правило, ниже при истощающей (деплетивной), чем при обогащающей (кумулятивной) хемосорбции. В первом случае заполнения не превышают 1—10% от монослоя, и  $\phi$  изменяется с заполнением линейно. Во втором — конечные заполнения могут приближаться к монослою ( $O_2$  на NiO,  $C_3H_7OH$  на ZnO), зависимость же изменения  $\phi$  от заполнения — логарифмическая.

Надо отметить, что изменение  $\phi$  при адсорбции само по себе не есть еще доказательство химического характера адсорбции. При физической адсорбции дипольных молекул с достаточно большим диполем тоже возможно заметное изменение  $\phi$ . Подобный случай, по-видимому, имеет место при адсорбции изопропилового спирта ( $C_3H_7OH$ ) на окиси цинка при 20°<sup>10</sup>.

Если дипольный момент адсорбированных молекул невелик, изменение  $\phi$  является мерой загиба энергетических зон полупроводника на поверхности, а вместе с тем и разности потенциалов между поверхностью и объемом. В некоторых случаях обнаружено, что изменение работы выхода  $\Delta\phi$  равно изменению энергии активации хемосорбции  $\Delta E$ <sup>11</sup>.

Особый интерес представляет совместное исследование кинетики адсорбции и кинетики изменения электрофизических характеристик адсорбента-полупроводника. К сожалению, таких работ очень мало. Кинетика изменения  $\sigma$  при адсорбции кислорода на тонких слоях окислов исследована в ряде работ Грея и Гарнера с сотрудниками<sup>37, 39</sup>, однако адсорбционные измерения параллельно с этим не производились. Заключения об адсорбции делались косвенным путем: проводимость полагалась пропорциональной корню квадратному от заполнения.

Отметим вывод, сделанный Литовченко, Ляшенко и Фроловым<sup>40</sup> при изучении кинетики изменения  $\phi$  в ходе адсорбции кислорода на Ge: «сразу после адсорбции работа выхода  $\phi$  не изменяется, т. е. адсорбированные молекулы закрепляются на поверхности в практически нейтральном состоянии и лишь затем постепенно приобретают заряд, что, в свою очередь, вызывает изменение загиба зон на поверхности».

Еникеевым подробно исследованы кинетика изменения  $\phi$  параллельно с кинетикой хемосорбции кислорода на двуокиси марганца<sup>12, 41</sup>. Им обнаружены три этапа поглощения кислорода: первый этап — это практически мгновенная адсорбция, протекающая без энергии активации. Заполнения поверхности очень низкие — до  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Работа выхода резко увеличивается: на 0,20—0,25 eV. Второй этап — относительно медленный, описывается логарифмической изотермой Рогинского — Зельдовича (1) как для заполнения, так и для работы выхода. Последняя растет линейно с заполнением, которое достигает  $3 \div 6 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Выше 100° начинает проявляться механизм растворения кислорода в решетке. Это обуславливает третий, самый медленный этап. Работа выхода увеличивается на этом этапе незначительно.

Заканчивая раздел, посвященный экспериментальным работам по кинетике хемосорбции, отметим, что несмотря на их обилие (см. например, обзор<sup>2</sup>), все еще очень невелико количество работ, в которых параллельно исследовалась бы как кинетика поглощения газа, так и кинетика изменения электрофизических характеристик адсорбента (например, работы выхода электрона или электропроводности). Между тем, только на основе таких исследований, в которых чисто адсорбционные измерения сопровождаются электрофизическими, можно судить однозначно об электронном механизме хемосорбционных явлений.

## II. ОБЗОР ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАБОТ

### 1. Различие в подходах теории граничного слоя и электронной теории хемосорбции

Создание электронной теории хемосорбции на полупроводниках началось в 1947 г. в работах Ф. Ф. Волькенштейна. Результаты, полученные им и его сотрудниками, изложены в монографии<sup>42</sup>. С 1952 г. исследования хемосорбции на полупроводниках в электронном аспекте ведутся в ряде стран — Хауффе с сотрудниками в ФРГ, Вейссом в США, Жермном во Франции и т. д. Эти работы известны под названием теории граничного слоя (Randschichttheorie der Adsorption). Следует отметить, что в рамках электронной теории кинетика хемосорбции до последнего времени почти не исследовалась, авторы ограничивались в основном вопросами адсорбционного равновесия.

Перед тем как рассмотреть работы по теории граничного слоя (в той их части, которая относится к кинетике хемосорбции), мы остановимся на некоторых характерных особенностях в подходе теории граничного слоя к вопросам хемосорбции вообще и ее кинетики в частности<sup>8, 18, 43–48</sup>.

Во-первых, согласно теории граничного слоя локальный поверхностный уровень в запрещенной зоне полупроводника, который соответствует хемосорбированной частице, существует постольку, поскольку он занят (электроном — в случае акцепторного уровня, дыркой — в случае донорного). Иначе говоря, при переходе в состояние химической адсорбции возникает не уровень, который по самому смыслу этого понятия может быть как занят, так и свободен, а создается именно занятый уро-

вень. Локальные поверхностные уровни, которыми изображаются хемосорбированные частицы в трактовке теории граничного слоя, принципиально не могут оказаться незанятыми. В соответствии с этим, при адсорбции скорость возникновения хемосорбированных частиц совпадает не со скоростью возникновения поверхностных уровней, а со скоростью занятия последних электронами (соответственно — дырками): в единицу времени хемосорбированных частиц возникает столько, сколько за этот промежуток времени может быть занято уровней. Аналогичным образом при десорбции скорость исчезновения хемосорбированных частиц с поверхности отождествляется со скоростью высвобождения соответствующих им уровней от электронов (соответственно — дырок).

Для сравнения заметим, что в электронной теории<sup>42</sup> хемосорбция частицы создает в запрещенной зоне полупроводника локальный поверхностный уровень, который может быть либо свободным, либо занятым. В первом случае хемосорбированная частица находится в так называемом состоянии «слабой» связи; во втором — когда на уровне локализован свободный электрон полупроводника (соответственно — дырка), связь частицы с решеткой адсорбента является более прочной, хемосорбированная частица находится в состоянии так называемой «прочной» связи. Относительное содержание обоих состояний (обеих форм связи) зависит, при заданном положении поверхностного хемосорбционного уровня, от положения уровня Ферми на поверхности. Только тогда, когда хемосорбционный уровень окажется достаточно глубоко под (если он акцепторный) или достаточно высоко над (если он донорный) уровнем Ферми на поверхности, он будет занят с вероятностью, практически равной единице, электроном (дыркой) и мы получим формальное совпадение с трактовкой теории граничного слоя (в вопросах, касающихся адсорбционного равновесия).

Во-вторых, в большинстве работ по теории граничного слоя необходимым первым этапом в хемосорбции считается физическая адсорбция. Из состояния физической адсорбции происходит переход в состояние, в котором частица хемосорбирована. В теории граничного слоя представление о физической адсорбции в известном смысле заменяет представление о «слабой» форме хемосорбции, с которой оперирует электронная теория. Заметим также, что, как было показано (см.<sup>42</sup>, стр. 19), в электронном состоянии, приводящем к физической адсорбции, не может осуществляться химическая адсорбция и наоборот, т. е. переход из состояния физической в состояние химической адсорбции обязательно связан с переходом системы в другое электронное состояние.

В одной из работ Хауффе<sup>44</sup> рассматривается следующая схема, в которой хемосорбция (акцепторных частиц) происходит минуя этап физической адсорбции: частицы хемосорбируются из газовой фазы на незанятых электронами поверхностных ловушках неадсорбционного происхождения, которые изображаются в запрещенной зоне некоторым локальным уровнем. Эти незанятые ловушки участвуют в хемосорбции на правах одного из участников реакции — их концентрация фигурирует в качестве множителя в выражении для скорости адсорбции. Сам акт хемосорбции является, так сказать, трехмолекулярным: участвуют незанятая поверхностная ловушка, частица из газа и электрон адсорбента, захватываемый ею из валентной зоны при адсорбции на *p*-полупроводнике или из зоны проводимости при адсорбции на *n*-полупроводнике. Природа ловушек не специализируется, они «могут быть разной физико-химической природы, например, это могут быть физически адсорбированные частицы». В связи с утверждением о том, что физически адсорбированные частицы создают локальные уровни в запрещенной зоне

полупроводника отметим следующее. Как известно<sup>42</sup>, влияние частиц, находящихся в состоянии физической адсорбции, на энергетический спектр электрона адсорбента является малым возмущением. Поэтому, если они и создают локальные уровни, то лишь довольно мелкие<sup>43</sup>.

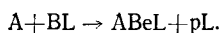
Утверждение Хауффе представляется нам логическим следствием игнорирования «слабой» связи, что характерно для работ по теории граничного слоя. В самом деле, если «слабой» связи принципиально нет, то мы вынуждены либо оперировать адсорбционными уровнями, которые существуют только постольку поскольку они заняты электронами (для случая акцепторных частиц), что «делает бессмысленным само понятие локального уровня, как уровня, способного принимать или отдавать электроны»<sup>42</sup>, либо же приписать физически адсорбированным частицам свойство всегда создавать локальные уровни, занятие которых трактовать как переход в состояние химической адсорбции, что вряд ли правильно.

Учитывая отмеченные выше различия в подходах теории граничного слоя и электронной теории хемосорбции, а также то, что выполненные за последнее время в рамках электронной теории хемосорбции работы по кинетике не отражены в<sup>42</sup>, мы вынесли рассмотрение этих работ в самостоятельный раздел (III) настоящего обзора.

## 2. Теория граничного слоя

Хемосорбция акцепторного газа была рассмотрена Хауффе следующим образом<sup>44</sup> (мы пользуемся здесь обозначениями, принятыми в электронной теории<sup>42</sup>):

а. Хемосорбция на полупроводнике *p*-типа представляется как реакция, в которой участвуют частица из газовой фазы *A* и незанятая электроном поверхностная ловушка *B*. Частица *A*, адсорбируясь на незанятой ловушке «эммитирует» — по выражению Хауффе — дырку в валентную зону:



где *L* — символ решетки, *eL* и *pL* обозначают соответственно электрон и дырку в решетке. Обратная реакция представляет собой десорбцию. Энергетические соотношения показаны на рис. 1, где *B* — уровень ловушки, *AB* — уровень адсорбированной частицы, *FF* — уровень Ферми, *w* и *v* — расстояния от потолка валентной зоны до уровня ловушки и уровня адсорбированной частицы соответственно. Суммарная скорость хемосорбции записывается в виде

$$dN_A/dt = k_1 P N_B (1 - \eta_B) \alpha - K_2 N_A p_s.$$

Здесь *N<sub>A</sub>* — поверхностная концентрация хемосорбированных частиц *A*; *P* — давление адсорбирующегося газа; *N<sub>B</sub>* — поверхностная концентрация ловушек;  $(1 - \eta_B)$  — вероятность того, что ловушка не занята электроном;  $\alpha$  — вероятность термической эмиссии дырки с частицы *A* в валентную зону; *p<sub>s</sub>* — концентрация дырок в плоскости поверхности.

Для  $1 - \eta_B$ , *p<sub>s</sub>* и  $\alpha$  подставляются выражения:



$$\left\{ \begin{aligned} 1 - \eta_B &= \left( 1 + \exp \left[ \frac{\varepsilon_s - w}{kT} \right] \right)^{-1}, \end{aligned} \right. \quad (4a)$$

$$\rho_s = C_p \exp \left( -\frac{\varepsilon_s}{kT} \right), \quad (4б)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 \exp \left( -\frac{v}{kT} \right), \end{aligned} \right. \quad (4в)$$

откуда

$$\frac{dN_A}{dt} = k_1 \alpha_0 \exp \left( -\frac{v}{kT} \right) \cdot \left[ 1 + \exp \left( \frac{\varepsilon_s - w}{kT} \right) \right]^{-1} \cdot N_B P - k_2 C_p \exp \left( -\frac{\varepsilon_s}{kT} \right) \cdot N_A \quad (5)$$

Приравняв  $dN_A/dt$  нулю определяется количество адсорбированного вещества при достижении адсорбционного равновесия; само кинетическое уравнение (5) не решается. В начале хемосорбции, когда скорость десорбции мала, можно пренебречь вторым слагаемым в правой части (5).

В случае, если

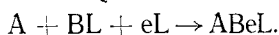
$$\exp \left( \frac{\varepsilon_s - w}{kT} \right) \gg 1,$$

т. е.  $1 - \eta_B \ll 1$ , иначе говоря, в случае, когда поверхностные ловушки, которым отводится роль адсорбционных центров, практически полностью заняты электронами, мы получаем для начальной скорости адсорбции:

$$\frac{dN_A}{dt} = k_1 \alpha_0 N_B P \exp \left[ -\frac{\varepsilon_s - (w - v)}{kT} \right].$$

Остается непонятным, почему для хемосорбции требуется соударение налетающей частицы с пустой ловушкой при одновременном забросе на ловушку электрона из валентной зоны, в то время как соударение газовой частицы с ловушкой, предварительно занятой электроном (т. е. с ловушкой, на которую заранее был заброшен электрон), не сопровождается адсорбцией).

б. Хемосорбция на полупроводнике  $n$ -типа представляется как реакция, в которой участвуют незанятая поверхностная ловушка BL, частица из газовой фазы A и свободный электрон из зоны проводимости eL:



Десорбция изображается обратной реакцией. Энергетические соотношения показаны на рис. 2, где теперь  $w$  и  $v$  — расстояния от дна зоны проводимости до уровня ловушки и уровня адсорбированной частицы соответственно.

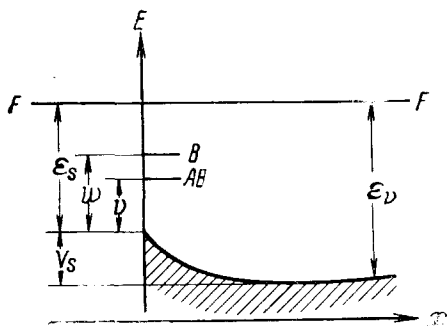


Рис. 1

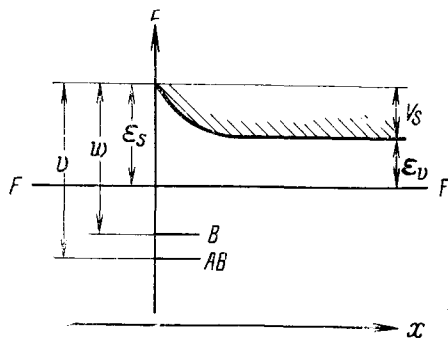


Рис. 2

но. Уравнение для суммарной скорости хемосорбции записывается в виде

$$\frac{dN_A}{dt} = k_1 P N_B (1 - \eta_B) n_s - k_2 N_A \beta.$$

где

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - \eta_B = \left[ 1 + \exp \left( \frac{\omega - \varepsilon_s}{kT} \right) \right]^{-1}, \end{array} \right. \quad (6a)$$

$$n_s = C_n \exp \left( - \frac{\varepsilon_s}{kT} \right). \quad (6b)$$

$$\beta = \beta_0 \exp \left( - \frac{\sigma - \omega}{kT} \right). \quad (6b)$$

Здесь  $n_s$  — концентрация свободных электронов в плоскости поверхности. Кроме того, Хауффе полагает:

$$k_1 = k_0 \exp \frac{\omega}{kT}. \quad (6g)$$

Дальнейшее рассмотрение аналогично сделанному для случая хемосорбции на полупроводнике  $p$ -типа.

Отметим, что формулой (6г) вводится предположение о том, что скорость заполнения поверхностных ловушек электронами из зоны проводимости экспоненциально растет с увеличением глубины их залегания под этой зоной (предположение, ни откуда не вытекающее), выражением же (6в) предполагается, что при десорбции хемосорбированной частицы захваченный ею электрон отдается не зоне проводимости, а адсорбционному центру (ловушке).

Остается опять-таки неясным, почему хемосорбция требует тройного столкновения (налетающая газовая частица + пустая ловушка + свободный электрон решетки) и не происходит на ловушке, предварительно уже занятой электроном.

При рассмотрении хемосорбции CO и  $H_2$  на NiO ( $p$ -полупроводнике) принимается, что первым этапом является физическая адсорбция<sup>45</sup>:



где  $CO \cdot L$  обозначает физически адсорбированную молекулу CO.

Вторым этапом является переход из состояния физической в состояние химической адсорбции:



где  $pL$  обозначает дырку, а  $COpL$  — хемосорбированную положительно заряженную молекулу CO.

Скорость первого этапа (7a) записывается в виде

$$\frac{dN_{CO}^0}{dt} = k_1 P_{CO} - k_1' N_{CO}^0 - k_2 N_{CO}^0 p_s + k_2' N_{CO}^+ \gamma.$$

Здесь  $N_{CO}^0$  и  $N_{CO}^+$  обозначают поверхностные концентрации физически и химически адсорбированных молекул CO соответственно,  $P_{CO}$  — парциальное давление CO,  $p_s$  — концентрацию дырок в приповерхностном слое.

Скорость второго этапа (7b) записывается в виде

$$\frac{dN_{CO}^0}{dt} = k_2 N_{CO}^0 p_s - k_2' N_{CO}^+ \gamma, \quad (8)$$

причем (см. рис. 3)

$$\begin{cases} p_s = C_p \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{kT}\right), \\ \gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{v}{kT}\right). \end{cases}$$

В предположении, что равновесие между физически адсорбированными молекулами и газовой фазой все время соблюдается уравнение (8) принимает вид

$$\frac{dN_{\text{CO}}^+}{dt} = k_3 P_{\text{CO}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{kT}\right) - k_3' N_{\text{CO}}^+ \exp\left(-\frac{v}{kT}\right). \quad (9)$$

Уравнение (9) не решается. Из условия  $dN_{\text{CO}}^+/dt = 0$  находится концентрация хемосорбированных молекул CO, соответствующая адсорбционному равновесию.

Таким образом, в приведенных работах Хауффе сформулированные кинетические уравнения используются не для того, чтобы, решив их, получить кинетику хемосорбции, а для получения адсорбционной изотермы. Отметим еще, что по Хауффе, адсорбционный уровень обменивается в случае полупроводника *n*-типа всегда только с зоной проводимости, а в случае полупроводника *p*-типа всегда только с валентной зоной. Это значит, что адсорбционный уровень предполагается расположенным в случае *n*-полупроводников ближе к зоне проводимости, а в случае *p*-полупроводника, наоборот, ближе к валентной зоне. Нет никаких оснований для та-

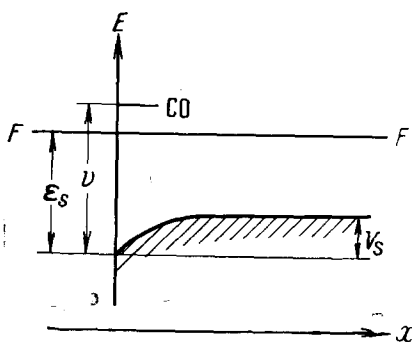


Рис. 3

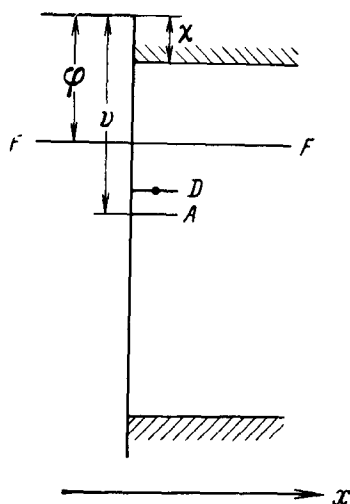


Рис. 4

кого предположения, ибо положение адсорбционного уровня в энергетическом спектре зависит от природы хемосорбированной частицы и от природы решетки, но никак не зависит от типа проводимости в полупроводнике.

### 3. Кинетическая модель

В работах Жермэна<sup>18, 46</sup> исследуется так называемая кинетическая модель хемосорбции. Согласно<sup>18</sup> молекула, удерживаемая на поверхности ван-дер-ваальсовскими силами, создает в запрещенной зоне полупроводника локальный уровень *A* (см. рис. 4). Для определенности этот уровень считается акцепторным. На поверхности существуют частично ионизованные доноры (уровень *D*):

$$DL \rightleftharpoons DpL + eL \quad (10a)$$

Электрон, отданный поверхностным донором в зону проводимости, захватывается из нее адсорбционным уровнем  $A$ . При этом физически адсорбированная молекула  $A$ , превращаясь в ион  $A^-$ , переходит в хемосорбированное состояние:



Таким образом, хемосорбция представляет собой результат последовательных переходов (10а) и (10б) и, следовательно, изображается так:



Принимается, что скорость хемосорбции равна скорости ионизации поверхностных доноров  $D$ , энергия активации которой полагается равной  $\varphi - \chi$ . Скорость адсорбции записывается так:

$$\frac{dN_A^-}{dt} = k_1 P_A \exp \left( -\frac{\varphi - \chi}{kT} \right). \quad (11)$$

где  $P_A$  — давление адсорбирующегося газа,  $N_A^-$  — поверхностная концентрация хемосорбированных частиц (т. е. ионов  $A^-$ ) причем  $\varphi = \varphi(N_A^-)$ . Скорость десорбции равняется скорости реакции, обратной (10б), и записывается в следующем виде

$$-\frac{dN_A^-}{dt} = k_2 N_A^- \exp \left( -\frac{v - \chi}{kT} \right)$$

(из рис. 4 видно, что разность  $v - \chi$  равняется глубине залегания адсорбционного уровня под зоной проводимости).

Из условия равенства скоростей адсорбции и десорбции определяется в неявном виде адсорбционная изотерма. В начале хемосорбции скорость процесса описывается уравнением (11). Для малых  $N_A^-$  принимается, что

$$\varphi = \varphi_0 + a(N_A^-)^2,$$

так что с учетом (12) уравнение (11) принимает

$$\frac{dN_A^-}{dt} = C \exp [-a(N_A^-)^2],$$

где  $C$  и  $a$  — постоянные ( $C > 0$ ,  $a > 0$ ).

Заметим, однако, что если на каждый вновь появившийся на поверхности отрицательный хемосорбированный ион  $A^-$  возникает также положительно ионизованный поверхностный донор  $D^+$  [см. (10в)], то заряд поверхности, а следовательно и величина  $\varphi$ , должны оставаться в ходе хемосорбции постоянными, что в действительности не так.

В работе Жермэна<sup>46</sup> скорость адсорбции не связывается со скоростью ионизации поверхностной примеси, а полагается пропорциональной давлению (которое считается постоянным) и, в случае хемосорбции акцепторного газа, концентрации свободных электронов  $n_s$  в плоскости адсорбирующей поверхности. Здесь  $n_s \sim \exp(-V_s/kT)$  и следовательно:

$$\frac{dN_A^-}{dt} = \lambda \exp \left( -\frac{V_s}{kT} \right). \quad (13)$$

Автор отмечает, что если  $V_s$  зависит от  $N_A^-$  линейно, то (13) превращается в кинетическое уравнение Рогинского — Зельдовича (1а), если же

$$V_s = V_s^0 - kT \ln [1 - (N_A^-)/(N_A^-)_{\max}] \quad (12)$$

получится кинетическая изотерма Лэнгмюра

$$N_A^- = (N_A^-)_{\max} [1 - \exp(-\alpha t)].$$

Сходное выражение для скорости хемосорбции приводится в работе Вейса<sup>47</sup>: скорость адсорбции (акцепторного газа) пропорциональна плотности потока свободных электронов, падающего изнутри на поверхность полупроводника, т. е. произведению их концентрации у поверхности, подвижности и градиента потенциала у поверхности.

В заключение остановимся на работе Енча<sup>48</sup>. Согласно Енчу, частица, налетающая из газовой фазы, адсорбируется физически и, странствуя по поверхности, обменивается у какого-нибудь поверхностного дефекта зарядом с адсорбентом. Тем самым она превращается в ион и это составляет переход из состояния физической в состояние химической адсорбции.

Далее, прямая десорбция хемосорбированной частицы считается очень маловероятной, так что исчезновение последней с поверхности происходит только в результате перехода в состояние физической адсорбции. Кинетика хемосорбции, дается уравнением

$$dN/dt = g - f. \quad (14)$$

Здесь  $N$  — поверхностная концентрация хемосорбированных частиц,  $g$  — увеличение  $N$  за единицу времени в результате перехода из состояния физической в состояние химической адсорбции,  $f$  — уменьшение  $N$  в результате обратного перехода.

Выражение для  $f$  записывается в виде

$$f = N/\tau, \quad (15a)$$

где  $\tau$  — среднее время жизни частицы в хемосорбированном состоянии, а выражение для  $g$  имеет вид

$$g = (\sigma z + N/\tau)\omega, \quad (15b)$$

где  $z$  — число столкновений газовых молекул с  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 секунду,  $\omega$  — вероятность найти адсорбированную частицу в хемосорбированном состоянии. Величины  $\tau$ ,  $z$ ,  $\sigma$ ,  $\omega$  — постоянны. Отметим, что множитель  $(\sigma z + N/\tau)$  в (15b), очевидно, представляет прирост концентрации физически адсорбированных частиц за единицу времени. Записывая  $g$  в виде (15b), тем самым предполагают, что скорость физической и химической адсорбции находится в соотношении  $1:\omega$ . Это предположение (неясно в какой мере оно оправдано) исключает концентрацию физически адсорбированных частиц из (15b).

Подставляя (15a, б) в (14) и интегрируя, можно получить лэнгмюровскую кинетическую изотерму.

$$N(t) = \alpha [1 - \exp(-\beta t)],$$

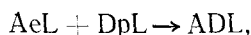
где

$$\alpha = \sigma z \tau \omega / (1 - \omega), \quad \beta = (1 - \omega) / \tau.$$

Таким образом, характерной особенностью всех рассмотренных (теоретических) работ по кинетике хемосорбции на полупроводниках является представление о химической адсорбции как о заряженной форме адсорбции. Возможность химической связи электрически нейтральной газовой молекулы с решеткой адсорбента вовсе игнорируется. Этот неучет нейтральной формы хемосорбции является характерным для теории граничного слоя и может расцениваться как ее существенный дефект.

Можно показать<sup>42</sup>, что десорбция частиц непосредственно из заря-

женного состояния значительно менее вероятна, чем десорбция нейтральных частиц и поэтому обмен хемосорбата с газовой фазой поддерживается практически только за счет нейтральной формы хемосорбции. С другой стороны, переход хемосорбированной частицы из нейтрального состояния в заряженное может оказаться лимитирующей стадией для определенных реакций, протекающих на поверхности полупроводника. С этой точки зрения Гарретом<sup>50</sup> был теоретически рассмотрен вопрос о скорости реакции, идущей по схеме



где А — акцепторная, D — донорная частица.

Заметим, однако, что в ряде из рассмотренных выше работ в роли нейтральной формы хемосорбции в той или иной мере выступает физическая адсорбция. Это особенно ярко проявляется в работе<sup>18</sup>, в которой так называемая физическая адсорбция полностью выполняет функции нейтральной формы хемосорбции.

### III. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ХЕМОСОРБЦИИ

#### 1. Роль электронного фактора в кинетике хемосорбции на однородной поверхности

В этом и следующих двух параграфах вопрос о роли электронного фактора в кинетике хемосорбции на полупроводниках рассматривается с позиций электронной теории. Предполагается, что хемосорбированные частицы могут находиться на поверхности в электронейтральном и заряженном состояниях (состояния соответственно «слабой» и «прочной» связи с поверхностью) и могут переходить из одного состояния в другое. Для определенности, будем говорить об адсорбции акцепторных частиц.

Рассмотрим кинетику хемосорбции на однородной поверхности при постоянных температуре  $T$  и давлении  $P$ <sup>51</sup>. Обозначим через  $N^0$  и  $N^-$  поверхностные концентрации хемосорбированных частиц, находящихся в нейтральном и в заряженном состояниях соответственно. Считая, что десорбируются лишь частицы, находящиеся на поверхности в нейтральном состоянии, (в то время как частицы, находящиеся в заряженном состоянии, вовсе не участвуют в обмене с газовой фазой) мы будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} dN^0/dt &= (a_1 - a_2) - [(b_1 + b_4) - (b_2 + b_3)] \\ dN^-/dt &= (b_1 + b_4) - (b_2 + b_3) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \alpha_1 P (N^* - N) & a_2 &= \alpha_2 N^0 \exp(-q^0/kT), \\ b_1 &= \beta_1 n_s N^0, & b_2 &= \beta_2 N^- \exp(-v/kT), \\ b_3 &= \beta_3 p_s N^-, & b_4 &= \beta_4 N^0 \exp[-(u - v)/kT], \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

причем

$$\alpha_1 = \kappa/N^* \sqrt{2\pi MkT}, \quad \kappa = \kappa_0 \exp(-E_0/kT). \quad (18)$$

Здесь  $a_1$  и  $a_2$  — число частиц, адсорбирующихся и десорбирующихся за 1 секунду (на 1 см<sup>2</sup> поверхности);  $b_1, b_2, b_3, b_4$  — число соответствующих электронных переходов на 1 см<sup>2</sup> поверхности за 1 секунду (см. рис. 5);  $N^*$  — поверхностная концентрация адсорбционных центров, т. е. максимальное число частиц, могущих быть адсорбированными на 1 см<sup>2</sup>;  $q^0$  — энергия отрыва нейтральной частицы от поверхности (энергия «слабой»

связи);  $M$  — масса адсорбированной частицы;  $\kappa$  — вероятность захвата частицы поверхностью;  $E_0$  — энергия активации при образовании «слабой» связи;  $n_s$ ,  $p_s$  — концентрация свободных электронов и дырок в плоскости адсорбирующей поверхности ( $x=0$ ); смысл величин  $v$  и  $u$  ясен из рис. 5.

Введем обозначения:

$$\left. \begin{aligned} 1/\tau &= \alpha_2 \exp(-q^0/kT), \\ 1/\tau^0 &= \beta_1 n_s + \beta_4 \exp[-(u-v)/kT], \\ 1/\tau^- &= \beta_3 p_s + \beta_2 \exp(-v/kT), \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Отметим, что  $1/\tau$  представляет (отнесенную к единице времени) вероятность десорбции частицы;  $1/\tau^0$  и  $1/\tau^-$  представляют вероятности соответ-

ственно заряжения и разряжения хемосорбированной частицы. Выражаясь иначе,  $\tau$  есть среднее время жизни частицы в адсорбированном состоянии,  $\tau^0$  и  $\tau^-$  — средние времена жизни хемосорбированной частицы в нейтральном и заряженном состояниях соответственно.

В области малых заполнений, когда

$$N \ll N^*, \quad (20)$$

система уравнений (16) записывается с учетом (17) — (20) в виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN^0}{dt} &= \frac{N_\infty^0 - N^0}{\tau} - \left( \frac{N^0}{\tau^0} - \frac{N^-}{\tau^-} \right), \\ \frac{dN^-}{dt} &= \frac{N^0}{\tau^0} - \frac{N^-}{\tau^-}, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

где  $N_\infty^0 = N^0(\infty)$ . Мы воспользовались тем, что при  $t = \infty$  имеем  $a_1 = a_2$ , откуда  $a_1 P N^* = N_\infty^0 / \tau$ .

Предполагая, что в объеме полупроводника соблюдается электронное квазиравновесие (т. е. что распределение концентраций свободных электронов и дырок приблизительно таково, каким оно было бы при равновесии, соответствующем мгновенному значению поверхностного заряда) и что электронный и дырочный газ не вырождены, можно воспользоваться для  $n_s$  и  $p_s$  равновесными больцмановскими выражениями. При этом  $\tau^0$  и  $\tau^-$  оказываются функциями от  $N^-$ .

Решив систему уравнений (21) в предположении постоянства  $\tau^0$  и  $\tau^-$ , т. е. пренебрегая изменением загиба зон в ходе хемосорбции, можно проанализировать кинетику адсорбции и десорбции, а затем показать, что основные особенности полученной кинетики сохраняются и при учете изменения загиба зон.

Если в данный момент времени  $t$  на поверхности осуществляется электронное равновесие, то относительное содержание заряженной и нейтральной форм хемосорбции в этот момент дается, как известно, формулами статистики Ферми:

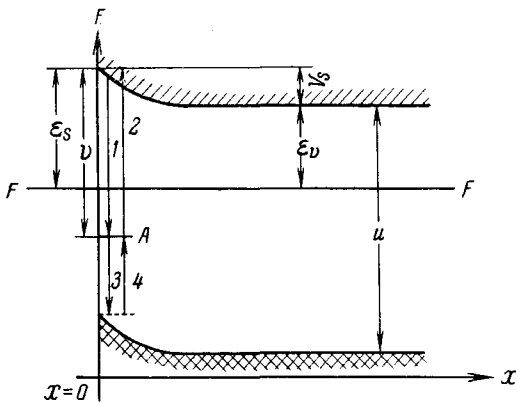


Рис. 5.

$$\left. \begin{aligned} \eta^-(t) &= \frac{N^-(t)}{N(t)} = \left[ 1 + \exp \frac{\varepsilon_s(t) - v}{kT} \right]^{-1}, \\ \eta^0(t) &= \frac{N^0(t)}{N(t)} = \left[ 1 + \exp \frac{v - \varepsilon_s(t)}{kT} \right]^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

где  $\varepsilon_s$  — отсчитываемая от дна зоны проводимости глубина залегания уровня Ферми в плоскости адсорбирующей поверхности (см. рис. 5).

В зависимости от соотношения между характеристическими временами  $\tau$ ,  $\tau^0$  и  $\tau^-$  адсорбция и десорбция могут протекать с соблюдающимся или с нарушенным электронным равновесием. Первый режим — адсорбция (десорбция) с соблюдающимся электронным равновесием — имеет место в случае, когда

$$\tau^0, \tau^- \ll \tau. \quad (23a)$$

В этом случае (случай а) установление электронного равновесия является быстрым процессом по сравнению с достижением адсорбционного равновесия. Электронное равновесие на поверхности устанавливается задолго до адсорбционного и в дальнейшем все время сохраняется. Второй режим (случай б) — адсорбция (десорбция) с нарушенным электронным равновесием — имеет место, если

$$\tau \ll \tau^0, \tau^-. \quad (23б)$$

В этом случае адсорбция протекает как бы раздельно, в два этапа: сперва быстро достигается равновесие между нейтральной формой и газовой фазой, а затем, на втором этапе, при стационарной концентрации нейтральных частиц, возникает заряженная форма хемосорбции.

В зависимости от природы адсорбента и адсорбата может осуществляться тот или иной из этих двух предельных случаев.

В предположении  $\tau^0, \tau^- = \text{const}$  кинетика хемосорбции по истечении некоторого короткого начального промежутка имеет лэнгмюровский характер. Если учитывать изменение загиба зон в ходе хемосорбции, кинетические изотермы приобретают, вообще говоря, нелэнгмюровский характер. При соблюдении электронного равновесия отклонения от лэнгмюровского характера кинетики появляются только в области, близкой к адсорбционному равновесию, тогда как при нарушенном электронном равновесии они существенны уже в области, далекой от адсорбционного равновесия. В самом деле, складывая первое уравнение (20) со вторым, мы получаем

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_\infty^0 - N^0}{\tau}, \quad (24)$$

откуда видно, что до тех пор пока  $N^0 \ll N_\infty^0$ , величина  $N(t)$  растет приблизительно как  $N_\infty^0 t / \tau$ , как того и требует лэнгмюровская кинетика в области, далекой от адсорбционного равновесия. В случае соблюдающегося электронного равновесия условие  $N^0 \approx N_\infty^0$  обязательно означает, что мы находимся в области, близкой к адсорбционному равновесию. В случае же нарушенного электронного равновесия,  $N^0$  становится сравнимым с  $N_\infty^0$  задолго до установления адсорбционного равновесия.

Зависимость энергии активации адсорбции от электронных параметров, таких как  $\varepsilon_v$ ,  $V_s$ ,  $\varepsilon_s$  совершенно различна для обоих случаев (а и б). Если имеет место случай (23а), то в области, далекой от адсорбционного равновесия, энергия активации вообще не зависит от электронных параметров. Это видно из (24), так как при  $N^0 \ll N_\infty^0$  мы имеем



$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_{\infty}^0}{\tau} = \alpha_1 P N^* = k \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right).$$

Это обстоятельство имеет место даже если в хемосорбате преобладает заряженная форма хемосорбции, так что скорость адсорбции практически совпадает со скоростью возникновения заряженной формы. Оно не будет казаться странным, если учесть, что скорость возникновения заряженных частиц (акцепторных) пропорциональна не только  $n_s$ , но и концентрации незанятых уровней, т. е. нейтральной формы хемосорбции. Оказывается, что если адсорбция протекает с соблюдением электронного равновесия и в хемосорбате преобладает заряженная форма, то чем больше  $n_s$ , тем ниже в каждый данный момент времени концентрация незанятых уровней — в итоге скорость возникновения заряженных частиц (и тем самым скорость адсорбции) оказывается независимой от  $n_s$ , т. е. от положения уровня Ферми.

Иначе обстоит дело в случае нарушенного электронного равновесия [случай (236)]. На втором этапе, когда равновесие нейтральных частиц с газовой фазой достигнуто и возникает заряженная форма хемосорбции, энергия активации адсорбции содержит в качестве слагаемого  $\varepsilon_s$ . При этом мы находимся в области, далекой от адсорбционного равновесия. Скорость адсорбции дается выражением

$$dN/dt = k_0 \exp(-\varepsilon_s/kT).$$

Можно показать, что эта формула остается в силе и при учете изменения загиба зон в ходе адсорбции. Подставляя те или иные функции  $\varepsilon_s = \varepsilon_s(N)$ , мы получаем те или иные нелэнгмюровские кинетические изотермы. Заметим, что экспериментально обнаружены<sup>13</sup> следующие зависимости:

$$\varepsilon_s = AN + B \quad \text{и} \quad \varepsilon_s = A' \ln N + B'.$$

Теоретически вопрос о виде функции  $\varepsilon_s = \varepsilon_s(N)$  был исследован Кузнецовым<sup>52</sup>.

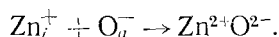
## 2. О частичной необратимости хемосорбции на полупроводниках

Известно, что путем десорбции (при той же самой температуре, при которой проводилась адсорбция) не всегда удается снять с поверхности полностью весь хемосорбат. В этом случае говорят о частичной необратимости хемосорбции. Здесь мы рассмотрим два возможных механизма возникновения этого явления<sup>53, 54</sup>.

Первый из них непосредственно следует из той картины десорбции, которая была получена для случая нарушенного электронного равновесия. Действительно, в случае б [см. (236)] десорбция заряженных частиц сильно отстает от десорбции нейтральных: за время порядка  $\tau$  поверхность покидают практически все нейтральные частицы, десорбция же заряженных растянута во времени на значительно более длинный промежуток, порядка  $\tau^-$ . При этом существенно то обстоятельство, что, как показывают оценки, в некоторых случаях величина  $\tau^-$  может оказаться очень большой — порядка  $10^4$ — $10^5$  сек. В таком случае длительность реального опыта по десорбции вполне может оказаться малой по сравнению с  $\tau^-$ , т. е. с тем временем, которое необходимо для снятия заряженных частиц, и стало быть для полной десорбции всего хемосорбата. Если это так, то мы будем наблюдать десорбцию фактически одной только нейтральной формы, тогда как заряженная форма хемосорбции будет казаться нам практически необратимо связанной. Заметим, что если от-

казаться от предположения, что занята лишь небольшая доля адсорбционных центров [см. (20)], время, необходимое для полной адсорбции, оказывается существенно меньше времени, необходимого для полной десорбции.

Второй механизм состоит в реакции хемосорбата с объемной примесью в полупроводнике. Например при хемосорбции кислорода на  $\text{ZnO}$  ионизованный междуузельный цинк  $\text{Zn}_i^+$ , поступающий из объема на поверхность, может реагировать с заряженным хемосорбированным атомом  $\text{O}_a^-$  по схеме:



Этот процесс представляет необратимую достройку кристаллической решетки за счет окисления сверхстехиометрического цинка. На роль процессов извлечения примеси из объема при хемосорбции указывали неоднократно ряд авторов<sup>30, 35, 45, 55</sup>.

Характерное различие обоих механизмов состоит в том, что необратимость, связанная с первым из них, только «кажущаяся» (если мы будем вести десорбцию достаточно долго, с поверхности сойдет и заряженная форма хемосорбции), тогда как необратимость, связанную с достройкой решетки, можно считать «истинной» необратимостью. Кроме того, эффект «кажущейся» необратимости следует ожидать только при неслишком высоких температурах, так как с повышением температуры  $\tau^-$  резко уменьшается. Наоборот, механизм «истинной» необратимости, предполагающий достаточно большую подвижность реагирующей примеси, должен быть незаметным как раз при низких температурах, резко увеличивая свой вклад с повышением температуры.

Поскольку ряд опытных данных (например, большая адсорбция кислорода и большая необратимость на образцах  $\text{ZnO}$  с большим содержанием междуузельного цинка при независимости начальной скорости десорбции от этого содержания<sup>30</sup>) можно понять, исходя как из первого, так и из второго механизмов; представляет интерес возможность экспериментально различить эти два механизма необратимости, т. е. определить с которым из них мы имеем дело в условиях данного опыта. Критерии для этого приводятся ниже. При этом приняты следующие предположения: реакция достаточно медленна для того, чтобы не расстраивалось равновесное (больцмановское) распределение реагирующей примеси в объеме; хемосорбция (точнее возникновение заряженных частиц на поверхности) является быстрым процессом по сравнению с диффузией реагирующей примеси к поверхности; количество извлеченной примеси мало по сравнению с полным количеством реагирующей примеси в кристалле.

Исходя из этих предположений получены следующие критерии для экспериментального различия «кажущейся» от «истинной» необратимости:

I. Обозначим через  $N_r$  и  $N_i$  обратимую и необратимую части адсорбции соответственно. «Кажущаяся» и «истинная» необратимости приводят к различному виду зависимости отношения  $N_i/N_r$  от загиба зон у поверхности ( $V_s$ ) при прочих равных условиях.

В случае «кажущейся» необратимости:

$$N_i/N_r \sim \exp(-V_s/kT);$$

в случае же «истинной» необратимости при преобладании заряженной формы хемосорбции:

$$N_i/N_r \sim \exp(+V_s/kT);$$

в случае «истинной» необратимости при преобладании нейтральной формы хемосорбции:

$$N_i/N_r = \text{const.}$$

2. Кинетика изменения работы выхода электрона ( $\phi$ ) и электропроводности адсорбента ( $\sigma$ ) различна в обоих случаях: в случае «кажущейся» необратимости должна наблюдаться частичная необратимость по  $\phi$  (нейтральные частицы уходят, заряженные остаются, обе формы дают вклад в изменение  $\phi$ ) и полная необратимость по  $\sigma$  (так как  $\sigma$  определяется

концентрацией только заряженных частиц, которые не снимаются с поверхности; см. рис. 6 кривые 2). В случае же «истинно» необратимой хемосорбции должна наблюдаться полная обратимость по обеим этим величинам (рис. 6, кривая 1). Действительно, в этом случае с поверхности снимаются как нейтральные, так и заряженные частицы, а поглощение последних примесью эквивалентно, с точки зрения влияния на  $\phi$  и  $\sigma$ , их уходу с поверхности. Таким образом, для обнаружения истинной необратимости необходимы прямые адсорбционные измерения.

Это справедливо, конечно, только в том случае, когда поверхностная реакция не слишком сильно меняет спектр поверхностных состояний неадсорбционного происхождения. Отметим также, что мы сделали предположение о практической неистощимости примеси; поэтому  $\epsilon_v$  остается постоянным.

Механизм «кажущейся» необратимости, по-видимому, имеет место при адсорбции кислорода на  $\text{TiO}_2$  при комнатной температуре. Об этом говорят кривые изменения  $\phi$  и

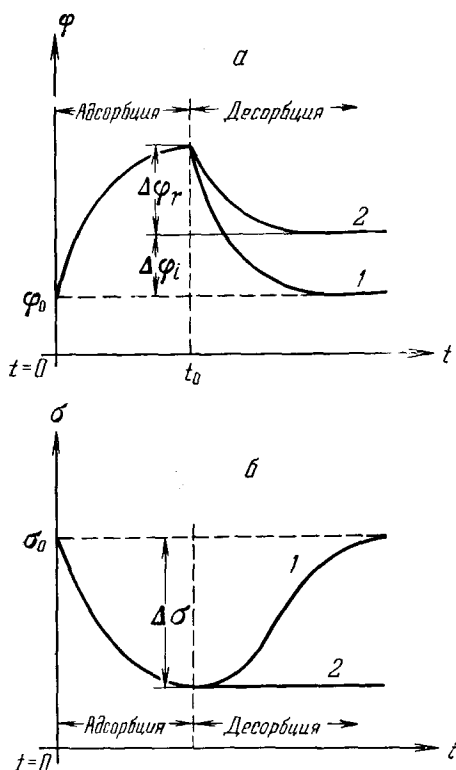


Рис. 6

$\sigma$  в ходе десорбции, недавно полученные Фигуровской<sup>56</sup>. Что касается механизма «истинной» необратимости, то на окиси цинка он проявляется, по-видимому, уже при 350°. Сошлемся на работу Глемза и Кокса<sup>57</sup>, исследовавших адсорбцию кислорода на  $\text{ZnO}$  при этой температуре и параллельно — кинетику изменения  $\sigma$ .

### 3. Электронный аспект неоднородности адсорбирующей поверхности

Представление о неоднородности адсорбирующей поверхности возникло в связи с попытками объяснить большой опытный материал, не укладывающийся в простую схему адсорбционных явлений, данной Лэнгмюром. В теории адсорбции и катализа на неоднородных поверхностях, развитой в основном Рогинским и его сотрудниками<sup>58, 59</sup>, принимается, что отдельные участки неодинаковы по своим адсорбционным

свойствам в том смысле, что они различаются по значениям своих адсорбционных параметров, таких как теплота адсорбции или энергия активации; на всех участках, однако, имеют место однотипные (Лэнгмюровские) закономерности. Неоднородность поверхности характеризуется определенной функцией распределения участков (по энергиям активации, по теплотам адсорбции).

Следует отметить, что при учете электронных процессов, происходящих на поверхности в ходе хемосорбции, универсальность исходной лэнгмюровской схемы теряется<sup>60</sup>. В рамках электронной теории хемосорбции адсорбционные и кинетические закономерности не являются, вообще говоря, лэнгмюровскими уже на однородной поверхности и при полном отсутствии прямого взаимодействия между хемосорбированными частицами. Обусловлено это тем, что при трактовке системы адсорбент — адсорбат как единой квантовомеханической системы, хемосорбированные частицы «чувствуют» друг друга посредством электронного газа адсорбента. Таким образом, введение представления о неоднородности является только одним из возможных путей получения нелэнгмюровских зависимостей.

Мы здесь не будем рассматривать случаи, когда исходные адсорбционные закономерности на однородных участках поверхности имеют нелэнгмюровский характер. Иначе говоря, вклад хемосорбции в заряд поверхности считается малым, и на этом основании пренебрегается зависимостью  $\epsilon_s$  от  $N$ . Заметим, что только в этом случае неоднородность адсорбирующей поверхности можно охарактеризовать некоторой ей присущей функцией распределения, тогда как в общем случае «функция распределения» является характеристикой всей системы адсорбент — адсорбат<sup>60</sup>. Это приближение соответствует разделению эффектов неоднородности и заряжения поверхности в ходе хемосорбции<sup>61, 62</sup>.

Выяснение физического смысла функции распределения, которой оперирует теория адсорбции и катализа на неоднородных поверхностях, является основной задачей, стоящей перед теорией. Это вопрос о том, почему на разных участках поверхности — разные энергии активации (или теплоты адсорбции). Согласно представлениям электронной теории, адсорбционные свойства любого участка поверхности зависят от электронного состояния системы, т. е. от положения уровня Ферми на данном участке поверхности. Поэтому все те механизмы, в силу которых положения уровня Ферми (относительно энергетических зон) для разных участков поверхности оказываются разными, могут являться физической причиной неоднородности поверхности. В частности, неоднородность может иметь место из-за неравномерности распределения примеси в объеме и на поверхности полупроводника (даже в том случае, когда мы имеем дело с примесью одного единственного сорта). В самом деле, топография уровня Ферми на поверхности, т. е. его положение относительно зон, как функция координат вдоль поверхности, однозначно определяется распределением примесей в полупроводнике. Заметим, что это может быть примесь, не имеющая прямого отношения к хемосорбции (т. е. не принимающая непосредственного участия в хемосорбционном акте). Например, это может быть примесь, находящаяся в объеме. Распространенное в теоретических работах представление о равномерном распределении примесей в полупроводнике является, конечно, не более чем идеализацией. Факт неоднородности по электрофизическим свойствам поверхности полупроводников хорошо известен<sup>63–65</sup>.

В качестве иллюстрации к сказанному обратимся к изотерме адсорбции, которая для однородной поверхности имеет вид:

$$N/N^* = \theta = [1 + (b_0/P) \exp(-q/kT)]^{-1}, \quad (25)$$

где, согласно <sup>42</sup>:

$$q = q^0 - kT \ln \eta^0(\epsilon_s).$$

Очевидно, неоднородность поверхности означает различие участков по значениям величины  $q$ . Именно по ним производится усреднение в теории адсорбции на неоднородных поверхностях. Все функции распределения, которые сопоставляются в этой теории с экспериментальными изотермами адсорбции, фактически представляют собой функции распределения по  $q$ . До тех пор, пока мы остаемся в рамках молекулярно-кинетической схемы Лэнгмюра, т. е. пока не учитываются электронные процессы при хемосорбции, мы имеем  $\eta^0 = 1$  и, следовательно, величина  $q = q^0$  имеет смысл энергии связи хемосорбированной частицы с поверхностью. При этом изотерма (25) совпадает с хорошо известной лэнгмюровской изотермой:

$$N/N^* = \theta = (1 + b/P)^{-1},$$

где

$$b = b_0 \exp(-q^0/kT),$$

а неоднородность обусловлена различием участков по энергиям связи  $q^0$  хемосорбированной частицы с поверхностью и, следовательно, характеризуется функцией распределения по  $q^0$ .

В рамках электронной теории хемосорбции различие участков по энергиям связи  $q^0$  не исключается, но, однако, не является более обязательным. Наряду с ним возможно еще различие участков по положениям уровня Ферми  $\epsilon_s$ . При этом величина  $q$  для разных участков поверхности будет разной, даже если они и не отличаются по энергиям связи  $q^0$ . Если это так, неоднородность поверхности будет характеризоваться функцией распределения по  $\epsilon_s$ .

Что касается кинетической изотермы для однородной поверхности, то при переходе к неоднородным поверхностям, можно усреднять ее по тому или другому параметру, входящему в нее. Можно показать при этом, что различие участков по той части энергии активации  $E_0$ , которая не зависит от электронных параметров (т. е. по вероятностям захвата частицы поверхностью) не приводит к нелэнгмюровским кинетическим изотермам (при небольших заполнениях). Такие изотермы можно получить двумя путями, считая, что отдельные участки поверхности различаются по положениям уровня Ферми или по энергиям отрыва нейтральной частицы от поверхности. Различие по  $\epsilon_s$  приводит или не приводит к нелэнгмюровским кинетическим изотермам в зависимости от соотношения характеристических времен  $\tau$ ,  $\tau^0$  и  $\tau^-$ , а также от положения локального хемосорбционного уровня относительно уровня Ферми на поверхности. При этом существенно, что если адсорбция (акцепторных частиц) протекает с несоблюдением электронного равновесия, и в электронных переходах на поверхности участвует практически только зона проводимости, нелэнгмюровский характер кинетики по истечении некоторого начального промежутка времени может быть обусловлен только изменением поверхностного заряда, т. е. нелэнгмюровкостью кинетической изотермы уже для однородной поверхности. Дело в том, что если кинетическая изотерма имеет в этом случае лэнгмюровский характер, т. е. имеет вид:

$$N = A[1 - \exp(-kt)],$$

то коэффициент  $k$  оказывается зависящим только от положения уровня хемосорбированной частицы относительно зон и поэтому никакое усреднение не меняет  $N$ .

Из сказанного ясно, что роль электронного фактора в кинетике хемосорбции на полупроводниках проявляется совершенно различно в случае соблюдающегося и в случае нарушенного электронного равновесия, причем наиболее характерные черты кинетики, установленные экспериментально, оказываются связанными именно с несоблюдением электронного равновесия. Сюда относятся: 1) нелэнгмюровский характер кинетических изотерм, вид которых определяется, как это известно из исследований Еникеева, Марголис, Рогинского, Руфова и других, видом функции  $\varepsilon_s = \varepsilon_s(N)$ , т. е. видом зависимости работы выхода от заполнения; 2) зависимость энергии активации адсорбции от электронных параметров. Таким образом, предположение о соблюдающемся в процессе хемосорбции электронном равновесии далеко не всегда оправдывается и не является обязательным для теории.

Дальнейший прогресс в области кинетики, а, следовательно, и хемосорбции на полупроводниках вообще, следует ожидать от постановки новых работ, особенно экспериментальных, в которых параллельно исследовалась бы кинетика как хемосорбции в прямом смысле слова, так и сопровождающих ее изменений электронного состояния адсорбента и частиц, сидящих на его поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Стоун, Химия твердого состояния, М., ИЛ, 1961.
2. M. I. P. Low, Chem. Revs., **60**, 267 (1960).
3. S. Roginski, Ya. Zeldovich, Acta Physicochim. URSS, **1**, 554 (1934); **1**, 595 (1934).
4. H. S. Taylor, N. Thon, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4169 (1952).
5. T. J. Jennings, F. S. Stone, Adv. in Catalysis, **9**, 441 (1957).
6. F. S. Stone, R. Rudham, R. L. Gale, Ztschr. Elektrochem., **63**, 129 (1959).
7. J. S. Anderson, L. E. I. Roberts, E. A. Harper, J. Chem. Soc., **1955**, 3946.
8. H. J. Engell, K. Hauffe, Ztschr. Elektrochem., **57**, 762 (1953).
9. G. Parravano, M. Boudart, Adv. in Catalysis, **7**, 47 (1955).
10. Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, **124**, 606 (1959).
11. Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, **129**, 372 (1959).
12. E. Enikeev, S. Roginski, Yu. Rufov, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Prague, 1960, p. 560.
13. Э. Х. Еникеев, Пробл. кинет. и кат., **10**, 88 (1960).
14. D. H. Bangham, F. P. Burt, Proc. Royal Soc., **A105**, 481 (1924).
15. D. H. Bangham, W. Sever, Phil. Mag., **49**, 938 (1928).
16. J.-M. Thuillier, Ann. Phys., **5**, 865 (1960).
17. P. Aigrain, C. Dugas, Ztschr. Elektrochem., **56**, 363 (1952).
18. J.-E. Germain, C. r., **238**, 236 (1954); **238**, 345 (1954).
19. R. Schuttler, J.-M. Thuillier, C. r., **255**, 877 (1962).
20. W. E. Garner, F. E. Kingman, Nature, **126**, 352 (1930).
21. W. E. Garner, F. F. Kingman, Trans. Faraday Soc., **37**, 322 (1931).
22. H. S. Taylor, D. V. Sickman, J. Am. Chem. Soc., **54**, 602 (1932).
23. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 27.
24. Н. П. Кейер, Катализ, Киев, 1960.
25. W. E. Garner, J. Chem. Soc., **1947**, 1239.
26. Н. П. Кейер, Г. И. Чижилова, ДАН, **120**, 830 (1958).
27. E. R. S. Winter, Chemisorption, London, 1957, стр. 189.
28. Е. К. Пучейко, А. Н. Теренин, Пробл. кинет. и кат., **8**, 53 (1955).
29. Н. П. Кейер, Докторская диссертация, ИФХ АН СССР, 1959.
30. T. I. Barry, F. S. Stone, Proc. Royal Soc., **A255**, 124 (1960).
31. T. I. Barry, Proc. 2-nd Int. Congr. Catalysis, 1960.
32. Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1175.
33. Н. П. Кейер, Л. Н. Куцева, Там же, **1959**, 797.
34. F. S. Stone, Adv. in Catalysis, **13**, 1 (1962).
35. S. R. Morrison, Там же, **7**, 259 (1955).
36. Y. Kubokawa, O. Toyama, J. Phys. Chem., **60**, 833 (1956).
37. T. I. Gray, P. W. Darby, Там же, **60**, 201 (1956); **60**, 209 (1956).
38. A. Bielanski, J. Deren, J. Haber, J. Sloczynski, T. Wilkova, Bull. Ac. Sci. Polon., (Sci. chim., geol. geogr.), **7**, 5 (1959).
39. R. Derry, W. E. Garner, T. J. Gray, J. chimie phys., **51**, 670 (1954).

40. В. Т. Литовченко, В. И. Ляшенко, О. С. Фролов, Сб. Поверхностные свойства полупроводников, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 147.
41. Э. Х. Еникеев, Там же, стр. 55.
42. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, М., 1960.
43. K. Hauffe, H. J. Engell, Ztschr. Elektrochem., **56**, 366 (1952).
44. K. Hauffe, Bull. Soc. chim. belg., **67**, 417 (1958).
45. K. Hauffe, Ztschr. Elektrochem., **65**, 321 (1961).
46. J.-E. Germain, J. chimie phys., **51**, 691 (1964).
47. P. B. Weisz, J. Chem. Phys., **21**, 1531 (1953).
48. O. Jantsch, J. Phys. and Chem. Solids, **21**, 33 (1961).
49. В. Л. Бонч-Бруевич, Кандидат. диссертация, ИФХ АН СССР, 1951.
50. C. G. V. Garrett, J. Chem. Phys., **33**, 966 (1960).
51. Ф. Ф. Волькенштейн, О. Пешев, Кинетика и катализ, **6**, 95 (1965).
52. В. С. Кузнецов, Там же, **5**, 541 (1964).
53. О. Пешев, Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, **40**, 574 (1966).
54. О. Пешев, Кинетика и катализ, **7**, 84 (1966).
55. W. E. Garner, Adv. in Catalysis, **9**, 169 (1957).
56. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев, Ф. Ф. Волькенштейн, ДАН, **161**, 1142 (1965).
57. R. Glemser, R. J. Kokes, J. Phys. Chem., **66**, 566 (1962).
58. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1948.
59. В. И. Левин, Усп. химии, **17**, 174 (1948).
60. В. Л. Бонч-Бруевич, Ф. Ф. Волькенштейн, Пробл. кинет. и кат., **8**, 218 (1955).
61. С. З. Рогинский, ДАН, **126**, 817 (1959).
62. С. З. Рогинский, Кинетика и катализ, **1**, 15 (1960).
63. М. С. Косман, И. И. Абкевич, Физ. тверд. тела, **1**, 378 (1959).
64. R. Kingston, A. L. McWhorter, Phys. Rev., **98**, 1191 (1955); **103**, 534 (1956).
65. P. A. Iles, P. J. Corpen, Brit. J. Appl. Phys., **2**, 177 (1960).

Болгарская Академия наук,  
София