



Взаимодействие газ — твердое тело вызывает появление адсорбции. По его виду и величине различают две группы силовых взаимодействий, приводящих к физической адсорбции и хемосорбции.

При физической адсорбции действуют те же силы, что и между отдельными частицами газа. При хемосорбции, напротив, взаимодействие основывается на процессах, подобных химической связи. Само собой разумеется, что есть переходы между обоями типами связи адсорбент — адсорбат.

Основные группы взаимодействий при хемосорбции проявляются в виде ковалентной и ионной связи. В то время как при физической адсорбции силы взаимодействия редко превышают величину в несколько килокалорий на моль, в процессах хемосорбции теплота адсорбции  $\Delta H$  в 200 ккал/моль не представляет редкостью, зачастую она превышает теплоту образования, характерную для прочных соединений, образующихся при взаимодействии газ — адсорбент<sup>1</sup>.

Величина энергии взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом в металлах такова, что может привести к отрыву отдельного атома металла из решетки и его переходу в хемосорбированный слой<sup>2</sup>. Этим процессом определяется граница между хемосорбцией и последующим образованием фазы нового соединения на поверхности адсорбента.

Высокие значения теплоты адсорбции приводят к тому, что при десорбции газа отдельные атомы металла могут быть вырваны из решетки, в чем можно убедиться с помощью ионного проектора.

Характер взаимодействия при физической адсорбции и хемосорбции представляет диаграмма, на которой показаны действующие силы как функция расстояния между адсорбентом и адсорбатом. На рис. 1 изображена подобная диаграмма для случая адсорбции паров цезия на вольфраме. Данные рис. 1 полученные Беккером<sup>4</sup>.

При расчете были использованы как известные значения работы выхода электрона вольфрама  $\varphi_e$  и ионизационного потенциала цезия  $I_s$ , так и определенное экспериментально соотношение десорбции ионов и атомов при изменении степени покрытия поверхности вольфрама. Мерой величины заполнения поверхности здесь и в дальнейшем служит или концентрация частиц на поверхности  $n_\sigma$  или степень заполнения  $\theta$ , отношение  $n_\sigma$  к максимальной поверхностной концентрации, которая достигается при заполнении всех расположенных на металлической поверхности центров адсорбции. Для определения вида зависимости сил притяжения и сил отталкивания от расстояния сделаны дополнительные предположения.

Минимум потенциальной энергии, который достигают атомы цезия на своем пути к поверхности, определяет стабильное положение адсорбированного атома. Величина энергии адсорбции заставляет сомневаться в том, что атомы адсорбируются физически. Переход атома из состо-

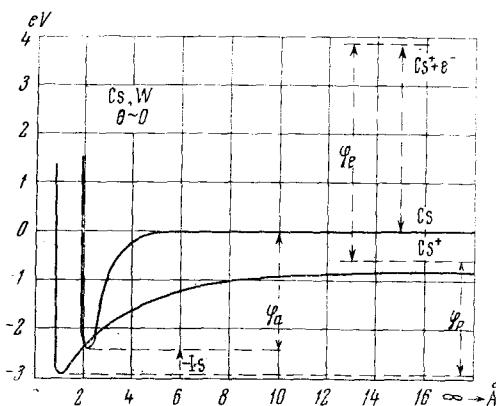


Рис. 1. Диаграмма потенциал — расстояние для хемосорбции цезия на вольфраме по Беккеру<sup>4</sup>,  $I_s$  — потенциал ионизации цезия,  $\varphi_e$  — работа выхода электрона для вольфрама,  $\varphi_a$  — энергия адсорбции атомов цезия,  $\varphi_p$  — энергия адсорбции ионов цезия,  $I_s$  — потенциал ионизации адсорбированных атомов цезия. Ордината — потенциальная энергия, eV; абсцисса — расстояние от поверхности металла, Å

определеняется граница между хемосорбцией и последующим образованием фазы нового соединения на поверхности адсорбента.

Высокие значения теплоты адсорбции приводят к тому, что при десорбции газа отдельные атомы металла могут быть вырваны из решетки, в чем можно убедиться с помощью ионного проектора.

Характер взаимодействия при физической адсорбции и хемосорбции представляет диаграмма, на которой показаны действующие силы как функция расстояния между адсорбентом и адсорбатом. На рис. 1 изображена подобная диаграмма для случая адсорбции паров цезия на вольфраме. Данные рис. 1 полученные Беккером<sup>4</sup>.

При расчете были использованы как известные значения работы выхода электрона вольфрама  $\varphi_e$  и ионизационного потенциала цезия  $I_s$ , так и определенное экспериментально соотношение десорбции ионов и атомов при изменении степени покрытия поверхности вольфрама. Мерой величины заполнения поверхности здесь и в дальнейшем служит или концентрация частиц на поверхности  $n_\sigma$  или степень заполнения  $\theta$ , отношение  $n_\sigma$  к максимальной поверхностной концентрации, которая достигается при заполнении всех расположенных на металлической поверхности центров адсорбции. Для определения вида зависимости сил притяжения и сил отталкивания от расстояния сделаны дополнительные предположения.

Минимум потенциальной энергии, который достигают атомы цезия на своем пути к поверхности, определяет стабильное положение адсорбированного атома. Величина энергии адсорбции заставляет сомневаться в том, что атомы адсорбируются физически. Переход атома из состо-

ятия этого потенциального минимума в состояние второго потенциального минимума соответствует процессам ионизации в адсорбированном состоянии и хемосорбции. На этом пути надо преодолеть потенциальный барьер, который мал по сравнению с  $kT$ .

Хемосорбция атомов цезия на вольфраме, происходящая с электронным обменом, также не является активированным процессом. Разность между потенциальными минимумами адсорбированных атомов и хемосорбированных ионов равна энергии ионизации цезия в адсорбированном состоянии  $I_s$ .

$\varphi_p$  представляет собой работу выхода положительных ионов цезия,  $\varphi_a$  — работу выхода атомов цезия. В качестве второго примера на рис. 2 приведены данные де Бура<sup>5</sup> для адсорбции водорода или хемосорбции атомов водорода на фтористом кальции. Экспериментально установлены энергия активации хемосорбции водорода  $E_a$  и энергия активации десорбции  $E_d$ . В дальнейшем было обращено внимание на то, что хемосорбция атомарного водорода протекает без энергии активации.

Потенциальный барьер между первым и вторым минимумами соответствует диссоциации физически адсорбированной молекулы водорода при переходе атома в хемосорбированное состояние.

Обе диаграммы на рис. 1 и 2 показывают энергетические соотношения для самых малых степеней заполнения.

С увеличением заполнения поверхности абсолютное значение теплот адсорбции  $\Delta H$  снижается часто почти линейно со степенью заполнения. Для объяснения этого явления используются разные схемы, которые в основном можно разбить на две группы: 1) снижение  $\Delta H$  с  $\theta$  из-за взаимодействия адсорбированных частиц между собой; 2) снижение  $\Delta H$  с  $\theta$  из-за неоднородности поверхности.

А. Неоднородность поверхности существует *a priori*, различные центры адсорбции могут соответствовать различным значениям  $\Delta H$ .

Б. Неоднородность появляется благодаря процессу адсорбции. Заполнение центров адсорбции изменяет значение  $\Delta H$  еще не заполненных участков.

Снижение  $\Delta H$  с  $\theta$  из-за взаимодействия адсорбированных частиц между собой наиболее вероятно при преимущественно ионной связи адсорбата. При перераспределении заряда между адсорбентом и частицами адсорбата образуется поверхностный диполь, поле которого снижает кулоновские силы соседних диполей, поэтому также снижается и  $\Delta H$ .

При ковалентном характере хемосорбционной связи такое объяснение без дополнительных предположений невозможно.

Часто нельзя отличить априорную и индуцированную неоднородность. Новые исследования Ведлера и Зурмана<sup>6</sup> заставляют согласиться, что неоднородность никелевых пленок при хемосорбции окиси углерода является свойством металлической поверхности, а не появляется в результате процесса адсорбции.

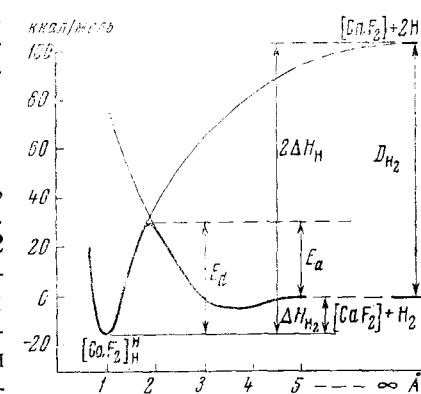
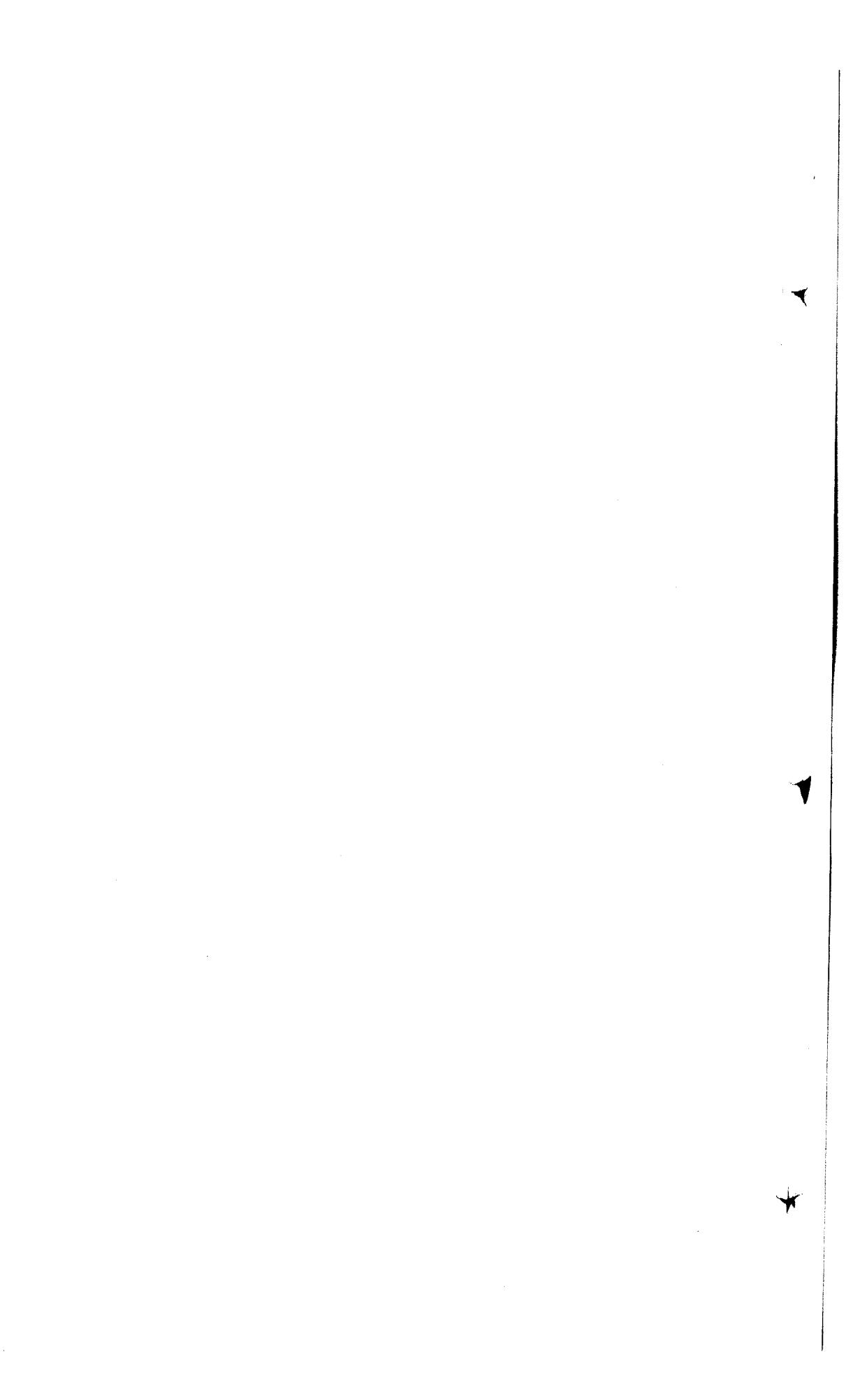


Рис. 2. Диаграмма потенциал—расстояние для хемосорбции водорода на фториде кальция по де Буру<sup>5</sup>.  $E_a$ ,  $E_d$  — энергии активации для адсорбции и десорбции водорода как H-атомов.  $\Delta H_H$ ,  $\Delta H_{H_2}$  — энергия адсорбции атомарного и молекулярного водорода,  $D_{H_2}$  — энергия диссоциации молекулы водорода. Ордината — потенциальная энергия, ккал/моль, абсцисса — расстояние от поверхности  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{\AA}$



дельных кристаллов могут возникнуть (при проникновении газа вдоль пор) запорные зоны, которые вызывают особенно сильное изменение проводимости.

Облучение светом или другие формы подвода энергии к газу или твердому телу способны изменить как равновесную поверхностную концентрацию, так и скорость хемосорбции. По величине наблюдаемого изменения, по спектральной чувствительности и т. д. можно сделать вывод при изменении положения равновесия — о типе связи; при влиянии кинетики — о стадии, определяющей скорость процесса или об активированном комплексе. Однако установление различия между влиянием воздействия на равновесие и на кинетику часто становится невозможным из-за неблагоприятных условий эксперимента.

В заключение нужно указать на возможность исследования явления хемосорбции на эмиттере эмиссионных проекторов. Интересные данные получены как на электронном проекторе, так и в последнее время на ионном проекторе.

Электронный проектор допускает непосредственное наблюдение адсорбированного слоя и, таким образом, дает возможность объяснить топографию связей. В дальнейшем будет возможно проследить за процессами движения в адсорбированном слое. Ионный проектор нельзя использовать для непосредственного наблюдения за адсорбированными частицами, поскольку сильное поле эмиттера приводит к десорбции адсорбата.

Из-за высокого разрешения ионного проектора он особенно пригоден для исследования изменений металлической поверхности, которые вызываются циклом адсорбция-десорбция.

Однозначные выводы о виде и величине взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом не могут быть получены только при использовании одного из методов исследования. Каждая из изучаемых величин должна быть исследована по меньшей мере в зависимости от степени заполнения или от поверхностной концентрации  $n_s$ . Лучше всего измерить как можно больше величин, зависящих от  $n_s$ .

### III. ХЕМОСОРБЦИЯ НА МЕТАЛЛАХ

В последние годы сделано много усовершенствований в экспериментальной технике, введены и внедрены в широком объеме новые методы исследований. К особенно значительной ревизии некоторых старых представлений и к выяснению новых взаимосвязей привело введение ультравысоковакуумной техники. Очень перспективные результаты для наблюдения процесса хемосорбции дало применение электронного проектора. Как пример использования некоторых из выше названных методов измерения следует упомянуть хемосорбцию водорода на металлах, особенно на никеле. Для хемосорбции водорода на никеле при весьма малых степенях заполнения Миньоле<sup>7</sup> наблюдал отрицательное изменение поверхностного потенциала. С увеличением заполнения поверхности поверхностный потенциал проходит через минимум и при высоких степенях заполнения  $\Delta\chi$  становится, наконец, положительным.

Миньоле заключил из этого, что сначала имеет место хемосорбция водорода с отрицательным полюсом снаружи поверхности, а затем с положительным.

Захтлер<sup>2</sup> приходит к тем же результатам (рис. 3), исходя из измерений электропроводности.

Если подействовать на изготовленную в высоком вакууме чистую никелевую пленку небольшим количеством водорода, то прежде всего наблюдается увеличение электрического сопротивления. Почти все без

исключения тонкие металлические пленки, полученные напылением чистого металла на стеклянные пластинки в вакууме  $10^{-8}$  мм рт. ст. и ниже, обнаруживают увеличение сопротивления при хемосорбции. Это относится, например, к адсорбции водорода, кислорода, водяного пара, азота, амиака, ацетилена, муравьиной кислоты и бензола на никеле, тантале и вольфраме<sup>11</sup>. Изменение работы выхода при хемосорбции этих газов, найденное в отдельных случаях при одинаковом заполнении, напротив, имеет то положительное, то отрицательное значение.

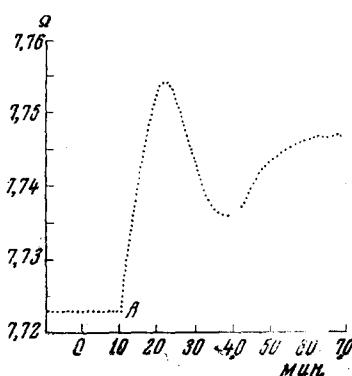
При хемосорбции водорода на платиновых пленках наблюдаются отрицательные изменения сопротивления<sup>12</sup>, однако Захтлер<sup>13</sup> смог показать измерениями при температурах до  $-210^\circ$ , что и здесь также наступает увеличение сопротивления, если при понижении температуры удается избежать растворения и диффузии водорода. Эти результаты привели Захтлера к выводу, что изменения сопротивления металлических пленок не зависят от вида образующейся связи между адсорбентом и адсорбатом. Он объясняет наблюдаемое увеличение сопротивления уменьшением эффективной толщины слоя тонких металлических пленок при поверхностной реакции. Вслед за уве-

Рис. 3. Изменение сопротивления напыленных пленок никеля при хемосорбции водорода при  $-78^\circ$ <sup>8-10</sup>. В точке А водород был впущен через тонкий капилляр. Ордината — сопротивление,  $\Omega$ , абсцисса — время, мин.

личением сопротивления при дальнейшем покрытии никеля водородом следует понижение сопротивления, которое Захтлер связывает с появлением положительно заряженных адсорбированных частиц. Подобный ход изменения сопротивления при влиянии водорода на платину Захтлер объясняет адсорбцией с последующим поглощением водорода. Подобный вывод кажется приложимым для объяснения результатов изменения на никелевых пленках. Такое истолкование подтверждается тем, что Зурман и сотр.<sup>14</sup>, проводя подобные измерения, не смогли заметить никакого существенного изменения работы выхода при падении сопротивления.

Измерения поверхностного потенциала и проводимости тонких пленок дополняются наблюдением адсорбции водорода на вольфраме в электронном проекторе. Здесь также возникают, как впервые надежно установили Рогинский и Третьяков<sup>15</sup>, две формы адсорбции, из которых первая уменьшает эмиссию, следовательно, вызывает отрицательное изменение поверхностного потенциала, вторая изменяет поверхностный потенциал в положительном направлении, отчего эмиссия увеличивается. Рис. 4 показывает снимки вольфрамового эмиттера при давлении водорода  $10^{-5}$  мм рт. ст. и повышении температуры, рис. 5 — при понижении температуры. На снимке 4, а показано вольфрамовое острье, полностью покрытое водородом, адсорбированным во второй форме. При нагревании острия водород, связанный таким образом, десорбировал прежде всего с плоскостей (100) (верхняя и нижняя части снимков), при дальнейшем повышении температуры также с плоскостей (111) (левая и правая части снимков). Рис. 4, г показывает снимок острия, занятого еще только первой формой хемосорбированного водорода. При понижении температуры острие в обратной последовательности проходит через подобные адсорбционные состояния (рис. 5).

Миньоле<sup>7</sup> и Захтлер<sup>8</sup> на основании всех этих результатов измерения



делают вывод, что хемосорбированный водород на исследуемых металлах выступает в двух формах связи: сильно и преимущественно ковалентно связанные с поверхностью атомы водорода со слабой отрицательной полярностью по отношению к поверхности и слабо связанные, положительно заряженные молекулярные ионы.

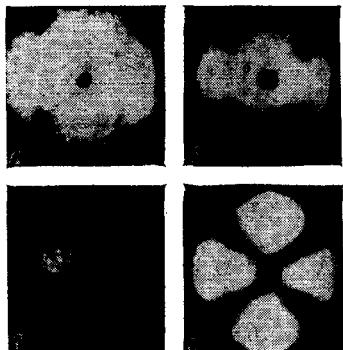


Рис. 4

Рис. 4. Десорбция водорода на вольфрамовом острие в электронном проекторе при  $P_{H_2} = 10^{-5}$  мм рт. ст.<sup>13</sup>. Снимки *a*—*г* сделаны при повышении температуры. Подробности в тексте

Рис. 5. Адсорбция водорода на вольфрамовом острие при охлаждении в электронном проекторе  $P_{H_2} = 10^{-5}$  мм рт. ст.<sup>13</sup>

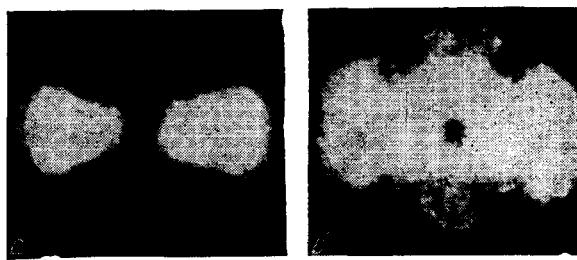


Рис. 5

В последнее время в связи с дальнейшим улучшением экспериментальных методов были получены результаты, которые позволили сделать вывод Беккеру<sup>17</sup>—о пяти, а Захтлеру<sup>18</sup>—о четырех адсорбционных состояниях (для случая адсорбции водорода на вольфраме).

#### IV. ХЕМОСОРБЦИЯ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В металлах определенное число электронов размещается в частично заполненных энергетических зонах. Эти электроны могут свободно перемещаться в кристаллической решетке. В полупроводниках при абсолютном нуле все электроны находятся в полностью заполненных зонах и потому неподвижны. Самая верхняя заполненная зона (валентная) отделена от первой пустой зоны (зоны проводимости) энергетическим барьером. В зависимости от ширины запрещенной зоны некоторое число электронов при поглощении тепловой энергии может покинуть валентную зону и перейти в зону проводимости, где они могут свободно перемещаться в решетке как электроны проводимости. Образовавшиеся при этом в валентной зоне места, свободные от электронов, называются дырками, они также могут свободно перемещаться по решетке.

На рис. 6, *a* схематически изображена эта взаимосвязь с помощью зонной модели и даны некоторые формулы. При внедрении чужеродных атомов или при отклонении от стехиометрического состава полупроводника в запрещенной зоне могут возникать электронные уровни. Электроны, находящиеся на них, неподвижны. Если электроны с этих дефектных уровней могут быть переведены в зону проводимости, то эти уровни называют донорными, см. рис. 6, *в*. Дефектные уровни, которые захватывают электроны, образуя при этом дырки, называют акцепторными.

Подобные дефектные уровни могут встречаться и на поверхности полупроводников. Причина их — образование на чистой поверхности ненасыщенных валентностей, связанных с нарушением периодичности решет-

ки у поверхности<sup>19</sup>. Например, на чистой поверхности германия находятся акцепторные уровни. При адсорбции газа на поверхности полупроводника также образуются дефектные уровни.

Адсорбирующиеся частицы газа иногда могут выступать сами как доноры или акцепторы, если они реагируют с твердым телом путем обмена электронов и при этом переходят в положительно или отрицательно заряженные ионы<sup>20-23</sup>.

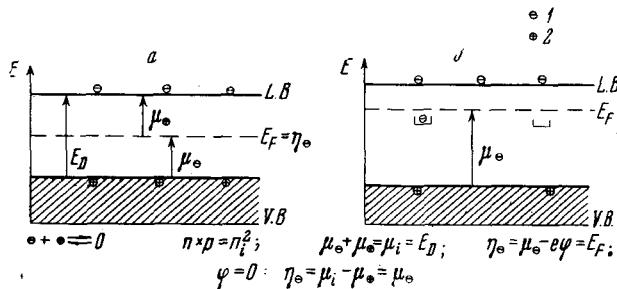


Рис. 6. Энергетическая схема электронов в полупроводнике в рамках зонной модели, химический и электрохимический потенциалы  $\mu$  и  $\eta$  электронов (1) и дырок (2).  $E_F$  — потенциал Ферми,  $E_D$  — ширина запрещенной зоны,  $V.B.$  — валентная зона,  $L.B.$  — зона проводимости,  $a$  — собственный полупроводник;  $v$  —  $n$ -полупроводник

Равным образом следует ожидать образования поверхностных уровней при хемосорбции с ковалентным характером образующихся связей<sup>24</sup>. По мере образования поверхностных связей поверхностные слои твердого тела заряжаются так, что либо принимают дополнительные электроны, либо передают их полупроводнику.

В случае изоляторов, полупроводников с большой величиной ширины запрещенной зоны, при хемосорбции также могут образовываться поверхностные уровни и происходить зарядение. При этом акцепторные уровни должны располагаться вблизи валентной зоны, донорные уровни лежат у зоны проводимости.

При хемосорбции с переходом электронов между полупроводником и адсорбатом и образованием хемосорбированных ионов обмен зарядов часто является стадией, определяющей скорость процесса.

При хемосорбции с ковалентным характером поверхностных связей зарядение образовавшихся поверхностных уровней часто также можно считать определяющей стадией скорости процесса. Зарядение также может быть следствием процессов, которые почти не оказывают влияния на образование поверхностных связей. Правда, в этом случае энергетический барьер при заряжении образовавшихся энергетических уровней должен быть малым. Соответственно зарядение протекает не полно или степень заряжения остается малой. В этом случае образование и зарядение уровней и связанные с этим изменения электронной структуры и свойств полупроводника, являются лишь индикаторами протекания хемосорбции, а не предпосылками.

Рис. 7 схематически показывает ход химического потенциала электронов и дырок  $\mu_e$  и  $\mu_h$ , а также электрохимического потенциала электронов  $\eta_e$  в полупроводнике при образовании акцепторов в процессе хемосорбции. Отрицательный заряд, возникающий при хемосорбции, противоположен положительному заряду поверхности, устанавливающемуся как объемный заряд внутри полупроводника. Зона объемного

заряда, в зависимости от концентрации носителей заряда в полупроводнике, может достигать толщины 10 000 Å.

В результате увеличения концентрации носителей заряда изменяются химические потенциалы электронов и дырок. Поэтому условие равновесия  $\Delta\mu_e = \Delta\eta_e + e\Delta\varphi = 0$  ( $\varphi$  — внутренний электрический потенциал) требует появления электрической разности потенциалов  $V_D$  между поверхностью и объемом полупроводника. Плотность объемного заряда, концентрация заряженных поверхностных уровней и разность потенциалов  $V_D$  находятся из решаемых совместно уравнений Больцмана и Пуассона.

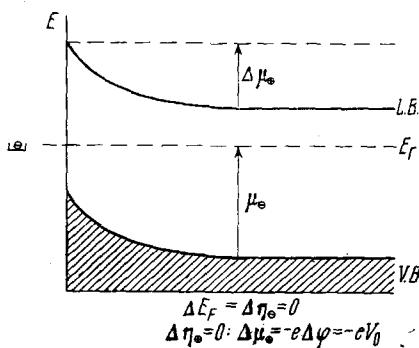


Рис. 7. Зонная модель при хемосорбции на поверхности полупроводника с образованием доноров. Обозначения — как на рис. 6

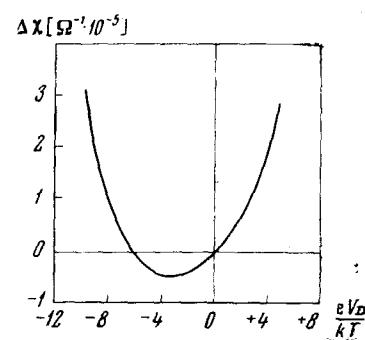


Рис. 8. Зависимость поверхностной проводимости  $\Delta\chi$  (ордината) от величины  $eV_D / kT$  (абсцисса) для  $n$ -проводящего германия<sup>28</sup>

Математическое описание аналогично описанию для диффузного двойного слоя у электродов в водных растворах электролитов. Решение уравнений дано Хартеном и Шульцем<sup>25</sup>, Хауффе и Шлоссером<sup>26</sup>, Бонненкампом и Энгелем<sup>27</sup>. Изменение концентрации носителей заряда в поверхностном слое вызывает изменение поверхностной проводимости.

На рис. 8 показана рассчитанная зависимость между разностью потенциалов  $V_D$  и разностью проводимостей  $\Delta\chi$  для адсорбции на слабо  $n$ -проводящем германии<sup>28</sup>. При положительном  $V_D$  концентрация электронов проводимости у поверхности полупроводника возрастает. Если  $V_D$  имеет отрицательный знак, то концентрация электронов проводимости, как основных носителей, при возрастающем  $V_D$  падает. Поверхностная проводимость при этом сначала падает, а затем возрастает, когда обеднение поверхности электронами проводимости скомпенсируется увеличением концентрации дырок. Поверхность  $n$ -проводящего германия теперь является  $p$ -проводящей. В случае хемосорбции четкая связь между  $\Delta\chi$  и  $V_D$  возможна лишь тогда, когда известна часть  $V_D$ , определяемая энергетическими уровнями чистой поверхности. Определение этой части от  $V_D$  может быть проведено по методу Шокли и Пирсона<sup>29</sup>, использующим эффект поля, при этом полупроводник включается как пластина конденсатора и измеряется изменение проводимости перпендикулярно к приложенному полю.

Для выяснения участия свободных носителей заряда в процессах хемосорбции на различных поверхностях измерение сопротивления полупроводников является более эффективным, чем в случае металлов, поскольку обогащение или обеднение носителями заряда в полупроводниках распространяется внутрь кристалла на глубину до  $10^{-4}$  см. Поэтому заметные эффекты могут проявляться даже на образцах полу-

проводников толщиной до 0,1 м.м. Образование у поверхности слоев, обогащенных носителями заряда, становится заметным и на более толстых образцах, когда эти слои, рассматриваемые как токопровод, располагаются параллельно внутренней части полупроводника, обладающей более высоким сопротивлением. В поликристаллических пористых или, например, в спеченных образцах газ может проникать внутрь образца и создавать на поверхности кристаллов между кристаллитами, запирающие слои, обедненные носителями заряда. Поэтому обеднение носителями заряда особенно сильно влияет на проводимость<sup>30-32</sup>. Образование таких запирающих слоев влияет на дисперсию частоты сопротивления переменному току<sup>33</sup>.

Изменение работы выхода электрона или поверхностного потенциала  $\Delta\chi$  связано с  $V_D$ :

$$\Delta\chi = V_D + d_{M-A} \cdot \xi(0)$$

Аддитивный член  $d_{M-A} \cdot \xi(0)$  учитывает поле между поверхностью полупроводника и центром тяжести хемосорбированных заряженных газовых частиц,  $d_{M-A}$  — расстояние между противоположными зарядами.

### 1. Кинетика хемосорбции на полупроводниках

Кинетика хемосорбции на полупроводниках в большинстве случаев может быть описана уравнением Еловича:

$$\frac{dn_\sigma}{dt} = a \exp(-bn_\sigma)$$

Из уравнения видно, что энергия активации процесса возрастает с поверхностной концентрацией  $n_\sigma$ . Это соотношение позволяет объяснить, например, уже упомянутую линейную зависимость между степенью заполнения и энергией адсорбции, если принять, что энергия активации линейно возрастает с падением энергии адсорбции<sup>34</sup>.

Другое толкование дает Тейлор<sup>35</sup>. Он считает, что уравнение Еловича может быть получено в предположении, что хемосорбция происходит только на определенных участках поверхности.

В дальнейшем, в процессе хемосорбции, эти адсорбционные центры образуются в результате бимолекулярной реакции. Модель образования таких адсорбционных центров будет обсуждаться ниже на примере хемосорбции водорода на окиси цинка.

Следующая модель исходит из того, что обеднение поверхности носителями заряда, необходимыми для ионизации адсорбированных газовых частиц, или связанные с этим разность потенциалов  $V_D$  обусловливают возрастание энергии активации. Для проверки справедливости этого предположения следует установить, происходит ли переход электронов между поверхностными состояниями и зоной проводимости или между поверхностными состояниями и валентной зоной. Чаще всего полагают, что  $n$ -проводящий полупроводник ведет обмен через зону проводимости,  $p$ -полупроводник — через валентную зону. При исследовании окислительно-восстановительных процессов на германиевых электродах в водных растворах Геришер показал<sup>36</sup>, что определяющим для механизмов обмена является положение электронных уровней поверхности

ных состояний относительно положения электрохимического потенциала электронов полупроводника или потенциала Ферми  $E_F$ . Например, он наблюдал, что восстановление трехвалентного железа на германии (окислительно-восстановительный потенциал  $+0,77$  V), окисление и восстановление пары  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (окислительно-восстановительный потенциал  $E_h = +0,56$  V) и восстановление кислорода в 1 N NaOH ( $E_h = +0,45$  V) проходят при обмене с валентной зоной. По измерениям Браттена и Гаррета<sup>37</sup>, напротив, ионы водорода в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $E_h = -0,04$  V) и по Геришеру и Веге<sup>38</sup> и по Плескову и Кабанову<sup>39</sup> двухвалентные ионы ванадия ( $E_h = -0,87$  V) восстанавливались и окислялись с участием электронов зоны проводимости. Эти данные приведены Геришером и Герни и Фаулером<sup>40</sup> и подтвердили выдвинутую гипотезу, что электроны могут совершать переходы только между зонами с близкими энергиями.

О заряжении хемосорбционных состояний судили по проведенным наблюдениям, из которых можно было заключить, что средство к электрону адсорбированного газа или поверхностного состояния, полученного при хемосорбции, и их энергии ионизации решают, протекают ли переходы зарядов с участием валентной зоны или зоны проводимости.

Так как положение электронных уровней относительно уровня Ферми является определяющим для перехода зарядов, то можно вызвать сдвиг потенциала Ферми путем введения доноров или акцепторов или переходом от *n*-проводящих адсорбентов к *p*-проводящим для того же адсорбата и, возможно, перейти от одного механизма перехода зарядов к другому. Разумеется, что имеются и другие возможности, которые могут перекрыть смещение потенциала Ферми в объеме полупроводника. Так например, измерения работы выхода на германии с введенными добавками показали, что смещение потенциала Ферми на поверхности всегда значительно меньше, чем в объеме полупроводника, что объясняется наличием поверхностных состояний. Это влияние наряду с неизбежным изменением энергии ионизации адсорбированного газа или поверхностных уровней при переходе от *n*-проводящего полупроводника к химически иному *p*-проводнику может оказаться значительно сильнее, чем сдвиг потенциала Ферми внутри полупроводника.

Поскольку больше о процессах, регулирующих положение уровня Ферми, ничего не известно, можно предположить, что по аналогии с окислительно-восстановительными реакциями электронный обмен при хемосорбции газов с большим средством к электрону, например, кислорода, идет с участием валентной зоны. Подобного же следует ожидать в процессе хемосорбции при образовании поверхностных уровней с глубоко лежащим потенциалом электронов. Состояния или адсорбированный газ с низким потенциалом ионизации, выступающие как доноры, должны, напротив, отдавать свои электроны в зону проводимости полупроводников. При этих условиях поверхностная концентрация носителей заряда или разность потенциалов  $V_D$  не оказывает влияния на скорость электронных переходов при хемосорбции. Если представить адсорбированные частицы как доноры, передающие свои электроны в валентную зону, то концентрация электронов и дырок в полупроводнике, во всяком случае, так велика, что не влияет на протекание реакции, тогда как обратная реакция, десорбция, является пренебрежимо медленной. Подобные соображения имеют место, когда электроны заимствуются из валентной зоны, в процессе образования акцепторов при хемосорбции. При значительном обогащении дырками число электронов валентной зоны, принимающих участие в процессах хемосорбции, практически не изменяется. Свободная энергия электронов в полупроводни-

ке остается в конце концов постоянной, так как смещение химического потенциала, вызванное изменением концентрации, компенсируется изменением электрического потенциала.

Для уравнения Еловича в предположении связи между энергией активации и  $V_D$  должна осуществляться линейная зависимость между разностью потенциалов  $V_D$  и числом атомов или молекул, хемосорбированных с переходом заряда. Однако при обеднении основными носителями действительно уравнение  $V_D \sim n_\sigma^2$ , при обогащении  $V_D \sim \ln n_\sigma^{27}$ .

Следовательно, в этом случае выражение  $\frac{dn_\sigma}{dt} \sim \exp(-V_D)$  не приводит к уравнению Еловича.

Так как потенциальный барьер, преодолеваемый при переходе заряда между адсорбентом и адсорбатом, расположен на поверхности полупроводника, то на него оказывает влияние силовое поле  $\xi(0)$  и расстояние физически адсорбированных газовых частиц от поверхности полупроводника  $d_{M-A}$ . Поскольку соотношение  $\xi(0)$  и  $n_\sigma$  всегда справедливо<sup>22</sup>, то можно вывести уравнение Еловича, предполагая, что

$$\frac{dn_\sigma}{dt} \sim \exp(-E_A); E_A = E_A^0 - d_{M-A} \cdot \xi(0).$$

Без дальнейших предположений такое соотношение справедливо только тогда, когда хемосорбированные газовые частицы сами представляют собой поверхностные уровни.

Для хемосорбции с ковалентными связями с образованием уровней на поверхности полупроводника  $d_{M-A}$  должно иметь другое значение. Аналогично, зарядение подобного поверхностного уровня, как показывают измерения скорости зарядения по методу эффекта поля<sup>29</sup>, является активированным процессом.

Но наблюдениям Кингстона<sup>41</sup>, время релаксации для процесса зарядения поверхностного уровня на германии составляет примерно одну секунду.

Эти измерения, а также личные наблюдения автора<sup>27</sup> показывают, что время релаксаций для зарядения энергетических уровней поверхности не имеет единого значения, наличие спектра кинетических констант зарядения *a priori* указывает на неоднородность поверхности.

Хемосорбция на полупроводниках в большинстве случаев — процесс со значительной энергией активации. Некоторые газы, которые мгновенно хемосорбируются на чистых металлических поверхностях, связываются с полупроводниками крайне медленно. Примером является адсорбция молекуллярного водорода на германии и кремнии. На германии хемосорбция этого газа протекает крайне медленно. Однако процесс значительно ускоряется, если в объеме газа образуется атомарный водород, например при введении раскаленной вольфрамовой проволочки<sup>42</sup>. Подобная картина имеет место и при адсорбции молекуллярного и атомарного водорода на кремнии<sup>43</sup>.

Эрлих<sup>44</sup> связывает это различие в скоростях хемосорбции на металлах и полупроводниках с предположением, что центры адсорбции на поверхности полупроводника лежат далеко друг от друга и их потенциальные кривые не перекрываются, так что диссоциация молекулы, связанной с некоторым центром, не может зависеть от сил притяжения соседних центров. Поэтому, в общем случае, полупроводники обладают высокой энергией активации десорбции водорода и являются плохими катализаторами рекомбинации атомарного водорода.

## 2. Хемосорбция кислорода и водорода на окиси цинка

Подробные измерения проведены по хемосорбции кислорода и водорода на окиси цинка. Они свидетельствуют о возможности применения различных измерительных методов.

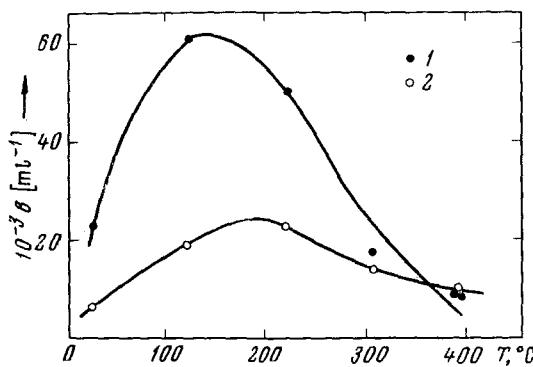


Рис. 9. Температурная зависимость константы  $b$  уравнения Еловича для хемосорбции (1) и десорбции (2) кислорода на окиси цинка.<sup>45</sup>

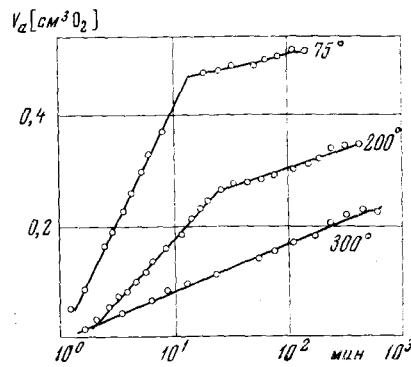


Рис. 10. Кинетика хемосорбции кислорода на окиси никеля.  $p_{O_2} = 60 \text{ мм рт. ст.}$ <sup>20-22</sup>. Ордината — адсорбированный объем  $O_2$ ,  $\text{см}^3$ , абсцисса — время, мин.

Кинетика протекания хемосорбции кислорода на окиси цинка следует уравнению Еловича.

Стоун<sup>45</sup> исследовал температурную зависимость постоянных  $b$ , которая отражает влияние степени покрытия на энергию активации. Результаты приводятся на рис. 9. По спаду значений  $b$  после прохождения максимума Стоун заключает о наличии двух различных механизмов реакции, из которых один преобладает при комнатной температуре, а другой при температурах  $\sim 200^\circ$ . Аналогичные результаты, как видно из рис. 10, получены при хемосорбции кислорода на окиси никеля<sup>20-22</sup>. Одновременные измерения степени покрытия и электрической проводимости проведены Кокесом<sup>46</sup> при  $352^\circ$  на спеченных образцах окиси цинка. На рис. 11 приведены данные эксперимента в зависимости от времени, прошедшего после впуска небольшого количества кислорода в опытный сосуд. Вначале с увеличением степени покрытия электропроводность падает. По достижении минимума электропроводности практически был израсходован весь впущенный кислород. Последующее возрастание проводимости Кокес связал с появлением второй стабильной формы хемосорбции.

В дальнейшем Кокес провел измерения влияния хемосорбции кислорода на электронный парамагнитный резонанс окиси цинка. Рис. 12 показывает, что интенсивность измеренного сигнала при добавлении окислов галлия значительно повышается, а при введении  $Li_2O$ , напротив, снижается. Введение окиси галлия в окись цинка генерирует дополнительные электроны проводимости, введение окиси лития понижает их концентрацию. Следовательно, сигнал специфически характеризует концентрацию этих носителей заряда. При хемосорбции кислорода интенсивность сигнала сильно понижается, хотя и в различной степени при комнатной температуре и при  $400^\circ$ .

Рис. 13, а и б показывает интенсивность сигнала в зависимости от количества впущенного кислорода. Пунктирные кривые получены в предположении, что каждый хемосорбированный атом кислорода свя-

зывает один электрон проводимости. Сплошная кривая на рис. 13, а получена для реакции  $O_2 + 2e \rightarrow 2O^-$  при частичной диссоциации доноров — здесь атомы цинка или ионы цинка в междуузлиях — это соответственно  $ZnO^*$  или  $ZnO$ .

Для получения сплошной кривой на рис. 13, б также предполагается частичная диссоциация доноров. В дальнейшем считается, что при  $400^\circ$  кислород связывается согласно процессу  $O_2 + 2e + 2ZnO \rightleftharpoons 2ZnO$ . При связывании электронов проводимости кислородом нарушается равновесие между атомами цинка, ионами цинка и электронами, и часть электронов проводимости, захваченных кислородом, снова освобождается. Совпадение расчета и эксперимента хо-

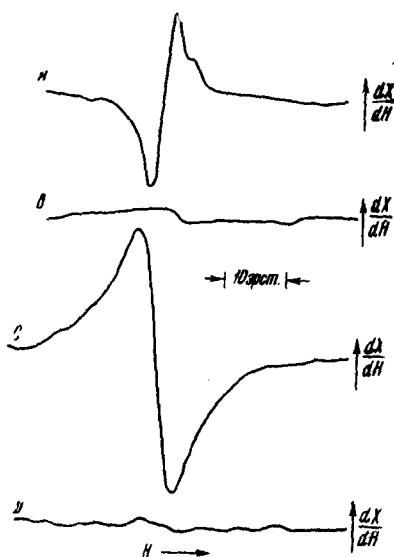
Рис. 11. Относительная проводимость  $\chi/\chi_0$  и адсорбированные объемы газа при хемосорбции кислорода на спеченных образцах оксида цинка<sup>46</sup>

рошее. Принятая константа равновесия реакции  $ZnO^* \rightleftharpoons ZnO + e$  соответствует расстоянию между донорами и зоной проводимости примерно в 0,2 еВ. Эта величина на самом деле оказывается несколько большей.

В качестве низкотемпературной формы адсорбированного комплекса и переходной формы при образовании высокотемпературной формы Стоуном и Кокесом просто приняты отрицательно заряженные ионы кислорода. Напротив, «высокотемпературная форма», несомненно, не может быть больше приписана собственно хемосорбции, а имеет место внедрение кислорода в решетку оксида.

Хауффе<sup>48, 49</sup> указал на наличие этой реакции и трудности ее отличия от обычной хемосорбции.

Рис. 12. Электронный парамагнитный резонанс  $ZnO$ , зависимость сигнала  $dx/dH$  от концентрации электронов проводимости<sup>47</sup>. A —  $ZnO$  с 0,5 мол.%  $Ga_2O_3$ , B — чистая  $ZnO$ , чувствительность измерения та же, что и в случае A. C — чистая  $ZnO$ , чувствительность измерения = 13 × A. D —  $ZnO$  с 0,5 мол.%  $Li_2O$ , чувствительность измерения как в случае C = 13 × A



Внедрение в решетку происходит благодаря миграции доноров (ионов цинка) под действием сильного электрического поля хемосорбированного поверхностного слоя, которое может составлять до  $10^6$  В/см<sup>50</sup>. Рост проводимости на рис. 11, который Кокес объясняет пе-

реходом первично образовавшейся низкотемпературной формы в стабильную высокотемпературную форму, с учетом этих предположений делается совершенно понятным. При этом следует принять во внимание, что измерения проводимости были выполнены на пористых спеченных образцах. Запорные слои между отдельными кристаллами, образующиеся при обеднении поверхности кристалла носителями заряда (что имеет место при хемосорбции кислорода), частично разрушаются благодаря последующему внедрению кислорода в решетку, поскольку при этом снова выравнивается концентрация носителей заряда между поверхностным слоем и объемом полупроводника.

Скорость хемосорбции водорода на окси цинка также следует уравнению Еловича. Как показывают измерения проводимости, сделанные Хейландом<sup>51</sup>, она значительно увеличивается при диссоциации водорода на раскаленной вольфрамовой проволочке.

Для этой системы также можно различить две температурные области с различными свойствами. Изменения Викке ясно показывают наличие двух максимумов на изобарах адсорбции (см. рис. 14).

Измеренная Тейлором кривая поглощения водорода при ступенчатом изменении температуры между 111 и 154° представлена на рис. 15 и приводит к тому же выводу.

Измерения ИК поглощения на окси цинка с адсорбированным водородом, проведенные Эйшенсом<sup>54</sup>, подтвердили предположение Викке, что низкотемпературная форма состоит из атомов водорода, связанных ковалентной связью частично с ионами цинка, частично с ионами кислорода решетки.

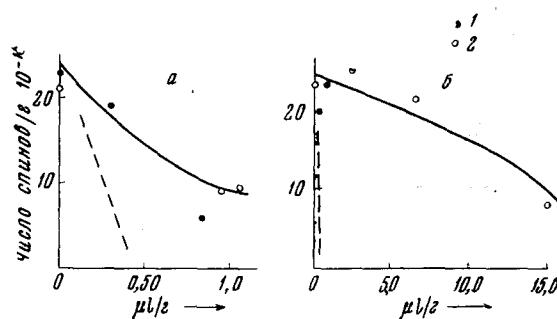


Рис. 13. Влияние хемосорбции кислорода на параметрический резонанс электронов проводимости  $ZnO$ <sup>47</sup>, две серии данных (1 и 2). Рассчитанные кривые при связывании электронов проводимости адсорбированными атомами кислорода при полной (пунктир) и частичной (сплошная) диссоциации доноров в  $ZnO$ ; а — при 25°; б — при 400°

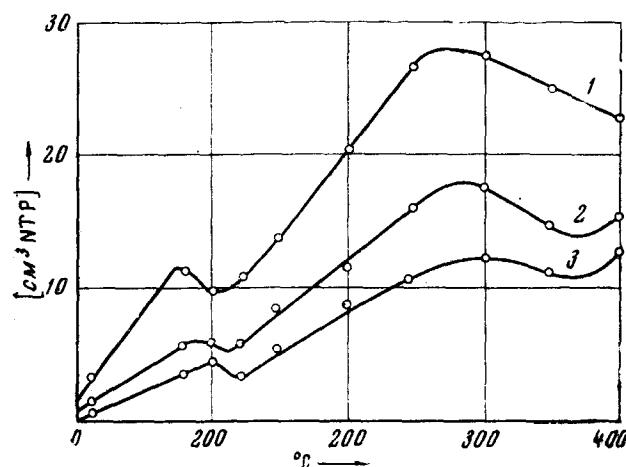


Рис. 14. Изобары адсорбции водорода на  $ZnO$ <sup>52</sup>. 1 — через 10 часов, 2 — через 30 минут, 3 — через 5 минут

Одновременно, по данным Эйшенса, при  $30^\circ$  проходит медленная хемосорбция водорода, не дающая ИК поглощения и протекающая, по его предположениям, с образованием хемосорбированных ионов водорода  $\text{H}^+$ . Это предположение находится в хорошем согласии с результатами Хейланда по измерению проводимости, поскольку хемосорбция водорода с образованием положительных ионов приводит к возникновению электронов проводимости; при этом электропроводность окиси цинка должна повыситься. Викке утверждал, что водород, хемосорбированный в области температур выше  $150^\circ$ , связан с кислородом ковалентной связью. Структура решетки окиси цинка не противоречит

такому предположению. Оно также основывается и на данных, согласно которым водород, хемосорбированный в высокотемпературной форме с захватом кислорода, т. е. с восстановлением окисла, снова десорбируется. Однако Эйшенс не смог найти полосу  $\text{OH}$  в спектре, соответствующем этой температурной области. Эйшенс<sup>55</sup> полагает, что высокотемпературная форма состоит из водородных мостиков между большим числом поверхностных ионов кислорода.

Тейлор и Пейс<sup>56</sup> и Паравано, Фридрик и Будар<sup>58</sup> достаточно надежно установили, что скорость хемосорбциидейтерия на окиси цинка при  $75$  и  $200^\circ$  такая же, как скорость хемосорбции водорода.

Рис. 15. Попеременная адсорбция и десорбция водорода на  $\text{ZnO}$  при ступенчатом изменении температуры и постоянном давлении водорода

Скорость хемосорбции водорода. Эта идентичность позволяет установить определенные границы для той стадии, которая определяет скорость протекания процесса. Паравано, Фридрик и Будар в согласии с имевшейся ранее интерпретацией данных эксперимента Тейлора<sup>35</sup> приходят к выводу, что этой определяющей стадией является реакция на поверхности твердого тела, приводящая к образованию новых центров адсорбции. При этом они ссылаются на схему Моррисона<sup>58</sup>, который считает, что ионы кислорода на поверхности окиси цинка выступают как доноры и могут отщеплять электроны в этом случае. Образовавшиеся ионы  $\text{O}^-$  будут центрами адсорбции для водорода. При хемосорбции из-за образования связи между ионами  $\text{O}^-$  и водородом нарушается первоначальное равновесие  $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{O}^- + e$ . Воспроизведение ионов  $\text{O}^-$  на поверхности полупроводника рассматривается авторами как активационный процесс, протекающий в определенном интервале времени, так как электроны, образующиеся из поверхностных ионов кислорода, могут переходить в полупроводник только через потенциальный барьер.

Схема, данная Паравано, Фридриком и Бударом, согласуется с приведенными выше измерениями и выводами Эйшенса о типе связи водорода на поверхности окиси цинка. Она также находится в соответствии с теми экспериментальными фактами, что скорость хемосорбции в этом и во многих других случаях почти не зависит от давления газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. H. Sachtler, L. L. V. Reijer, Shokubai (Tokyo) (в печати).
2. K. Tamura, Trans. Faraday Soc., 55, 824 (1953).
3. W. Müller (частное сообщение).
4. J. A. Becker, Ann. N. Y. Acad. Sci., 58, 723 (1954).
5. J. H. de Boer, Advanc. Catalysis, 9, 472 (1957).

6. G. Wedler, R. Suhrmann, Ztschr. Elektrochem., **66**, 725 (1962).
7. J. C. P. Mignolet, Discuss. Faraday Soc., **8**, 104 (1950).
8. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, Bull. Soc. chim. Belgique, **67**, 465 (1958).
9. R. Suhrmann, K. Schulz, Naturwiss., **42**, 340 (1955).
10. R. Suhrmann, G. Wedler, D. Schliephake, Ztschr. phys. Chem. NF, **12**, 128 (1957).
11. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, Там же, **25**, 69 (1960).
12. R. Suhrmann, G. Wedler, Ztschr. Elektrochem., **63**, 748 (1959).
13. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, Ztschr. phys. Chem. NF, **25**, 69 (1960).
14. R. Suhrmann, Y. Mitsushina, A. Hermann, G. Wedler, Там же, **20**, 332 (1959).
15. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, ДАН, **105**, 112 (1955).
16. W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, IV Internat. Kongr. Elektronenmikroskopie, Berlin, 1958, Springer Verlag, 1960, стр. 801.
17. J. A. Becker, 2nd Internat. Congr. Catalysis, Paris, 1960, сообщ. № 87.
18. W. M. H. Sachtler, W. J. M. Rootsart, L. L. von Reijen, Ztschr. Elektrochem., **66**, 722 (1962).
19. И. Тамм, Физ. ж., **1**, 733 (1932).
20. R. Hauffe, H.-J. Engell, Ztschr. Elektrochem., **56**, 366 (1952).
21. H.-J. Engell, Halbleiterprobleme I, Изд. W. Schottky, Braunschweig, 1954, стр. 249.
22. P. Aigrain, C. Dugas, Ztschr. Elektrochem., **56**, 363 (1952).
23. P. B. Weiss, J. Chern. Phys., **20**, 1483 (1952).
24. Ф. Волькенштейн, ЖФХ, **22**, 311 (1948); **23**, 8 (1949); Хим. технол., **11**, 8 (1959).
25. H. V. Harten, W. Schultz, Halbleiterprobleme III, Изд. W. Schottky, Braunschweig, 1956.
26. K. Hauffe, E. G. Schlosser, Ztschr. Elektrochem., **61**, 518 (1957).
27. K. Bohnekamp, H.-J. Engell, Там же, **61**, 1184 (1957).
28. J. R. Schrieffer, Phys. Rev., **94**, 1420 (1954).
29. W. Shockley, G. L. Pearson, Там же, **74**, 232 (1948).
30. P. H. Miller, Semi-Conducting Materials, London, 1951, стр. 172.
31. H. K. Henisch, Ztschr. phys. Chem., **198**, 41 (1951).
32. C. A. Hogarth, Там же, **198**, 30 (1951).
33. E. E. Hahn, J. Appl. Phys., **22**, 853 (1951).
34. D. D. Eley, Trans. Faraday Soc., **49**, 643 (1953).
35. H. S. Taylor, Ann. N. Y. Acad. Sci., **58**, 798 (1954); P. C. Reilly, Lectures in Chemistry XII, Univ. Notre Dame Press, Notre Dame Ind.
36. H. Gerischer, в сб. The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, Herausgeber H. C. Gatos, New York, London, стр. 177.
37. W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, Bell. System Techn. J., **34**, 129 (1955).
38. F. Beck, H. Gerischer, Ztschr. phys. Chem. NF, **13**, 389 (1957); Ztschr. Elektrochem., **63**, 943 (1959).
39. И. В. Плесков, Б. Н. Кабанов, ДАН, **123**, 884 (1958).
40. R. W. Gurney, R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., **A136**, 378 (1932).
41. R. H. Kingstop, Phys. Rev., **98**, 1766 (1955).
42. G. Heiland, P. Handlir, J. Appl. Phys., **30**, 446 (1959).
43. J. T. Law, J. Chem. Phys., **30**, 1568 (1959).
44. G. Ehrlich, Там же, **31**, 1111 (1959).
45. T. J. Barry, F. S. Stone, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **335**, 124 (1960).
46. R. Glemza, R. J. Kokes, J. phys. Chem., **66**, 566 (1962).
47. R. J. Kokes, Там же, **66**, 99 (1962).
48. R. Hauffe, Ztschr. Elektrochem., **65**, 322 (1961).
49. H.-J. Engell, K. Hauffe, Там же, **57**, 762 (1953).
50. G. Heiland, Disc. Faraday Soc., **28**, 168 (1959).
51. G. Heiland, Ztschr. physik, **148**, 15 (1957).
52. E. Wicke, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., **53**, 279 (1949).
53. H. S. Taylor, Advanc. Catalysis, N. Y., 1948, стр. 5.
54. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, M. J. D. Low, J. Catalysis, **1**, 180 (1962).
55. R. P. Eischens (частное сообщение Е. Wicke от 9.IV.1962).
56. J. Pace, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **2**, 578 (1934).
57. G. Paravanav, H. G. Friedrick, M. Boudart, J. Phys. Chem., **63**, 1114 (1959).
58. S. R. Morrison, Advanc. Catalysis, N. Y., 1956, стр. 50, т. VII.