

## **ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1978.

В книге рассматривается влияние облучения (как электромагнитного, так и корпускулярного) на адсорбционные и каталитические свойства полупроводников. Дается сжатая сводка экспериментального материала, затем развивается теория явления и, наконец, проводится сравнение теории с экспериментом. Книга в основном имеет оригинальный характер, отражая результаты работ авторов и их сотрудников. Теория фотоадсорбционного и фотокаталитического эффектов строится на фундаменте современной электронной теории катализа. Книга имеет целью раскрыть, в той или иной степени, механизм явления.

### **Содержание**

Предисловие 7

#### **ЧАСТЬ I**

### **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА**

Глава 1 Фотоадсорбционный эффект 9

§ 1. Положительный и отрицательный фотоадсорбционные эффекты 9

§ 2. Обзор основных экспериментальных данных 12

§ 3. «Идеальная» и «реальная» поверхности полупроводника 16

Глава 2. Адсорбция на идеальной поверхности 20

§ 4. Содержание па поверхности различных форм хемосорбции при  
отсутствии освещения 20

§ 5. Изменение содержания различных форм хемосорбции под влиянием  
освещения 25

§ 6. Механизм влияния освещения на адсорбционную способность  
поверхности 29

Глава 3. Фотоадсорбционный эффект на идеальной поверхности 35

§ 7. Знак фотоадсорбционного эффекта при слабом возбуждении (случай  
электронного механизма поглощения света) 35

§ 8. Знак фотоадсорбционного эффекта при слабом возбуждении (случай  
экситонного механизма поглощения света) 41

§ 9. Знак и абсолютная величина фотоадсорбционного эффекта при  
сильном возбуждении 47

Глава 4. Адсорбция на реальной поверхности 51

§ 10. Природа адсорбционных центров 51

§ 11. Концентрация адсорбционных центров 53

§ 12. Изменение концентрации адсорбционных центров под влиянием  
освещения 57

Глава 5. Фотоадсорбционный эффект на реальной поверхности 62

§ 13. Адсорбция после предварительного освещения 62

§ 14. Знак и абсолютная величина фотоадсорбционного эффекта 67

§ 15. Эффект последействия	70
Глава 6. Сравнение теории с экспериментом	73
§ 16. Влияние освещения па адсорбционную способность поверхности	73
§ 17. Эффекты «памяти» при фотоадсорбции	77
§ 18. Некоторые теоретические прогнозы	82

## ЧАСТЬ II

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА

Глава 7. Механизм каталитического действия полупроводника	85
§ 19. Свободные валентности поверхности	85
§ 20. Валентно-насыщенные и радикальные формы хемосорбции	89
§ 21. Радикальные механизмы в гетерогенном катализе	94
Глава 8. Фотокаталитический эффект	100
§ 22. Абсолютная величина и знак фотокаталитического эффекта	100
§ 23. Фотокаталитический эффект на реальной поверхности	105
§ 24. Фотокаталитический эффект па «неупорядоченном» полупроводнике	109
Глава 9. Реакция дейтеро- водородного обмена	114
§ 25. Сводка экспериментальных данных	114
§ 26. Механизм реакции	117
§ 27. Сравнение теории с экспериментом	121
Глава 10. Реакция окисления окиси углерода	120
§ 28. Сводка экспериментальных данных	126
§ 29. Механизм реакции	129
§ 30. Сравнение теории с экспериментом	133
Глава 11. Реакция синтеза перекиси водорода	139
§ 31. Сводка экспериментальных данных	139
§ 32. Механизм реакции	140
§ 33. Сравнение теории с экспериментом	144
Глава 12. Фотокаталитический эффект и электронная теория катализа	147
§ 34. «Коллективные» и «локальные» эффекты в катализе и фотокаталитический эффект	147
§ 35. Замечания об электронной теории катализа	150
§ 36. Некоторые теоретические прогнозы	153

## ЧАСТЬ III

### ВЛИЯНИЕ КОРПУСКУЛЯРНОГО И ЖЕСТКОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДсорбционные И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА

Глава 13. Образование различных типов радиационных дефектов	157
§ 37. Возбуждение неравновесных электронов и дырок	157
§ 38. Возникновение точечных дефектов решетки	162
§ 39. Сложные дефекты и явления, обусловленные кристаллической структурой твердых тел	167
Глава 14. Влияние облучения на объемные свойства полупроводников	172
§ 40. Энергетический спектр электронов в облученных кристаллах	172

§ 41. Свойства облученного полупроводника	176
§ 42. Ионное легированно полупроводника	181
Глава 15. Влияние облучения на адсорбционную способность полупроводника	185
§ 43. Обзор экспериментальных данных	185
§ 44. Влияние облучения на адсорбционную способность «идеальной» поверхности полупроводника	192
§ 45. Влияние облучения на адсорбционную способность «реальной» поверхности полупроводника	202
Глава 16. Влияние облучения на каталитические свойства полупроводника	208
§ 46. Обзор экспериментальных данных	208
§ 47. Механизм влияния облучения на каталитическую реакцию дегидрирования спирта	214
§ 48. Механизм влияния облучения па каталитическую реакцию дегидратации спирта	223
Глава 17. Влияние радиоактивных примесей на адсорбционные и каталитические свойства полупроводника	231
§ 49. Обзор экспериментальных данных	231
§ 50. Механизм влияния радиоактивности на полупроводниковые адсорбенты и катализаторы	237
§ 51. О корреляции между каталитическими и электронными свойствами радиоактивных полупроводников	248
Глава 18. Влияние ионизирующего облучения на кинетику хемосорбции и ионный обмен на поверхности полупроводника	254
§ 52. Кинетическая изотерма и энергия активации радиационной хемосорбции	254
§ 53. Влияние облучения на процессы ионного обмена на поверхности полупроводника	265
§ 54. Заключительные замечания и некоторые теоретические прогнозы	272
Литература	277

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Прежде всего необходимо расшифровать название этой книги. Говоря об облучении, мы имеем в виду как электромагнитное облучение (видимый и ультрафиолетовый свет, рентгеновские и гамма-лучи), так и корпускулярное облучение (бомбардировка поверхности электронами, протонами, альфа-частицами, нейтронами). Говоря о поверхностных свойствах, мы имеем в виду адсорбционные и каталитические свойства полупроводника. Речь идет об изменении адсорбционной способности, каталитической активности и селективности катализатора под действием облучения.

Книга носит в основном теоретический характер. Ее цель — раскрыть механизм действия облучения на адсорбционные и каталитические свойства полупроводника. В I и II частях книги исследуется изменение поверхностных свойств полупроводника под влиянием электромагнитного облучения, которое нарушает электронное равновесие в образце. В III части в рассмотрение включается корпускулярное и жесткое электромагнитное (например, гамма-кванты) облучение, которое, наряду с нарушением электрошного равновесия, вызывает повреждение кристаллической решетки полупроводника. Механизм изменения физико-химических свойств поверхности полупроводника анализируется в книге на базе современной электронной теории хемосорбции и катализа, которая является единственным существующим в настоящее время фундаментом, способным служить этой цели.

В то же время в книге дается сжатая сводка экспериментального материала. Эта сводка, однако, отнюдь не претендует на то, чтобы быть исчерпывающей. Это лишь леса, окружающие строящееся здание теории. Приводится также сравнение теории с экспериментальными данными. Этих данных в настоящее время накоплено достаточно много, и они подчас кажутся на первый взгляд противоречивыми.

Действие облучения на поверхностные свойства полупроводника — это проблема, имеющая большое научное и практическое будущее. Настоящая книга является первой книгой, посвященной данному вопросу. К сожалению, не все стороны вопроса освещаются в ней одинаково подробно, что отражает современное состояние теории. Книга предназначена для физиков и химиков, занимающихся физико-химией поверхности полупроводников и полупроводниковых приборов.

Части I и II книги написаны Ф. Ф. Волькенштейном, часть III — В. Г. Бару.

*В. Г. Бару,  
Ф. Ф. Волькенштейн*

# Ч А С Т Ь I

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА

---

### Г Л А В А I

#### ФОТОАДСОРБЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

##### § 1. Положительный и отрицательный фотоадсорбционные эффекты

Влияние освещения на адсорбционные свойства поверхности полупроводника является в настоящее время экспериментально установленным фактом. Это явление мы будем называть фотоадсорбционным эффектом. Освещение может влиять как на адсорбционное равновесие, так и на кинетику адсорбции. При этом следует различать *положительный* и *отрицательный* фотоадсорбционные эффекты.

Остановимся прежде всего на случае адсорбционного равновесия. В этом случае при заданных температуре и давлении полупроводник содержит на своей поверхности некоторое стационарное число адсорбированных частиц. Это число характеризует так называемую *адсорбционную способность поверхности*. Под влиянием освещения адсорбционная способность может измениться. В некоторых случаях она увеличивается, т. е. включение освещения вызывает дополнительную адсорбцию (фотоадсорбция, положительный фотоадсорбционный эффект). В других случаях, наоборот, адсорбционная способность поверхности под влиянием освещения уменьшается, т. е. освещение приводит к удалению с поверхности некоторого числа адсорбированных частиц (фотоадсорбция, отрицательный фотоадсорбционный эффект). Иногда при включении освещения адсорбционная способность поверхности вовсе не изменяется. Это — случай фотоадсорбционно неактивного поглощения света.

Изменение адсорбционной способности обычно обнаруживают по изменению давления в адсорбционном объеме. В тех случаях, когда включение освещения сопровождается падением давления, мы имеем дело с фотоадсорбцией. Увеличение давления при включении освещения, наоборот, свидетельствует о фотодесорбции. Если давление остается неизменным — имеем случай фотоадсорбционно неактивного поглощения.

Обратимся теперь к кинетике адсорбции\*). Представим себе, что полупроводник приводится в соприкосновение с газом и начинается процесс адсорбции; предположим, что адсорбционное равновесие еще не достигнуто. Включение освещения часто влияет на скорость адсорбции, иногда ускоряя процесс адсорбции (положительный эффект), а иногда, наоборот, его затормаживая (отрицательный эффект). При этом может измениться сам кинетический закон, т. е. вид зависимости скорости адсорбции от времени. Под влиянием освещения может изменяться энергия активации адсорбции. В некоторых случаях она делается отрицательной, что означает, что при наличии освещения нагревание не ускоряет, а, наоборот, замедляет процесс адсорбции.

В некоторых случаях после выключения освещения адсорбция протекает в течение некоторого времени так, как она протекала при освещении. Мы имеем здесь дело с *эффектом последствия*. Иногда адсорбционные свойства поверхности в темноте оказываются измененными, если поверхность предварительно была подвергнута освещению в течение некоторого времени. Здесь мы встречаемся с *эффектом «памяти»*.

В настоящее время фотоадсорбционный эффект достаточно подробно изучен. Он исследовался многими авторами на многих адсорбентах и при различных адсорбатах. Знак и абсолютная величина фотоадсорбционного эффекта определяются не только условиями опыта (давление, температура, частота света), но и «биографией» каждого данного образца, т. е. историей всей его предшествующей жизни. Сводка экспериментальных данных будет приве-

---

\*) Здесь и всюду в настоящей книге, говоря об адсорбции, мы будем иметь в виду *хемосорбцию*.

дена ниже (см. § 2). Теория явления будет дана в главах 3 и 5.

Заметим, что экспериментально наблюдаемое влияние освещения на адсорбционные свойства полупроводника часто представляет собой лишь кажущийся эффект.

Так, фотоадсорбция в некоторых случаях является замаскированной фотодесорбцией. Примером может служить «фотоадсорбция» кислорода на  $\text{SiO}_2$ , наблюдаемая впервые Солонициным [1, 2]. Освещение в этом случае приводит, по-видимому, к фоторазрыву связи  $\text{Si} - \text{OH}$  и к десорбции групп  $\text{OH}$ , покрывающих поверхность  $\text{SiO}_2$ , в результате чего на поверхности появляются свободные валентности, служащие центрами адсорбции и принимающие на себя дополнительные молекулы  $\text{O}_2$ .

Фотодесорбция в ряде случаев также может быть кажущейся, имея вполне тривиальное происхождение. Десорбция может возникнуть как результат нагревания адсорбента при поглощении света. Здесь свет выполняет роль косвенного фактора. С этим случаем имели дело, по-видимому, как это показал Котельников [3], Габер и Стон [4], наблюдавшие «фотодесорбцию» кислорода с  $\text{NiO}$ .

Согласно экспериментальным данным, фотоадсорбционный эффект наблюдается не при любом освещении, а лишь при освещении теми частотами, которые поглощаются полупроводниками. И при том, как правило, лишь теми из них (и это следует особо подчеркнуть), которые являются фотоэлектрически активными, т. е. вызывают внутренний фотоэлектрический эффект в полупроводнике, иначе говоря, приводят к его обогащению свободными электронами или свободными дырками или и теми, и другими одновременно.

Как известно, поглощение света в полупроводнике может иметь двойкий механизм: *электронный* и *экситонный*. В первом случае мы имеем дело с переводом электрона из валентной зоны в зону проводимости (так называемое *собственное* поглощение) или с переводом электрона с локального (донорного) уровня в зону проводимости или, наконец, из валентной зоны на локальный (акцепторный) уровень (так называемое *примесное* поглощение). Во всех этих случаях поглощение света фотоэлектрически активно. При собственном поглощении мы имеем дело



с образованием носителей одновременно обоих знаков (электронов и дырок); при примесном поглощении — с образованием носителей лишь одного знака (электронов или дырок).

В случае экситонного механизма поглощения света первичным актом поглощения является образование экситона. Такое поглощение фотоэлектрически неактивно и не приводит к фотоадсорбционному эффекту. Однако свободный экситон, странствуя по кристаллу и сталкиваясь с дефектами кристаллической решетки, может аннигилировать, приводя при этом к ионизации дефекта, т. е. к возникновению свободного носителя. Таким образом, экситонный механизм поглощения света в конечном счете может также приводить к внутреннему фотоэлектрическому эффекту и тем самым к фотоадсорбционному эффекту как к некоторому вторичному эффекту.

В настоящей книге делается попытка дать общую теорию фотоадсорбционных явлений. Ее цель — попытаться объяснить с единой точки зрения многообразие различных и часто противоречивых на первый взгляд экспериментальных фактов.

## § 2. Обзор основных экспериментальных данных

Приведем краткую сводку наблюдаемых закономерностей.

1. Множество экспериментальных работ посвящено исследованию влияния обработки поверхности на величину и знак фотоадсорбционного эффекта в условиях адсорбционного равновесия.

Так, Ромеро-Росси и Стоп [5, 6] исследовали адсорбцию  $O_2$  на  $ZnO$ . Они наблюдали при комнатных температурах и малых давлениях кислорода положительный эффект (фотоадсорбцию), который убывал по мере повышения давления и сменялся при достаточно больших давлениях отрицательным эффектом (фотодесорбцией).

При  $400^\circ C$  те же авторы на той же системе получили противоположный результат: фотодесорбция, наблюдавшаяся при малых давлениях, при повышении давления сменялась фотоадсорбцией.

Кван [7], исследовавший адсорбцию  $O_2$  на  $TiO_2$  при  $500^\circ C$ , пришел к такому же выводу: при малых давлениях

кислорода имела место фотодесорбция; при больших давлениях — фотоадсорбция.

Адсорбцию  $O_2$  на  $TiO_2$  изучали также Стон с сотрудниками [6, 8]. Они наблюдали фотоадсорбцию, которая заметно ослаблялась по мере удаления с поверхности связанной воды и частично восстанавливалась при нагревании в атмосфере водяного пара.

Лисаченко и Вилесов [36] отмечают резкое усиление фотоадсорбции кислорода на  $MgO$  при гидроксидировании поверхности.

Биклэй и Жайанти [39] изучали роль адсорбированной воды при фотоадсорбции кислорода на  $TiO_2$ . По мере увеличения содержания на поверхности молекул  $H_2O$  фотоадсорбция увеличивалась.

2. Во многих экспериментальных работах исследовалось влияние различных добавок, вводимых внутрь кристалла, на величину и знак эффекта при установившемся равновесии между поверхностью и газовой фазой.

Так, Кван [7] имел дело с классической, многократно исследованной системой  $ZnO + O_2$ . Образец  $ZnO$ , содержащий в качестве примеси  $Al$  (донор), давал отрицательный эффект. На образце с добавкой  $Li$  (акцептор), наоборот, наблюдался положительный эффект.

Ромеро-Росси и Стон [5, 6] наблюдали усиление положительного эффекта ( $O_2$  на  $ZnO$ ) при легировании образца литием (акцептор) и, наоборот, ослабление эффекта при легировании галлием (донор).

Многие авторы наблюдали зависимость величины и знака эффекта от характера и степени нарушения стехиометрии в образце.

Согласно Квану и Фуйита [9] на образцах  $ZnO$ , обладающих сверхстехиометрическим цинком (восстановленные образцы), имела место фотодесорбция кислорода. На образцах со стехиометрическим недостатком цинка (окисленные образцы), наоборот, наблюдалась фотоадсорбция.

В согласии с другими данными находят данные Бэрри [10], который исследовал влияние предварительной обработки образца  $ZnO$  на знак фотоадсорбционного эффекта по отношению к кислороду. Образец прокаливался при высокой температуре в атмосфере кислорода, а затем охлаждался до комнатной температуры, при которой и

проводилась адсорбция. На необработанных образцах имела место фотодесорбция, в то время как на образцах, обработанных указанным способом (насыщенных кислородом), наблюдалась фотоадсорбция.

Тот же результат получили Теренин и Солоницын [11]: восстановленные образцы  $ZnO$  давали отрицательный, в то время как окисленные образцы — положительный фотоадсорбционный эффект по отношению к кислороду.

Эта же закономерность наблюдалась при адсорбции кислорода на  $TiO_2$ . По данным Кеннеди, Ритчи и Макензи [12], с одной стороны, и по данным Казанского и др. [13], с другой стороны, при обезгаживании (восстановлении) образца  $TiO_2$ , как и в случае  $ZnO$ , фотоадсорбция уступала место фотодесорбции.

К диаметрально противоположному результату пришли, однако, Ромеро-Росси и Стон [5], согласно которым фотодесорбция кислорода наблюдается на образцах  $ZnO$  с меньшим, а фотоадсорбция — на образцах с большим содержанием сверхстехиометрического цинка.

В согласии с результатами Ромеро-Росси и Стона находятся данные Габера и Ковальской [14], работавших с той же системой ( $O_2$  на  $ZnO$ ). Авторы обнаружили смену положительного эффекта (фотоадсорбция) на отрицательный (фотодесорбция) после предварительного окисления образца.

3. Быкова с сотрудниками [37, 38] исследовала влияние внешнего электрического поля на фотодесорбцию кислорода с  $CdS$ . Поле прикладывалось нормально к адсорбирующей поверхности. При том направлении поля, при котором приповерхностный слой полупроводника обогащался дырками, наблюдалось резкое усиление фотодесорбции кислорода. При обратном направлении поля имело место некоторое ослабление фотодесорбции.

4. Следует отметить совершенно общую закономерность, наблюдавшуюся многими авторами на многих системах. Фотодесорбция всегда обратима, в то время как фотоадсорбция, как правило, необратима. Это значит, что молекулы, дополнительно адсорбированные при освещении, сохраняются на поверхности достаточно долго и после выключения освещения. Они могут быть сняты, однако, нагреванием. Это наблюдалось, например, при

фотоадсорбции кислорода на  $TiO_2$  [6, 8], а также на  $ZnO$  [9] и во многих других случаях.

5. При исследовании влияния ультрафиолетового света на адсорбцию кислорода на  $ZnO$  Штейнбах и Харборт [35] наблюдали образование на поверхности атомарного кислорода, который десорбировался и регистрировался масс-спектрометрически. По мнению авторов, возникновение атомов кислорода обязано разрыву связей в решетке  $ZnO$ , происходящему в результате поглощения кванта.

6. Солоницын [15], исследовавший ту же систему  $ZnO + O_2$  (ультрафиолетовый свет), наблюдал следующий эффект.

а) Если осветить полупроводник, а затем выключить освещение и через некоторое время проводить адсорбцию, то темновая адсорбционная способность оказывается при этом увеличенной — и при том тем больше, чем длительнее было предварительное облучение. При достаточной длительности облучения адсорбционная способность достигает насыщения.

б) Фотоадсорбционная способность (т. е. адсорбционная способность при наличии освещения) такого полупроводника, подвергнутого предварительному облучению, наоборот, оказывается уменьшенной, и при том тем заметнее, чем длительнее предварительное облучение. При достаточной его длительности фотоадсорбционная способность вовсе исчезает.

Темновая адсорбционная способность сохраняется увеличенной, а фотоадсорбционная способность — уменьшенной в течение достаточно продолжительного времени после выключения освещения. Постепенно эти величины релаксируют к своим исходным значениям, которые они имели до освещения.

7. Кукельбергс с сотрудниками [16], исследовавшие адсорбцию  $O_2$  и  $CO$  на  $Al_2O_3$ , наблюдали, что если в процессе фотоадсорбции прервать освещение, то в ряде случаев адсорбция продолжается «по инерции» в течение некоторого времени после прекращения освещения («эффект последействия»). Величина этого «эффекта последействия», т. е. количество вещества, дополнительно адсорбированного после прекращения освещения, тем меньше, чем выше температура. При достаточно высокой температуре «эффект последействия» вовсе исчезает.

8. Отметим еще одну закономерность [16]. Кинетическая кривая  $N = N(t)$  для фотоадсорбции (где  $N$  — поверхностная плотность адсорбированных частиц,  $t$  — время, отсчитываемое от момента включения освещения) часто характеризуется наличием «индукционного периода», для которого скорость адсорбции с течением времени не уменьшается, как это всегда имеет место для темновой адсорбции, а, наоборот, увеличивается, т. е. для которого  $dN/dt > 0$ .

Объяснить с единой точки зрения все эти перечисленные выше закономерности — в этом состоит задача теории фотоадсорбционного эффекта.

### § 3. «Идеальная» и «реальная» поверхности полупроводника

Представим себе полупроводник, ограниченный плоской поверхностью, структура которой имеет строгую двумерную периодичность. Такую поверхность можно назвать *идеальной*. Она редко осуществляется в действительности. Как правило, мы имеем дело с *реальной* поверхностью, отличающейся от идеальной наличием структурных дефектов, т. е. локальных нарушений строго периодической структуры поверхности.

Среди дефектов, присутствующих на всякой реальной поверхности, следует различать *макро-* и *микродефекты*. Макродефект — это нарушение периодической структуры, охватывающее область, значительно превышающую по своим размерам постоянную решетку. Сюда относятся трещины в поверхности, ступеньки, поры, различного рода макроскопические включения посторонних атомов и т. д. Микродефект — это нарушение того же размера, что и постоянная решетка. Перечислим основные типы микродефектов:

1. Пустой узел (вакансия), образованный в результате удаления из поверхностного слоя решетки атома или иона, принадлежащих решетке.

2. Атом или ион решетки, выброшенные на поверхность.

3. Чужеродный атом или ион, находящийся на поверхности или внедренный в междуузлии в поверхностном слое решетки.

4. Чужеродный атом или ион, замещающий собственный атом или ион в поверхностном слое решетки.

В этой части книги мы оставим в стороне макродефекты поверхности. Мы будем рассматривать поверхность, содержащую лишь микродефекты. Мы ограничимся, таким образом, идеализированной картиной реальной поверхности. (О роли макродефектов см. § 24.)

Природа и концентрация микродефектов, содержащихся на поверхности, определяются прежде всего той обработкой, которой подвергалась поверхность на протяжении всей своей предшествующей жизни. Дефекты такого происхождения мы будем называть *биографическими*.

В некоторых случаях дефекты могут возникать и исчезать при изменении температуры образца. Так, например, при нагревании увеличивается вероятность выброса атома (или иона) решетки из узла на поверхность кристалла. Таким образом, при нагревании увеличивается концентрация вакансий и вместе с тем концентрация атомов (ионов), размещенных на поверхности. Дефекты такого происхождения мы будем называть *тепловыми*.

Заметим, что частицы, хемосорбированные на поверхности, сами могут рассматриваться как дефекты поверхности, поскольку их наличие нарушает периодическую структуру поверхности. Таким образом, идеальная поверхность, содержащая на себе хемосорбированные частицы, тем самым уже не является идеальной. Концентрация дефектов такого сорта, очевидно, может меняться со временем (процесс адсорбции и десорбции), а при равновесии, установившемся между поверхностью и газовой фазой, зависит от температуры, давления в газовой фазе и адсорбционной способности поверхности.

Дефекты поверхности играют важную роль в электронном хозяйстве решетки. Такой дефект (в частности, хемосорбированная частица) может выполнять роль ловушки для свободного электрона или для свободной дырки (в зависимости от природы дефекта), т. е. может служить местом локализации электрона или дырки. Соответственно следует различать *акцепторные дефекты*, способные захватывать свободный электрон или рождают свободную дырку, и *донорные дефекты*, которые способны отдавать электрон или захватывать дырку. Возможен и более общий случай, когда один и тот же дефект выполняет функ-

ции одновременно как донора, так и акцептора. Примером такого дефекта может служить так называемый  $F$ -центр в щелочно-галогидном кристалле, представляющий собой галогидную вакансию с локализованным около нее электроном (на ближайшем щелочном ионе). Такой дефект является типичным донором, поскольку он способен отдавать свой электрон в семейство свободных электронов. В то же время такой дефект является акцептором, ибо он способен, как это хорошо известно, захватывать и удерживать около себя второй электрон. При этом  $F$ -центр превращается в так называемый  $F'$ -центр.

Таким образом, дефекты поверхности (в том числе хемосорбированные частицы) могут находиться в электрически нейтральном или заряженном состоянии. При установившемся электронном равновесии определенная доля дефектов каждого данного сорта будет заряжена. Таким образом, реальная поверхность кристалла, как правило, несет на себе некий электрический заряд. Это имеет очень важные последствия, как станет ясным из дальнейшего, для всей физико-химии поверхности, в частности для понимания фотоадсорбционного эффекта. Величина и знак такого поверхностного заряда определяется природой и концентрацией дефектов, температурой и положением уровня Ферми в энергетическом спектре кристалла.

Концентрация дефектов на реальной поверхности может быть достаточно велика, причем она может быть различна на различных участках поверхности. При этом дефекты могут взаимодействовать друг с другом, так что свойства дефекта могут зависеть не только от его природы, но и от его окружения. О таких поверхностях с большой концентрацией дефектов мы будем говорить особо (в § 23).

На всякой реальной поверхности хемосорбция газовых частиц может происходить как на собственных атомах (ионах) решетки, так и на микродефектах различных сортов. В части I этой книги мы ограничимся рассмотрением двух моделей поверхности, которые являются в известном смысле двумя предельными случаями. Теоретик часто вынужден оперировать с теми или иными приближенными моделями, выбор между которыми определяется тем, насколько многочисленны экспериментальные факты, укладываемые в данную модель, и насколько хорошо они в нее укладываются.

1. Прежде всего рассмотрим случай, когда центрами адсорбции являются собственные атомы (или ионы) решетки, игнорируя при этом адсорбцию на дефектах. Это можно делать, когда концентрация собственных атомов (или ионов) существенно превосходит концентрацию дефектов. Иначе говоря, мы будем рассматривать адсорбцию на участках идеальной поверхности, считая адсорбционными центрами узлы решетки.

Мы увидим в дальнейшем, что под влиянием освещения (в случае не слишком больших заполнений поверхности) меняется концентрация адсорбированных частиц, находящихся в заряженном состоянии, в то время как концентрация нейтральных частиц остается неизменной. Тем самым изменяется общая адсорбционная способность поверхности. Величина и знак фотоадсорбционного эффекта оказываются зависящими от положения уровня Ферми, которое он имел при неосвещенной поверхности. В такой идеализированной модели дефекты поверхности, хотя и не выступают в роли адсорбционных центров, тем не менее оказывают влияние на адсорбционные и, в частности, фотоадсорбционные свойства поверхности, поскольку от природы и концентрации этих дефектов зависит положение уровня Ферми. Такая модель будет рассмотрена в главе 2. Она оказывается достаточной для понимания основных закономерностей фотоадсорбционного эффекта.

2. В главе 4 мы будем оперировать с иной, в известном смысле противоположной идеализированной моделью. Мы будем считать, что центрами адсорбции служат дефекты поверхности, игнорируя при этом взаимодействие между дефектами и адсорбцию на собственных атомах или ионах решетки. Так можно поступать, если энергия связи (теплота адсорбции) на дефекте существенно больше, чем на собственном атоме (ионе) решетки.

Под влиянием освещения изменяется, как мы увидим, заселенность дефектов электронами и дырками, и тем самым изменяются концентрация адсорбционных центров каждого данного сорта и адсорбционная способность поверхности. С помощью такой модели можно объяснить те же закономерности, как и в предыдущей модели, и некоторые особенности кинетики: эффекты последствия и памяти.

Наконец, в главе 6 будет проведено подробное сравнение результатов теории с экспериментальными данными.



## Г Л А В А 2

### АДСОРБЦИЯ НА ИДЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

#### § 4. Содержание на поверхности различных форм хемосорбции при отсутствии освещения

Как мы уже отмечали (§ 3), хемосорбированная частица, будучи дефектом поверхности, способна захватывать свободный электрон или свободную дырку, переходя из электрически нейтрального в заряженное состояние. Весьма существенно, что при этом захватываемый электрон или захватываемая дырка привлекаются к участию в хемосорбционной связи.

Таким образом, следует различать три формы хемосорбции [17, 18]:

а) Нейтральная форма, осуществляющаяся без участия свободного электрона или свободной дырки. Эту форму обычно называют *«слабой» формой*.

б) Отрицательно заряженная форма, в которую вовлечен свободный электрон решетки, локализованный на хемосорбированной частице. Это — так называемая *«прочная» акцепторная форма*.

в) Положительно заряженная форма. Это — форма, в которую вовлечена локализованная на хемосорбированной частице свободная дырка. Эту форму хемосорбции мы называем *«прочной» донорной формой*.

Существенно, что эти формы отличаются прочностью хемосорбционной связи, т. е. теплотой адсорбции. Заряженная форма всегда прочнее нейтральной. Действительно, в первом случае в отличие от второго, десорбции должна сопутствовать делокализация электрона или дырки, что представляет собой всегда эндотермический процесс.

Существенно также, что заряженная форма в определенных случаях является необратимой формой (см. об

этом [18, 19]). Подвергая образец откачке, мы снимаем с поверхности нейтральную форму, в то время как заряженная форма практически остается на поверхности (сходит с нее весьма медленно). Десорбция частицы, находящейся в заряженном состоянии, представляет собой акт, при котором электрон или дырка, локализованные на хемосорбированной частице, делокализуются, а сама частица, сделавшись нейтральной, покидает поверхность. Затрудненность такой делокализации электрона (дырки), т. е. нейтрализации заряженной частицы, и приводит к тому, что заряженная форма хемосорбции выступает часто в роли практически необратимой формы.

Существенно, наконец, что среди различных форм хемосорбции есть формы валентно-насыщенные и радикальные, при которых хемосорбированная частица обладает ненасыщенной валентностью. Заметим, что свободные электроны и дырки кристаллической решетки, вовлеченные в хемосорбционные процессы, выполняют роль таких ненасыщенных (свободных) вакантностей. В ряде случаев именно ими обеспечивается появление радикальных форм на поверхности. К этому вопросу мы вернемся в главе 7.

Предположим, что на единице поверхности хемосорбировано  $N$  частиц некоторого определенного сорта. Пусть из них  $N^0$ ,  $N^-$ ,  $N^+$  частиц находятся соответственно в электрически нейтральном, отрицательно и положительно заряженном состояниях. Очевидно,

$$N^0 + N^- + N^+ = N.$$

Величины

$$\eta^0 = N^0/N, \quad \eta^- = N^-/N, \quad \eta^+ = N^+/N \quad (4.1)$$

выражают собой относительное содержание на поверхности различных форм хемосорбции. Эти величины играют важную роль в теории хемосорбции. Очевидно,

$$\eta^0 + \eta^- + \eta^+ = 1. \quad (4.2)$$

Если на поверхности осуществляется электронное равновесие, то параметры  $\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$  строго фиксированы. Их значения определяются положением уровня Ферми на поверхности кристалла, которое мы будем характеризовать величиной  $\epsilon_s$ , представляющей собой расстояние от уровня Ферми  $FF$  (рис. 1) до так называемого собственного уровня Ферми, т. е. уровня Ферми в собственном

полупроводнике, в котором концентрации свободных электронов  $n$  и свободных дырок  $p$  равны друг другу. На рис. 1 собственный уровень Ферми изображен штриховой линией  $F_i F_i$ , через  $W$  обозначена энергия системы.

Положение собственного уровня Ферми может быть определено следующим образом. Обозначим через  $\epsilon_i^-$  и  $\epsilon_i^+$  расстояния от собственного уровня Ферми до дна зоны проводимости и до потолка валентной зоны соответственно;

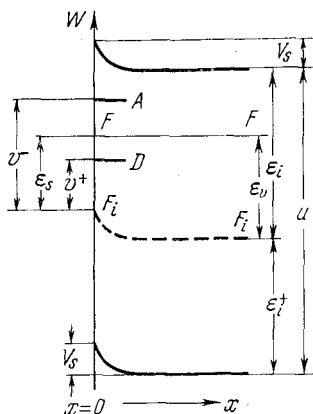


Рис. 1.

а  $C_n$  и  $C_p$  — эффективные плотности состояний соответственно в зоне проводимости и в валентной зоне. Параметры  $C_n$  и  $C_p$  зависят от температуры, от эффективных масс электрона и дырки и от кратности вырождения соответствующих зон. Вид этих параметров нас здесь может не интересовать. По определению мы имеем

$$n_i = p_i.$$

Подставляя сюда (4.3), получаем

$$\begin{aligned} \epsilon_i^- &= \frac{u}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{C_p}{C_n}, \\ \epsilon_i^+ &= \frac{u}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{C_p}{C_n}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Заметим, что при  $T = 0$  или при  $C_n = C_p$  мы имеем

проводимости и до потолка валентной зоны соответственно; через  $n_i$  и  $p_i$  — концентрацию свободных электронов и свободных дырок в собственном полупроводнике. Мы имеем

$$n_i = C_n \exp\left(-\frac{\epsilon_i^-}{kT}\right), \quad (4.3)$$

$$p_i = C_p \exp\left(-\frac{\epsilon_i^+}{kT}\right),$$

где

$$\epsilon_i^- + \epsilon_i^+ = u. \quad (4.4)$$

$\epsilon_i^- = \epsilon_i^+ = u/2$ , т. е. собственный уровень Ферми располагается посередине запрещенного участка между зонами.

Найдем зависимости параметров  $\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$  от  $\epsilon_s$ . Согласно статистике Ферми мы имеем

$$\begin{aligned} \frac{N^-}{N^0 + N^-} &= \left( 1 + \exp \frac{v^- - \epsilon_s}{kT} \right)^{-1}, \\ \frac{N^+}{N^0 + N^+} &= \left( 1 + \exp \frac{\epsilon_s - v^+}{kT} \right)^{-1}, \end{aligned} \tag{4.6}$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $v^-$  — расстояние от акцепторного уровня  $A$ , изображающего нашу частицу, а  $v^+$  — расстояние от донорного уровня  $D$ , соответствующего той же частице до собственного уровня Ферми (см. рис. 1, на котором изображен энергетический спектр кристалла: ось  $x$  направлена вглубь кристалла нормально к поверхности, которая предполагается совпадающей с плоскостью  $x = 0$ ; зоны изображены искривленными около поверхности, поскольку поверхность кристалла несет на себе, как правило, заряд адсорбционного или биографического происхождения). Заметим, что расстояния  $\epsilon_s$ ,  $v^-$ ,  $v^+$  на рис. 1 считаются положительными, если соответствующие уровни расположены над собственным уровнем Ферми, и отрицательными, если они находятся под ним. Из (4.6) на основании (4.1) мы получаем искомые зависимости:

$$\begin{aligned} \eta^0 &= \left[ 1 + \exp \left( -\frac{v^- - \epsilon_s}{kT} \right) + \exp \left( -\frac{\epsilon_s - v^+}{kT} \right) \right]^{-1}, \\ \eta^- &= \eta^0 \exp \left( -\frac{v^- - \epsilon_s}{kT} \right), \\ \eta^+ &= \eta^0 \exp \left( -\frac{\epsilon_s - v^+}{kT} \right). \end{aligned} \tag{4.7}$$

Параметры  $\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$  как функции  $\epsilon_s$  схематически представлены, согласно (4.7), на рис. 2, на котором принято обозначение  $v^0 = 1/2(v^- + v^+)$ . Мы видим, что при перемещении уровня Ферми снизу вверх на рис. 2 (т. е. по мере удаления его от валентной зоны и приближения к зоне проводимости) величина  $\eta^-$  монотонно возрастает,

$\eta^+$  монотонно убывает, т. е. увеличивается относительное число частиц, находящихся в отрицательно заряженном состоянии, и уменьшается относительное число частиц,

находящихся в положительно заряженном состоянии. Что касается величины  $\eta^0$ , характеризующей относительное содержание нейтральной формы хемосорбции, то при монотонном перемещении уровня Ферми она, как мы видим, проходит через максимум.

Формулы (4.7) относятся к общему случаю, когда хемосорбированная частица является одновременно как акцептором, так и донором. В частном случае чисто акцепторных

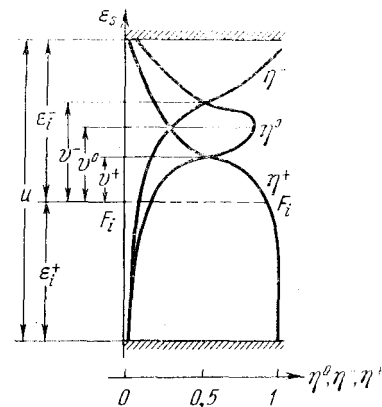


Рис. 2.

частиц, полагая  $(\epsilon_s - v^+)/kT \gg 1$ , мы получаем из (4.7):

$$\begin{aligned} \eta^0 &= \left[ 1 + \exp\left(\frac{\epsilon_s - v^-}{kT}\right) \right]^{-1}, \\ \eta^- &= \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_s - v^-}{kT}\right) \right]^{-1}, \\ \eta^+ &= 0. \end{aligned} \quad (4.7a)$$

В частном случае чисто донорных частиц, полагая в (4.7)  $(v^- - \epsilon_s)/kT \gg 1$ , мы имеем:

$$\begin{aligned} \eta^0 &= \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\epsilon_s - v^+}{kT}\right) \right]^{-1}, \\ \eta^+ &= \left[ 1 + \exp\left(\frac{\epsilon_s - v^+}{kT}\right) \right]^{-1}, \\ \eta^- &= 0. \end{aligned} \quad (4.7b)$$

Формулами (4.7), (4.7a), (4.7b) мы будем неоднократно пользоваться в дальнейшем. Подчеркнем, что они относятся к случаю, когда освещение отсутствует. При включении освещения, как мы увидим в дальнейшем (см. § 5),

меняется содержание на поверхности заряженных форм хемосорбции  $N^-$  и  $N^+$  (в то время как содержание нейтральной формы  $N^0$  остается неизменным) и тем самым изменяется  $N$ , т. е. адсорбционная способность поверхности. Таким образом, величины  $\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$  в кристалле, освещенном фотоэлектрически активным светом, имеют иные значения, нежели в кристалле, находящемся в темноте.

### § 5. Изменение содержания различных форм хемосорбции под влиянием освещения

Определим величины  $\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$  для освещенного образца. Через  $\eta_0^0$ ,  $\eta_0^-$ ,  $\eta_0^+$  обозначим те же величины в темноте (всюду в дальнейшем нижний индекс «0» будет обозначать отсутствие освещения). Из условия электронного равновесия для уровней  $A$  и  $D$ , изображающих частицу рассматриваемого сорта, имеем соответственно

$$\alpha_1^- N^0 - \alpha_3^- p_s N^- = \alpha_2^- N^- - \alpha_4^- n_s N^0, \quad (5.1a)$$

$$\alpha_1^+ N^0 - \alpha_3^+ n_s N^+ = \alpha_2^+ N^+ - \alpha_4^+ p_s N^0, \quad (5.1б)$$

где  $n_s$  и  $p_s$  — концентрации свободных электронов и дырок в плоскости поверхности при наличии освещения.

Первый член в левой части уравнения (5.1a) представляет собой число электронных переходов из валентной зоны на уровень  $A$ , отнесенных к единице времени и единице поверхности (см. рис. 1); второй член соответствует обратным переходам. Первый член в правой части уравнения (5.1a) выражает переходы с уровня  $A$  в зону проводимости, в то время как второй член соответствует переходам в обратном направлении. Аналогичным образом уравнение (5.1б) описывает переходы между уровнем  $D$  и зоной проводимости (левая часть уравнения (5.1б)) и между уровнем  $D$  и валентной зоной (правая часть уравнения (5.1б)).

Из уравнений (5.1a) и (5.1б) мы получаем соответственно:

$$\frac{N^-}{N^0} = \frac{\eta^-}{\eta^0} = \frac{\alpha_1^- + \alpha_4^- n_s}{\alpha_2^- + \alpha_3^- p_s}, \quad (5.2a)$$

$$\frac{N^+}{N^0} = \frac{\eta^+}{\eta^0} = \frac{\alpha_1^+ + \alpha_4^+ p_s}{\alpha_2^+ + \alpha_3^+ n_s}. \quad (5.2б)$$

Связь между коэффициентами  $\alpha_1^-$ ,  $\alpha_2^-$ ,  $\alpha_3^-$ ,  $\alpha_4^-$ , а также между коэффициентами  $\alpha_1^+$ ,  $\alpha_2^+$ ,  $\alpha_3^+$ ,  $\alpha_4^+$ , может быть получена из условий равновесия до освещения, которые имеют вид (принцип детального равновесия)

$$\alpha_1^- N_0^0 - \alpha_3^- p_{s0} N_0^- = \alpha_2^- N_0^- - \alpha_4^- n_{s0} N_0^0 = 0, \quad (5.3a)$$

$$\alpha_1^+ N_0^0 - \alpha_3^+ n_{s0} N_0^+ = \alpha_2^+ N_0^+ - \alpha_4^+ p_{s0} N_0^0 = 0, \quad (5.3б)$$

где  $N_0^0$ ,  $N_0^-$ ,  $N_0^+$  — поверхностные концентрации нейтральных, отрицательно и положительно заряженных хемосорбированных частиц, а  $n_{s0}$  и  $p_{s0}$  — концентрации свободных носителей до освещения. Из (5.3a) на основании (4.1) имеем

$$\alpha_3^- = \alpha_1^- \frac{\eta_0^0}{\eta_0^-} \frac{1}{p_{s0}}, \quad \text{где } \alpha_1^- = \beta_1^- \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^+ + v^-}{kT}\right), \quad (5.4a)$$

$$\alpha_4^- = \alpha_2^- \frac{\eta_0^-}{\eta_0^0} \frac{1}{n_{s0}}, \quad \text{где } \alpha_2^- = \beta_2^- \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^- - v^-}{kT}\right).$$

Аналогичным образом из (5.3б) получаем

$$\alpha_3^+ = \alpha_1^+ \frac{\eta_0^0}{\eta_0^+} \frac{1}{n_{s0}}, \quad \text{где } \alpha_1^+ = \beta_1^+ \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^- - v^+}{kT}\right), \quad (5.4б)$$

$$\alpha_4^+ = \alpha_2^+ \frac{\eta_0^+}{\eta_0^0} \frac{1}{p_{s0}}, \quad \text{где } \alpha_2^+ = \beta_2^+ \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^+ + v^+}{kT}\right).$$

Здесь можно считать по порядку величины:

$$\beta_1^- = \beta_2^- = \beta^-, \quad \beta_1^+ = \beta_2^+ = \beta^+. \quad (5.5)$$

Подставляя (5.4a) в (5.2a) и (5.4б) в (5.2б) и принимая в соответствии с (5.4a, б) и (4.5) обозначения

$$\alpha^- = \frac{\alpha_1^-}{\alpha_2^-} \frac{\eta_0^0}{\eta_0^-} = \frac{\beta_1^-}{\beta_2^-} \exp\left[\frac{(\varepsilon_i^- - \varepsilon_i^+) - (\varepsilon_s - v^-)}{kT}\right], \quad (5.6a)$$

$$\alpha^+ = \frac{\alpha_1^+}{\alpha_2^+} \frac{\eta_0^0}{\eta_0^+} = \frac{\beta_1^+}{\beta_2^+} \exp\left[-\frac{(\varepsilon_i^- - \varepsilon_i^+) - (\varepsilon_s - v^+)}{kT}\right], \quad (5.6б)$$

мы получаем соответственно:

$$\frac{\eta^-}{\eta^0} = \frac{\eta_0^-}{\eta_0^0} \mu^-, \quad (5.7a)$$

$$\frac{\eta^+}{\eta^0} = \frac{\eta_0^+}{\eta_0^0} \mu^+, \quad (5.7б)$$

где

$$\mu^- = \frac{1 + \alpha^- + \Delta n_s/n_{s0}}{1 + \alpha^- + \alpha^- (\Delta p_s/p_{s0})}, \quad (5.8a)$$

$$\mu^+ = \frac{1 + \alpha^+ + \Delta p_s/p_{s0}}{1 + \alpha^+ + \alpha^+ (\Delta n_s/n_{s0})}. \quad (5.8б)$$

Здесь приняты обозначения

$$\Delta n_s = n_s - n_{s0}, \quad \Delta p_s = p_s - p_{s0}. \quad (5.9)$$

Очевидно,  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$  представляют собой световые добавки к соответствующим концентрациям.

Из (5.7a, б) на основании (4.2) получаем окончательно:

$$\frac{\eta^0}{\eta_0^0} = [1 + \eta_0^- (\mu^- - 1) + \eta_0^+ (\mu^+ - 1)]^{-1},$$

$$\frac{\eta^-}{\eta_0^-} = \frac{\eta^0}{\eta_0^0} \mu^-, \quad (5.10)$$

$$\frac{\eta^+}{\eta_0^+} = \frac{\eta^0}{\eta_0^0} \mu^+.$$

Эти формулы показывают, как изменяется содержание на поверхности различных форм хемосорбции под влиянием освещения. Это изменение, как мы видим, обязано появлению неравновесных свободных носителей, возникающих под действием света. Действительно, если бы мы имели

$$\Delta n_s = \Delta p_s = 0,$$

то, согласно (5.8a, б)

$$\mu^- = \mu^+ = 1$$

и, следовательно, согласно (5.10)

$$\eta^0 = \eta_0^0, \quad \eta^- = \eta_0^-, \quad \eta^+ = \eta_0^+,$$

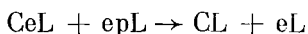
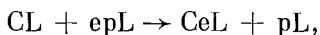


т. е. содержание нейтральной, отрицательно и положительно заряженных форм хемосорбции при освещении оставалось бы таким же, каким оно было в темноте.

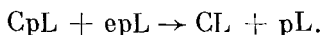
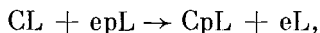
При этом совершенно неважно, каково происхождение неравновесных носителей, т. е. каков механизм поглощения света в кристалле: является ли этот механизм электронным (когда поглощение кванта сопровождается переводом электрона с более низкого на более высокий энергетический уровень) или экситонным (когда поглощение кванта сопровождается возникновением экситона, который затем аннигилирует на дефекте решетки, вызывая ионизацию этого дефекта и приводя таким образом к рождению свободного носителя).

Заметим, что при экситонном механизме поглощения света имеет место, однако, одна особенность. Дело в том, что экситон аннигилирует не только на структурном дефекте решетки, но может, вообще говоря, аннигилировать также на хемосорбированной частице, переводя ее при этом из одного зарядового состояния в другое и тем самым меняя относительное содержание на поверхности различных форм хемосорбции (при этом свободные носители не принимают непосредственного участия в процессе). Учет этого обстоятельства требует специального рассмотрения [19] и приводит, как мы сейчас покажем, к тем же окончательным формулам (5.7а, б) или (5.10), в которых, однако, параметры  $\mu^-$  и  $\mu^+$  имеют теперь иной вид, чем (5.8а) и (5.8б).

Действительно, пользуясь символикой, принятой в электронной теории хемосорбции [17, 18], т. е. обозначая через  $eL$ ,  $pL$ ,  $epL$  — свободный электрон, свободную дырку и свободный экситон соответственно, а через  $CL$ ,  $CeL$ ,  $SpL$  — хемосорбированную частицу, паходящуюся соответственно в нейтральном, отрицательно и положительно заряженном состояниях, мы можем процессы аннигиляции экситона на хемосорбированной частице записать так:



или



Соответственно для условий электронного равновесия на уровнях  $A$  и  $D$  (см. рис. 1) мы будем иметь вместо (5.1а) и (5.1б)

$$\begin{aligned} (\alpha_1^- N^0 - \alpha_3^- p_s N^-) + \gamma_1^- e_s N^0 &= \\ &= (\alpha_2^- N^- - \alpha_4^- n_s N^0) + \gamma_2^- e_s N^-, \end{aligned} \quad (5.11а)$$

$$\begin{aligned} (\alpha_1^+ N^0 - \alpha_3^+ n_s N^+) + \gamma_1^+ e_s N^0 &= \\ &= (\alpha_2^+ N^+ - \alpha_4^+ p_s N^0) + \gamma_2^+ e_s N^+, \end{aligned} \quad (5.11б)$$

где  $e_s$  — концентрация свободных экситонов в плоскости поверхности (коэффициенты  $\gamma_1^-$ ,  $\gamma_2^-$ ,  $\gamma_1^+$ ,  $\gamma_2^+$  нас здесь могут не интересовать).

Исходя из уравнений (5.11а, б), можно легко получить (подобно тому, как это было сделано, исходя из уравнений (5.1а, б)) формулы (5.7а, б), а следовательно, и формулы (5.10), в которых теперь, однако, параметры  $\mu^-$  и  $\mu^+$  имеют вид

$$\mu^- = \frac{1 + \alpha^- + \Delta n_s / n_{s0} + \delta_1^- e_s}{1 + \alpha^- + \alpha^- (\Delta p_s / p_{s0}) + \delta_2^- e_s}, \quad (5.12а)$$

$$\mu^+ = \frac{1 + \alpha^+ + \Delta p_s / p_{s0} + \delta_1^+ e_s}{1 + \alpha^+ + \alpha^+ (\Delta n_s / n_{s0}) + \delta_2^+ e_s}, \quad (5.12б)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_1^- &= \alpha^- (\gamma_1^- / \alpha_1^-), & \delta_2^- &= \gamma_2^- / \alpha_2^-, \\ \delta_1^+ &= \alpha^+ (\gamma_1^+ / \alpha_1^+), & \delta_2^+ &= \gamma_2^+ / \alpha_2^+. \end{aligned} \quad (5.13)$$

При отсутствии экситонов в кристалле (т. е. при  $e_s = 0$ ) или при наличии экситонов, но в пренебрежении их аннигиляцией на хемосорбированных частицах (т. е. при  $\gamma_1^- = \gamma_2^- = 0$  и  $\gamma_1^+ = \gamma_2^+ = 0$ ) уравнения (5.11а, б) превращаются в уравнения (5.1а, б), а формулы (5.12а, б), согласно (5.13), в формулы (5.8а, б).

## § 6. Механизм влияния освещения на адсорбционную способность поверхности

Ограничимся здесь случаем установившегося адсорбционного равновесия. Фотоадсорбционный эффект будем характеризовать величиной  $\Phi$ , представляющей собой

относительное изменение адсорбционной способности поверхности, вызываемое освещением:

$$\Phi = \frac{N - N_0}{N_0}, \quad (6.1)$$

где, как и прежде,  $N_0$  и  $N$  — поверхностные концентрации хемосорбированных частиц данного сорта соответственно при отсутствии и наличии освещения (в предположении, что все прочие условия остаются неизменными).

Как мы уже отмечали (см. § 1), если освещение повышает адсорбционную способность поверхности (т. е.  $N > N_0$ ), то фотоадсорбционный эффект положителен ( $\Phi > 0$ ); если, наоборот, освещение вызывает снижение адсорбционной способности ( $N < N_0$ ), то мы имеем дело с отрицательным фотоадсорбционным эффектом ( $\Phi < 0$ ); если, наконец,  $N = N_0$ , то поглощение света в этом случае фотоадсорбционно неактивно ( $\Phi = 0$ ).

Вычислим величину фотоадсорбционного эффекта  $\Phi$ . С этой целью определим  $N$  и  $N_0$ . В предположении, что адсорбция не сопровождается диссоциацией, мы имеем

$$aP(N^* - N) = b^0 N^0 \exp(-q^0/kT) + b^- N^- \exp(-q^-/kT) + b^+ N^+ \exp(-q^+/kT), \quad (6.2)$$

где  $P$  — давление, а  $N^*$  — максимальное число частиц, которые могут быть адсорбированы на единице поверхности (иначе говоря, это есть поверхностная концентрация центров адсорбции, которыми в нашей модели служат собственные атомы решетки). Левая часть уравнения (6.2) представляет собой число частиц, адсорбирующихся за единицу времени на единице поверхности; первый, второй и третий члены в правой части выражают собой число частиц, десорбирующихся за единицу времени с единицы поверхности соответственно из нейтрального, отрицательно и положительно заряженного состояний. Здесь  $q^0$ ,  $q^-$ ,  $q^+$  — энергии связи для соответствующих состояний, причем

$$\begin{aligned} q^- &= q^0 + (\epsilon_i^- - v^-), \\ q^+ &= q^0 + (\epsilon_i^+ + v^+), \end{aligned} \quad (6.3)$$

где (см. рис. 1)  $\epsilon_i^- - v^-$  и  $\epsilon_i^+ + v^+$  — энергии сродства хемосорбированной частицы к свободному электрону и свобод-

ной дырке соответственно. Вид коэффициентов  $a$ ,  $b^+$ ,  $b^-$ ,  $b^0$  в (6.2) нас сейчас может не интересовать; заметим лишь, что можно считать по порядку величины

$$b^0 = b^- = b^+. \quad (6.4)$$

Уравнение равновесия (6.2) на основании (4.1) и (6.3) можно переписать так:

$$aP(N^* - N) = \{b^0\eta^0 + b^-\eta^-\exp[-(\varepsilon_i^- - v^-)/kT] + \\ + b^+\eta^+\exp[-(\varepsilon_i^+ + v^+)/kT]\} N \exp(-q^0/kT),$$

откуда

$$N = N^*/(1 + bP^{-1}), \quad (6.5)$$

и аналогично

$$N_0 = N^*/(1 + b_0P^{-1}), \quad (6.6)$$

где приняты обозначения:

$$b_0 = \frac{1}{a} \left[ b^0\eta_0^0 + b^-\eta_0^-\exp\left(-\frac{\varepsilon_i^- - v^-}{kT}\right) + \right. \\ \left. + b^+\eta_0^+\exp\left(-\frac{\varepsilon_i^+ + v^+}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{q^0}{kT}\right), \quad (6.7)$$

$$b = \frac{1}{a} \left[ b^0\eta^0 + b^-\eta^-\exp\left(-\frac{\varepsilon_i^- - v^-}{kT}\right) + \right. \\ \left. + b^+\eta^+\exp\left(-\frac{\varepsilon_i^+ + v^+}{kT}\right) \right] \exp\left(-\frac{q^0}{kT}\right).$$

Принимая во внимание (6.4), мы можем переписать (6.7) на основании (4.7) и (5.7а, б) так:

$$b_0 = \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^- - \varepsilon_s}{kT}\right) + \right. \\ \left. + \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^+ + \varepsilon_s}{kT}\right) \right] \frac{b^0}{a} \eta_0^0 \exp\left(-\frac{q^0}{kT}\right), \quad (6.8)$$

$$b = \left[ 1 + \mu^-\exp\left(-\frac{\varepsilon_i^- - \varepsilon_s}{kT}\right) + \right. \\ \left. + \mu^+\exp\left(-\frac{\varepsilon_i^+ + \varepsilon_s}{kT}\right) \right] \frac{b^0}{a} \eta^0 \exp\left(-\frac{q^0}{kT}\right).$$

Уравнения (6.5) и (6.6) дают нам зависимость адсорбционной способности  $N_0$  от параметров  $\eta_0^0$ ,  $\eta_0^-$ ,  $\eta_0^+$  или  $N$  от  $\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$ . Если считать  $\eta_0^- = \eta_0^+ = 0$ ,  $\eta_0^0 = 1$  (в темноте все частицы находятся в нейтральном состоянии), то мы возвращаемся к классическому случаю и уравнение (6.6) превращается в уравнение изотермы Лэнгмюра. При этом мы получаем, согласно (5.7а, б) и (5.10),  $\eta^- = \eta^+ = 0$ ,  $\eta_0 = 1$  и, следовательно, согласно (6.7),  $b = b_0$  т. е.  $N = N_0$ , т. е. фотоадсорбционный эффект исчезает.

Будем считать электронный и дырочный газ на поверхности полупроводника невырожденным. Тогда, по определению,

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^- - \varepsilon_s}{kT}\right) &\ll 1, \\ \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^+ + \varepsilon_s}{kT}\right) &\ll 1. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Кроме того, будем считать

$$\begin{aligned} \mu^- &\ll \exp\frac{\varepsilon_i^- - \varepsilon_s}{kT}, \\ \mu^+ &\ll \exp\frac{\varepsilon_i^+ + \varepsilon_s}{kT}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Смысл условий (6.10) будет расшифрован ниже. Заметим, что согласно (6.9) они заведомо выполняются, если  $\mu^- \leq 1$  и  $\mu^+ \leq 1$ . На основании (6.9) и (6.10) формулы (6.8) принимают вид

$$\begin{aligned} b_0 &= \frac{b^0}{a} \eta_0^0 \exp\left(-\frac{q^0}{kT}\right), \\ b &= \frac{[b^0]}{a} \eta^0 \exp\left(-\frac{q^0}{kT}\right). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Ограничиваясь областью низких давлений (область Генри), мы будем иметь вместо (2.23) и (6.5), (6.6)

$$N = \frac{N^*}{b} P, \quad N_0 = \frac{N^*}{b_0} P. \quad (6.12)$$

Отсюда, между прочим, на основании (6.11) следует

$$\eta^0 N = \eta_0^0 N_0 \quad \text{или} \quad N^0 = N_0^0,$$

т. е. содержание на поверхности нейтральной формы хемосорбции не изменяется под влиянием освещения.

Для фотoadсорбционного эффекта  $\Phi$ , подставляя (6.11) в (6.12), а затем (6.12) в (6.1), получаем

$$\Phi = \eta_0^0 / \eta^0 - 1 \quad (6.13)$$

или, на основании (5.10):

$$\Phi = \eta_0^- (\mu^- - 1) + \eta_0^+ (\mu^+ - 1). \quad (6.14)$$

Заметим, что формула (6.14) остается справедливой лишь при не слишком больших положительных значениях  $\Phi$ . Действительно, условие (6.10) на основании (6.14) принимает вид

$$\Phi \ll \Phi^*, \quad (6.15)$$

где

$$\Phi^* = \eta_0^- \left[ \exp \frac{\varepsilon_i^- - \varepsilon_s}{kT} - 1 \right] + \eta_0^+ \left[ \exp \frac{\varepsilon_i^+ + \varepsilon_s}{kT} - 1 \right]$$

или согласно (6.9) и (4.7):

$$\Phi^* = \eta_0^0 \left[ \exp \frac{\varepsilon_i^- - v^-}{kT} + \exp \frac{\varepsilon_i^+ + v^+}{kT} \right].$$

Рассмотрим случай акцепторных частиц. В этом случае, согласно (4.7а),  $\eta_0^+ = 0$ . Ограничимся той областью значений  $\varepsilon_s$ , для которой выполняется условие

$$\exp \left( - \frac{\varepsilon_s - v^-}{kT} \right) \ll 1.$$

При этом, согласно (4.7а), можно считать  $\eta_0^- = 1$  и, согласно (6.14):

$$\Phi^* = \exp \frac{\varepsilon_i^- - \varepsilon_s}{kT},$$

т. е. в соответствии с (6.9)  $\Phi^* \gg 1$ . В рассматриваемом случае выражение (6.14) для  $\Phi$  принимает простой вид:

$$\Phi = \mu^- - 1. \quad (6.16а)$$

В случае донорных частиц мы имеем, согласно (4.8),  $\eta_0^- = 0$ . При условии

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_s - v^+}{kT}\right) \ll 1$$

мы можем считать (см. (4.76))  $\eta_0^+ = 1$ . При этом, согласно (6.15):

$$\Phi^* = \exp\frac{\varepsilon_i^+ + \varepsilon_s}{kT}$$

и, следовательно (см. (6.9)),  $\Phi^* \gg 1$ . Для  $\Phi$  мы получаем простое выражение:

$$\Phi = \mu^+ - 1. \quad (6.16б)$$

Мы видим на основании (6.16а, б), что определение величины фотоадсорбционного эффекта сводится к вычислению параметров  $\mu^-$  и  $\mu^+$ .

## Г Л А В А 3

### ФОТОАДСОРБЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ НА ИДЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

#### § 7. Знак фотоадсорбционного эффекта при слабом возбуждении (случай электронного механизма поглощения света)

Из (6.16а, б) на основании (5.8а, б) непосредственно вытекают критерии для знака фотоадсорбционного эффекта. Мы имеем в случае, когда хемосорбированная частица — акцепторной природы:

$$\begin{aligned} \Phi &\geq 0, \text{ если } (\Delta n_s/n_{s0}) \geq \alpha^-(\Delta p_s/p_{s0}), \\ \Phi &\leq 0, \text{ если } (\Delta n_s/n_{s0}) \leq \alpha^-(\Delta p_s/p_{s0}), \end{aligned} \quad (7.1а)$$

в случае донорных частиц:

$$\begin{aligned} \Phi &\geq 0, \text{ если } (\Delta p_s/p_{s0}) \geq \alpha^+(\Delta n_s/n_{s0}), \\ \Phi &\leq 0, \text{ если } (\Delta p_s/p_{s0}) \leq \alpha^+(\Delta n_s/n_{s0}), \end{aligned} \quad (7.1б)$$

где  $\alpha^-$  и  $\alpha^+$  согласно (5.6а, б) и (5.5) имеют вид

$$\begin{aligned} \alpha^- &= \exp \left[ -\frac{(\varepsilon_i^+ - \varepsilon_i^-) + (\varepsilon_s + v^-)}{kT} \right], \\ \alpha^+ &= \exp \left[ \frac{(\varepsilon_i^+ - \varepsilon_i^-) + (\varepsilon_s + v^+)}{kT} \right] \end{aligned} \quad (7.2)$$

и где, в предположении, что электронный и дырочный газы в плоскости поверхности невырождены:

$$\begin{aligned} n_{s0} &= n_i \exp(\varepsilon_s/kT), \\ p_{s0} &= n_i \exp(-\varepsilon_s/kT); \end{aligned} \quad (7.3)$$

здесь  $n_i$  — концентрация электронов (дырок) в собственном полупроводнике.



Наша задача состоит сейчас в том, чтобы расшифровать критерии (7.1а, б), т. е. выразить их через параметры, характеризующие условия опыта и биографию образца. Для этой цели нам необходимо вычислить световые добавки  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ .

Представим себе, что полупроводник занимает полупространство  $x \geq 0$ , в то время как полупространство  $x < 0$  представляет собой газовую фазу. Будем считать, что поверхность полупроводника  $x = 0$  освещается светом, перебрасывающим электроны из валентной зоны в зону проводимости (собственное поглощение). Пусть  $n_0(x)$  и  $p_0(x)$  — концентрации в плоскости  $x$  (где  $x = 0$ ) свободных электронов и дырок при отсутствии освещения, а  $\Delta n(x)$  и  $\Delta p(x)$  — соответствующие световые добавки. Очевидно,

$$n_0(0) = n_{s0}, \quad p_0(0) = p_{s0}$$

причем

$$\Delta n(0) = \Delta n_s, \quad \Delta n(\infty) = 0,$$

$$\Delta p(0) = \Delta p_s, \quad \Delta p(\infty) = 0.$$

Обозначим через  $E_0(x)$  и  $V_0(x)$  напряженность электрического поля и потенциальную энергию электрона в плоскости  $x$  при отсутствии освещения. Очевидно,  $eE_0 = -dV_0/dx$ , здесь  $e$  — абсолютная величина заряда электрона. Через  $\Delta E(x)$  и  $\Delta V(x)$  обозначим соответствующие добавки, вызываемые освещением. Примем обозначения:

$$E_0(0) = E_{s0}, \quad \Delta E(0) = \Delta E_s,$$

$$V_0(0) = V_{s0}, \quad \Delta V(0) = \Delta V_s,$$

причем будем считать

$$E_0(\infty) = 0, \quad \Delta E(\infty) = 0,$$

$$V_0(\infty) = 0, \quad \Delta V(\infty) = 0,$$

т. е. в глубине кристалла энергетические зоны горизонтальны (электрическое поле отсутствует). Заметим, что (см. рис. 1)

$$V_{s0} = \varepsilon_p - \varepsilon_s, \quad (7.4)$$

где  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_p$  — по-прежнему расстояния от уровня Ферми до уровня Ферми в собственном полупроводнике в плоскости поверхности (т. е. при  $x = 0$ ) и в глубине кристалла (при  $x = \infty$ ) соответственно.

Вычислим величины  $\Delta n(x)$  и  $\Delta p(x)$ . Они могут быть определены из совместного решения уравнения Пуассона и уравнений непрерывности для электронов и для дырок [20]. Мы здесь будем решать эту систему уравнений, считая возбуждение слабым, иначе говоря, считая, что световые добавки к концентрациям носителей малы по сравнению с концентрацией основных носителей, т. е. что для всех  $x \geq 0$

$$\begin{aligned} \Delta n(x), \Delta p(x) &\ll n_0(x), \text{ если } p_0(x) \ll n_0(x), \\ \Delta n(x), \Delta p(x) &\ll p_0(x), \text{ если } n_0(x) \ll p_0(x). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Кроме того, будем считать, что примеси внутри полупроводника практически полностью ионизованы и что при всех  $x \geq 0$  имеет место условие

$$|\Delta V(x)| \ll kT.$$

Последнее условие означает, что освещение практически не изменяет хода потенциала в решетке или, иначе говоря, не изменяет заряда поверхности. Это может иметь место, если фотоадсорбционный эффект мал по абсолютной величине или если заряд поверхности имеет в основном биографическое происхождение.

При этих предположениях уравнение Пуассона имеет вид [20]

$$\frac{d\Delta E}{dx} = \frac{4\pi e}{\chi} (\Delta p - \Delta n), \quad (7.6)$$

а уравнения непрерывности имеют вид (см. любой учебник по физике полупроводников)

$$\frac{dj_n}{dx} = \frac{dj_p}{dx} = g - \frac{\Delta n}{\tau_n} - \frac{\Delta p}{\tau_p}, \quad (7.7)$$

где  $\chi$  — диэлектрическая проницаемость;  $j_n(x)$  и  $j_p(x)$  — потоки электронов и дырок соответственно ( $j_n = j_p$ );  $\tau_n$ ,  $\tau_p$  — времена жизни для электронов и дырок;  $g$  — число пар электрон + дырка, рождаемых светом в единице объема за единицу времени. Мы имеем (см. [20]):

$$j_n = D_n \left( \frac{d\Delta n}{dx} + \Delta n \frac{eE_0}{kT} + n_0 \frac{e\Delta E}{kT} \right), \quad (7.8)$$

$$j_p = D_p \left( \frac{d\Delta p}{dx} - \Delta p \frac{eE_0}{kT} - p_0 \frac{e\Delta E}{kT} \right),$$

$$g = \eta \kappa I_s \exp(-\kappa x), \quad (7.9)$$

где  $D_n, D_p$  — коэффициенты диффузии электронов и дырок;  $I_s$  — интенсивность света (число квантов, падающих на  $1 \text{ см}^2$  за  $1 \text{ сек}$ ) в плоскости поверхности  $x = 0$ ;  $\kappa$  — коэффициент поглощения;  $\eta$  — квантовый выход (мы будем полагать  $\eta = 1$ ), причем величина  $j_s = j_n(0) = j_p(0)$  пропорциональна скорости поверхностной рекомбинации.

Совместное решение уравнений (7.6) и (7.7) в общем виде сопряжено с математическими трудностями. Поэтому мы проведем это решение, приняв следующую аппроксимацию для хода потенциала. Мы положим:

$$E_0(x) = \begin{cases} E_{s0} & \text{при } 0 \leq x \leq x_0, \\ 0 & \text{при } x_0 \leq x \leq \infty, \end{cases}$$

где  $x_0 = -V_{s0}/eE_{s0}$ . Такой аппроксимацией часто пользуются при решении уравнений непрерывности (см., например [21]). Решения, полученные отдельно для областей  $0 \leq x \leq x_0$  и  $x_0 \leq x \leq \infty$ , затем сшиваются в плоскости  $x = x_0$  (заметим, что  $x_0$  выпадает при этом из окончательных формул).

Мы пропускаем промежуточные выкладки (они приведены в [20]). В найденных таким путем выражениях для  $\Delta n(x)$  и  $\Delta p(x)$  положим  $x = 0$ . Мы получаем окончательно:

$$\Delta n_s = \left( \sqrt{\frac{\tau_i}{D_i} + \frac{kT}{eE_{s0}} \frac{1}{D_n}} \right) (I_s + j_s) \exp\left(-\frac{V_{s0}}{kT}\right) - \frac{kT}{eE_{s0}} \frac{1}{D_n} \left( \frac{I_s}{1 - eE_{s0}/kT\kappa} + j_s \right), \quad (7.10)$$

$$\Delta p_s = \left( \sqrt{\frac{\tau_i}{D_i} - \frac{kT}{eE_{s0}} \frac{1}{D_p}} \right) (I_s + j_s) \exp \frac{V_{s0}}{kT} + \frac{kT}{eE_{s0}} \frac{1}{D_p} \left( \frac{I_s}{1 + eE_{s0}/kT\kappa} + j_s \right),$$

где значок  $i$  имеет значение  $i = p$  в случае  $n$ -полупроводника и  $i = n$  — в случае  $p$ -полупроводника. Можно показать, что в большинстве реально осуществляющихся случаев

$$\kappa \gg \frac{e|E_{s0}|}{kT} \gg \frac{1}{\sqrt{\tau_i D_i}} \exp \frac{|V_{s0}|}{kT}. \quad (7.11)$$

При этом выражения для  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ , согласно (7.10), принимают следующий простой вид:

$$\begin{aligned}\Delta n_s &= (I_s + j_s) \sqrt{\frac{\tau_i}{D_i}} \exp\left(-\frac{V_{s0}}{kT}\right), \\ \Delta p_s &= (I_s + j_s) \sqrt{\frac{\tau_i}{D_i}} \exp\frac{V_{s0}}{kT}.\end{aligned}\tag{7.12}$$

Заметим, что в большинстве случаев, как это можно показать [22], мы имеем

$$j_s \ll I_s.\tag{7.13}$$

Подставляя (7.12), (7.3) и (7.2) в (7.1а) и в (7.1б) и полагая  $C_n = C_p$  [см. (4.3)], мы будем иметь

$$\begin{aligned}\alpha^- \frac{\Delta p_s}{p_{s0}} \frac{n_{s0}}{\Delta n_s} &= \exp\left(-\frac{\varphi^-}{kT}\right), \\ \alpha^+ \frac{\Delta n_s}{n_{s0}} \frac{p_{s0}}{\Delta p_s} &= \exp\left(-\frac{\varphi^+}{kT}\right),\end{aligned}\tag{7.14}$$

где приняты обозначения:

$$\begin{aligned}\varphi^- &= -(\varepsilon_v + V_{s0} - v^-), \\ \varphi^+ &= \varepsilon_v + V_{s0} - v^+.\end{aligned}\tag{7.15}$$

Формулы (7.15) могут быть сокращенно записаны так:

$$\varphi^\mp = \mp (\varepsilon_v + V_{s0} - v^\mp).\tag{7.16}$$

Здесь надо брать или верхние, или нижние знаки. При  $\varepsilon_v > 0$  мы имеем дело с  $n$ -полупроводником, в то время как при  $\varepsilon_v < 0$  — с  $p$ -полупроводником. В соответствии с (7.1а) и (7.1б) критерии для знака фотоадсорбционного эффекта будут иметь вид:

$$\begin{aligned}\text{в случае акцепторных частиц } \Phi &\geq 0, \text{ если } \varphi^- \geq 0, \\ \text{в случае донорных частиц } \Phi &\geq 0, \text{ если } \varphi^+ \geq 0.\end{aligned}\tag{7.17}$$

Таким образом, как это видно из (7.17) и (7.16), при заданных адсорбенте и адсорбате (т. е. при заданном  $v^-$  или  $v^+$ ) знак эффекта определяется положением уровня Ферми в глубине кристалла  $\varepsilon_v$  (которое имело место до включения освещения) и степенью приповерхностного загиба зон  $V_s$  (см. рис. 1). В соответствии с принятым нами предположением

$$|\Delta V(x)| \ll kT\tag{7.18}$$

мы будем считать здесь и в дальнейшем]

$$V_s = V_{s0}$$

Заметим, что  $\epsilon_v$  и  $V_s$  зависят от биографии образца (т. е. от характера той обработки, которой он предварительно подвергался) и от температуры; кроме того,  $V_s$  зависит от степени заполнения поверхности адсорбированными частицами (т. е. от давления в газовой фазе). Таким образом, через (7.17) и (7.16) раскрывается зависимость знака эффекта от природы адсорбента и адсорбата, от условий опыта и от всей предыстории образца, подвергаемого освещению.

На рис. 3 представлена область возможных значений  $\epsilon_v$  и  $V_s$ , в которой обеспечивается бальцмановское распределение свободных носителей во всем объеме кристалла

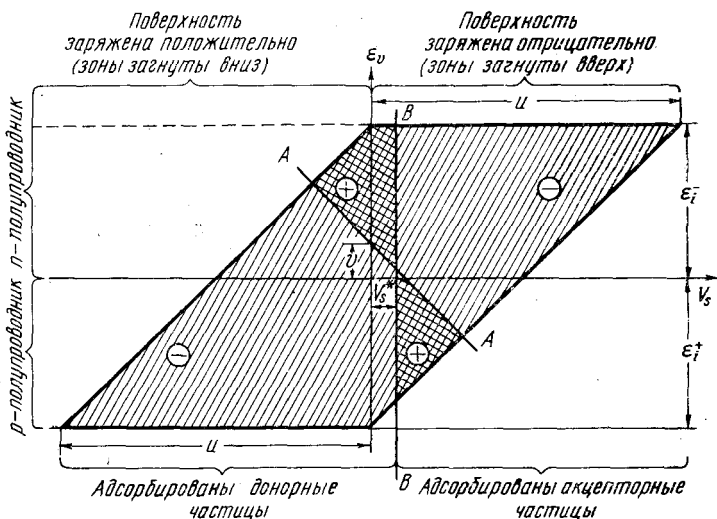


Рис. 3.

(случай, когда уровень Ферми нигде не пересекает энергетических зон). Жирные прямые  $AA$  и  $BB$  пересекают всю эту область, согласно (7.18) и (7.16), на участки положительного и отрицательного эффекта, обозначенные на рис. 3 соответствующими знаками. Прямая  $AA$  представ-

ляет собой геометрическое место точек, для которых  $\Phi = 0$ . Отрезок  $\nu$  характеризует положение в энергетическом спектре кристалла поверхностного локального уровня, соответствующего адсорбированной частице рассматриваемого сорта. Мы имеем (см. рис. 1):

$$\nu = \begin{cases} \nu^- & \text{в случае акцепторной частицы,} \\ \nu^+ & \text{в случае донорной частицы.} \end{cases} \quad (7.19)$$

Отрезок  $V_s$  характеризует первоначальный изгиб зон, имеющий место при отсутствии на поверхности адсорбированных частиц и обусловленный, следовательно, поверхностными состояниями неадсорбционного происхождения (очевидно, в зависимости от характера предварительной обработки поверхности, мы можем иметь  $V_s^* \geq 0$  и  $V_s^* \leq 0$ ).

Мы видим, что при смещении уровня Ферми  $\epsilon_v$  (при  $V_s = \text{const}$ ) или при изменении степени загиба зон  $V_s$  (при  $\epsilon_v = \text{const}$ ), или, наконец, при изменении обоих этих параметров одновременно можно оказаться переброшенным из области положительного в область отрицательного фотоадсорбционного эффекта, или — наоборот.

Из рис. 3 следует также, что участки положительного и отрицательного эффектов могут быть расширены или сужены в зависимости от предварительной обработки поверхности (изменение  $V_s^*$ ). Действительно, при этом вертикальная прямая  $BB$  на рис. 3 смещается влево или вправо (параллельно самой себе).

### § 8. Знак фотоадсорбционного эффекта при слабом возбуждении

(случай экситонного механизма поглощения света)

Рассмотрим теперь случай экситонного механизма поглощения света, учитывая при этом возможность аннигиляции экситонов на хемосорбированных частицах. Критерии для знака фотоадсорбционного эффекта непосредственно вытекают из (6.16а, б) и (5.12а, б). Эти критерии имеют теперь, в отличие от (7.1а, б), в случае акцепторных хемосорбированных частиц следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi &\geq 0, \text{ если } (\Delta n_s/n_{s0}) + \delta_1^- e_s \geq \alpha^- (\Delta p_s/p_{s0}) + \delta_2^- e_s, \\ \Phi &\leq 0, \text{ если } (\Delta n_s/n_{s0}) + \delta_1^- e_s \leq \alpha^- (\Delta p_s/p_{s0}) + \delta_2^- e_s; \end{aligned} \quad (8.1а)$$

в случае донорных частиц:

$$\begin{aligned} \Phi &\geq 0, \text{ если } (\Delta p_s/p_{s0}) + \delta_1^+ e_s \geq \alpha^+ (\Delta n_s/n_{s0}) + \delta_2^+ e_s, \\ \Phi &\leq 0, \text{ если } (\Delta p_s/p_{s0}) + \delta_1^+ e_s \leq \alpha^+ (\Delta n_s/n_{s0}) + \delta_2^+ e_s, \end{aligned} \quad (8.16)$$

где  $e_s$  — концентрация экситонов в плоскости поверхности ( $x = 0$ ), а  $\alpha^-$ ,  $\alpha^+$  и  $n_{s0}$ ,  $p_{s0}$  имеют соответственно вид (7.2) и (7.3).

Для расшифровки условий (8.1а, б) теперь необходимо найти не только добавки  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ , но также и  $e_s$ . Будем исходить из той же модели полупроводника, как и в § 7, и обозначим через  $e(x)$  концентрацию экситонов в плоскости  $x$  (где  $x \geq 0$ ). Очевидно,

$$e(0) = e_s. \quad (8.2)$$

Считая, что экситоны внутри кристалла и на его поверхности аннигилируют на дефектах различных сортов (мы будем их называть центрами аннигиляции), пренебрегая самопроизвольной аннигиляцией (излучательной и тепловой) и пренебрегая диффузией экситонов (считая, что длина диффузионного смещения экситонов мала по сравнению с обратной величиной коэффициента поглощения света  $\kappa$ ), мы будем иметь

$$g(x) = e(x) \cdot Z(x), \quad (8.3)$$

где  $g(x)$  — число экситонов, возникающих в единице объема за единицу времени в плоскости  $x$ , а величина, стоящая в правой части равенства (8.3), — число экситонов, аннигилирующих в том же объеме за тот же промежуток времени. Величина  $g(x)$  имеет вид (7.9), а для  $Z(x)$  имеем

$$Z(x) = \sum \zeta_i Z_i(x),$$

где  $\zeta_i$  — вероятность аннигиляции экситона на центре  $i$ -го сорта, а  $Z_i(x)$  — концентрация таких центров. Таким образом, согласно (7.9), (8.2) и (8.3):

$$e_s = \kappa I_s / Z_s, \quad (8.4)$$

где  $Z_s = Z(0)$ .

Световые добавки  $\Delta n(x)$  и  $\Delta p(x)$  могут быть определены, как и в § 7, из совместного решения уравнения Пуассона и уравнений непрерывности. В предположении, что все

центры аннигиляции до включения освещения практически полностью ионизованы (мы примем это предположение), уравнение Пуассона и уравнения непрерывности, как было показано в [19], в нашем случае экситонного поглощения имеют тот же вид, что и в § 7 [см. (7.6) и (7.7)]. Таким образом, принимая те же приближения, что и в § 7, мы можем для  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$  воспользоваться выражениями (7.12).

Если в (8.1а, б) подставить (7.12), (7.3), (7.14), (7.2) и принять обозначения (7.15), то критерии положительного и отрицательного эффекта принимают следующий вид:

а) в случае акцепторных частиц мы имеем  $\Phi \geq 0$ , если

$$\exp \frac{\varphi^-}{kT} \geq \frac{\gamma_0^- + \gamma_1^- \exp(-V_s/kT)}{\gamma_0^- + \gamma_1^- \exp(V_s/kT)}, \quad (8.5а)$$

или, иначе, если

$$\varepsilon_v \leq f^-(V_s), \quad (8.6а)$$

где

$$f^-(V_s) = v^- + kT \ln \frac{\gamma_0^- + \gamma_1^- \exp(V_s/kT)}{\gamma_2^- + \gamma_0^- \exp(V_s/kT)}, \quad (8.7а)$$

б) в случае донорных частиц имеем  $\Phi \geq 0$ , если

$$\exp \frac{\varphi^+}{kT} \geq \frac{\gamma_0^+ + \gamma_2^+ \exp(V_s/kT)}{\gamma_0^+ + \gamma_1^+ \exp(-V_s/kT)} \quad (8.5б)$$

или, иначе, если

$$\varepsilon_v \geq f^+(V_s), \quad (8.6б)$$

где

$$f^+(V_s) = v^+ + kT \ln \frac{\gamma_0^+ + \gamma_2^+ \exp(V_s/kT)}{\gamma_1^+ + \gamma_0^+ \exp(V_s/kT)}. \quad (8.7б)$$

Здесь приняты обозначения

$$\gamma_0^- = (\beta^- Z_s / \kappa C_n) \sqrt{\tau/D},$$

$$\gamma_0^+ = (\beta^+ Z_s / \kappa C_p) \sqrt{\tau/D},$$

где  $\tau$  и  $D$  — время жизни и коэффициент диффузии неосновных носителей; параметры  $C_n$  и  $C_p$  имеют тот же



смысл, что и в (4.3); смысл величин  $\beta^-$ ,  $\beta^+$  и  $\gamma_1^-$ ,  $\gamma_2^-$ ,  $\gamma_1^+$ ,  $\gamma_2^+$  ясен соответственно из (5.4а, б) и (5.11а, б).

Если экситоны испытывают с адсорбированными частицами лишь упругие столкновения, т. е. не разрушаются ни на нейтральных, ни на заряженных частицах, то [см. уравнения (5.11а, б)]  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ , и условия (8.5а) и (8.5б) принимают соответственно вид:

$$\exp(\varphi^-/kT) \leq 1 \text{ или } \epsilon_v \leq v^- - V_s,$$

$$\exp(\varphi^+/kT) \geq 1 \text{ или } \epsilon_v \geq v^+ - V_s,$$

что в точности совпадает, как и должно быть, с критериями, полученными в § 7 [см. (7.17)].

Полученные результаты допускают наглядную графическую интерпретацию, подобную той, которая была проведена в § 7. На рис. 4 представлена плоскость  $(\epsilon_v, V_s)$ , причем прямыми  $CC'CC'$  ограничена область, в которой

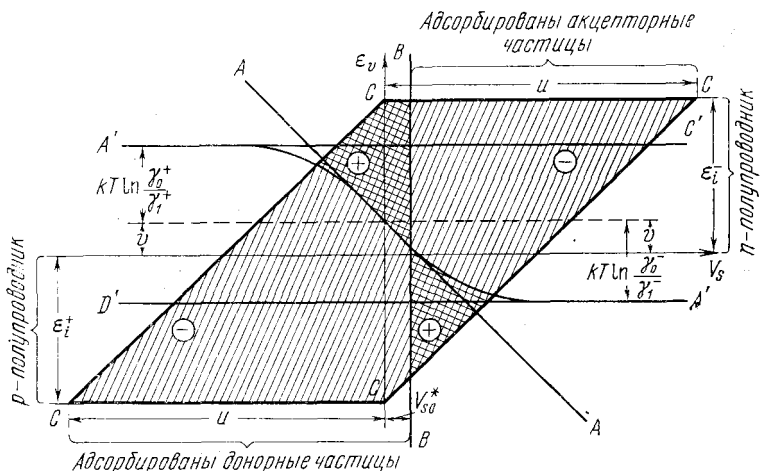


Рис. 4.

электронный и дырочный газы невырождены (т. е. уровень Ферми нигде не пересекает энергетических зон). Здесь  $V_s$  — исходный загиб зон, имеющий место при отсутствии адсорбированных частиц, обусловленный, следовательно, поверхностными состояниями неадсорбционного про-

исхождения. Прямая  $V_s = V_s^*$  обозначена на рис. 4 через  $BB$ . Очевидно, прямая  $BB$  может быть сдвинута на рис. 4 влево или вправо в зависимости от обработки образца. Зависимость

$$\varepsilon_v = v^- - V_s, \text{ или } \varepsilon_v = v^+ - V_s, \quad (8.8)$$

представлена прямой  $AA$ , а зависимость

$$\varepsilon_v = f^-(V_s), \text{ или } \varepsilon_v = f^+(V_s), \quad (8.9)$$

где  $f^-(V_s)$  и  $f^+(V_s)$  имеют вид соответственно (8.7а) и (8.7б), — кривой  $A'A'$ .

Кривая  $A'A'$  может быть легко построена в предположении

$$\begin{aligned} \gamma_1^-/\gamma_0^- &\ll 1 \ll \gamma_0^-/\gamma_1^-, \\ \gamma_1^+/\gamma_0^+ &\ll 1 \ll \gamma_0^+/\gamma_1^+. \end{aligned}$$

При этом функция (8.9) принимает простой вид на следующих трех участках:

а) В области больших отрицательных  $V_s$  (случай адсорбции донорных частиц), когда

$$\exp(V_s/kT) \ll \gamma_1^+/\gamma_0^+ \ll \gamma_0^+/\gamma_2^+,$$

мы имеем, как это следует из (8.9) и (8.7б):

$$\varepsilon_v = v^+ + kT \ln(\gamma_0^+/\gamma_1^+) - kT(\gamma_0^+/\gamma_1^+) \exp(V_s/kT).$$

Таким образом, кривая  $A'A'$  имеет при  $-V_s \rightarrow \infty$  в качестве асимптоты прямую  $A'C'$ :

$$\varepsilon_v = v^+ + kT \ln(\gamma_0^+/\gamma_1^+). \quad (8.10а)$$

б) В области больших положительных  $V_s$  (случай адсорбции акцепторных частиц), когда

$$\gamma_2^-/\gamma_0^- \ll \gamma_0^-/\gamma_1^- \ll \exp(V_s/kT),$$

уравнения (8.9) и (8.7а) дают:

$$\varepsilon_v = v^- - kT \ln(\gamma_0^-/\gamma_1^-) + kT(\gamma_0^-/\gamma_1^-) \exp(-V_s/kT),$$

и, следовательно, прямая  $D'A'$

$$\varepsilon_p = v^- - kT \ln(\gamma_0^-/\gamma_1^-) \quad (8.106)$$

является асимптотой для кривой  $A'A'$  при  $V_s \rightarrow \infty$ .

в) Наконец, в промежуточной области значений  $V_s$ , когда

$$\begin{aligned} (\gamma_1^+/\gamma_0^+) &\gg \exp(V_s/kT) \gg (\gamma_0^+/\gamma_2^+), \\ (\gamma_2^-/\gamma_0^-) &\gg \exp(V_s/kT) \gg (\gamma_0^-/\gamma_1^-), \end{aligned}$$

мы имеем на основании (8.9) и (8.7а, б):

$$\varepsilon_p = v^- - V_s \text{ или } \varepsilon_p = v^+ - V_s,$$

т. е. кривая  $A'A'$  совпадает с прямой  $AA$ .

Кривая  $A'A'$  и прямая  $BB$  делят всю плоскость на области положительного и отрицательного фотоадсорбционного эффекта. На рис. 4 эти области по-разному заштрихованы.

Заметим [см. уравнения (5.11а, б)], что в том случае, когда разрушение экситонов на поверхности осуществляется только на нейтральных частицах, мы имеем  $\gamma_2^- = \gamma_2^+ = 0$ ; если же экситоны разрушаются только на заряженных частицах, то  $\gamma_1^- = \gamma_1^+ = 0$ . Заметим, что при  $\gamma_1^+ \rightarrow 0$  асимптота  $A'C'$ , как это видно из (8.10а), смещается вверх параллельно самой себе; при  $\gamma_1^- \rightarrow 0$ , как это следует из (8.10а), асимптота  $D'A'$  смещается параллельно самой себе вниз. Если же экситоны вовсе не аннигилируют на хемосорбированных частицах, то  $\gamma_1^- = \gamma_2^- = \gamma_1^+ = \gamma_2^+ = 0$ , и, как это видно из (8.7а, б), кривая  $A'A'$  оказывается спрямленной и совпадающей с прямой  $AA$ . Мы приходим в этом случае в точности к такому же результату, что и в § 7 (рис. 4 совпадает с рис. 3).

Мы видим, таким образом, что учет аннигиляции экситонов на хемосорбированных частицах приводит к тому, что на рис. 4 прямая  $AA$  заменяется кривой  $A'A'$ , что качественно не меняет результатов, вызывая лишь, как это видно из рис. 3, некоторое расширение области положительного эффекта.

### § 9. Знак и абсолютная величина фотоадсорбционного эффекта при сильном возбуждении

В двух предыдущих параграфах мы рассматривали случай слабого возбуждения, когда световые добавки к концентрациям носителей (электронов и дырок) малы по сравнению с тепловой концентрацией основных носителей. В настоящем параграфе мы исследуем противоположный случай: случай сильного возбуждения, при котором относительные изменения концентраций электронов и дырок, вызываемые освещением, достаточно велики.

Будем считать в случае, когда хемосорбированные частицы являются акцепторами:

$$\begin{aligned} \Delta n_s/n_{s0} &\gg 1 + \alpha^-, \\ \Delta p_s/p_{s0} &\gg 1 + 1/\alpha^-. \end{aligned} \quad (9.1a)$$

В случае донорных частиц положим

$$\begin{aligned} \Delta p_s/p_{s0} &\gg 1 + \alpha^+, \\ \Delta n_s/n_{s0} &\gg 1 + 1/\alpha^+. \end{aligned} \quad (9.1b)$$

Здесь параметры  $\alpha^-$  и  $\alpha^+$  имеют вид (7.2), а тепловые концентрации на поверхности кристалла  $n_{s0}$  и  $p_{s0}$  имеют вид (7.3). Если поглощение света имеет экситонный механизм, будем пренебрегать аннигиляцией экситонов на хемосорбированных частицах.

На основании (5.8a, б) и (9.1a, б) будем иметь:

$$\mu^- = \frac{\Delta n_s/n_{s0}}{\alpha^- (\Delta p_s/p_{s0})}, \quad (9.2a)$$

$$\mu^+ = \frac{\Delta p_s/p_{s0}}{\alpha^+ (\Delta n_s/n_{s0})}. \quad (9.2b)$$

Наша задача состоит, как и в двух предыдущих параграфах, в вычислении добавок  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ .

Обозначим через  $n_s$ ,  $p_s$  и  $n_v$ ,  $p_v$  концентрации свободных электронов и дырок на поверхности и в глубине кристалла соответственно при наличии освещения. Очевидно, мы имеем:

$$\begin{aligned} n_s &= n_i \exp(\epsilon_{sn}/kT), \\ p_s &= n_i \exp(-\epsilon_{sp}/kT), \end{aligned} \quad (9.3)$$

И

$$\begin{aligned} n_v &= n_i \exp(\varepsilon_v/kT), \\ p_v &= n_i \exp(-\varepsilon_v/kT), \end{aligned} \quad (9.4)$$

где  $n_i$  — концентрация электронов (дырок) в собственном полупроводнике, а смысл остальных обозначений ясен из рис. 5, на котором  $FF$  — уровень Ферми при термодинамическом равновесии (в темноте), а  $F_n F_n$  и  $F_p F_p$  — квазиуровни Ферми (при наличии освещения) для электронов и дырок соответственно. Мы полагаем, что в области пространственного заряда (в области, где искривление зон больше  $kT$ ) квазиуровни Ферми сохраняются постоянными (прямые  $F_n F_n$  и  $F_p F_p$  на рис. 5 горизонтальны). Полагая, кроме того, как и в двух предыдущих параграфах, что освещение практически не изменяет хода потенциала в ре-

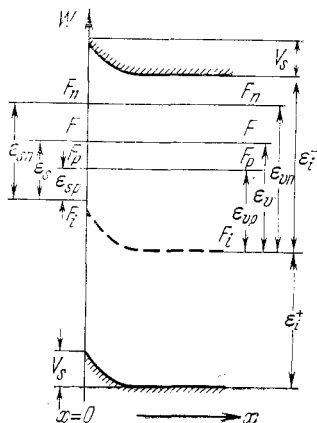


Рис. 5.

шетке, мы будем иметь

$$\varepsilon_{sn} = \varepsilon_{vn} - V_s, \quad \varepsilon_{sp} = \varepsilon_{vp} - V_s,$$

и, следовательно, согласно (9.3) и (9.4)

$$\begin{aligned} n_s &= n_v \exp(-V_s/kT), \\ p_s &= p_v \exp(V_s/kT). \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} n_{s0} &= n_{v0} \exp(-V_s/kT), \\ p_{s0} &= p_{v0} \exp(V_s/kT), \end{aligned}$$

мы будем иметь

$$\begin{aligned} \Delta n_s &= \Delta n_v \exp(-V_s/kT), \\ \Delta p_s &= \Delta p_v \exp(V_s/kT), \end{aligned} \quad (9.5)$$

где, аналогично (5.9), приняты обозначения

$$\Delta n_v = n_v - n_{v0}, \quad \Delta p_v = p_v - p_{v0}.$$

Будем считать, что в глубине полупроводника (т. е. вне области пространственного заряда) при отсутствии освещения кристалл электрически нейтрален и остается нейтральным при включении освещения. Если добавки  $\Delta n_v$  и  $\Delta p_v$  достаточно велики по сравнению с концентрацией акцепторной или донорной примеси, обеспечивающей электропроводность полупроводника, то это условие электрической нейтральности может быть записано так:

$$\Delta n_v = \Delta p_v. \quad (9.6)$$

Подставляя (7.2), (7.3) и (9.5) в (9.2а, б) и учитывая (9.6), (7.4), мы получаем

$$\mu^- = \exp(\varphi^-/kT), \quad (9.7а)$$

$$\mu^+ = \exp(\varphi^+/kT), \quad (9.7б)$$

и, следовательно, согласно (6.16а, б), в случае, когда хемосорбированные частицы являются акцепторами:

$$\Phi = \exp(\varphi^-/kT)^{-1}; \quad (9.8а)$$

в случае же донорных частиц:

$$\Phi = \exp(\varphi^+/kT)^{-1}, \quad (9.8б)$$

где приняты обозначения (7.15).

Мы видим, что знак и абсолютная величина фотoadсорбционного эффекта зависят от того, каково положение уровня Ферми внутри кристалла и каков поверхностный потенциал (т. е. степень поверхностного загиба зон) до включения освещения.

Зависимость  $\varepsilon_v$  от  $V_s$  при  $\Phi = \text{const}$  изображена, согласно (9.8а, б), на рис. 6 прямыми линиями, параллельными прямой  $AA$ , причем область, лежащая справа от вертикали  $BB$ , соответствует адсорбции акцепторных частиц, а область, лежащая слева, — адсорбции донорных частиц (ср. с рис. 3). Эти прямые представляют собой семейство эквивалентных прямых. Каждая из них — это геометрическое место точек, для которых  $\Phi$  сохраняет постоянное значение. Различным значениям соответствуют различные прямые, перенумерованные в порядке убывания  $\Phi$ . Прямая  $AA$  соответствует отсутствию фотoadсорбционного эффекта, т. е. значению  $\Phi = 0$ . В случае акцепторных частиц в области, лежащей под прямой  $AA$  (прямые 1, 2), мы имеем  $\Phi > 0$ , а в области, лежащей над прямой  $AA$  (прямые 3, 4, 5, ...), имеем  $\Phi < 0$ .

В случае же донорных частиц, наоборот, мы имеем  $\Phi > 0$  в области над прямой  $AA$  (прямые 1, 2) и  $\Phi < 0$  в области под прямой (прямые 3, 4, 5,...) на рис. 6. Ромб  $CCSS$  ограничивает ту область значений  $\epsilon_v$  и  $V_s$ , внутри которой теория справедлива.

Всякая обработка образца всегда сопряжена с изменением величин  $\epsilon_v$  и  $V_s$  (одной из них или обеих одновременно) и, следовательно, с перемещением из одной

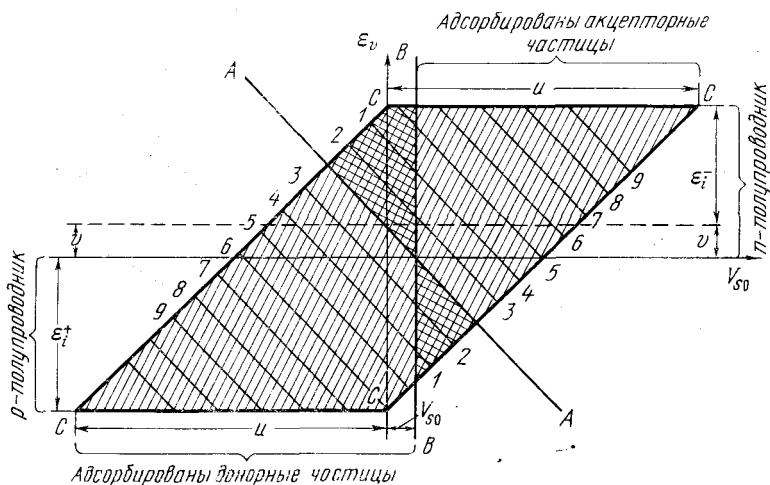


Рис. 6.

точки на рис. 6 в другую. При этом, как видно из рис. 6, изменяется абсолютная величина (может измениться и знак) фотоадсорбционного эффекта. Все экспериментально установленные зависимости величины и знака эффекта от обработки образца, перечисленные в § 2, могут быть интерпретированы с помощью рис. 6. Это будет сделано в § 16.

## АДСОРБЦИЯ НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

## § 10. Природа адсорбционных центров

Говоря об адсорбции на реальной поверхности, мы имеем в виду случай, когда центрами адсорбции являются дефекты поверхности. Это могут быть дефекты одного определенного сорта (случай однородной поверхности) или дефекты различных сортов, отличающихся прочностью хемосорбционной связи (случай неоднородной поверхности). Мы ограничимся здесь для простоты однородной поверхностью.

Если концентрация дефектов, служащих адсорбционными центрами, не слишком мала (по сравнению с общим числом узлов решетки на единице поверхности), но в то же время достаточно мала, чтобы можно было пренебречь взаимодействием между дефектами, и если энергия связи хемосорбированной частицы с центром адсорбции достаточно велика (по сравнению с энергией связи на идеальной поверхности), то адсорбция на участках идеальной поверхности, т. е. на собственных атомах или ионах решетки, расположенных в узлах решетки, может быть игнорирована. Так мы и будем поступать в дальнейшем [18].

Поскольку дефект данного сорта может быть акцептором или донором (мы не будем рассматривать более общего случая, когда дефект является одновременно и акцептором, и донором), т. е. может улавливать и удерживать на себе свободный электрон или свободную дырку, и поскольку свободный электрон и свободная дырка в решетке выполняют роли свободных (ненасыщенных) валентностей [17, 18] (к этому вопросу мы еще вернемся в § 19), структурные дефекты поверхности в отношении своих адсорбционных свойств могут быть разделены на два класса.



1. Дефекты, представляющие собой валентно-насыщенные образования. Хемосорбированная связь, осуществляющаяся при адсорбции на таких дефектах, вполне аналогична «слабой» связи, с которой мы имеем дело при адсорбции на идеальной поверхности.

2. Дефекты, обладающие свободной (ненасыщенной) валентностью, т. е. выступающие в роли поверхностных радикалов или ионорадикалов. При адсорбции на таких дефектах мы имеем дело с «прочной» донорной или акцепторной связью.

Очевидно, дефекты первого класса могут превращаться в дефекты второго класса и наоборот в результате локализации или делокализации электрона или дырки. Поскольку акт хемосорбции можно трактовать как образование валентной связи между адсорбционным центром и адсорбирующейся молекулой, центрами адсорбции можно считать дефекты только второго из перечисленных выше классов, в то время как дефекты первого класса можно считать в первом приближении в адсорбции вовсе не участвующими. Это значит, что в качестве центров адсорбции принимаются электроны и дырки, локализованные на дефектах.

Это приближение означает пренебрежение «слабой» связью при адсорбции на дефектах. Мы увидим в дальнейшем, что такое приближение является достаточным для понимания многих закономерностей фотоадсорбционного эффекта. В рамках такого приближения нейтральные  $F$ -центры или  $V$ -центры (пустые металлоидные или металлические узлы в бинарной решетке, построенной из ионов металла и металлоида, с локализованными около них электронами или дырками соответственно) служат центрами адсорбции, в то время как ионизованные  $F$ - или  $V$ -центры (металлоидные или металлические вакансии) таковыми не являются. В рамках этого приближения хемосорбированный атом кислорода, находящийся в состоянии «слабой» связи с поверхностью (валентно-насыщенная форма хемосорбции, см. [17, 18], не является центром адсорбции, в то время как тот же атом кислорода, переведенный в состояние «прочной» связи (т. е. в ионорадикальное состояние), может быть центром адсорбции, т. е. может принимать на себя другие атомы или молекулы.

Многочисленные экспериментальные данные действительно свидетельствуют о том, что часто в роли адсорбционных центров выступают носители заряда (электроны и дырки), осевшие на дефектах поверхности. Так, Коном и Тэйлором [23, 24] было установлено, что на  $\text{SiO}_2$  центрами адсорбции для водорода являются дырки, локализованные на примесных атомах Al. К такому же выводу пришли Боресков, Казанский, Мищенко и Парийский [25, 26]. Муха [27] обнаружил два типа центров на  $\text{SiO}_2$ , ответственных за адсорбцию водорода, дейтерия и метанола, представляющих собой дырки, захваченные поверхностными дефектами. Согласно Стамьерсу и Туркевичу [28] на синтетических цеолитах центрами адсорбции для кислорода служат носители заряда, локализованные на поверхностных примесях. Лунсфорд и Джайн [29] показали, что на  $\text{MgO}$  центрами адсорбции для  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  являются электроны, локализованные на анионных вакансиях ( $F$ -центры). С адсорбцией на  $F$ -центрах имели дело также Бауер и Штауде [30].

Рассмотрим некоторые свойства таких адсорбционных центров и некоторые особенности адсорбции на таких центрах [32].

## § 11. Концентрация адсорбционных центров

Будем считать, что поверхность содержит на себе структурные дефекты одного определенного сорта, поверхностную концентрацию которых мы обозначим через  $X^*$  и природу которых мы здесь не будем конкретизировать. Положим для определенности, что они являются акцепторами, т. е. могут находиться в электрически нейтральном или отрицательно заряженном состоянии. Соответствующие поверхностные концентрации обозначим через  $X^0$  и  $X^-$ . Положим далее, в соответствии с предыдущим параграфом, что центрами адсорбции для рассматриваемого газа служат заряженные дефекты, в то время как дефекты, находящиеся в нейтральном состоянии, этим свойством не обладают. Иначе говоря, адсорбционными центрами являются электроны, локализованные на дефектах. Аналогично может быть рассмотрена модель, в которой роль адсорбционных центров выполняют дырки, локализованные на донорных дефектах. Поверхностную

концентрацию адсорбированных частиц обозначим через  $N$ . Очевидно,

$$\begin{aligned} X^0 + X^- + N &= X^*, \\ X^- + N &= X, \end{aligned} \quad (11.1)$$

где  $X$  — общее число адсорбционных центров (свободные + занятые) на единице поверхности.

Поставим перед собой задачу определить функции  $X = X(t)$  и  $N = N(t)$ , т. е. закон изменения со временем числа адсорбционных центров и числа адсорбированных на них частиц. Для этой цели служат уравнения

$$\begin{aligned} dX^-/dt &= (a_1 X^0 - a_2 X^-) - (b_1 X^- - b_2 N), \\ dN/dt &= b_1 X^- - b_2 N. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Здесь первый и второй члены в первых скобках выражают число актов локализации и делокализации электрона, а первый и второй члены во вторых скобках — число актов адсорбции и десорбции на дефектах за единицу времени на единице поверхности. Коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$  (где  $i = 1, 2$ ) в (11.2) имеют вид

$$\begin{aligned} a_1 &= \alpha_1 n_s + \gamma_1 \exp[-(\varepsilon_i^+ + v^-)/kT], \\ b_1 &= \beta_1 P \exp(-E/kT), \end{aligned} \quad (11.3)$$

$$\begin{aligned} a_2 &= \alpha_2 p_s + \gamma_2 \exp[-(\varepsilon_i^- - v^-)/kT], \\ b_2 &= \beta_2 \exp[-(q - E)/kT]; \end{aligned}$$

здесь  $P$  — давление,  $E$  — энергия активации при адсорбции,  $q$  — энергия связи адсорбированной частицы с адсорбционным центром,  $v^-$  и  $v^+$  — расстояния от локального уровня акцептора и донора соответственно до собственного уровня Ферми (см. рис. 1 и 2),  $n_s$  и  $p_s$  — концентрации свободных электронов и дырок в плоскости поверхности. Уравнения (11.2) мы будем решать в предположении

$$n_s = \text{const}, \quad p_s = \text{const}, \quad (11.4)$$

что означает, что заряд поверхности предполагается практически неизменяющимся в процессе адсорбции.

Перепишем уравнения (11.2) иначе, заменяя первое уравнение суммой первого и второго и учитывая (11.1):

$$\begin{aligned} dX/dt &= a_1 X^0 - a_2 X^-, \\ dN/dt &= b_1 X^- - b_2 N. \end{aligned} \quad (11.5)$$

К этим уравнениям мы вновь вернемся в следующем параграфе. Положим в (11.5)

$$dX/dt \ll a_1 X^0, a_2 X^-.$$

Это условие означает, что мы предполагаем соблюдающимся электронное равновесие на поверхности. В этом случае первое из уравнений (11.5) дает

$$\frac{X^-}{X^0} = \frac{a_1}{a_2} = \exp \left[ - \frac{(v^- - \varepsilon_s)}{kT} \right]. \quad (11.6)$$

На основании (11.1) и (11.6) получаем:

$$\begin{aligned} X^- &= \frac{X^* - N}{1 + \exp \left[ (v^- - \varepsilon_s)/kT \right]}, \\ X &= \frac{X^* + N \exp \left[ (v^- - \varepsilon_s)/kT \right]}{1 + \exp \left[ (v^- - \varepsilon_s)/kT \right]}. \end{aligned} \quad (11.7)$$

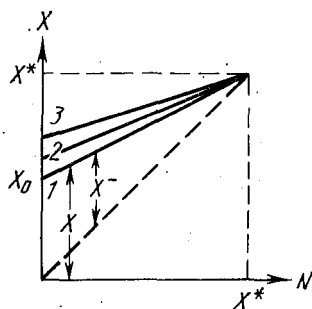
Зависимость  $X$  от  $N$  представлена согласно (11.7) на рис. 7, на котором принято обозначение

$$X_0 = \frac{X^*}{1 + \exp \left[ (v^- - \varepsilon_s)/kT \right]}. \quad (11.8)$$

Мы видим, что общая концентрация адсорбционных центров (свободные + занятые) не остается постоянной, а возрастает в процессе адсорбции. По мере заполнения адсорбционных центров адсорбированными молекулами рождаются новые адсорбционные центры.

Рис. 7 построен в предположении

$$\varepsilon_s = \text{const} \quad (11.9)$$



(заметим, что условие (11.9) эквивалентно условию (11.4)). Различным кривым на рис. 7 соответствуют различные значения  $\varepsilon_s$  (кривые перенумерованы в порядке возрастания  $\varepsilon_s$ ). Мы видим, что число адсорбционных центров  $X_0$ , заготовленных на поверхности к началу адсорбции, зависит от положения уровня Ферми, уменьшаясь по мере снижения уровня Ферми. Таким образом, концентрация центров может быть увеличена или уменьшена за счет введения в кристалл (или на его поверхность) посторонних добавок, сдвигающих уровень Ферми, которые, однако, сами по себе участия в адсорбции не принимают. Концентрация центров может быть также изменена в результате освещения, под влиянием которого изменяется степень заселенности локальных уровней дефектов электронами. Последствия, вытекающие из этого, будут рассмотрены в следующем параграфе.

Возвратимся к уравнениям (11.5). Подставляя (11.7) во второе из этих уравнений и интегрируя это уравнение при начальном условии

$$N = 0 \text{ при } t = 0,$$

получаем

$$N(t) = N_\infty [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (11.10)$$

Подставляя (11.10) в (11.7), получаем

$$X(t) - X_0 = (X_\infty - X_0) [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (11.11)$$

Здесь приняты обозначения:

$$\tau = \frac{1 + \exp[-(v^- - \varepsilon_s)/kT]}{b_1 + b_2 \{1 + \exp[(v^- - \varepsilon_s)/kT]\}},$$

$$N_\infty = N(\infty) = \frac{b_1 X}{b_1 + b_2 \{1 + \exp[(v^- - \varepsilon_s)/kT]\}}, \quad (11.12)$$

$$X_\infty = X(\infty) = \frac{X^* + N_\infty \exp[(v^- - \varepsilon_s)/kT]}{1 + \exp[(v^- - \varepsilon_s)/kT]}.$$

Кривые (11.11) и (11.10), иллюстрирующие кинетику нарастания числа адсорбционных центров в процессе адсорбции и кинетику адсорбции на таких центрах, изображены на рис. 8.

При  $t \ll \tau$ , т. е. в начале процесса адсорбции, если уровень Ферми расположен достаточно низко под уровнями дефектов, так что

$$\exp[(v^- - \varepsilon_s^-)/kT] \gg 1, \quad (11.13)$$

мы получаем для скорости адсорбции, согласно (11.10)–(11.11) и (11.13):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_\infty}{\tau} = b_1 X^* \exp\left(-\frac{v^- - \varepsilon_s}{kT}\right). \quad (11.14)$$

Мы имеем типичную активированную адсорбцию с энергией активации, зависящей от положения уровня Ферми  $\varepsilon_s$ . При  $t \gg \tau$ , т. е. при достижении адсорбционного равновесия, мы получаем, согласно (11.12) и (11.3):

$$N = \frac{X^*}{1 + (\gamma/P) \exp(-q/kT) \{1 + \exp[(v^- - \varepsilon_s)/kT]\}}, \quad (11.15)$$

где  $\gamma = \beta_2/\beta_1$ . Адсорбционная способность поверхности, как мы видим, оказывается зависящей от положения уровня Ферми, убывая по мере его снижения. Выражение (11.15) совпадает с тем, которое получается для концентрации «прочно» связанных частиц (заряженная форма хемосорбции) в теории адсорбции на идеальной поверхности (см. § 15А в [18]).

Полученные результаты существенно отличаются от тех, к которым приводит классическая теория адсорбции, оперирующая с заданным (постоянным) числом адсорбционных центров.

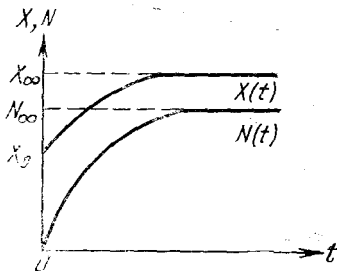


Рис. 8.

## § 12. Изменение концентрации адсорбционных центров под влиянием освещения

Исследуем, как будет изменяться концентрация  $X$  адсорбционных центров со временем при включении и выключении освещения [32]. С этой целью обратимся к

уравнениям (11.5). На основании (11.1) уравнения (11.5) перепишем так:

$$dX/dt = a_1 X^* - (a_1 + a_2)X + a_2 N, \quad (12.1a)$$

$$dN/dt = b_1 X - (b_1 + b_2)N, \quad (12.1b)$$

где коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  имеют вид (11.3). Здесь

$$n_s = n_{s0} + \Delta n_s, \quad p_s = p_{s0} + \Delta p_s, \quad (12.2)$$

где, как и прежде,  $n_{s0}$  и  $p_{s0}$  — концентрации свободных электронов и дырок в плоскости поверхности при отсутствии освещения, а  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$  — световые добавки к соответствующим концентрациям.

Обратимся к уравнению (12.1a). Будем пренебрегать последним членом в правой части этого уравнения. Это можно делать, если

$$\nu N \ll X^*, \quad \text{где } \nu = a_2/a_1. \quad (12.3)$$

Решение уравнения (12.1a) в предположении (12.3) и при начальном условии  $X = X_i$  при  $t = t_i$  имеет вид

$$X(t) = \mu X^* - (\mu X^* - X_i) \exp[-a(t - t_i)], \quad (12.4)$$

где приняты обозначения

$$\mu = 1/(1 + \nu), \quad a = a_1 + a_2. \quad (12.5)$$

Уравнение (12.4) дает нам закон изменения концентрации адсорбционных центров под влиянием облучения.

Обратимся теперь к уравнению (12.1b). Подставляя в него (12.4), получаем

$$dN/dt + bN - b_1 \mu X^* + \\ + b_1 (\mu X^* - X_i) \exp[-a(t - t_i)] = 0, \quad (12.6)$$

где принято обозначение

$$b = b_1 + b_2. \quad (12.7)$$

Решение уравнения (12.6) при начальном условии  $N = N_i$  при  $t = t_i$  имеет вид [31]:

$$N(t) = A \exp[-a(t - t_i)] + B \exp[-b(t - t_i)] + C, \quad (12.8)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A &= [b_1/(a-b)](\mu X^* - X_i), \\ B &= N_i - [b_1/(a-b)](\mu X^* - X_i) - (b_1/b)\mu X^*, \\ C &= (b_1/b)\mu X^*. \end{aligned} \right\} \quad (12.9)$$

Уравнение (12.8) дает нам кинетику адсорбции при изменяющейся по закону (12.4) концентрации адсорбционных центров.

Уравнение (12.8) будет исследовано в § 13. Обратимся к исследованию уравнения (12.4). Пусть в момент  $t = t_0$  включается освещение. Определим значение  $X_i$  в (12.4) в предположении, что до включения освещения электронное равновесие было соблюдено.

При отсутствии освещения имеем  $\mu = \mu_0$ , где согласно (12.5) и (12.3):

$$\mu_0 = 1/(1_2 + \nu_0), \quad \nu_0 = a_{20}/a_{10}. \quad (12.10)$$

Здесь  $a_{10}$  и  $a_{20}$  — значения параметров  $a_1$  и  $a_2$  при отсутствии освещения, т. е. при  $\Delta n_s = 0$  и  $\Delta p_s = 0$  [см. (11.3), (12.2)]. Согласно (11.6) и (12.10):

$$\nu_0 = X_0^0/X_0^-, \quad (12.11)$$

где  $X_0^0$  и  $X_0^-$  — концентрации нейтральных и заряженных дефектов данного сорта до начала освещения. Отсюда, согласно (12.10) и (11.1):

$$\mu_0 = (X_0 - N)/(X^* - N)$$

и, следовательно,

$$X_0 = \mu_0 X^* [1 + \nu_0(N/X^*)],$$

где в соответствии с (11.1)  $X_0 = X_0^- + N$ . Принимая во внимание (12.3) и полагая  $X_i = X_0$  (до включения освещения электронное равновесие было соблюдено), получаем

$$X_i = \mu_0 X^*. \quad (12.12)$$

На основании (12.12) и принимая обозначение  $t = t_0$ , уравнение (12.4) можно переписать так:

$$X(t) = \mu X^* \{1 - [(\mu - \mu_0)/\mu] \exp[-a(t - t_0)]\}. \quad (12.13)$$



Мы видим, что концентрация центров при включении освещения начинает с течением времени

возрастать, если  $\mu > \mu_0$ ,

убывать, если  $\mu < \mu_0$ ,

стремясь при  $t \rightarrow \infty$  к стабильному значению

$$X = \mu X^*.$$

Если в момент  $t = t_1$  выключить освещение, то концентрация центров будет и далее изменяться по тому же

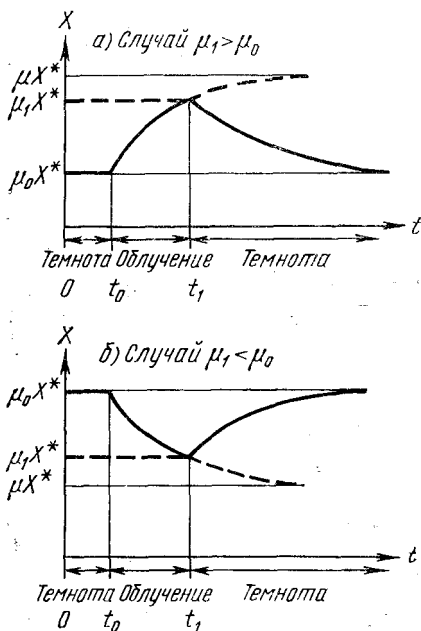


Рис. 9.

закону (12.4), в котором теперь, однако, следует положить

$$t_i = t_1, \quad a = a_i, \quad \mu = \mu_0, \quad X_1 = \mu_1 X^*,$$

где в соответствии с (12.5)

$$a_0 = a_{10} + a_{20}$$

и согласно (12.13)

$$\mu_1 = \mu \{1 - [(\mu - \mu_0)/\mu] \exp[-a(t_1 - t_0)]\}. \quad (12.14)$$

При этом уравнение (12.4) дает

$$X(t) = \mu_0 X^* \{1 - [(\mu - \mu_1)/\mu_0] \exp[-a_0(t - t_1)]\}. \quad (12.15)$$

Это — закон релаксации. При  $(t_1 - t_0) \rightarrow \infty$  мы имеем, как это видно из (12.14),  $\mu_1 \rightarrow \mu$ . При  $t \rightarrow \infty$  концентрация центров, как это видно из (12.15), стремится к своему исходному значению

$$X = \mu_0 X^*,$$

которое было до включения освещения.

Легко видеть, что после выключения освещения релаксация числа центров происходит медленнее, чем их возрастание (или убывание) под влиянием освещения. Действительно, согласно (11.3) и (12.2):

$$a_1 > a_{10}, \quad a_2 > a_{20} \quad \text{и, следовательно,} \quad a > a_0.$$

Изменение концентрации центров при включении и выключении освещения изображено, согласно (12.13) и (12.15), на рис. 9.

[ ФОТОАДСОРБЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ  
НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

§ 13. Адсорбция после предварительного освещения

Предположим, что адсорбция протекает на поверхности, которая предварительно была подвергнута освещению. При этом как темновая адсорбция, так и фотоадсорбция приобретают ряд специфических особенностей. Адсорбция протекает по-разному в зависимости от продолжительности предварительного освещения и длительности темновой паузы между освещением и началом адсорбции.

1. Рассмотрим сперва темновую адсорбцию. Предположим, что в вакууме в момент  $t = t_0$  освещение включается, а затем в момент  $t = t_1$  выключается. После этого в момент  $t = t_2$  впускается газ, и начинается процесс адсорбции. Кинетика адсорбции описывается уравнением (12.8), в котором теперь, однако, следует положить

$$t_i = t_2, \quad a = a_0, \quad \mu = \mu_0, \quad N_i = 0, \quad X_i = \mu_2 X^*, \quad (13.1)$$

где, согласно (12.15):

$$\mu_2 = \mu_0 \{ 1 - [(\mu_0 - \mu_1)/\mu_0] \exp[-a_0(t_2 - t_1)] \} \quad (13.2)$$

и  $\mu_1$  имеет вид (12.14). При этом, согласно (12.14) и (13.2):

$$\begin{aligned} \mu_1 &\rightarrow \mu \quad \text{при } t_1 - t_0 \rightarrow \infty, \\ \mu_1 &\rightarrow \mu_0 \quad \text{при } t_1 - t_0 \rightarrow 0, \\ \mu_2 &\rightarrow \mu_1 \quad \text{при } t_2 - t_1 \rightarrow 0, \\ \mu_2 &\rightarrow \mu_0 \quad \text{при } t_2 - t_1 \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (13.3)$$

где, очевидно,  $(t_1 - t_0)$  — продолжительность предварительной световой экспозиции, а  $(t_2 - t_1)$  — продолжительность последующей темновой паузы. Мы будем считать

в настоящем параграфе, что  $\mu_1 > \mu_0$  (это значит, что освещение создает, а не уничтожает адсорбционные центры, см. рис. 9), а следовательно, согласно (13.2),  $\mu_2 > \mu_0$ .

На основании (13.1) и (12.9) уравнение (12.8) принимает вид

$$N(t) = N_0(t) + \Delta N(t), \quad (13.4)$$

где

$$N_0(t) = (b_1/b)\mu_0 X^* \{1 - \exp[-b(t - t_2)]\}, \quad (13.5a)$$

$$\Delta N(t) = [b_1/(a_0 - b)](\mu_2 - \mu_0) X^* \{ \exp[-b(t - t_2)] - \exp[a_0(t - t_2)] \}. \quad (13.5b)$$

При  $t_1 - t_0 = 0$  мы имеем, согласно (13.3),  $\Delta N = 0$ , и уравнение (13.4) превращается в уравнение кинетики при отсутствии предварительного освещения [уравнение

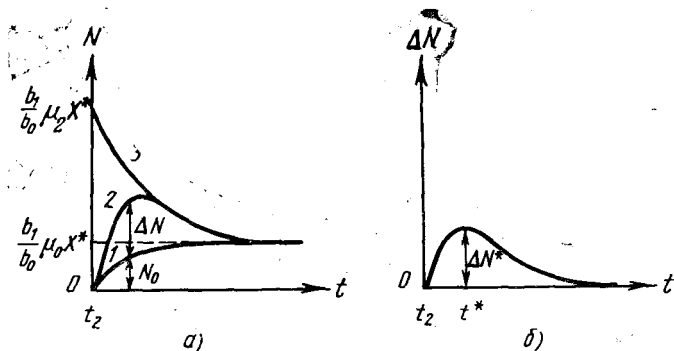


Рис. 10.

(13.5a)]. Таким образом,  $\Delta N(t)$  представляет собой добавку к адсорбционной способности, вызванную предварительным освещением.

На рис. 10, а изображена кинетическая кривая  $N = N(t)$  для неосвещенного (кривая 1) и для предварительно освещенного (кривая 2) образцов, согласно (13.4) и (13.5) (в предположении  $\mu_2 > \mu_0$ ). Мы имеем здесь дело с эффектом «памяти»: предварительное освещение образца приводит к дополнительной темновой адсорбции. Кривая 2 проходит через максимум. Обе кривые при  $t \rightarrow \infty$  стремятся

к одному общему пределу

$$N = (b_1/b_0)\mu_0 X^*, \quad (13.6)$$

соответствующему адсорбционному равновесию.

На рис. 10, б изображена кривая  $\Delta N = \Delta N(t)$ , согласно (13.5б). Эта кривая проходит через максимум при  $t = t^*$ . При  $t < t^*$  мы имеем все возрастающую дополнительную адсорбцию на запасенных светом центрах; при  $t > t^*$  эта дополнительная адсорбция начинает спадать вследствие постепенного исчезновения световых центров. Для точки максимума, как в этом легко убедиться, мы имеем

$$\Delta N^* = \Delta N(t^*) = (b_1/b) (\mu_2 - \mu_0) X^* \exp[-a_0(t^* - t_2)], \quad (13.7)$$

где, согласно (13.2) и (12.14):

$$\begin{aligned} \mu_2 - \mu_0 = \\ = (\mu - \mu_0) \{1 - \exp[-a(t_1 - t_0)]\} \exp[-a_0(t_2 - t_1)]. \end{aligned} \quad (13.8)$$

Заметим, что при

$$a_0 \ll b, \quad (13.9)$$

если при этом

$$\exp[-b(t - t_2)] \ll \exp[-a_0(t - t_2)], \quad (13.10)$$

уравнение (13.4) принимает вид

$$\begin{aligned} N(t) = (b_1/b) \mu_0 X^* \{1 - [(\mu_0 - \mu_1)/\mu_0] \exp[-a_0(t - t_2)]\} = \\ = (b_1/b) X(t), \end{aligned} \quad (13.11)$$

где, согласно (13.2):

$$\begin{aligned} X(t) = \mu_0 X^* \{1 - [(\mu_0 - \mu_2)/\mu_0] \exp[-a_0(t - t_2)]\} = \\ = \mu_0 X^* \{1 - [(\mu_0 - \mu_1)/\mu_0] \exp[-a_0(t - t_1)]\}. \end{aligned} \quad (13.12)$$

Здесь, как мы видим,  $X(t)$  имеет вид (12.15). Уравнение (13.11) выражает собой адсорбционное равновесие на изменяющемся числе адсорбционных центров. Кривая (13.11) на рис. 10, а изображена кривой 3.

¶2. Обратимся теперь к фотоадсорбции на поверхности, подвергнутой предварительному освещению. Представим себе, что образец освещался в вакууме в течение времени от  $t = t_0$  до  $t = t_1$ . Затем в момент  $t = t_2$  (где  $t_2 > t_1$ ) был впущен газ, а в момент  $t = t_3$  (где  $t_3 > t_2$ ) было вновь включено освещение. Последовательность наших опера-

ций изображена на рис. 11. нас здесь будет интересовать кинетика фотодсорбции при  $t > t_3$  и влияние на нее предварительного освещения. Примем условие (13.9).

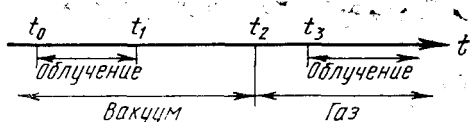


Рис. 11.

Кинетика фотодсорбции описывается уравнением (12.8), в котором, согласно (13.12) и (13.11):

$$t_1 = t_3, \quad X_i = \mu_3 X^*, \quad N_i = (b_1/b) \mu_i X^*, \quad (13.13)$$

где принято обозначение

$$\mu_3 = \mu_0 \{1 - [(\mu_0 - \mu_1)/\mu_0] \exp[-a_0(t_0 - t_2)]\}. \quad (13.14)$$

Подставляя (13.13) в (12.9), а затем (12.9) в (12.8), получаем

$$N(t) = [ab/(a - b)](\mu - \mu_3) X^* \{ (1/a) \exp[-a(t - t_3)] - (1/b) \exp[-b(t - t_3)] \} + (b_1/b) \mu X^*. \quad (13.15)$$

Мы ограничимся рассмотрением двух предельных случаев, когда уравнение (13.15) существенно упрощается:

$$a \ll b, \quad (13.16a)$$

$$a \gg b. \quad (13.16b)$$

В этих случаях (13.15) принимает вид

$$N(t) = \frac{b_1}{b} \mu X^* \left\{ 1 - \frac{1}{1 - \delta} \frac{\mu - \mu_3}{\mu} \exp[-k(t - t_3)] \right\}, \quad (13.17)$$

или

$$N(t) = \frac{b_1}{b} \mu X^* \left\{ 1 - \frac{\mu - \mu_3}{\mu} \exp[-k(t - t_3)] \right\}, \quad (13.18)$$

где  $k$  и  $\delta$  имеют значения

$$k = a, \quad \delta = a/b \text{ в случае } \delta \ll 1 \text{ [случай (13.16a)],} \quad (13.19)$$

$$k = b, \quad \delta = b/a \text{ в случае } \delta \ll 1 \text{ [случай (13.16b)].}$$

Здесь, согласно (13.14) и (13.9):

$$\mu - \mu_3 = (\mu - \mu_0) \{1 - [1 - \exp[-a(t_1 - t_0)]]\} \exp[-a_0(t_0 - t_1)]. \quad (13.20)$$

Из (13.18) и (13.13) имеем

$$\Delta N(t) = N(t) - N_i = (b_1/b)(\mu - \mu_3)X^* \{1 - \exp[k(t - t_0)]\}. \quad (13.21)$$

Зависимость  $\Delta N = \Delta N(t)$  изображена на рис. 12 для двух случаев: для случая  $t_1 = t_0$ , что соответствует фотоадсорбции на образце, не подвергнутому предварительному освещению (кривая 1), и для случая  $t_1 > t_0$ , который соответствует образцу, предварительно освещенному в течение времени  $t_1 - t_0$  (кривая 2). Очевидно, величина  $\Delta N(\infty)$  характеризует фотоадсорбционную способность поверхности:

это есть количество газовых молекул, дополнительно адсорбированных на единице поверхности под влиянием освещения. Мы имеем, согласно (13.20) и (13.21):

$$\Delta N(\infty) = (b_1/b_0)(\mu - \mu_0)X^* \{1 - \exp[-a(t_1 - t_0)]\} \exp[-a_0(t_1 - t_2)]. \quad (13.22)$$

Мы видим, что поверхность, подвергнутая освещению, сохраняет «память» об этом. Эта «память» с течением времени постепенно угасает. Происхождение этой «памяти» обусловлено тем, что освещение, вызывая ионизацию образца (сопровождающуюся затем локализацией электронов или дырок на дефектах), переводит систему в метастабильное состояние, т. е. в такое возбужденное состояние, переход из которого в нормальное требует преодоления активационного барьера. Именно наличие такого барьера делает центры, создаваемые освещением, более или менее стабильными.

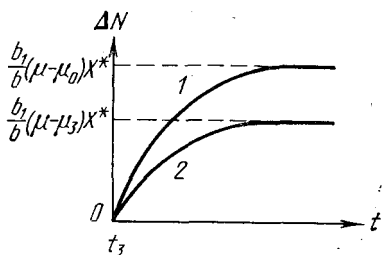


Рис. 12.

Пока концентрация центров, созданных освещением, после прекращения освещения не рассосется, поверхность сохраняет повышенную темную адсорбционную способность. Что касается фотоадсорбционной способности, то она, наоборот, оказывается пониженной по сравнению с той, которая была до предварительного освещения. Действительно, дополнительное освещение может теперь добавить лишь относительно небольшое число центров, поскольку основное их количество было создано в процессе предварительного освещения.

#### § 14. Знак и абсолютная величина фотоадсорбционного эффекта

Рассмотрим фотоадсорбционный эффект на принятой нами модели реальной поверхности. Для величины фотоадсорбционного эффекта  $\Phi$  примем определение (6.1):

$$\Phi = \frac{N(\infty) - N_0(\infty)}{N_0(\infty)}, \quad (14.1)$$

здесь  $N(t)$  и  $N_0(t)$  — адсорбционная способность поверхности (число частиц, адсорбированных на единице поверхности) в момент  $t$  при наличии и при отсутствии освещения соответственно; в случае  $t = \infty$  мы имеем дело с установившимся адсорбционным равновесием.

Согласно (13.4) и (13.5а, б) мы будем иметь, полагая  $t_1 = t_0$  (тепловая адсорбция при отсутствии предварительного освещения) и полагая  $t - t_2 = \infty$  (случай установившегося адсорбционного равновесия):

$$N_0(\infty) = (b_1/b)\mu_0 X^*. \quad (14.2)$$

С другой стороны, будем иметь, полагая в (13.18)  $t - t_3 = \infty$  (случай установившегося фотоадсорбционного равновесия):

$$N(\infty) = (b_1/b)\mu X^*. \quad (14.3)$$

Подставляя (14.2) и (14.3) в (14.1), получаем

$$\Phi = \mu/\mu_0 - 1, \quad (14.4)$$

где, согласно (12.10), (12.3) и (12.5):

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 1/(1 + \nu_0), & \nu_0 &= a_{20}/a_{10}, \\ \mu &= 1/(1 + \nu), & \nu &= a_2/a_1. \end{aligned} \quad (14.5)$$



Здесь параметры  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_{10}$ ,  $a_{20}$  имеют смысл (11.3), причем индекс «0» означает отсутствие освещения (случай, когда  $\Delta n_s = \Delta p_s = 0$ ). Таким образом, согласно (11.3):

$$a_1 = a_{10} + \alpha_1 \Delta n_s, \quad a_2 = a_{20} + \alpha_2 \Delta p_s,$$

и, следовательно:

$$v = \frac{a_{20} + \alpha_2 \Delta p_s}{a_{10} + \alpha_1 \Delta n_s} = v_0 \frac{1 + (\alpha_2/a_{20}) \Delta p_s}{1 + (\alpha_1/a_{10}) \Delta n_s}. \quad (14.6)$$

Теперь мы можем сформулировать критерии положительного и отрицательного фотоадсорбционного эффектов. Мы имеем, согласно (14.4):

$$\Phi \geq 0, \text{ если } \mu \geq \mu_0, \text{ т. е. } v \leq v_0,$$

$$\Phi \leq 0, \text{ если } \mu \leq \mu_0, \text{ т. е. } v \geq v_0,$$

или, иначе, на основании (14.6):

$$\Phi \geq 0, \text{ если } (\alpha_1/a_{10}) \Delta n_s \geq (\alpha_2/a_{20}) \Delta p_s.$$

Отсюда, согласно (14.5):

$$\Phi \geq 0, \text{ если } v_0 (\alpha_1/\alpha_2) (\Delta n_s/\Delta p_s) \geq 1. \quad (14.7)$$

Заметим, что на основании (11.6)

$$v_0 = \frac{a_{20}}{a_{10}} = \exp \frac{v - \varepsilon_s}{kT}, \quad (14.8)$$

где  $\varepsilon_s$  и  $v$  — расстояния от собственного уровня Ферми до уровня Ферми в плоскости поверхности и, соответственно, до локального уровня дефекта, служащего адсорбционным центром. Заметим далее, что согласно (7.4) (случай слабого возбуждения) или согласно (9.5) и (9.6) (случай сильного возбуждения):

$$\frac{\Delta n_s}{\Delta p_s} = \exp \left( - \frac{2V_s}{kT} \right), \quad (14.9)$$

где, как и прежде,  $V_s$  — загиб энергетических зон в плоскости поверхности.

Подставляя (14.8) и (14.9) в (14.7), полагая

$$\alpha_1 = \alpha_2 \quad (14.10)$$

и учитывая, что

$$\varepsilon_s = \varepsilon_v + V_s,$$

будем иметь вместо (14.7):

$$\Phi \geq 0, \text{ если } (\varepsilon_v + V_s - v) \leq 0. \quad (14.11)$$

Мы получаем в точности тот же критерий знака эффекта, что и в случае адсорбции на идеальной поверхности [ср. (14.11) с (7.17)]. Роль уровня хемосорбированной частицы играет в нашей модели акцепторный уровень дефекта, служащего центром адсорбции.

Обратимся к определению абсолютной величины эффекта. Будем считать

$$v_0 \gg 1, \quad v \gg 1. \quad (14.12)$$

Заметим, что первое из этих условий означает, согласно (14.8), что уровень Ферми предполагается лежащим значительно ниже локальных уровней адсорбционных центров, т. е. что эти уровни, которые согласно нашей модели предполагаются акцепторными, практически полностью заселены электронами. На основании (14.12) и (14.5) мы будем иметь вместо (14.4)

$$\Phi = v_0/v - 1. \quad (14.13)$$

Ограничимся случаем сильного возбуждения, полагая

$$\begin{aligned} \Delta n_s &\gg (a_{10}/\alpha_1), \\ \Delta p_s &\gg (a_{20}/\alpha_2). \end{aligned} \quad (14.14)$$

Тогда на основании (14.6) мы можем (14.13) переписать так:

$$\Phi = \frac{(\alpha_1/a_{10}) \Delta n_s}{(\alpha_2/a_{20}) \Delta p_s} - 1,$$

откуда, принимая (14.8), (14.9) и (14.10), получаем

$$\Phi = \exp\left(-\frac{\varepsilon_v + V_s - v}{kT}\right) - 1. \quad (14.15)$$

Мы опять-таки приходим к тому же результату, который был получен для идеальной поверхности. Это видно, если подставить (7.15) в (9.7а) и сравнить (9.7а) с (14.15). Таким образом, с точки зрения величины фотоадсорбционного эффекта безразлично, имеем ли мы дело с идеальной поверхностью или с реальной поверхностью (в рамках принятой нами модели).

## § 15. Эффект последействия

Рассмотрим кинетику фотоадсорбции (фотодесорбции) на реальной поверхности [32]. Мы исследуем некоторые специфические особенности этой кинетики. Предположим, что полупроводник находится в атмосфере газа, причем давление  $P$  поддерживается постоянным. Предположим далее, что равновесие между поверхностью и газовой фазой установилось. Пусть в момент  $t = t_0$  включается освещение и начинается фотоадсорбция (фотодесорбция).

Уравнение кинетики имеет вид (12.8), где следует считать, согласно (13.6) и (12.12):

$$t_i = t_0, \quad N_i = (b_1/b)\mu_0 X^*, \quad X_i = \mu_0 X^*.$$

При этом, согласно (12.9), уравнение (12.8) принимает вид

$$N(t) = [ab_1/(a - b)](\mu - \mu_0)X^* \{ (1/a) \exp[-a(t - t_0)] - (1/b) \exp[-b(t - t_0)] \} + (b_1/b)\mu X^*. \quad (15.1)$$

Заметим, что в предельных случаях (13.16) мы имеем вместо (15.1)

$$N(t) = (b_1/b)\mu X^* \{ 1 - [1/(1 - \delta)] [(\mu - \mu_0)/\mu] \exp[-k(t - t_0)] \}, \quad (15.2)$$

где  $k$  и  $\delta$  имеют значения (13.19).

Уравнения (15.1) и (15.2) совпадают, как и следовало ожидать, соответственно с уравнениями (13.15) и (13.17), если в этих последних заменить  $t_3$  на  $t_0$  и  $\mu_3$  на  $\mu_0$ . Действительно, уравнения (13.15) и (13.17) были получены в предположении, что фотоадсорбции (фотодесорбции) предшествует предварительное освещение образца. Если продолжительность этого предварительного освещения положить равной нулю, т. е. в (13.20) положить  $t_1 - t_0 = 0$ , то (13.20) дает  $\mu_3 = \mu_0$ , а (13.15) и (13.18) превращаются в (15.1) и (15.2) соответственно, что и должно быть.

Предположим теперь, что в момент  $t = t_1$  освещение выключается. Нас сейчас будет интересовать поведение поверхности после выключения освещения, т. е. при  $t \geq t_1$ . По-прежнему будем ограничиваться случаями (13.16). Концентрация хемосорбированных частиц  $N(t)$  при  $t \geq t_1$  будет релаксировать к своему исходному значению, которое она имела до включения освещения, по закону (12.8). В (12.8) следует считать согласно (15.2) (полагая в (15.2)

$\delta \ll 1$ ), (12.13) и (12.14):

$$t = t_1, \quad a = a_0, \quad \mu = \mu_0, \\ N_i = N_1 = (b_1/b) \mu'_1 X^*, \quad X_i = X_1 = \mu_1 X^*, \quad (15.3)$$

где приняты обозначения

$$\mu'_1 = \mu \{1 - [(\mu - \mu_0)/\mu] \exp[-k(t_1 - t_0)]\}, \\ \mu_1 = \mu \{1 - [(\mu - \mu_0)/\mu] \exp[-a(t_1 - t_0)]\}. \quad (15.4)$$

Полагая [см. (13.9)]

$$a_0 \ll b,$$

будем иметь

$$N(t) = (b_1/b) \mu_0 X^* \{1 + [(\mu'_1 - \mu_1)/\mu_0] \exp[-b(t - t_0)] - \\ - [(\mu_0 - \mu_1)/\mu_0] \exp[-a_0(t - t_1)]\}. \quad (15.5)$$

Прежде всего рассмотрим случай (13.16а), где согласно (13.19)  $k = a$  и, следовательно, согласно (15.4)  $\mu'_1 = \mu_1$ . При этом уравнение (15.5) принимает вид

$$N(t) = (b_1/b) \mu_0 X^* \{1 - \\ - [(\mu_0 - \mu_1)/\mu_0] \exp[-a_0(t - t_1)]\} = (b_1/b) X(t), \quad (15.6)$$

где  $X(t)$  имеет вид (12.13). Мы имеем здесь [как и в (13.11)] адсорбционное равновесие на изменяющемся (релаксирующем) числе адсорбционных центров. Уравнению (15.6) соответствует участок  $BC$  на кривой, изображенной на рис. 13, а. (Заметим, что кривая  $ABG$  на этом рисунке соответствует уравнению (15.2), ср. с рис. 12.)

Обратимся теперь к случаю (13.16б), когда  $k = b$  и, следовательно,  $\mu'_1 \neq \mu_1$ . Уравнению (15.5) в этом случае соответствует кривая  $BDEF$  на рис. 13, проходящая через максимум (минимум) при  $t = t_1$ . Разлагая  $N = N(t)$  в (15.5) в ряд около точки  $t = t_1$  и принимая во внимание (13.10), легко показать, что для точки максимума (точка  $D$  на рис. 13, а) будем иметь:

$$t^* = t_1 + \Delta t, \quad \text{где } \Delta t = 1/b, \quad (15.7a)$$

$$N^* = N_1 + \Delta N, \quad \text{где } \Delta N = (b_1/2b) (\mu_1 - \mu'_1) X^*. \quad (15.7b)$$

Можно также легко показать, что (см. рис. 13, а, б):

$$t'_1 - t = 2/b = 2\Delta t,$$

$$\begin{aligned} N_\infty - N_1 &= (b_1/b) (\mu_1 - \mu'_1) X^* = \\ &= (b_1/b) (\mu - \mu_0) X^* \exp[-b(t_1 - t_0)] = 2\Delta N. \end{aligned}$$

Мы здесь вновь встречаемся с «памятью» полупроводника, проявляющейся в «эффекте последействия»: адсорбция (десорбция) продолжается в течение некоторого времени после выключения освещения так, как если бы освещение вовсе не было прервано. Для величины эффекта  $\Delta N$  имеем согласно (15.76) и (15.4):

$$\begin{aligned} \Delta N &= (b_1/2b) (\mu_1 - \mu'_1) X^* = \\ &= (b_1/2b) (\mu - \mu_0) X^* \times \\ &\times \exp[-b(t - t_0)]. \quad (15.8) \end{aligned}$$

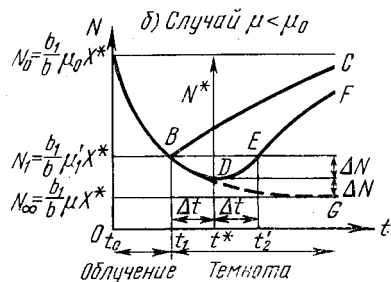
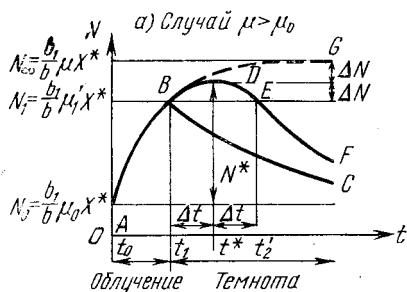


Рис. 13.

проводнике при корпускулярном облучении и сохраняющимся после прекращения облучения, а неравновесным носителям, локализуемым под влиянием освещения на биографических (не радиационных) дефектах и остающимся в таком состоянии достаточно длительное время. «Память» этого типа возникает у всякого полупроводника, у которого адсорбционными центрами служат локализованные носители.

В заключение подведем итог. Мы рассматривали «память» полупроводника, проявляющуюся во влиянии предварительного освещения на последующую темновую и фотоадсорбцию (§ 13) и в «эффекте последействия» (§ 15). В этих случаях «память» обязана своим происхождением не радиационным дефектам, возникающим в полу-

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

§ 16. Влияние освещения  
на адсорбционную способность поверхности

Обратимся к экспериментальным данным, обзор которых был дан в § 2. Эти данные на первый взгляд в известной мере противоречивы. Мы рассмотрим их с позиций развитой теории.

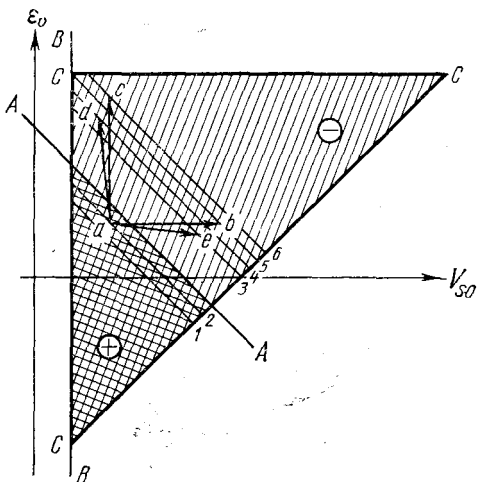


Рис. 14.

Прежде всего рассмотрим вопрос о влиянии условий опыта и обработки образца на знак и абсолютную величину фотоадсорбционного эффекта. С этой целью вернемся к рис. 6, часть которого, относящаяся к адсорбции акцепторных частиц (кислород), повторена на рис. 14.

Обработка образца или изменение условий опыта (давление, температура) приводят к изменению значения величины  $V_s$  или  $\varepsilon_v$  (или обеих этих величин одновременно), т. е. к перемещению на рис. 14 из одной точки в другую. Прямые, параллельные прямой  $AA$  на рис. 14, представляют собой геометрические места точек, для которых  $\Phi = \text{const}$ , причем эти прямые перенумерованы на рис. 14 в порядке убывания  $\Phi$  (имеется в виду алгебраическое значение  $\Phi$ ). Прямая  $AA$ , соответствующая значению  $\Phi = 0$ , делит таким образом поле  $ССС$  на области положительного и отрицательного эффектов (область слева и справа от прямой  $AA$  соответственно). Все экспериментальные данные могут быть разбиты на три группы.

1. К первой группе относятся все те работы, в которых исследуются такие воздействия на образец, при которых изменяется  $V_s$ , но  $\varepsilon_v$  остается постоянным. Это — воздействия, изменяющие поверхность, но не затрагивающие объема. Примером может служить исследование влияния давления газа, в атмосфере которого находится полупроводник, на его фотоадсорбционные свойства. Если этот газ — кислород, а адсорбирующиеся частицы — акцепторы (например, тот же кислород), то по мере увеличения давления мы перемещаемся слева направо на рис. 14, как это указано горизонтальной стрелкой  $ab$ . При этом, как видно из рисунка, величина положительного эффекта убывает, и положительный эффект может уступить место отрицательному.

Именно это наблюдали Ромеро-Росси и Стон [5, 6], имевшие дело с системой  $ZnO + O_2$  при комнатной температуре: при малых давлениях они наблюдали фотоадсорбцию, которая, однако, при повышении давления сменялась фотодесорбцией, возрастающей при возрастании давления. Подчеркнем, что здесь существенно, чтобы температура была не слишком высока. При достаточно высоких температурах происходит окисление образца, и одновременно с увеличением  $V_s$  уменьшается  $\varepsilon_v$  (см. ниже).

Другим примером является увеличение  $V_s$ , происходящее за счет удаления с поверхности хемосорбированных на ней донорных частиц. При этом  $V_s$  должно возрастать и, как это видно из рис. 14, фотоадсорбция должна ослабевать. Это находится в согласии с данными Стона

[6, 8], который имел дело с системой  $TiO_2 + O_2$  и наблюдал уменьшение фотодсорбции по мере удаления с поверхности связанной воды (донор).

Еще одним примером может служить гидроксильное покрытие поверхности, при котором увеличивается отрицательный заряд поверхности, увеличивается  $V_s$  и, следовательно, мы перемещаемся на рис. 14 слева направо по горизонтали. При этом, как видно из рис. 14, фотодсорбция должна возрастать, что и наблюдается в действительности [36].

Отметим в качестве еще одного примера влияние хемосорбированной воды на фотодсорбцию  $O_2$ . Появление на поверхности молекул  $H_2O$  (донорные молекулы) перемещает нас на рис. 14 справа налево по горизонтали, т. е. стимулирует фотодсорбцию, что находится в согласии с экспериментальными данными [39].

Наконец, делается понятным влияние внешнего электрического поля на фотодсорбционный эффект. Поле, увеличивающее  $V_s$  (загибающее зоны вверх), т. е. обогащающее приповерхностный слой полупроводника дырками, должно, как мы видим из рис. 14, стимулировать фотодсорбцию. Поле противоположного направления (понижающее  $V_s$ ), наоборот, должно подавлять фотодсорбцию. Это — как раз то, что наблюдается в действительности [37].

2. Ко второй группе работ принадлежат те, в которых обработка образца сопровождается изменением  $\epsilon_0$  при  $V_s$ , сохраняющимся неизменным. Сюда относятся, по-видимому, работы по влиянию легирования на фотодсорбционные свойства в случае так называемой «квазиизолированной» поверхности (широко распространенный случай, когда  $V_s$  не изменяется при изменении  $\epsilon_0$ , см. [17, 18]). При введении донорной примеси мы перемещаемся снизу вверх на рис. 14, как это указано вертикальной стрелкой  $ac$ , а при введении акцепторной примеси — в обратном направлении.

Это согласуется с данными Квана [7] ( $O_2$  на  $ZnO$ ): в то время как образец, содержащий литий (акцептор), обладал положительным эффектом, на образце, содержащем алюминий (донор), в соответствии с рис. 14, наблюдался отрицательный эффект.

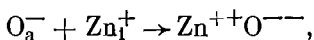
Это находится в согласии также с наблюдениями Ромеро-Росси и Стона [5, 6] (та же система:  $O_2$  на  $ZnO$ ),



которые работали в области положительного эффекта: легирование литием (акцептор) усиливало, а легирование галлием (донор) ослабляло эффект, как это и следует из рис. 14.

3. К третьей наиболее обширной группе следует отнести все те работы, в которых обработка образца сопровождается изменением одновременно как  $V_s$ , так и  $\epsilon_v$ . Это — наиболее распространенный случай. Сюда относятся многочисленные работы, в которых исследуется влияние степени окисления образца на величину и знак фотоадсорбционного эффекта.

Рассмотрим механизм окисления образца на примере  $ZnO$  — адсорбента, наиболее распространенного в фотоадсорбционных исследованиях. При высоких температурах ( $> 200^\circ C$ ) адсорбция кислорода на  $ZnO$  имеет необратимый характер. Стоун и другие авторы [5, 10, 33] объясняют это превращением адсорбированных ионов  $O^-$  в ионы  $O^{--}$  в результате выхода на поверхность междуузельных ионов  $Zn^+$  и реакции



где  $O_a^-$  обозначает адсорбированный ион кислорода, а  $Zn_i^+$  междуузельный ион цинка). Эта реакция вступает в игру лишь при достаточно высоких температурах, при которых обеспечивается диффузия междуузельных ионов  $Zn_i^+$  из объема полупроводника к его поверхности под влиянием электрического поля, создаваемого хемосорбированными ионами  $O^-$ . Согласно этой точке зрения, разделяемой многими авторами, адсорбция кислорода на окиси цинка при высоких температурах представляет собой не что иное, как рост кристалла, сопровождаемый уменьшением содержания в нем сверхстехиометрического цинка, т. е. уменьшением  $\epsilon_v$ .

Таким образом, при окислении образца одновременно с увеличением  $V_s$  происходит уменьшение  $\epsilon_v$ . В результате мы оказываемся переброшенными, например, из точки  $d$  в точку  $a$  на рис. 14, или, например, из точки  $a$  в точку  $e$ . В первом случае (переход  $d \rightarrow a$ ) отрицательный эффект сменяется положительным; во втором случае (переход  $a \rightarrow e$ ), наоборот, положительный эффект уступает место отрицательному.

С первым случаем имели дело Кван и Фуйита [9], Бэрри [10], Теренин и Соловницын [11], исследовавшие систему  $ZnO + O_2$ , а также Кеннеди и др. [12, 13], работавшие с системой  $TiO_2 + O_2$ . При окислении образца фотодесорбция сменялась фотоадсорбцией. Сюда же относятся работы Ромеро-Росси и Стона [5, 6] ( $ZnO + O_2$ ), а также Квана [7] ( $TiO_2 + O_2$ ), наблюдавших при высоких температурах (выше  $400^\circ C$ ) смену фотодесорбции фотоадсорбцией при повышении давления кислорода (т. е. при повышении степени окисления образца).

Со вторым случаем имели дело, по-видимому, Габер и Ковальская [14], а также Ромеро-Росси и Стон [5] ( $ZnO + O_2$ ), согласно которым при окислении образца фотоадсорбция сменялась фотодесорбцией.

В заключение этого параграфа остановимся на одном важном следствии, вытекающем из теории. Как мы видели, фотоадсорбция обуславливается тем, что при освещении увеличивается содержание на поверхности заряженной формы хемосорбции, в то время как содержание нейтральной формы под влиянием освещения не меняется (см. § 6). Заряженная же форма, как это следует из электронной теории хемосорбции [17, 18] и как мы это особо отмечали в § 4, может рассматриваться как необратимая форма хемосорбции. Таким образом, фотоадсорбция должна быть необратимой. После выключения освещения поверхность достаточно медленно возвращается к равновесному состоянию, сохраняя на себе достаточно долгое время молекулы, дополнительно адсорбированные под влиянием освещения. Нагревание ускоряет этот процесс. Это как раз то, что наблюдается в действительности (см., например, [6, 8, 9]) и является весьма характерным для фотоадсорбции.

## § 17. Эффекты «памяти» при фотоадсорбции

Обратимся теперь к вопросу о «памяти» у полупроводника, т. е. к вопросу о том, насколько долго после прекращения облучения в полупроводнике, и в частности на его поверхности, сохраняются изменения, вызванные облучением. Если термин «облучение» понимать здесь в широком смысле, имея в виду не только электромагнитное освещение (видимый и ультрафиолетовый свет,

рентгеновы и гамма-лучи), которым мы ограничивались выше, но и облучение корпускулами (бомбардировка образца нейтронами, протонами, альфа-частицами, электронами), то ответ на поставленный вопрос оказывается различным в различных случаях [32, 34]:

а) Возможен предельный случай, когда полупроводник, однажды подвергнутый облучению, запоминает это навсегда. С этим случаем мы часто встречаемся при облучении тяжелыми частицами, вызывающими ядерные реакции в полупроводнике. Здесь облучение выступает в роли фактора, обогащающего полупроводник примесью: на месте регулярных атомов решетки возникают чужеродные атомы. Это — необратимый процесс. В части III этой книги мы еще вернемся к этому случаю.

б) Часто мы имеем дело с более общим случаем, когда полупроводник «помнит» об облучении некоторое время, а затем постепенно «забывает» о нем. Это — случай, когда облучение, не изменяя химического состава полупроводника, приводит к возникновению в нем структурных (радиационных) дефектов, т. е. вызывает дополнительный «беспорядок» в решетке. Этот процесс также вполне эквивалентен введению в полупроводник примесей, поскольку на языке физики полупроводников слова «дефект» и «примесь» являются, как мы знаем, синонимами. Все структурно-чувствительные свойства полупроводника немедленно откликаются на этот процесс. Радиационный «беспорядок», возникший при облучении, после прекращения облучения постепенно рассасывается и при том тем быстрее, чем выше температура. Таким образом, нагревание представляет собой фактор, заставляющий полупроводник скорее забыть об облучении. «Примеси», возникшие в полупроводнике таким путем, с течением времени исчезают. Этим они отличаются от примесей, возникающих в качестве продуктов ядерных реакций. Этот случай также будет нами подробно рассмотрен в части III этой книги.

в) Наконец, в случае электромагнитного облучения, который нас здесь особо интересует, когда облучение сводится к непосредственной ионизации, вызывая появление неравновесных носителей в полупроводнике, но не приводя, однако, при этом к рождению структурных дефектов и химически чужеродных примесей, мы имеем дело с еще одним предельным случаем. В этом случае полупро-

водник помнит об облучении, как правило, пока он находится под облучением. После прекращения облучения полупроводник быстро, часто практически мгновенно, возвращается к своему исходному равновесному состоянию. В ряде случаев, однако, память об облучении сохраняется более или менее длительное время. Именно с такой «памятью» не тривиального происхождения (не связанной с возникновением радиационных дефектов) мы имеем дело при фотоадсорбционном эффекте. Именно она являлась предметом нашего внимания в предыдущих параграфах.

Возвратимся к некоторым закономерностям, перечисленным в § 2, в которых проявляется «память», возникающая у поверхности при освещении.

1. После предварительного освещения адсорбционная способность (в темноте) часто оказывается увеличенной. Эта дополнительная адсорбционная способность  $\Delta N$ , как было показано, дается формулой (13.5б), которую мы здесь приведем еще раз:

$$\Delta N = \frac{b_1}{a_0 - b} (\mu_2 - \mu_0) X^* \{ \exp[-b(t - t_0)] - \exp[-a_0(t - t_2)] \}, \quad (17.1)$$

где [см. (13.8)]

$$\mu_2 - \mu_0 = (\mu - \mu_0) \{ 1 - \exp[-a(t_1 - t_0)] \} \exp[-a_0(t_2 - t_1)]. \quad (17.2)$$

Здесь  $t_0$  и  $t_1$  — моменты соответственно включения и выключения освещения в вакууме, а  $t_2$  (где  $t_2 > t_1$ ) — момент впуска газа (начало адсорбции); остальные обозначения те же, что и в § 13.

Анализируя формулы (17.1) и (17.2), мы приходим к заключению, что дополнительная адсорбционная способность  $\Delta N$ , обусловленная предварительным освещением,

а) тем больше, чем длительнее световая экспозиция  $t_1 - t_0$ , и, по мере увеличения этой экспозиции, стремится к насыщению;

б) тем меньше, чем длительнее темновая выдержка  $t_2 - t_1$ , следующая за световой экспозицией, и, по мере увеличения этой выдержки, стремится к нулю.

Эти результаты находятся в полном согласии с экспериментальными данными (данные Солоницына [15], см. § 2).

2. Фотоадсорбционная способность  $\Delta N(t)$  поверхности (т. е. адсорбционная способность при наличии освещения) также часто оказывается измененной после предварительного освещения. Для  $\Delta N(\infty)$ , т. е. для фотоадсорбционной способности при установившемся адсорбционном равновесии, мы имеем (см. (13.22))

$$\Delta N(\infty) = \frac{b_1}{b} (\mu - \mu_0) X^* \{1 - \exp[-a(t_1 - t_0)] \exp[-a_0(t_3 - t_1)]\}, \quad (17.3)$$

где  $t_0$  и  $t_1$  — моменты включения и выключения предварительного освещения, а  $t_3$  — начало фотоадсорбции ( $t_3 > t_1$ ).

Анализируя формулу (17.3), мы приходим к заключению, что фотоадсорбционная способность

а) тем меньше, чем больше  $t_1 - t_0$ , т. е. чем длительнее было предварительное освещение образца;

б) тем больше, чем больше  $t_3 - t_1$ , т. е. чем длительнее темновая выдержка после предварительного освещения;

в) вовсе исчезает в пределе при достаточно большом  $t_1 - t_0$  и достаточно малом  $t_3 - t_1$ .

Эти результаты также находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (данные Кукельберга [16], см. § 2).

3. «Память», возникающая у поверхности при фотоадсорбции, проявляется также в «эффекте последействия», который состоит в том, что фотоадсорбция, протекающая при освещении, продолжается некоторое время и после выключения освещения. Величина эффекта может быть охарактеризована количеством молекул  $\Delta N$ , адсорбированных дополнительно после прекращения освещения. Эта величина дается формулой (15.8), которую мы здесь не будем повторять.

Анализируя формулу (15.8) и возвращаясь к обозначениям, принятым в § 15, мы приходим к заключению, что

а) «эффект последействия» имеет место только при  $a \gg b$  (только в этом случае  $\mu'_1 \neq \mu$ );

б) «эффект последействия» тем меньше, чем больше  $(t_1 - t_0)$ , т. е. чем позже прервано освещение или чем дольше полупроводник держался под освещением;

в) зависимость «эффекта последействия»  $\Delta N$  от температуры  $T$  определяется множителем  $b$  в экспоненте (15.8),

и, следовательно, согласно (12.7) и (11.3), «эффект послед- действия»  $\Delta N$  резко падает с повышением температуры.

Заметим, что при  $t \gg t_1$  уравнение (15.5) как в случае  $a \ll b$ , так и в случае  $a \gg b$  превращается в уравнение (15.6). Таким образом, спустя достаточный промежуток времени после выключения освещения концентрация хемосорбированных частиц  $N$  релаксирует в обоих слу- чаях (13.16а) и (13.16б) по одинаковому закону (15.6). Эта релаксация протекает тем быстрее, чем больше  $a_0$ ; и, следовательно, согласно (12.5) и (11.3), резко уско- ряется с повышением температуры.

Все эти закономерности находятся в согласии с экспе- риментальными данными (см. § 2). Впервые эффект после- действия (или, как его иначе называют, «постэффект») был обнаружен и исследован Ку- кельбергом [16].

В заключение остановимся на одной особенности фотоад- сорбции, вытекающей из тео- рии. Кинетика фотоадсорбции описывается уравнением (15.1) или, в предельном случае,  $a \ll b$  и  $a \gg b$ , уравнением (15.2), в которых  $t_0$  — момент вклю- чения освещения. Кинетиче- ские кривые (15.1) и (15.2) для случая  $\mu > \mu_0$  изображены на рис. 15 соответственно сплошной и штриховой кривыми. Нас будет интересовать кинетика в начальный период, т. е. непосредственно после включения освещения.

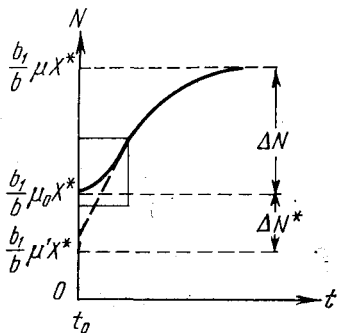


Рис. 15.

Разлагая в ряд экспоненты в (15.1) и (15.2) вблизи точки  $t = t_0$ , получаем для (15.1) и (15.2) соответственно:

$$N(t) = \frac{b_1}{b} \mu_0 X^* + \frac{ab_1}{2} (\mu - \mu_0) X^* (t - t_0)^2, \quad (17.4)$$

$$N(t) = \frac{b_1}{b} \mu^* X^* + \frac{b_1}{b} k \frac{\mu - \mu_0}{1 - \delta} X^* (t - t_0), \quad (17.5)$$

где принято обозначение

$$\mu^* = \mu - (\mu - \mu_0)/(1 - \delta). \quad (17.6)$$

Уравнение (17.4) свидетельствует о наличии на начальном участке кинетической кривой «индукционного периода», когда скорость адсорбции с течением времени не уменьшается, а наоборот, увеличивается, т. е.

$$(d^2N/dt^2) > 0.$$

На рис. 15 соответствующий участок кинетической кривой заключен в рамку. Такой «индукционный период» действительно иногда наблюдается (см. § 2).

Принимая обозначения (см. рис. 15):

$$\begin{aligned}\Delta N &= (b_1/b)(\mu - \mu_0)X^*, \\ \Delta N^* &= [b/(b + c)](\mu - \mu^*)X^*,\end{aligned}$$

мы замечаем, что, согласно (17.5):

$$\Delta N^* = \frac{b}{b+c} (\mu - \mu_0) X^* \frac{\delta}{1-\delta} = \Delta N \frac{\delta}{1-\delta}.$$

Мы видим, что  $\Delta N^* \rightarrow 0$  при  $\delta \rightarrow 0$ , т. е. «индукционный период» исчезает.

## § 18. Некоторые теоретические прогнозы

В этой книге развита общая теория фотоадсорбционного эффекта на идеальной и реальной поверхности полупроводника, пытающаяся объяснить с единой точки зрения все разнообразие экспериментальных фактов, кажущихся подчас противоречивыми. Теория фотоадсорбционного эффекта, как всякая физическая теория вообще, не только объясняет существующие экспериментальные факты и закономерности, но в то же время предсказывает новые факты и закономерности, которые вытекают из теории и которые могут быть и должны быть проверены экспериментально. Таким образом, теория всегда следует за экспериментом и в то же время ведет его за собой.

Остановимся в заключение на некоторых прогнозах, вытекающих из теории и ждущих экспериментального подтверждения.

1. Мы видим, что абсолютная величина и знак фотоадсорбционного эффекта определяются не только условиями опыта, но и биографией образца, т. е. зависят от той обработки, которой подвергался образец до освещения. Биография образца описывается в теории параметрами

$\varepsilon_v$  и  $V_s$ , из которых первый характеризует положение уровня Ферми в глубине кристалла, а второй — степень приповерхностного загиба зон.

Из того факта, что фотоадсорбционный эффект  $\Phi$  зависит от  $\varepsilon_v$ , вытекает необходимость корреляции между величиной фотоадсорбционного эффекта и исходной (темновой) электропроводностью полупроводника. В случае акцепторных частиц чем меньше электронная составляющая проводимости, чем больше дырочная составляющая при заданной температуре, т. е. чем больше  $\varepsilon_v$  (мы пренебрегаем влиянием поверхности на проводимость, что можно делать в случае достаточно массивного полупроводника), тем больше  $\Phi$  по своей абсолютной величине. В случае донорных частиц мы имеем обратную зависимость. Представляла бы интерес экспериментальная проверка этого теоретического прогноза.

2. Из того факта, что фотоадсорбционный эффект  $\Phi$  зависит от  $V_s$ , вытекает зависимость величины и знака эффекта от величины и направления внешнего электрического поля, приложенного перпендикулярно к поверхности полупроводника. Поэтому представляет интерес исследование фотоадсорбционного эффекта в комбинации с эффектом поля, т. е. исследование совместного действия на полупроводник освещения и внешнего электрического поля. Действительно, изменение напряженности электрического поля позволяет изменять в широких пределах степень загиба зон  $V_s$ . Это значит, что при изменении напряженности внешнего поля мы перемещаемся на рис. 3, 4, 6, 14 по горизонтальной прямой, что приводит к изменению абсолютной величины фотоадсорбционного эффекта. Этот теоретический прогноз, как мы уже упоминали (см. § 16), недавно был подтвержден экспериментально [37, 38]. Более того, повышение напряженности поля может привести, как это видно из рисунков, к перемене знака эффекта. Иначе говоря, следует ожидать, что в определенных случаях на одном и том же образце при одних и тех же условиях может осуществляться как положительный, так и отрицательный фотоадсорбционный эффект в зависимости от величины и направления приложенного к образцу внешнего электрического поля. Представляла бы интерес экспериментальная проверка и этого теоретического прогноза.



3. Из того факта, что величина  $\Phi$  зависит от величины

$$\varepsilon_s = \varepsilon_v - V_s,$$

вытекает необходимость корреляции между фотоадсорбционным эффектом и работой выхода исходного образца. Действительно, работа выхода с точностью до аддитивной константы совпадает с величиной  $(\varepsilon_i^- - \varepsilon_s)$ , представляющей глубину залегания уровня Ферми под зоной проводимости в плоскости поверхности. Переходя от образца к образцу, отличающимся методом приготовления, мы должны наблюдать (пренебрегая происходящим при этом изменением дипольной составляющей работы выхода) симбатные изменения работы выхода и величины фотоадсорбционного эффекта. Этот теоретический прогноз также представляло бы интерес проверить экспериментально.

4. Мы видим, что в некоторых случаях при фотоадсорбции имеет место «эффект последействия»: адсорбция продолжается некоторое время после выключения освещения. Этот эффект, вытекающий из теории, наблюдается, как мы уже отмечали, экспериментально. Заметим, однако, что из теории вытекает возможность «эффекта последействия» не только при фотоадсорбции (см. рис. 13, а), но также в определенных условиях и при фотодесорбции (см. рис. 13, б), что до сих пор экспериментально не было исследовано. Представляли бы интерес поиски этого эффекта (десорбция, вызываемая освещением и продолжающаяся некоторое время после выключения освещения).

Конечно, эксперимент всегда является судьей теории. Теория всегда из него исходит и всегда к нему возвращается. Само построение настоящей книги является иллюстрацией этого. Теория, оторванная от эксперимента, бессмысленна, в то время как эксперимент, лишенный теории, слеп. Теория, подобно театральной рампе, освещает эксперимент.

Фотоадсорбционный эффект привлекает и будет привлекать внимание исследователей (как экспериментаторов, так и теоретиков), ибо изучение фотоадсорбционного эффекта является наиболее прямым путем для раскрытия электронного механизма хемосорбционных процессов.

## ЧАСТЬ II

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА

---

### Г Л А В А 7

#### МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛУПРОВОДНИКА

##### § 19. Свободные валентности поверхности

Известно, что многие полупроводники служат катализаторами для многих химических реакций. При этом существенно, что в химических процессах, протекающих на поверхности, свободные электроны и дырки кристаллической решетки оказываются «важными действующими лицами». Их роль обусловлена тем, что они выполняют в этих процессах, как мы это уже отмечали в § 10 и как это будет видно из дальнейшего, функции свободных валентностей, способных разрывать валентные связи внутри хемосорбированных частиц и насыщаться за счет этих связей [1—5].

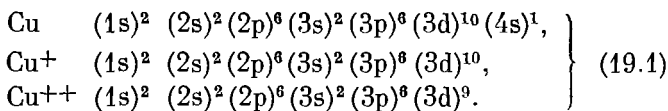
Эти функции свободных электронов и дырок вытекают уже из самого понятия «свободный электрон» или «свободная дырка». Мы поясним это на двух предельных случаях: чисто гомеополярного и чисто ионного кристалла.

В качестве примера гомеополярного кристалла рассмотрим кристалл германия. В таком кристалле каждый атом Ge, являющийся четырехвалентным, окружен четырьмя ближайшими соседями, с которыми он связан четырьмя валентными связями. В каждой такой связи участвуют два электрона: электрон данного атома и электрон соседа. Таким образом, в решетке германия все четыре валентные электрона каждого атома использованы для образования связей и не могут участвовать в проводимости. Наличие свободного электрона или свободной дырки в таком кристалле означает наличие

среди атомов Ge иона  $Ge^-$  или, соответственно, иона  $Ge^+$ . Такие ионные состояния способны странствовать по решетке, передаваясь с одного атома Ge на соседний атом Ge. Ион  $Ge^-$  пятивалентен, причем, будучи окружен четырьмя атомами Ge, сохраняет свою пятую валентность ненасыщенной. Ион  $Ge^+$  трехвалентен, так что валентность одного из его четырех соседей оказывается ненасыщенной. Таким образом, свободный электрон и свободная дырка в решетке германия могут рассматриваться как свободные (ненасыщенные) валентности, блуждающие по кристаллу.

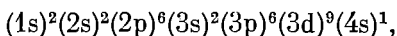
В качестве типичного примера ионного кристалла рассмотрим кристалл NaCl. Ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  обладают замкнутыми электронными оболочками и в этом смысле являются аналогами атомов нулевой группы. Наличие свободного электрона в кристалле NaCl означает наличие «лишнего» электрона, посаженного на ион  $Na^+$  сверх замкнутой оболочки. Такой электрон может трактоваться как свободная положительная валентность. Наличие дырки означает, что у одного из ионов  $Cl^-$  один электрон изъят из замкнутой оболочки. Такая дырка, следовательно, может трактоваться как свободная отрицательная валентность.

В качестве еще одного примера рассмотрим кристалл  $Cu_2O$ , который будем трактовать как ионный кристалл, в котором свободному электрону соответствует состояние Cu, а свободной дырке — состояние  $Cu^{++}$ , блуждающие по регулярным ионам  $Cu^+$  решетки. В атоме Cu и в ионах  $Cu^+$  и  $Cu^{++}$  мы имеем следующее размещение электронов по группам и слоям:



Ион  $Cu^+$  обладает замкнутой электронной оболочкой (валентность 0), атом Cu характеризуется наличием одного электрона сверх замкнутой оболочки (валентность +1), а ион  $Cu^{++}$  — отсутствием одного электрона в замкнутой оболочке (валентность -1). Таким образом, и в этом случае свободный электрон эквивалентен ненасыщенной положительной валентности, а свободная дырка — ненасыщенной отрицательной валентности.

Заметим попутно, что помимо свободных электронов и дырок в роли свободных валентностей в кристалле могут выступать так называемые экситоны Френкеля, т. е. возбужденные атомы или ионы решетки, способные передавать свое возбуждение соседним одноименным атомам или ионам. Примером может служить та же решетка  $\text{Cu}_2\text{O}$ , в которой экситон Френкеля представляет собой возбужденный ион  $\text{Cu}^+$ , характеризующийся следующей электронной структурой:



отличающейся от нормальной структуры (19.1) перемещением электрона внутри иона  $\text{Cu}^+$  из 3d-оболочки в оболочку 4s. При таком возбуждении ион  $\text{Cu}^+$  сохраняет, естественно, свой заряд неизменным, но приобретает свободную валентность.

Свободные валентности такой экситонной природы могут играть роль в полупроводниках, в состав которых в качестве одной из компонент входит переходной металл, обладающий незаполненной или легко освобождаемой внутренней электронной оболочкой. Этим, быть может, обусловлены некоторые специфические каталитические свойства таких полупроводников. Однако роль френкелевских экситонов в явлениях хемосорбции и катализа пока почти не исследована, и мы в дальнейшем совсем не будем рассматривать свободные валентности такого экситонного происхождения.

Трактовка свободных электронов и дырок как свободных валентностей весьма удобна при описании химических процессов, протекающих на поверхности полупроводника. При такой трактовке свободным валентностям поверхности оказывается необходимым приписать следующие свойства [3, 5].

1. Каждая свободная валентность имеет некоторую среднюю продолжительность жизни, т. е. валентности способны возникать и исчезать. Кристалл непрерывно порождает и поглощает валентности.

2. Свободные валентности не локализованы в решетке, а способны блуждать по кристаллу. Иначе говоря, пока мы имеем дело с идеальной решеткой, свободную валентность равновероятно встретить в любом месте кристалла.

3. Равновесная концентрация свободных валентностей в кристалле и на его поверхности зависит не только от природы кристалла, но и от условий: она возрастает при увеличении температуры и может быть искусственно увеличена или уменьшена в результате внешних воздействий на кристалл (введение примесей и др.).

4. Между объемом и поверхностью кристалла осуществляется непрерывный обмен валентностями: валентности уходят с поверхности в объем и, наоборот, приходят на поверхность из объема, так что объем кристалла играет роль резервуара, поглощающего свободные валентности поверхности и поставляющего их на поверхность.

5. Свободные валентности в кристалле могут образовывать пары, каждая из которых может странствовать в кристалле как некое целое до тех пор, пока она не будет диссоциирована. Такие образования хорошо известны в теории твердого тела. Пара разноименных валентностей в ионном кристалле (электрон + дырка), связанных кулоновским взаимодействием, представляет собой то, что называют *экситоном Мотта*. Пара одноименных валентностей (электрон + электрон или дырка + дырка), связанных обменным взаимодействием, представляет собой так называемый *дублон*. Такие образования были исследованы в [6, 7].

Поскольку свободные электроны и дырки кристалла выполняют функции свободных, соответственно, положительных и отрицательных валентностей (речь идет о кристаллах с более или менее ярко выраженными ионными связями), то отсюда следует, что «слабая» форма хемосорбции представляет собой такую форму хемосорбции, которая осуществляется без участия свободных валентностей поверхности, в то время как «прочная» хемосорбция означает вовлечение в связь свободной валентности поверхности, которая при этом локализуется и связывается с валентностью адсорбируемой частицы. Мы имеем акцепторную или донорную форму «прочной» хемосорбции в зависимости от того, какая именно свободная валентность поверхности (положительная или отрицательная) используется при этом.

В случае реальной поверхности свободные (ненасыщенные) валентности могут застревать (локализоваться) на дефектах поверхности. Такой дефект поверхности,

связанный с локализованной на нем ненасыщенной валентностью, может трактоваться как адсорбционный центр. Некоторые особенности адсорбции на таких центрах были рассмотрены в главе 4.

Освещение кристалла может вызвать изменение концентрации ненасыщенных валентностей на его поверхности (как свободных, так и локализованных на дефектах). Это может иметь своим следствием, как мы увидим ниже, изменение каталитической активности поверхности (фотокаталитический эффект).

## § 20. Валентно-насыщенные и радикальные формы хемосорбции

Привлечение свободной валентности поверхности к участию в хемосорбционной связи приводит к тому, что валентно-насыщенная частица превращается в радикал, а радикал, наоборот, в валентно-насыщенное образование. При адсорбции на идеальной поверхности в обоих случаях хемосорбированная частица оказывается связанной с электрическим зарядом; при адсорбции на реальной поверхности (адсорбция на дефекте) в обоих случаях она может оставаться электрически нейтральной. Это станет ясным из приводимых ниже примеров.

Таким образом, наряду с заряженными и нейтральными формами хемосорбции, о которых шла речь в части I этой книги, следует различать радикальные и валентно-насыщенные формы хемосорбции, т. е. такие формы, при которых хемосорбированная частица сидит на поверхности в виде радикала или ионорадикала, и такие формы, при которых та же частица образует с поверхностью валентно-насыщенное образование.

Естественно, что при радикальных формах хемосорбции хемосорбированная частица обладает повышенной реакционной способностью, т. е. повышенной способностью вступать в химическое соединение с другой хемосорбированной частицей или с частицей, налетающей из газовой фазы. Мы приходим к выводу, что различные формы хемосорбции различаются не только характером связи, прочностью связи и зарядовым состоянием, но в то же время и реакционной способностью хемосорбированной

частицы. Приведем примеры радикальных и валентно-насыщенных форм хемосорбции на идеальной поверхности [2].

На рис. 16 изображены с помощью символических валентных черточек различные формы хемосорбции для атома Н. При «слабой» связи электрон атома Н остается неспаренным, и в этом смысле свободную валентность

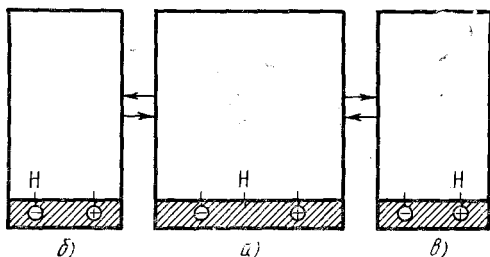


Рис. 16.

атома Н можно считать ненасыщенной. Эта форма связи представляет собой, таким образом, радикальную форму хемосорбции, символически изображенную на рис. 16, а. При переходе к «прочной» акцепторной или донорной связи в связь вовлекается свободный электрон решетки, локализующийся и спаривающийся с электроном атома Н, или, соответственно, свободная дырка, рекомбинирующая с электроном атома Н. В обоих случаях можно считать, что свободная валентность атома Н насыщается (соответственно положительной или отрицательной) валентностью поверхности. Взаимное насыщение двух одноименных валентностей (положительная валентность атома Н + свободная положительная валентность поверхности) приводит к образованию гомеоплярной связи; взаимное насыщение двух разноименных валентностей (положительная валентность атома Н + свободная отрицательная валентность поверхности) — к образованию ионной связи. «Прочная» акцепторная связь, так же как и «прочная» донорная связь, в данном случае представляет собой, таким образом, валентно-насыщенные формы хемосорбции. Они символически изображены на рис. 16, б и в соответственно.

На рис. 17 изображены «слабая» и «прочная» акцепторная связи для молекулы  $O_2$ . При «слабой» связи (рис. 17, а) все валентности замкнуты: молекула  $O_2$  образует с поверхностью валентно-насыщенное образование. При «прочной» связи (рис. 17, б) хемосорбированная молекула  $O_2$  представляет собой ионорадикал. Эта форма хемосорбции в данном случае является радикальной формой. То же самое может быть повторено в отношении атома  $O$ .

Представляют интерес различные формы хемосорбции молекулы воды. На рис. 18, а изображена «слабая» связь для молекулы  $H_2O$ . Заметим, что если атом  $O$  обладает двумя вакансиями в замкнутой электронной оболочке, т. е. двухвалентен, то ион  $O^-$ , имеющий одну вакансию, — одновалентен, в то время как ион  $O^+$ , содержащий три вакансии, — трехвалентен (рис. 18, а). При «слабой» связи хемосорбированная молекула воды, как это видно

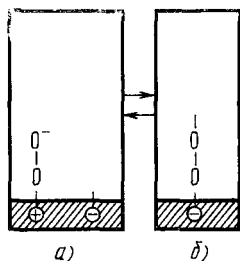


Рис. 17.

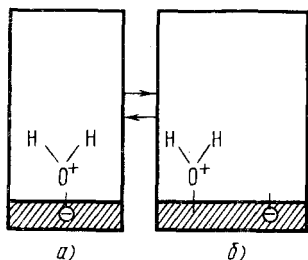


Рис. 18.

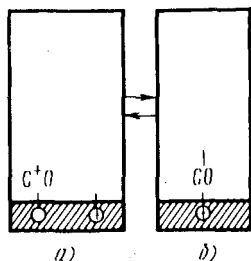


Рис. 19.

из рис. 18, а, представляет собой валентно-насыщенное и притом электрически нейтральное образование. В результате ионизации такая молекула превращается в ионорадикал, как это изображено на рис. 18, б.

На рис. 19 изображены «слабая» (рис. 19, а) и «прочная» донорная (рис. 19, б) связи для молекулы  $CO$ , а на рис. 20 — различные формы хемосорбции для молекулы



$\text{CO}_2$ . При «слабой» форме хемосорбции молекула  $\text{CO}_2$  связана с поверхностью двумя валентными связями, как это изображено на рис. 20, а. Мы имеем здесь пример адсорбции на виртуальном моттовском экситоне, т. е. не на заранее заготовленном экситоне Мотта, представляющем собою пару разноименных свободных валентностей (т. е. пару электрон + дырка), блуждающих по кристаллу

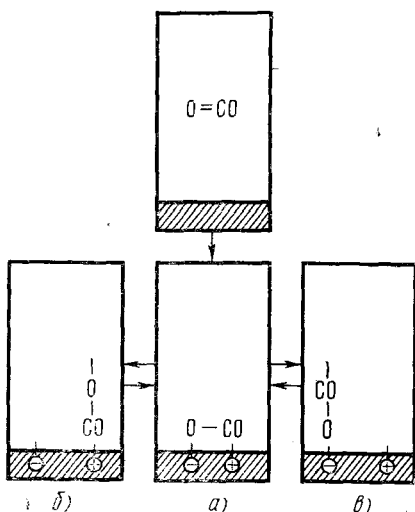


Рис. 20

как одно целое, а на экситоне, рождающемся в самом акте адсорбции. «Слабая» форма хемосорбции в случае молекулы  $\text{CO}_2$  является, как это видно из рис. 20, а, валентно-насыщенной и притом электрически нейтральной формой. В результате делокализации электрона эта форма переходит в «прочную» донорную форму, изображенную на рис. 20, б, а в результате делокализации дырки — в «прочную» акцепторную форму, которая изображена на рис. 20, в.

Обе эти формы являются ионорадикальными формами. Заметим, однако, что получающиеся в этих двух случаях ионорадикалы, как мы видим (см. рис. 20, б и в), существенно различны и, вступив в реакцию, могут повести ее в разных направлениях.

Аналогичным образом можно представить себе адсорбцию молекулы ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (когда эта адсорбция происходит без диссоциации, рис. 21). Донорный (рис. 21, б) или акцепторный (рис. 21, в) характер хемосорбции определяется тем, какая связь в молекуле насыщается валентностью поверхности. В случае, изображенном на рис. 21, б, молекула ацетальдегида выступает в роли донора, в случае рис. 21, в — в роли акцептора.

В заключение рассмотрим пример адсорбции на реальной поверхности. Предположим, что центром адсорбции служит  $F'$ -центр. (см. §§ 3 и 10) в кристалле  $MR$ , построенном из ионов  $M^+$  и  $R^-$ , где  $M$  — символ металла, а  $R$  — символ металлоида. Такой адсорбционный центр представляет собой металлоидную вакансию в поверхностном слое решетки с локализованной около этой вакансии ненасыщенной валентностью (электроном). Это изображено на рис. 22, а. Предположим теперь, что на таком центре адсорбирована молекула  $O_2$ . В этом случае хемосорбированная частица является радикалом, причем все образование в

целом (адсорбированная частица + адсорбционный центр) остается электрически нейтральным (см. рис. 22, б).

Таким образом, участие электронов и дырок решетки в хемосорбционных связях может быть описано на языке валентных черточек, который представляет собой всего лишь химический аспект электронного механизма. Мы видели, и это существенно, что говоря о валентностях катализатора, следует различать валентности двух типов (положительные и отрицательные), выполняющие различные роли. Существенно, кроме того, что одноименные валентности на поверхности катализатора расталкиваются и, таким образом, избегают встречаться друг с другом. Образование комплексов из одноименных валентностей возможно, однако, на структурных дефектах поверхности. Примером может служить  $F'$ -центр в кристалле  $ZnO$ . На таком центре локализованы две одноименные валентности (два электрона) в непосредственном соседстве друг с другом (рис. 23).

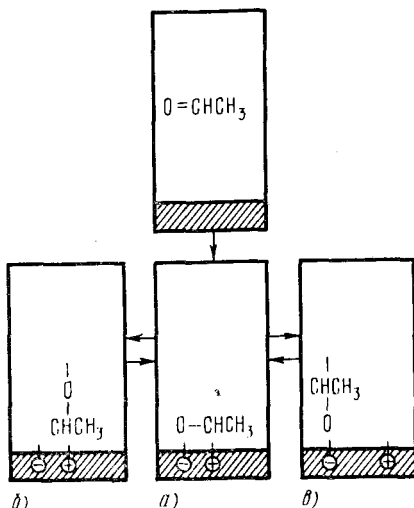


Рис. 21.

Необходимо подчеркнуть, что для образования валентной связи хемосорбированной частицы с поверхностью нет необходимости, как мы видели (см. рис. 20 и 21), чтобы свободные валентности на поверхности были

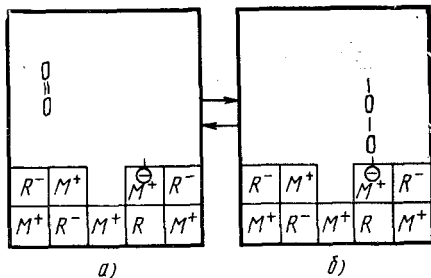


Рис. 22.

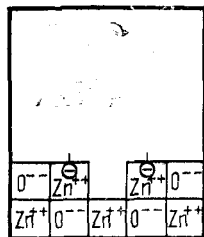


Рис. 23.

заготовлены заранее: они могут рождаться в самом акте хемосорбции, причем рождаются всегда парами (положительная + отрицательная).

## § 21. Радикальные механизмы в гетерогенном катализе

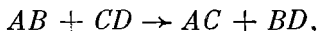
Сосуществование на поверхности валентно-насыщенных и радикальных форм хемосорбции и их превращение друг в друга означает, что хемосорбированная частица в течение своей жизни в адсорбированном состоянии определенную долю времени проводит в радикальном состоянии. Таким образом, поскольку радикалы всегда более реакционно-способны, нежели насыщенные молекулы, сам факт перевода молекул из газовой фазы в хемосорбированное состояние приводит к повышению их реакционной способности.

Радикалами и ионорадикалами, возникающими на поверхности при хемосорбции, обеспечивается радикальный механизм гетерогенных реакций. Всякая гетерогенная реакция может быть интерпретирована как протекающая по радикальному механизму. Это не означает, конечно, что вовсе исключаются нерадикальные механизмы в гетерогенном катализе. Однако, когда на поверхности появляются в достаточной концентрации радикальные или

ионорадикальные формы (а они появляются при определенных условиях), то ведущая роль в гетерогенном каталитическом процессе, естественно, передается именно им.

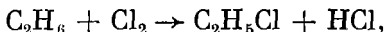
Мы рассмотрим здесь различные типы гетерогенных реакций и их возможные радикальные механизмы [3, 9]. Пусть в реакции участвуют две молекулы  $AB$  и  $CD$ , где  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  — символы отдельных атомов или атомных групп.

1. Прежде всего предположим, что  $A$  и  $B$ , а также  $C$  и  $D$  связаны простыми связями. Рассмотрим реакцию обмена:



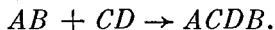
в ходе которой разрываются и образуются две простые связи.

Примером может служить реакция хлорирования этана:

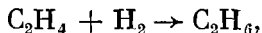


протекающая, например, на катализаторе  $ZnCl_2$ . Один из возможных радикальных механизмов реакции, идущий через диссоциацию обеих вступающих в реакцию молекул, изображен на рис. 24. Мы имеем здесь пример цепного механизма. Цепь ведет свободная валентность катализатора. В данном случае — электрон. Это может быть свободный электрон или же электрон, локализованный на дефекте. Он вступает в реакцию и затем возрождается по окончании реакции.

2. Предположим теперь, что одна из молекул, участвующих в реакции, например, молекула  $CD$ , обладает двойной связью, в то время как  $A$  и  $B$  в молекуле  $AB$  связаны простой связью. Рассмотрим реакцию



Простейшим примером является реакция гидрирования этилена:



протекающая на  $MnO_3$ ,  $ZnO + Cr_2O_3$  и др. На рис. 25 изображен возможный радикальный (цепной) механизм этой реакции, идущий с образованием поверхностных радикалов. В данном случае, в отличие от предыдущего, реакцию ведет дырка.

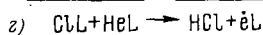
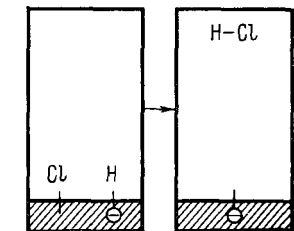
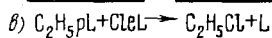
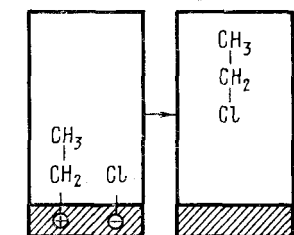
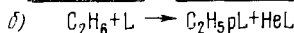
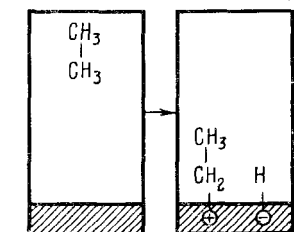
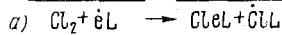
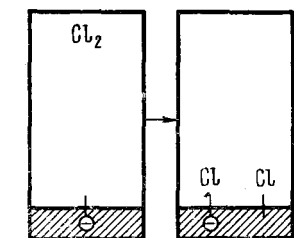


Рис. 24.

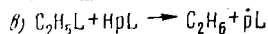
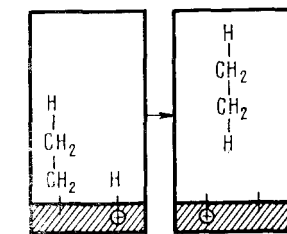
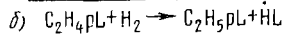
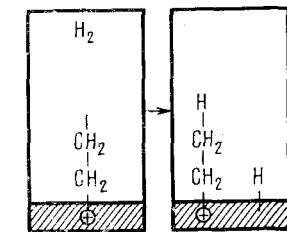
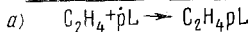
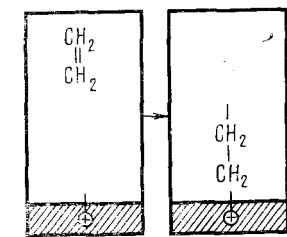
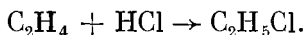


Рис. 25.

Несколько иной, но также цепной, механизм гетерогенного гидрирования (также возможный в рамках электронной теории) был рассмотрен Тоном и Тэйлором [10].

Другими примерами реакций того же типа могут служить реакции присоединения галоидоводородов к олефинам, например



3. Точно так же могут протекать реакции, при которых увеличение числа простых связей происходит не за счет

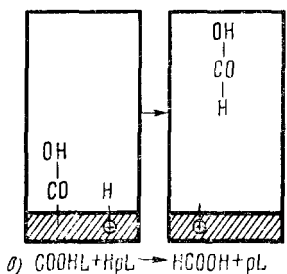
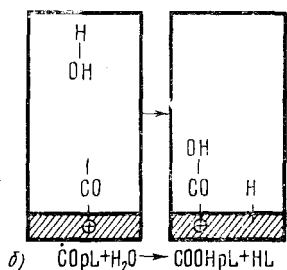
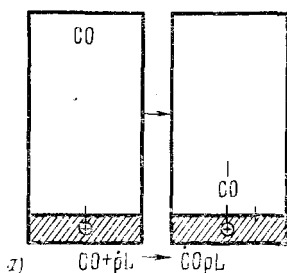


Рис. 26.

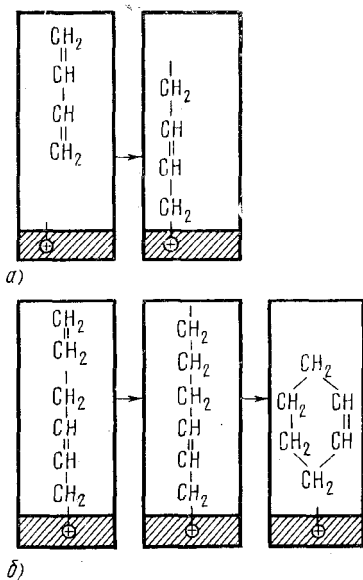
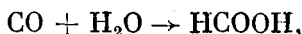


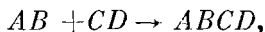
Рис. 27.

раскрытия двойной связи, а вследствие изменения числа валентностей одного из атомов системы. Так, например, механизм реакции

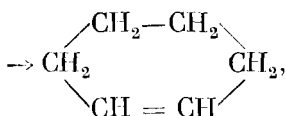
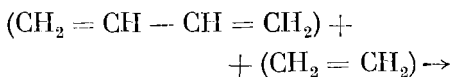


протекающей на поверхности кристаллов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuI}_2$ ,  $\text{NaBr}$  и др., может быть представлен аналогичной схемой (рис. 26).

4. Рассмотрим, наконец, случай, когда обе молекулы  $AB$  и  $CD$  обладают двойными связями. Рассмотрим реакцию



в результате которой образуется циклическое соединение. Примером могут служить реакции диенового синтеза, например:



которые, однако, протекают с достаточной легкостью и гомогенно (без цепей). На поверхности катализатора они могли бы протекать по цепному механизму, например так, как изображено на рис. 27. Здесь по-прежнему реакцию ведет свободная валентность катализатора (дырка).

Заметим, что приведенные выше радикальные схемы для ряда реакций (рис. 24 — 27) следует рассматривать всего лишь как теоретически возможные. Одна и та же реакция допускает, вообще говоря, различные радикальные механизмы, в зависимости от того, какие связи в реагиру-

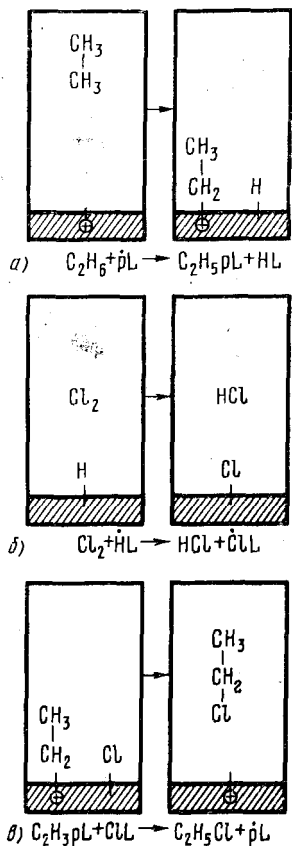


Рис. 28.

ющих молекулах и в какой последовательности рвутся в ходе реакции, и в зависимости от того, какие формы хемосорбции для частиц данного сорта считать активными в данной реакции. Так, для реакции хлориро-

вания этана наряду с механизмом, изображенным на рис. 24, возможен другой (также цепной) механизм, изображенный на рис. 28. Теперь реакцию ведет уже не электрон, а дырка. Приведенные схемы служат лишь иллюстрацией того, как сложная реакция может распасться на поверхности на последовательные элементарные акты, каждый из которых требует разрыва одной и только одной связи в молекуле и протекает с участием поверхностного радикала.

Роль катализатора сводится к генерированию таких поверхностных радикалов. Они генерируются за счет свободных валентностей катализатора, присутствующих на поверхности или возникающих в процессе протекания реакции. Заметим, что запас свободных валентностей, присутствующих на поверхности, истощается с ходом реакции весьма медленно, ибо они поставляются на поверхность из объема полупроводника, который представляет собой практически неисчерпаемый резервуар валентностей (электронов и дырок). Этот приток валентностей из объема на поверхность лимитируется лишь зарядением поверхности при хемосорбции, которое, достигнув критической величины, прекращает дальнейший доступ свободных валентностей на поверхность.

Катализатор выступает, таким образом, в роли особого рода «полирадикала» и оказывает влияние на ход реакции по той же причине, по какой введение в гомогенную среду свободных радикалов оказывает влияние на ход гомогенной реакции. В обоих случаях ускорение реакции происходит благодаря введению в действие свободных валентностей (электронов и дырок). В случае гетерогенного катализа эти свободные валентности вносятся самим катализатором—именно они ведут процесс и управляют им.

В рамках этих представлений становится понятен механизм влияния освещения на скорость гетерогенной каталитической реакции. Под действием освещения изменяется содержание на поверхности реакционно-способных (радикальных) форм (или, иначе выражаясь, изменяется вероятность того, что каждая данная хемосорбированная частица будет находиться в реакционно-способном состоянии) и тем самым изменяется каталитическая активность поверхности.

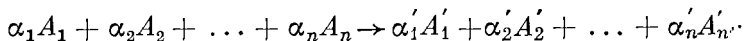


Г Л А В А 8  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

§ 22. Абсолютная величина и знак  
фотокаталитического эффекта

Представим себе, что в смесь реагирующих газов внесен полупроводник-катализатор. При этом реакция практически переносится из газовой фазы на поверхность твердого тела. Гетерогенная каталитическая реакция — это реакция, протекающая на поверхности раздела двух фаз.

Обозначим через  $A_1, A_2, \dots, A_n$  химические символы веществ, вступающих в реакцию; через  $A'_1, A'_2, \dots, A'_n$  — символы веществ, являющихся продуктами реакции. Уравнение реакции может быть записано так:



Здесь  $\alpha_i$  (где  $i = 1, 2, \dots, n$ ) и  $\alpha'_k$  (где  $k = 1, 2, \dots, n'$ ) — так называемые *стехиометрические коэффициенты*. Это — целые числа, показывающие, сколько молекул данного сорта участвует в акте реакции.

Пусть  $N_i$  и  $N'_k$  — концентрации молекул  $A_i$  и  $A'_k$  в газовой фазе. Очевидно,

$$N_i = N_i(t), \quad N'_k = N'_k(t).$$

Если время  $t$  отсчитывается от момента начала реакции, то величины  $N_i(0) - N_i(t)$  и  $N'_k(t) - N'_k(0)$  представляют собой соответственно число молекул исходного вещества  $A_i$ , исчезнувших за время  $t$ , и число молекул продукта реакции  $A'_k$ , возникших за время  $t$ . Очевидно,

$$\frac{N_i(0) - N_i(t)}{\alpha_i} = \frac{N'_k(t) - N'_k(0)}{\alpha'_k}$$

для всех  $i$  и  $k$ . Величину

$$g = \frac{1}{\alpha_i} \frac{dN_i(t)}{dt} = \frac{1}{\alpha'_k} \frac{dN'_k(t)}{dt},$$

где  $i = 1, 2, \dots, n$  и  $k = 1, 2, \dots, n'$ , мы будем называть *скоростью реакции*. Очевидно,  $g_i = \alpha_i g$  есть скорость исчезновения вещества  $A_i$ , а  $g'_k = \alpha'_k g$  — скорость образования продукта  $A'_k$ .

Как мы видели, из общего числа частиц данного сорта, хемосорбированных на поверхности катализатора, в данной реакции участвуют не все частицы, а лишь определенная их доля, а именно те из них, которые находятся в реакционно-способном состоянии. Иначе говоря, среди различных сосуществующих форм хемосорбции следует различать формы активные и неактивные (или более и менее активные) с точки зрения данной реакции. Скорость реакции при заданном заполнении и прочих равных условиях будет определяться, очевидно, относительным содержанием на поверхности таких активных форм.

Таким образом, в выражение для скорости реакции  $g$  войдут величины  $\eta^0, \eta^-, \eta^+$ , представляющие относительное содержание различных форм хемосорбции для частиц каждого данного сорта, участвующих в реакции (см. § 4). В случае электронного равновесия (т. е. при отсутствии освещения) величины  $\eta^0, \eta^-, \eta^+$  зависят от положения уровня Ферми, которое мы будем характеризовать, как и прежде (см. часть I), расстоянием  $\epsilon_s$  от уровня Ферми до уровня Ферми в собственном полупроводнике (см. рис. 1). Таким путем  $g$  оказывается зависящим от  $\epsilon_s$ :

$$g = g(\epsilon_s). \quad (22.1)$$

Вид функции (22.1) для различных конкретных реакций будет получен ниже (см. главы 9 — 11).

В соответствии с видом функции (22.1) следует различать два случая:

$$dg/d\epsilon_s > 0, \quad (22.2a)$$

$$dg/d\epsilon_s < 0. \quad (22.2b)$$

Таким образом, по характеру зависимости скорости реакции от положения уровня Ферми все гетерогенные

темновые реакции могут быть разделены на два противоположных класса. К одному из них относятся все те реакции, которые протекают тем быстрее, чем выше (при прочих равных условиях) расположен уровень Ферми, т. е. чем больше  $\epsilon_s$  [случай (22.2a)]. Это — реакции, ускоряемые электронами. Мы назовем их акцепторными реакциями. К другому классу принадлежат реакции, скорость которых, наоборот, тем больше, чем ниже расположен уровень Ферми, т. е. чем меньше  $\epsilon_s$  [случай (22.2b)]. Мы назовем такие реакции донорными реакциями. Это — реакции, ускоряемые дырками.

Принадлежность реакции к акцепторному или донорному классу определяется прежде всего конкретным механизмом данной реакции. Одна и та же реакция может протекать, как мы видели (§ 21), по различным механизмам и в зависимости от этого может оказаться в категории акцепторных или донорных.

Под влиянием освещения изменяются, как мы видели (см. § 5), величины  $\eta^0$ ,  $\eta^-$ ,  $\eta^+$  для всех сортов частиц, участвующих в реакции, и тем самым при неизменно сохраняющемся механизме реакции должна изменяться скорость реакции  $g$ , т. е., иначе выражаясь, каталитическая активность поверхности по отношению к данной реакции. Это явление мы называем фотокаталитическим эффектом.

Обозначим через  $g$  и  $g_0$  скорость реакции при наличии и при отсутствии освещения соответственно. Фотокаталитический эффект для данной реакции может быть охарактеризован величиной  $K$ , представляющей собой относительное изменение скорости данной реакции под влиянием освещения:

$$K = \frac{g - g_0}{g_0} \quad (22.3)$$

Освещение может вызывать ускорение реакции ( $g > g_0$  или  $K > 0$ ). В этом случае мы имеем дело с положительным фотокаталитическим эффектом. В других случаях, наоборот, освещение затормаживает реакцию — отрицательный фотокаталитический эффект ( $g < g_0$  или  $K < 0$ ). Наконец, освещение может вовсе не влиять на каталитическую активность катализатора по отношению к данной

реакции (случай фотокаталитически неактивного поглощения света:  $g = g_0$  или  $K = 0$ ).

Абсолютная величина и знак фотокаталитического эффекта зависят от того, с какой именно реакцией мы имеем дело, от условий опыта (температура, интенсивность освещения, его спектральный состав и др.), от биографии данного образца, служащего катализатором (концентрация и природа примесей и др.). Заметим, между прочим, что одна и та же примесь может служить ядом для темновой реакции, но при этом усиливать фотокаталитический эффект. И, наоборот, промоторы, стимулирующие темповую реакцию, могут подавлять фотокаталитический эффект. Примеры этого будут приведены ниже.

Заметим, что в некоторых случаях реакция практически вовсе не идет в темноте, но бурно развивается при освещении. В этом случае фотокаталитический эффект удобно характеризовать просто скоростью фотокаталитической реакции  $g$ .

В катализе мы часто имеем дело с двумя или несколькими параллельно протекающими реакциями. Так, например, реакция разложения спирта может приводить как к дегидрированию (выделение  $H_2$ ), так и к дегидратации (выделение  $H_2O$ ). Катализатор обычно ведет реакцию в различных направлениях с различной вероятностью. Эта способность катализатора называется селективностью. Под влиянием освещения скорости различных параллельно протекающих реакций изменяются в различной степени. Таким образом, под действием освещения меняется, вообще говоря, не только активность катализатора по отношению к каждой данной реакции, но и его селективность по отношению к параллельно протекающим реакциям.

Как и в случае фотоадсорбционного эффекта, фотокаталитически активными являются не все частоты падающего света, поглощаемого полупроводником, а только те из них, которые фотоэлектрически активны, т. е. возбуждают фотопроводимость в полупроводнике. С этой точки зрения Л. В. Ляшенко [72] исследовала ряд окислов:  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Al_2O_3$ . Первые три из них были фотокаталитически неактивными по отношению к реакции окисления  $CO$  и в то же время фотоэлектрически неактивными. Остальные оказались

фотопроводящими. В то же время на них наблюдался фотокаталитический эффект.

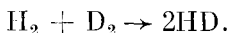
Важной характеристикой фотокаталитического эффекта является так называемый квантовый выход  $\gamma$  фотореакции. Мы определяем  $\gamma$  как число прореагировавших молекул, отнесенное к числу поглощенных квантов за единицу времени:

$$\gamma = g/I, \quad (22.4)$$

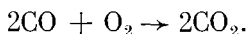
где  $I$  — интенсивность света заданной частоты  $\nu$  и  $g = g(\nu, I)$ .

В дальнейшем мы подробно рассмотрим механизм следующих фотореакций:

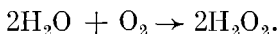
1. Реакции дейтеро-водородного обмена (гл. 9):



2. Реакции окисления окиси углерода (гл. 10):



3. Реакции синтеза перекиси водорода (гл. 11):



К этим реакциям добавим еще список фотореакций, которым посвящены отдельные экспериментальные работы:

4. Фотоокисление водорода на  $\text{MgO}$ , исследованное Лисаченко и Вилесовым [74].

5. Фотоокисление метана на  $\text{MgO}$ , исследованное теми же авторами [74].

6. Фотоокисление этилена и пропилена на  $\text{TiO}_2$ , исследованное Маклинток и Ритчи [75].

7. Фотоокисление метилового спирта на  $\text{ZnO}$ , изученное рядом авторов [45, 47, 76].

8. Фотоокисление алканов на  $\text{TiO}_2$  — работа Тешнера с сотрудниками [77].

9. Фотоокисление изопропанола на  $\text{TiO}$  и роль адсорбированной воды, изученные Биклей и Жайанти [78].

10. Фоторазложение закиси азота на  $\text{MgO}$ , исследованное Лисаченко и Вилесовым [79].

11. Фоторазложение метилового спирта на силикагелях, изученное Бобровской и Холмогоровым [80].

12. Фоторазложение гидрозина на  $\text{Ge}$  — работа Лященко и Гороховатского [81].

13. Фотовосстановление метиловой сини на  $ZnO$ , исследованное Борщевским и Николаевым [82].

Этот список фотокаталитических реакций, протекающих на полупроводниках, не является исчерпывающим.

### § 23. Фотокаталитический эффект на реальной поверхности

В предыдущих главах, говоря о реальной поверхности полупроводника, мы ограничивались рассмотрением идеализированной модели реальной поверхности: плоская поверхность с вкрапленными в нее микродефектами, которые предполагаются равномерно размещенными по поверхности и не взаимодействующими между собой. В энергетическом спектре кристалла они изображаются поверхностными локальными уровнями, которые могут быть акцепторными или донорными.

В этом параграфе мы обозначим через  $n_s$  поверхностную концентрацию электронов, локализованных на акцепторных уровнях, а через  $p_s$  — поверхностную концентрацию дырок, локализованных на донорных уровнях. Очевидно, величина

$$\sigma = e(p_s - n_s), \quad (23.1)$$

где  $e$  — абсолютная величина заряда электрона, представляет собой плотность поверхностного заряда. При заданной системе поверхностных уровней величины  $p_s$ ,  $n_s$  и, следовательно,  $\sigma$  фиксируются положением уровня Ферми на поверхности кристалла  $\varepsilon_s$ :

$$p_s = p_s(\varepsilon_s), \quad n_s = n_s(\varepsilon_s), \quad \sigma = \sigma(\varepsilon_s). \quad (23.2)$$

В свою очередь положение уровня Ферми на поверхности кристалла  $\varepsilon_s$  определяется, вообще говоря, его положением в глубине кристалла  $\varepsilon_v$  (через  $\varepsilon_v$  мы обозначаем расстояние от уровня Ферми до собственного уровня Ферми в глубине кристалла, где энергетические зоны можно считать горизонтальными). Связь между  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_v$  может быть получена из условия электрической нейтральности всего кристалла в целом. В случае полупроводника, занимающего полупространство  $x \geq 0$ , это условие

имеет вид

$$\sigma + \int_0^{\infty} \rho(x) dx = 0, \quad (23.3)$$

где  $\rho(x)$  — плотность объемного заряда в плоскости  $x$ . Интеграл в (23.3) является функцией  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_v$ . Как можно показать [1, 2]:

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx = \pm \sqrt{\frac{\epsilon_s}{2\pi e} \int_{\epsilon_v}^{\epsilon_s} \rho(\epsilon) d\epsilon} = R(\epsilon_s, \epsilon_v), \quad (23.4)$$

где  $\chi$  — диэлектрическая постоянная кристалла, а  $\epsilon = \epsilon(x)$  — расстояние от уровня Ферми до собственного уровня Ферми в плоскости  $x$ . Очевидно,  $\epsilon_v = \epsilon(\infty)$ . В (23.4) следует брать верхний знак, если  $\sigma < 0$ , и нижний знак, если  $\sigma > 0$ . Согласно (23.2) и (23.4) уравнение (23.3) можно переписать так:

$$\sigma(\epsilon_s) + R(\epsilon_s, \epsilon_v) = 0, \quad (23.5)$$

откуда  $\epsilon_s$  может быть найдено как функция  $\epsilon_v$ , а  $\epsilon_v$  может быть определено из условия нейтральности в глубине кристалла:

$$\rho(\epsilon_v) = 0. \quad (23.6)$$

Величину (см. рис. 1)

$$V_s = \epsilon_v - \epsilon_s \quad (23.7)$$

мы условились называть поверхностным потенциалом (потенциальная энергия электрона в плоскости поверхности). Эта величина характеризует приповерхностный изгиб зон. Если  $V_s > 0$  — зоны загнуты вверх (поверхность заряжена отрицательно); если  $V_s < 0$  — зоны загнуты вниз (поверхность заряжена положительно).

В большинстве реальных случаев полупроводник обладает большой плотностью поверхностных состояний. При этом концентрации электронов и дырок, локализованных на поверхности, могут быть значительными. Если, однако, разность этих двух концентраций мала по своей абсолютной величине по сравнению с их суммой, т. е. если

$$|\delta| \ll 1, \quad (23.8)$$

где

$$\delta = \frac{p_s - n_s}{p_s + n_s}, \quad (23.9)$$

то такая поверхность называется «квазиизолированной». Такая поверхность обладает рядом специфических свойств [1, 2].

Из (23.9) следует

$$(1 - \delta)p_s = (1 + \delta)n_s,$$

откуда на основании (23.8), (23.2) и (23.1)

$$\sigma(\epsilon_s) = 0. \quad (23.10)$$

Это значит, что в случае «квазиизолированной» поверхности величины  $\epsilon_v$  и  $\epsilon_s$  определяются не из двух связанных между собою уравнений (23.6) и (23.5), а из двух независимых уравнений (23.6) и (23.10), из которых первое зависит только от параметров, характеризующих объем, а второе — только от параметров, характеризующих поверхность полупроводника. Таким образом, связь между  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_v$  разрывается, т. е. поверхность оказывается «изолированной» от объема.

Мы видим, что «квазиизолированную» поверхность можно назвать в то же время «квазинейтральной», поскольку для нее приближенно выполняется условие (23.10). Здесь, однако, нет действительной нейтральности поверхности. Уравнение (23.10) свидетельствует лишь о том, как это видно из (23.9) и (23.8), что разность между положительным и отрицательным зарядами, сосредоточенными на поверхности, по своей абсолютной величине достаточно мала по сравнению с их суммой. Абсолютная же величина этой разности может быть значительной.

Заметим, что если неосвещенная поверхность не является «квазиизолированной», то при включении освещения она может сделаться «квазиизолированной» и оставаться «квазиизолированной», пока поддерживается освещение. Действительно, представим себе, что под влиянием освещения электроны пересаживаются с доноров на акцепторы и освещение поддерживает таким образом повышенную концентрацию электронов и дырок на



поверхности, так что

$$n_s = n_{s0} + \Delta n, \quad p_s = p_{s0} + \Delta n,$$

где  $n_s$ ,  $p_s$  и  $n_{s0}$ ,  $p_{s0}$  — поверхностные концентрации электронов и дырок при наличии и при отсутствии освещения соответственно. Тогда при отсутствии освещения

$$\delta_0 = \frac{p_{s0} - n_{s0}}{p_{s0} + n_{s0}},$$

в то время как при наличии освещения

$$\delta = \frac{p_s - n_s}{p_s + n_s} = \frac{p_{s0} - n_{s0}}{p_{s0} + n_{s0} + 2\Delta n}.$$

При этом мы можем иметь:

$$|\delta| \ll |\delta_0| < 1,$$

т. е. освещение может сделать поверхность «квазиизолированной», оставляя при этом поверхностный заряд неизменным. Заметим, во избежание недоразумений, что говоря сейчас о «квазиизолированной» поверхности, мы имеем в виду выполнение условия  $|\delta| \ll 1$ , а не независимость друг от друга поверхностного и объемного уровней Ферми, поскольку при наличии освещения, т. е. при заведомо нарушенном электронном равновесии, само понятие уровня Ферми вообще теряет смысл.

Имея дело с реальной поверхностью полупроводника, часто говорят о *непрерывном* энергетическом спектре поверхностных состояний. Надо заметить, что этот термин употребляется часто в двух различных смыслах, и всегда следует отдавать себе отчет в том, какой именно смысл вкладывается тем или иным автором в этот термин.

Строго говоря, поверхностный энергетический спектр называется непрерывным тогда, когда каждому (любому) значению энергии соответствует волновая функция, квадрат модуля которой периодичен с периодом решетки в плоскости поверхности и более или менее быстро затухает по мере удаления в обе стороны от поверхности. Про носитель, описываемый такой волновой функцией, можно сказать, что он равномерно размазан по поверхности, или, выражаясь иначе, что он свободно блуждает по поверхности. Такой энергетический спектр дают нам поверхностные энергетические зоны Гудвина [11], имеющие

в трехмерной задаче то же происхождение, что и поверхностные уровни Тамма [12] в задаче одномерной. Мы продолжаем условно называть энергетический спектр непрерывным и в том случае, когда на волновую функцию наложены условие Кармана — Борна (условие периодичности) или граничные условия, приводящие, как известно, к превращению непрерывного спектра в систему громадного количества тесно расположенных дискретных уровней.

Часто в понятие непрерывного спектра вкладывается иной смысл. Спектр называют непрерывным в том случае, когда каждому (любому) значению энергии соответствуют определенные области поверхности, внутри которых волновая функция отлична от нуля, в то время как вне этих областей она практически равна нулю. Проводитель, который описывается такой волновой функцией, можно сказать, что он локализован на определенных участках поверхности. В этом случае правильнее говорить не о непрерывном поверхностном энергетическом спектре, а о непрерывном наборе поверхностных локальных уровней. Часто такой набор бывает не непрерывным, а дискретным, т. е. представляет собой множество дискретных локальных уровней, расположенных на шкале энергий близко друг к другу.

В рассматриваемом случае реальной поверхности с большой плотностью поверхностных состояний механизм фотокаталитического эффекта остается таким же, как и на идеальной поверхности.

#### § 24. Фотокаталитический эффект на «неупорядоченном» полупроводнике

Рассмотрим теперь полупроводник, внутри которого и на поверхности которого дефекты какого-либо сорта размещены не равномерно, а образуют скопления, т. е. полупроводник, содержащий области с повышенной и с пониженной концентрацией дефектов. Такое скопление микродефектов можно рассматривать как макродефект. Если микродефекты несут на себе электрический заряд, то их скопление представляет собой область объемного заряда (или — поверхностного заряда, если речь идет о поверхностных дефектах), электрическое поле которого распространяется достаточно далеко и накладывается на

электрические поля других скоплений. В результате полупроводник оказывается погруженным в неоднородное электрическое поле, характер которого в значительной мере случаен, отражая технологию каждого данного образца. Такой полупроводник называется *неупорядоченным*.

Наличие внутренних электрических полей в полупроводнике имеет свое отражение в его энергетическом спектре: энергетические зоны оказываются искривленными, в них появляются впадины и бугры (рис. 29). Впадины появляются там, где сосредоточены положительно

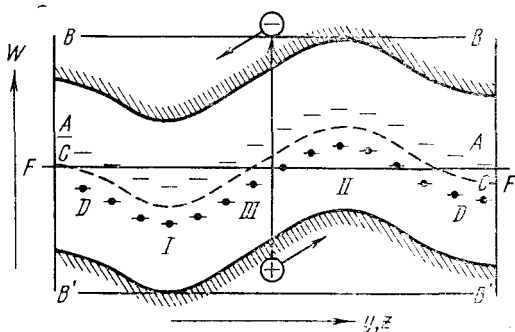


Рис. 29.

заряженные дефекты. В этих впадинах скопляются электроны, компенсирующие в большей или меньшей степени положительный заряд дефектов. Бугры в энергетических зонах свидетельствуют о сосредоточении отрицательно заряженных дефектов. На этих буграх скопляются дырки, экранирующие заряд дефектов.

Сложный рельеф энергетических зон имеет свои специфические последствия. При наложении внешней разности потенциалов траектория носителя (электрона или дырки) оказывается не прямой, соединяющей электроды, как в случае идеальной решетки, а извилистой кривой, огибающей потенциальные пороги. При этом электрон движется не по дну зоны проводимости (а дырка — не под потолком валентной зоны), как это имеет место в однородном полупроводнике, а по некоторому «уровню протекания», представляющему собой наименьшее значение энергии,

при котором извилистая траектория от электрода к электроду непрерывна. На рис. 29, соответствующем однородной модели кристалла, «уровни протекания» для электрона и для дырки изображены прямыми  $BB$  и  $B'B'$  соответственно. «Уровень протекания» для электрона в различных местах кристалла находится на различной высоте над дном зоны проводимости, а «уровень протекания» для дырки — на различной глубине под потолком валентной зоны. Это означает, что эффективная масса носителей тока меняется по мере их перемещения по кристаллу.

Искажение энергетических зон внутри и на поверхности полупроводника приводит также к тому, что положение уровня Ферми, которое будем по-прежнему характеризовать расстоянием  $\varepsilon$  (см. § 23), оказывается функцией координат:

$$\varepsilon = \varepsilon(x, y, z).$$

Условимся считать, что кристалл занимает полупространство  $x \geq 0$  так, что ось  $x$ -ов направлена нормально поверхности вглубь кристалла, а оси  $y$  и  $z$  лежат в плоскости поверхности. Для поверхности будем иметь:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s(y, z) = \varepsilon(0, y, z).$$

Это означает, что всякое свойство поверхности, которое определяется уровнем Ферми, оказывается теперь функцией  $y$  и  $z$ , т. е. меняется при перемещении по поверхности. На языке теории адсорбции такая поверхность называется *неоднородной* в отношении этого свойства. На языке теории полупроводников такая поверхность, находящаяся в неоднородном электрическом поле, созданном скоплениями дефектов, называется *неупорядоченной* поверхностью.

Примером свойства, зависящего от  $\varepsilon$ , является адсорбционная способность поверхности, характеризующаяся числом газовых молекул, удерживаемых при равновесии с газовой фазой на единице поверхности при заданных давлении и температуре. В случае неупорядоченной поверхности адсорбционная способность оказывается различной на различных ее участках.

Другим примером может служить механизм хемосорбционной связи, привязывающей хемосорбированную частицу к поверхности полупроводника. Обратимся к рис. 29,

на котором уровни  $A$  и  $D$  представляют собой акцепторные и донорные уровни хемосорбированных частиц данного определенного сорта, а уровень  $CC$  расположен посередине между ними; локальные биографические уровни, обуславливающие изгиб энергетических зон, на рис. 29 не изображены. Предположим, что на участке, обозначенном цифрой  $I$ , уровень  $CC$  лежит значительно ниже уровня Ферми  $FF$ , на участке  $II$  — значительно выше него, а на участке  $III$  — близко к нему. В этом случае на участке  $I$  практически все частицы связаны с поверхностью «прочной» акцепторной связью, а на участке  $II$  — «прочной» донорной связью, тогда как частицы, хемосорбированные на участке  $III$ , находятся почти все в состоянии «слабой» связи с поверхностью (см. § 4 и рис. 2). Если, например, речь идет о молекулах  $CO_2$ , то на этих трех участках поверхности осуществляются три различные формы хемосорбции молекул  $CO_2$ , изображенные на рис. 20, *в*, *б*, *а*. Таким образом, имеются различные участки поверхности, на которых одни и те же хемосорбированные частицы обладают различными свойствами.

Третьим примером является каталитическая активность поверхности. Участки, отличающиеся значением  $\epsilon_s$ , характеризуются различной каталитической активностью. Так, в отношении акцепторной реакции участок  $I$  на рис. 29 более активен, нежели участок  $II$ . В отношении донорной реакции, наоборот, — участок  $II$  обладает повышенной активностью по сравнению с участком  $I$ . Это следует из самого определения понятий акцепторной и донорной реакций (22.2а) и (22.2б).

Наконец, еще одним примером величины, зависящей от  $\epsilon_s$ , является величина фотокаталитического эффекта  $K$ . В случае неупорядоченной поверхности фотокаталитический эффект различен на различных ее участках. Экспериментально наблюдаемая величина  $K$  представляет собой результат усреднения по всей поверхности.

Заметим, что при освещении поверхности частотами, принадлежащими к полосе собственного поглощения, в кристалле образуются электрон и дырка, как это показано на рис. 29 вертикальной стрелкой, которые в случае неупорядоченной поверхности сразу же расходятся в противоположные стороны. Впадины в энергетических зонах попополняются электронами, а бугры — дырками,

что приводит к некоторому спрямлению энергетических зон. Таким образом, само освещение полупроводника в известной мере сглаживает его неупорядоченность. Мы видим также, что экситоны Мотта, возникающие в неупорядоченном полупроводнике, оказываются неустойчивыми образованиями, стремящимися распасться на независимые электроны и дырки.

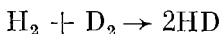
В дальнейших главах (см. главы 9—11) мы рассмотрим механизм фотокаталитического эффекта на примере некоторых конкретных реакций, предполагая, что процесс протекает на упорядоченном (однородном) полупроводнике. Такое приближение, как мы увидим, является достаточным для понимания основных экспериментально наблюдаемых закономерностей.

## Г Л А В А 9

### РЕАКЦИЯ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА

#### § 25. Сводка экспериментальных данных

Реакция дейтеро-водородного обмена



является простейшей гетерогенной реакцией, протекающей на поверхности полупроводников. В настоящее время эта реакция экспериментально всесторонне изучена. Было показано, что под влиянием освещения (при прочих неизменных условиях) скорость реакции существенно изменяется.

Реакции дейтеро-водородного обмена посвящено также несколько теоретических работ. Хауффе [13] рассматривал эту реакцию в рамках теории приповерхностного слоя. Доуден с сотрудниками [14] предприняли теоретическое исследование реакции дейтеро-водородного обмена с позиций теории кристаллического поля. Мы здесь будем рассматривать реакцию дейтеро-водородного обмена с точки зрения электронно-теории хемосорбции и катализа [2]. Исследуем механизм влияния освещения на ход этой реакции [15].

Остановимся прежде всего на темновой реакции. Перечислим основные закономерности, установленные экспериментально и ожидающие объяснения.

1. Во многих работах [16—19] была исследована зависимость скорости реакции от давления в реакционной смеси. Почти во всех работах (см., например, [17—19]) был получен первый порядок по водороду и дейтерию. В работе Пайнса и Равьюра [16] отмечается порядок, близкий к единице (0,7).

2. Большое количество работ посвящено влиянию примесей на скорость дейтеро-водородного обмена.

Так, Хекельсберг с сотрудниками [20] обнаружили, что введение в ZnO донорной примеси (Al) увеличивало скорость обмена, а легирование акцепторной примесью (Li) затормаживало обмен.

Молилари и Парравано [17] также отмечают, что введение донорной примеси (Al, Ga) в образцы ZnO ускорило реакцию обмена, в то время как акцепторная примесь (Li) тормозила реакцию.

Рост каталитической активности  $\text{SiO}_2$  по отношению к реакции дейтеро-водородного обмена при легировании образцов донорной примесью наблюдали также Тэйлор с сотрудниками [18].

В работе Холма и Кларка [21] отмечается рост активности образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с увеличением содержания в них примеси  $\text{SiO}_2$  (донорная примесь); однако при дальнейшем увеличении концентрации примеси рост активности сменялся ее падением.

3. В ряде работ было показано влияние предварительно адсорбированных посторонних газов на каталитическую активность полупроводника по отношению к реакции дейтеро-водородного обмена.

Так, предварительное прогревание образца в атмосфере водорода (приводящее к абсорбции и к адсорбции водорода), как это следует из многочисленных работ [17, 20—25], повышало каталитическую активность.

В то же время, как было обнаружено Сандлером и Гразисом [26], адсорбция кислорода вызывала отравляющее действие.

Вольцем и Уэллером [22] было показано, что адсорбция воды на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  также отравляла катализатор.

4. Исследования, проведенные с различными образцами одного и того же полупроводника, отличающимися характером предварительной обработки, свидетельствовали о наличии корреляции между каталитической активностью образца по отношению к реакции дейтеро-водородного обмена и его исходной электропроводностью. При этом электронные и дырочные полупроводники вели себя противоположным образом: у *n*-полупроводников каталитическая активность и электропроводность изменялись симбатно; у *p*-полупроводников — антибатно.

Так, прогревание образца в атмосфере водорода приводило, как мы уже отмечали, к повышению его катали-



тической активности и в то же время к повышению электронной и снижению дырочной составляющих проводимости. Прогревание в атмосфере кислорода или воздуха действовало противоположным образом [17, 20, 22].

Введение в ZnO донорных примесей (Al, Ga), увеличивающих электропроводность, приводило вместе с тем к повышению активности, в то время как акцепторная добавка (Li), снижающая электропроводность, вызывала снижение активности [17, 20].

Дадим теперь сводку экспериментальных данных, относящихся к фотореакции.

1. Облучение в некоторых случаях ускоряет реакцию обмена (положительный фотокаталитический эффект), в то время как в других случаях тормозит реакцию (отрицательный фотокаталитический эффект). Знак и абсолютная величина эффекта зависят от условий проведения опыта и от всей предыстории исследуемого образца.

Так, Кон и Тэйлор [27] отмечают, что при  $\gamma$ -облучении окиси цинка, вызывающей ускорение реакции дейтеро-водородного обмена, величина эффекта уменьшается при введении в образец донорной примеси.

На образцах селикагеля те же авторы [28] также наблюдали положительный фотокаталитический эффект в реакции дейтеро-водородного обмена. При этом введение в катализатор акцепторной примеси усиливало действие облучения.

Лунсфорд и Леланд [29] исследовали реакцию дейтеро-водородного обмена на кристаллах MgO, содержащих V-центры. Как известно, V-центр в ионном кристалле, представляя собой катионную вакансию с локализованной около нее дыркой, выполняет функции акцепторов. Авторы обнаружили, в соответствии с опытами Кона и Тэйлора, усиление фотокаталитического эффекта по мере увеличения содержания V-центров в кристалле.

2. Кон и Тэйлор [27] исследовали также влияние освещения на дейтеро-водородный обмен на образцах гидридов бария, кальция, лития и натрия. Если образцы были предварительно отожжены в атмосфере водорода, то фотокаталитический эффект на таких образцах был положительным. Если же образцы тех же гидридов предварительно прокаливались в вакууме, то на таких образцах облучение тормозило реакцию.

3. Экспериментальные исследования [29, 30] показали, что зависимость скорости реакции от давления в реакционной смеси как для темновой реакции, так и при облучении одна и та же. Облучение не меняло порядка реакции.

4. Фрейнд [31] исследовал влияние ультрафиолетового света на каталитическую активность окиси цинка по отношению к реакции дейтеро-водородного обмена. Автор отмечает, что фотокаталитический эффект был положительным, причем эффект уменьшался с ростом температуры опыта.

5. Боресков с сотрудниками [32] указывают, что удельная каталитическая активность селикагеля по отношению к реакции дейтеро-водородного обмена при  $\gamma$ -облучении сперва возрастает по мере увеличения дозы облучения, а затем при достаточно большой дозе облучения достигает насыщения.

Очевидно, от теории дейтеро-водородного обмена следует требовать объяснения всех перечисленных выше закономерностей.

## § 26. Механизм реакции

Будем считать, что молекулы  $H_2$  и  $D_2$  при адсорбции диссоциируют на атомы. Будем считать также, что центры адсорбции для атомов дейтерия те же, что и для атомов водорода. Вопрос о природе этих центров нас здесь не будет интересовать. Поверхностную концентрацию этих центров обозначим через  $N^*$ .

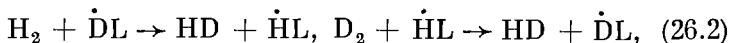
Поверхностную концентрацию хемосорбированных атомов водорода и дейтерия обозначим соответственно через  $N_H$  и  $N_D$ . Будем считать, что поверхность насыщена атомами водорода и дейтерия, так что

$$N_H + N_D = N^*. \quad (26.1)$$

Через  $N_H^0$  и  $N_D^0$  обозначим поверхностные концентрации атомов H и D, находящихся в нейтральном и, следовательно (см. § 20), радикальном состоянии.

Будем считать, что в реакции обмена участвуют только те хемосорбированные атомы H и D, которые находятся в радикальном состоянии, и что реакция протекает по

уравнениям:



где L — символ решетки, а точка над буквой обозначает, как обычно, свободную валентность ( $\dot{\text{H}}\text{L}$  и  $\dot{\text{D}}\text{L}$  — символы хемосорбированных атомов H и D, находящихся в радикальном состоянии).

Для скорости реакции  $g$ , согласно (26.2), будем иметь

$$g = a_{\text{D}} N_{\text{D}}^0 P_{\text{H}} + a_{\text{H}} N_{\text{H}}^0 P_{\text{D}}, \quad (26.3)$$

где  $P_{\text{H}}$  и  $P_{\text{D}}$  — парциальные давления  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ . Будем считать, что хемосорбированные атомы H и D обладают в первом приближении одинаковыми энергиями сродства к свободному электрону в решетке  $\varepsilon_i^- - \nu^-$  и одинаковыми энергиями ионизации  $\varepsilon_i^- - \nu^+$  (см. рис. 1). Тогда можно считать

$$\frac{N_{\text{H}}^0}{N_{\text{H}}} = \frac{N_{\text{D}}^0}{N_{\text{D}}} = \eta^0, \quad (26.4)$$

и уравнение (26.3) можно переписать так:

$$g = \eta^0 (a_{\text{D}} N_{\text{D}} P_{\text{H}} + a_{\text{H}} N_{\text{H}} P_{\text{D}}), \quad (26.5)$$

причем, согласно (26.2):

$$\frac{dN_{\text{H}}}{dt} = -\frac{dN_{\text{D}}}{dt} = \eta^0 (a_{\text{D}} N_{\text{D}} P_{\text{H}} - a_{\text{H}} N_{\text{H}} P_{\text{D}}). \quad (26.6)$$

При установившемся стационарном режиме

$$\frac{dN_{\text{H}}}{dt} = -\frac{dN_{\text{D}}}{dt} = 0,$$

и следовательно, согласно (26.6):

$$a_{\text{D}} N_{\text{D}} P_{\text{H}} = a_{\text{H}} N_{\text{H}} P_{\text{D}}, \quad (26.7)$$

откуда, на основании (26.4):

$$N_{\text{H}} = \frac{a_{\text{D}} P_{\text{H}}}{a_{\text{H}} P_{\text{D}} + a_{\text{D}} P_{\text{H}}} N^*. \quad (26.8)$$

Согласно (26.5), (26.7) и (26.8) имеем

$$g = 2\eta^0 a_{\text{H}} N_{\text{H}} P_{\text{D}} = 2\eta^0 \frac{a_{\text{H}} a_{\text{D}} P_{\text{H}} P_{\text{D}}}{a_{\text{H}} P_{\text{D}} + a_{\text{D}} P_{\text{H}}} N^*. \quad (26.9)$$

Если считать  $P_H = P_D = P$ , будем иметь вместо (26.9)

$$g = \eta^0 a P N^*, \quad (26.10)$$

где

$$a = 2 \frac{a_H a_D}{a_H + a_D}.$$

Для скорости  $g_0$  темновой реакции будем иметь

$$g_0 = \eta_0^0 a P N^*, \quad (26.11)$$

где (в предположении, что реакция протекает при соблюдающемся электронном равновесии на поверхности)  $\eta^0$  имеет вид (4.7). Зависимость скорости реакции  $g_0$  от положения уровня Ферми  $\epsilon_s$  на поверхности кристалла (при заданных давлении  $P$  и температуре  $T$ ) изображена согласно (26.11) и (4.7) жирной кривой на рис. 30, на котором изображены также зависимости  $\eta_0^0$ ,  $\eta_0^-$ ,  $\eta_0^+$  от  $\epsilon_s$ ; уровни

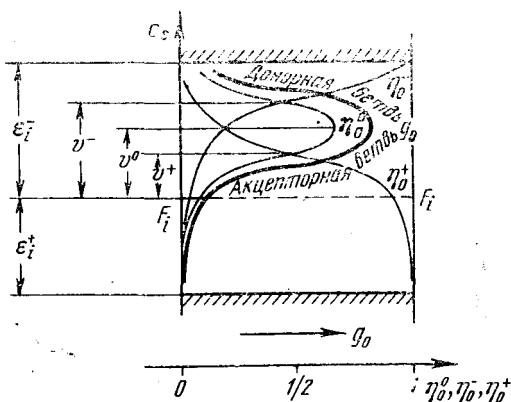


Рис. 30.

$A$  и  $D$  — акцепторный и донорный уровни атома водорода или дейтерия (ср. рис. 1) — на рис. 30 не изображены; на рис. 30 принято обозначение  $v^0 = \frac{1}{2}(v^- + v^+)$ .

Как видно из рисунка, в области  $\epsilon_s > \frac{1}{2}(v^- + v^+)$  реакция принадлежит к классу так называемых *донорных* реакций, т. е. таких реакций, которые ускоряются по мере снижения уровня Ферми. При переходе в область  $\epsilon_s < \frac{1}{2}(v^- + v^+)$  реакция переходит в класс так называемых

мых акцепторных реакций, которые по мере снижения уровня Ферми затормаживаются.

Скорость  $g$  фотореакции дается выражением (26.10), в котором, согласно (5.10):

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + \eta_0^- (\mu^- - 1) + \eta_0^+ (\mu^+ - 1)} \eta_0^0. \quad (26.12)$$

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда уровень Ферми в неосвещенном образце расположен достаточно глубоко под уровнем  $D$ , что может быть осуществлено, например, при достаточном загибе зон вверх. В этом случае мы заведомо находимся на акцепторной ветви кривой  $g_0 = g_0(\varepsilon_s)$  (см. рис. 30), т. е. атомы H и D на поверхности выступают в этом случае в роли доноров. При этом мы можем считать (см. рис. 30)

$$\eta_0^- = 0, \quad \eta_0^+ = 1,$$

и выражение (26.12) принимает вид

$$\eta^0 = (1/\mu^+) \eta_0^0. \quad (26.13)$$

Для фотокаталитического эффекта  $K$  мы будем иметь согласно (22.3), (26.10), (26.11) и (26.13)

$$K = \frac{\eta^0}{\eta_0^0} - 1 = \frac{1}{\mu^+} - 1. \quad (26.14)$$

Подставляя сюда (5.86), получаем

$$K = \frac{\alpha^+ (\Delta n_s / n_{s0}) - (\Delta p_s / p_{s0})}{1 + \alpha^+ + (\Delta p_s / p_{s0})}, \quad (26.15)$$

где  $\alpha^+$  имеет вид (5.66). В случае сильного возбуждения, подставляя (9.76) в (26.14), будем иметь вместо (26.15)

$$K = \exp\left(-\frac{\varepsilon_v + V_s - v^+}{kT}\right) - 1. \quad (26.16)$$

Уравнение (26.16) дает нам зависимость величины фотокаталитического эффекта  $K$  от положения уровня Ферми внутри полупроводника  $\varepsilon_v$  и от поверхностного потенциала  $V_{s0}$  в исходном (неосвещенном) образце.

## § 27. Сравнение теории с экспериментом

Рассмотрим прежде всего влияние различных факторов на скорость темновой реакции  $g_0$ , скрытое в формуле (26.11).

1. Д а в л е н и е. Давление  $P$  входит в (26.11) не только явно, но и через параметр  $\varepsilon_s$ , как это видно из (4.7), ибо  $\varepsilon_s$  является, вообще говоря, функцией  $P$ . Однако в нашей модели, в которой поверхность предполагается насыщенной атомами водорода и дейтерия (все адсорбционные центры предполагаются занятыми),  $\varepsilon_s$  можно считать не зависящим от  $P$ . Таким образом, реакция дейтеро-водородного обмена оказывается, согласно (26.11), реакцией первого порядка по водороду (дейтерию), что согласуется с многочисленными экспериментальными данными (см. § 25).

2. П р и м е с и. Введение примеси в кристаллы вызывает смещение уровня Ферми как внутри кристалла, так, вообще говоря, и на его поверхности (при этом на поверхности и в объеме уровень Ферми смещается в одну и ту же сторону, см. [1, 2]). Это приводит, согласно (26.11) и (4.7), к изменению  $g_0$ . Донорная примесь смещает уровень Ферми вверх, акцепторная примесь вызывает его смещение вниз. Влияния одной и той же примеси на каталитическую активность будут прямо противоположными в случае акцепторной и в случае донорной реакции.

Подавляющее большинство экспериментальных данных (см. § 25) свидетельствует о том, что реакция дейтеро-водородного обмена принадлежит к классу акцепторных реакций (ускоряется электронами, затормаживается дырками). Это значит, что экспериментатор, как правило, остается на акцепторной ветви жирной кривой на рис. 30, на которой хемосорбированные атомы водорода и дейтерия выполняют функции доноров. При этом донорная примесь должна повышать, а акцепторная примесь, наоборот, снижать каталитическую активность. Именно это, как мы видели (см. § 25), и имеем место в действительности.

Следует особо отметить наблюдения Холма и Кларка [21], согласно которым скорость реакции  $g_0$  проходила через максимум при монотонном увеличении содержания донорной примеси. Быть может, этот максимум обуслов-

лен, как это видно из рис. 30, переходом с акцепторной на донорную ветвь кривой  $g_0 = g_0(\epsilon_s)$  при монотонном возрастании  $\epsilon_s$ .

3. С о с т о я н и е п о в е р х н о с т и. Всякая обработка поверхности, в частности адсорбция на ней посторонних газов, вызывающая изменение  $\epsilon_s$  (т. е. изменяющая приповерхностный загиб зон  $V_s$ ), должна, согласно (4.7) и (26.11), приводить к изменению  $g_0$ .

В результате адсорбции донорного газа мы перемещаемся вверх по кривой  $g_0 = g_0(\epsilon_s)$  на рис. 30. Адсорбция акцепторного газа, наоборот, перемещает нас вниз по этой кривой. Если оставаться на акцепторной ветви кривой, то это означает, что при адсорбции донорного газа каталитическая активность должна возрасти, а при адсорбции акцепторного газа — падать. Это находится в согласии с многочисленными экспериментальными данными (см. § 25).

Необходимо особо остановиться на опытах Вольфа и Уэллера [22], наблюдавших падение активности в результате адсорбции воды, которая, как правило, является донором. Чтобы понять этот результат, необходимо предположить, что авторы работали с донорной ветвью кривой на рис. 30, или же — что они оставались на акцепторной ветви, но молекулы воды выступали в роли акцепторов. Заметим в связи с этим, что акцепторные функции воды (отрицательное зарядение поверхности при адсорбции воды) наблюдались в некоторых случаях и ранее [33].

4. К о р р е л я ц и я с э л е к т р о п р о в о д н о с т ь ю. Смещение уровня Ферми вниз (уменьшение  $\epsilon_v$  и  $\epsilon_s$ ) всегда уменьшает электронную составляющую и увеличивает дырочную составляющую проводимости. Смещение уровня Ферми вверх (увеличение  $\epsilon_v$  и  $\epsilon_s$ ) действует противоположным образом. Отсюда вытекает, как это видно из рис. 30, характерный параллелизм между изменениями электропроводности и каталитической активности.

На акцепторной ветви кривой на рис. 30 каталитическая активность и электропроводность в случае *n*-полупроводника изменяются симбатно, в случае *p*-полупроводника — антибатно. Именно такого рода корреляция была установлена, как мы уже отмечали (см. § 25), в многочисленных экспериментальных работах.

Мы видим, что корреляция между электропроводностью образца и его каталитической активностью, вскрытая электронной теорией [1, 2], должна ярко проявляться, и действительно проявляется, на реакции дейтеро-водородного обмена.

Обратимся теперь к фотореакции. Рассмотрим влияние различных факторов на фотокаталитический эффект  $K$ , скрытое в формуле (26.15) или (26.16).

1. П р и м е с и. Влияние обработки образца на фотокаталитический эффект может быть исследовано с помощью рис. 31. На этом рисунке, аналогичном рис. 6, представлены, согласно (26.16), изофотокаталитические кривые

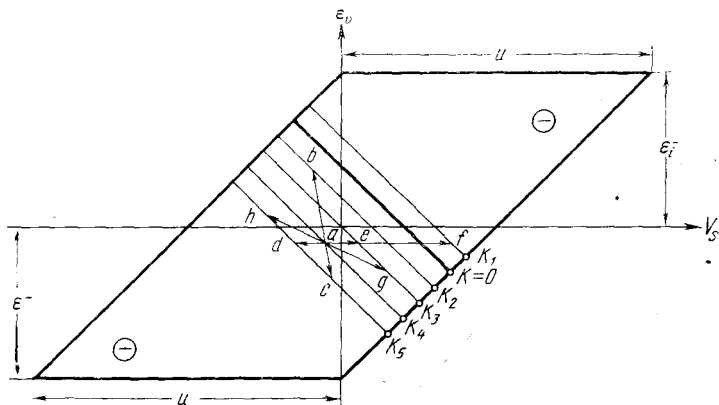


Рис. 31.

$\varepsilon_v = f(V_s)$ , соответствующие различным значениям  $K$ . Кривые перенумерованы в порядке возрастания  $K$ :

$$K_1 < 0 < K_2 < K_3 < K_4 < K_5.$$

Жирной рамкой обведена область, в которой действует формула (26.16). Прямая  $K=0$  делит эту область на участки положительного и отрицательного фотокаталитических эффектов.

Введение примеси в образец (сопровождающееся изменением  $\varepsilon_v$  и  $V_s$ ) перемещает нас из одной точки на рис. 31 в другую. Представим себе, что введение донорной примеси (увеличение  $\varepsilon_v$  и уменьшение  $V_s$ ) переводит нас из точки  $a$  в точку  $b$ ). При этом  $K$  уменьшается, как это видно



из рис. 31. Такое ослабление фотокаталитического эффекта под влиянием донорных добавок наблюдали Кон и Тэйлор [27], исследовавшие фотореакцию дейтеро-водородного обмена на окиси цинка при  $\gamma$ -облучении.

Представим себе, что введение акцепторной добавки (уменьшение  $\epsilon_v$  и увеличение  $V_s$ ) перемещает нас из точки  $a$  в точку  $c$  на рис. 31. При этом  $K$ , как видно из рисунка, увеличивается. Это находится в согласии с результатами тех же авторов [28], которые наблюдали усиление фотокаталитического эффекта на силикагели при введении в катализатор акцепторных добавок, а также с результатами Лунсфорда и Леланда [29], получивших усиление эффекта на MgO при увеличении концентрации V-центров (акцепторы).

2. С о с т о я н и е п о в е р х н о с т и. Изменение состояния поверхности, сопровождающееся изменением  $V_s$ , также должно влиять на фотокаталитический эффект.

Так, предварительная хемосорбция постороннего донорного газа, вызывающая уменьшение  $V_s$  (при  $\epsilon_v = \text{const}$ ), должна увеличивать  $K$  (перемещение на рис. 31 из точки  $a$  в точку  $d$ ). Хемосорбция акцепторного газа, сопровождающаяся увеличением  $V_s$  (при  $\epsilon_v = \text{const}$ ), наоборот, должна ослаблять эффект (перемещение из точки  $a$  в точку  $e$ ).

Если на образце, отожженном в атмосфере водорода, имеет место положительный эффект, то после прокаливании в вакууме, сопровождающегося увеличением  $V_s$ , положительный эффект может смениться отрицательным эффектом (перемещение из точки  $a$  в точку  $f$  на рис. 31). Такую инверсию (перемену знака) фотокаталитического эффекта в результате прокаливании в вакууме (после предварительного отжига в водороде) наблюдали Кон и Тэйлор [27], работавшие с гидридами различных металлов.

3. Д а в л е н и е. От давления  $P$  зависит, вообще говоря, величина  $V_s$ , фигурирующая в (26.16). Однако в нашей модели, как мы уже отмечали, мы можем считать  $V_s = \text{const}$ . Таким образом, согласно (26.16),  $K$  не зависит от  $P$ . Как мы видим из (26.10) и (26.11), порядок реакции при облучении должен сохраняться таким же, каким он был в темноте. Это находится в согласии с экспериментальными данными [29, 30], согласно которым облучение не меняет порядка реакции.

4. **Температура.** Величины  $\epsilon_v$  и  $V_s$  можно считать сохраняющимися постоянными в достаточно широких интервалах температур. Таким образом, как это видно из (26.16), положительный фотокаталитический эффект (случай  $\epsilon_v + V_s - \nu^+ < 0$ ) должен падать, а отрицательный эффект (случай  $\epsilon_v + V_s - \nu^+ > 0$ ) должен возрастать (по своей абсолютной величине) при повышении температуры. Действительно, Фрейнд [31], работавший в области положительного эффекта, наблюдал ослабление эффекта при росте температуры (дейтеро-водородный обмен на окиси цинка при освещении ультрафиолетовым светом).

5. **Интенсивность освещения.** Подставляя (7.12) в (26.15) и учитывая (7.13), будем иметь

$$K = \frac{AI}{B + CI}, \quad (27.1)$$

где  $I$  — интенсивность освещения.

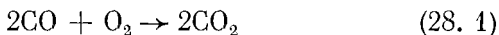
Формула (27.1) находится в соответствии с экспериментальными данными, согласно которым скорость фотокаталитической реакции  $g$  при малых интенсивностях облучения ( $CI \ll B$ ) растет вместе с ростом интенсивности, а при достаточно больших интенсивностях ( $CI \gg B$ ) достигает насыщения, т. е. перестает зависеть от интенсивности [32]. (Заметим, что именно в этой области насыщения мы находимся при тех высоких уровнях возбуждения, которые мы рассматривали выше, когда формула (26.15) превращается в (26.16).)

## Г Л А В А 10

### РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

#### § 28. Сводка экспериментальных данных

Гетерогенной реакции



посвящено множество работ. Эта реакция может протекать по различным механизмам в зависимости от условий. Освещение, как было показано, в ряде случаев ускоряет, а иногда, наоборот, затормаживает реакцию. С точки зрения электронной теории катализа темновая реакция (28.1) была рассмотрена в [1, 2]. Фотореакция (28.1) в рамках электронной теории рассматривалась в [34—36].

Мы не будем приводить здесь обзора работ, посвященных темновой реакции окисления CO. Такие обзоры (охватывающие работы до 1956—61 гг.) даны в статье Такайши [37] и в книге Жермэпа [38]. Мы ограничимся лишь некоторыми экспериментальными данными, касающимися влияния примесей, вводимых в полупроводник, на его электрические, хемосорбционные и каталитические свойства.

Отметим, прежде всего, статью Белянского и Дереня [39], которые исследовали работу выхода электрона из окиси никеля NiO. В качестве примеси в NiO вводился Li<sub>2</sub>O. По мере увеличения содержания лития в кристалле работа выхода сперва увеличивалась, а затем, при дальнейшем увеличении содержания лития, начинала падать. О возможном механизме происхождения такого максимума будет сказано ниже (см. § 30). Зависимость работы выхода от содержания лития в NiO исследовалась также Еникеевым, Марголис и Рогинским [40]. Эти авторы наблюдали монотонное падение работы выхода по мере введения

лития. Одновременно было показано, что введение лития стимулирует адсорбцию кислорода и затормаживает адсорбцию СО на NiO.

С той же системой (NiO с добавкой Li) работали Шваб и Блок [41], Кейер, Рогинский и Сазонова [42], а также Парравано [43]. Они исследовали влияние лития, введенного в качестве добавки в NiO, на скорость темновой реакции окисления СО. Согласно Швабу и Блоку [41], литий промотирует реакцию. К противоположному результату пришли Кейер, Рогинский и Сазонова [42], а также Парравано [43]. По их данным та же примесь (Li) на том же катализаторе (NiO) по отношению к той же реакции (окисления СО) выступает не в роли промотора, а в роли яда. Кроме того, в [42] исследовалось влияние лития на электропроводность NiO. Электропроводность возрастала по мере введения лития. Таким образом, авторы [42] наблюдали четкую антибатность между электропроводностью и каталитической активностью. К вопросу о возможном происхождении противоречий между результатами работы [41], с одной стороны, и результатами работ [42] и [43], с другой стороны, мы еще вернемся в дальнейшем (см. § 30).

Добавим сюда сравнительно недавнюю работу Кейер с сотрудниками [71], которые исследовали реакцию окисления СО на ZnO с добавками Li или Al. На этот раз литий выступал не в роли яда, а в роли промотора, в то время как алюминий отравлял реакцию.

Обратимся теперь к основным экспериментальным результатам, относящимся к фотореакции (28.1).

1. Большое количество работ [44, 50 — 59] посвящено исследованию зависимости скорости фотореакции (4.1) от парциальных давлений реагентов.

Большинство исследователей [33, 44 — 47, 49 — 52, 71, 72] сходятся на том, что реакция фотоокисления СО имеет первый порядок по СО и нулевой по O<sub>2</sub>. К этому результату пришли, в частности, Дорфлер и Хауффе [52] в случае реакционной смеси, обогащенной кислородом; для реакционной смеси, обогащенной окисью углерода, эти же авторы получили, однако, нулевой порядок по СО и первый порядок по O<sub>2</sub>. Штейнбах [49] на ZnO и NiO наблюдал первый порядок по СО и нулевой порядок по O<sub>2</sub>, а на образцах Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — первый порядок по СО и порядок

0,5 по  $O_2$ . При этом, как отмечает автор, порядок реакции по обоим реагентам был тот же, что и в темноте (освещение, как и в случае реакции дейтеро-водородного обмена, не изменяло порядка реакции). Фуйита [54], работавший с  $ZnO$ , получил нулевой порядок по  $CO$  и порядок 0,6 по  $O_2$ . Л. В. Ляшенко [72], работавшая с различными окислами, наблюдала нулевой порядок по обоим компонентам ( $CO$  и  $O_2$ ) как в темноте, так и при освещении [72].

2. Было показано, что облучение светом в основной полосе поглощения может как ускорять реакцию окисления  $CO$  (положительный фотокаталитический эффект [44, 45 — 51]), так и тормозить ее (отрицательный фотокаталитический эффект [44, 48]). Величина и знак эффекта определяются условиями эксперимента.

Так, Ромеро-Росси и Стон [44], работавшие с  $ZnO$ , отмечают, что величина и знак эффекта зависят от отношения парциальных давлений  $O_2$  и  $CO$  в реакционной смеси ( $P_{O_2}/P_{CO}$ ). С ростом этого отношения величина положительного эффекта уменьшалась, и при некотором значении  $P_{O_2}/P_{CO}$  авторы наблюдали торможение реакции светом. Заметим, что Штейнбах и Харборг [70], работавшие с той же системой, показали масс-спектрометрически, что во время фотореакции окисления  $CO$  на поверхности  $ZnO$  образуется атомарный кислород.

3. В ряде работ было показано, что величина эффекта может быть изменена при легировании образца.

Так, Ромеро-Росси и Стон [44] наблюдали усиление эффекта на  $ZnO$  при введении в образец акцепторной добавки ( $Li$ ). Усиление эффекта на  $Cu_2O$  при введении акцепторных добавок ( $S$  и  $Sb$ ) наблюдали также Ритчи и Кальверт [53]. Донорная добавка ( $Cr_2$ ) в  $ZnO$ , как было показано в [44], наоборот, снижала величину эффекта. По данным Кейер с сотрудниками [71], в противоположность данным Ромеро-Росси и Стона [44], введение лития в  $ZnO$  не усиливало, а, наоборот, ослабляло эффект. Еще в большей степени эффект ослаблялся при введении алюминия.

4. В работах Дорфлера и Хауффе [52], а также Ляшенко и Гороховатского [48], которые исследовали влияние видимого и ультрафиолетового света на скорость окисления  $CO$  на окиси цинка, был обнаружен положительный фотокаталитический эффект и было показано, что с ростом

температуры величина эффекта уменьшается (при температуре около 250 °С поглощение света практически становится неактивным). Следует отметить, что в работах [50, 52] образцы окиси цинка предварительно прокаливались в атмосфере кислорода, т. е. поверхность катализатора была обогащена адсорбированным кислородом.

5. По данным Ляшпенко [72], освещение не меняет механизма реакции, а вызывает лишь уменьшение энергии активации. Этот результат был получен для  $WO_2$  и других окислов. Кейер с сотрудниками [71] пришел к такому же выводу, исследуя  $ZnO$ , как чистый, так и с добавками  $Li$  или  $Al$ .

6. В работах [71, 73] исследовался квантовый выход реакции окисления  $CO$ . Было показано, что при заданной частоте падающего света квантовый выход монотонно понижался при увеличении интенсивности освещения.

## § 29. Механизм реакции

Рассмотрим один из возможных механизмов реакции (28.1). Подчеркнем, что это — один из возможных, но отнюдь не единственно возможный механизм.

Будем считать, что поверхность катализатора содержит хемосорбированный атомарный кислород, и предположим, что именно эти хемосорбированные атомы кислорода, когда они находятся в ионорадикальном состоянии, служат центрами адсорбции для молекул  $CO$ . Тогда при адсорбции молекул  $CO$  образуются в качестве промежуточных соединений поверхностные ионорадикалы  $CO_2^-$ , которые после предварительной нейтрализации десорбируются в виде молекул  $CO_2$ .

На языке валентных черточек ход реакции изображен на рис. 32. На рис. 32, *а* представлен хемосорбированный атом кислорода, находящийся в ионорадикальном состоянии; на рис. 32, *б* и 32, *в* — отрицательно заряженная (радикальная) и электрически нейтральная (валентно-насыщенная) формы хемосорбции молекулы  $CO_2$  (ср. рис. 20, *а*).

Пренебрегая адсорбцией молекул  $CO_2$  и полагая заполнение поверхности молекулами  $CO_2$  малым, мы

будем иметь

$$dN_{\text{O}}/dt = a_1 P_{\text{O}} (N_{\text{O}}^* - N_{\text{O}})^2 + b_1 (N_{\text{O}}^0)^2 - a_2 P_{\text{CO}} N_{\text{O}}^- + b_2 N_{\text{CO}_2}^-, \quad (29.1a)$$

$$dN_{\text{CO}_2}/dt = a_2 P_{\text{CO}} N_{\text{O}}^- - b_2 N_{\text{CO}_2}^- - c N_{\text{CO}_2}^0, \quad (29.1б)$$

где  $N_{\text{O}}^*$  — поверхностная концентрация центров адсорбции для атомов O. Первые члены в правой части уравнений (29.1a) и (29.1б) представляют собой число молекул

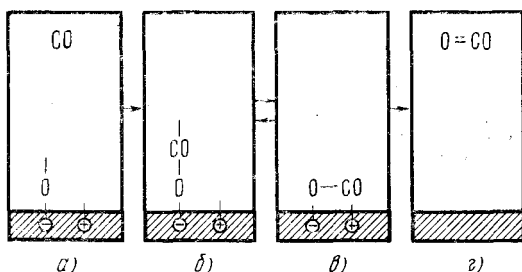


Рис. 32.

$\text{O}_2$  и, соответственно, CO, адсорбирующихся в единицу времени на единице поверхности; вторые члены — число молекул  $\text{O}_2$  и CO, десорбирующихся за то же время с той же поверхности. При этом предполагается, что оба атома кислорода, рекомбинирующие друг с другом с образованием молекулы  $\text{O}_2$ , должны быть в электрически нейтральном состоянии (см. [1, 2]). Последний член в правой части уравнения (29.1б) выражает собой число молекул  $\text{CO}_2$ , являющихся продуктом реакции, уходящих в газовую фазу с единицы поверхности за единицу времени; очевидно,

$$g = c N_{\text{CO}_2}^0. \quad (29.2)$$

При установившемся равновесии мы имеем из (29.1a, б):

$$\begin{aligned} a_1 P_{\text{O}_2} (N_{\text{O}}^* - N_{\text{O}})^2 &= b_1 (N_{\text{O}}^0)^2 + c N_{\text{CO}_2}^0, \\ a_2 P_{\text{CO}} N_{\text{O}}^- &= b_2 N_{\text{CO}_2}^- + c N_{\text{CO}_2}^0. \end{aligned} \quad (29.3)$$

Полагая здесь

$$cN_{\text{CO}_2}^0 \ll b_1 (N_{\text{O}}^0)^2, \quad (29.4)$$

т. е. считая, что скорость десорбции молекул  $\text{O}_2$  гораздо больше скорости реакции (т. е. скорости десорбции молекул  $\text{CO}_2$ ), и принимая обозначения (4.1), будем иметь, решая уравнения (29.3):

$$N_{\text{O}} = N_{\text{O}}^* (1 + \eta_{\text{O}}^0 \sqrt{b_1/a_1 P_{\text{O}_2}})^{-1}, \quad (29.5a)$$

$$a_2 P_{\text{CO}} \eta_{\text{O}}^- N_{\text{O}} = c N_{\text{CO}_2}^0 (1 + b_2 \eta_{\text{CO}_2}^- / c \eta_{\text{CO}_2}^0). \quad (29.5b)$$

Подставляя (29.5a) в (29.5b), получаем на основании (29.2)

$$g = \frac{A \eta_{\text{O}}^-}{(B + \eta_{\text{CO}_2}^- / \eta_{\text{CO}_2}^0)} \frac{P_{\text{CO}}}{(1 + \eta_{\text{O}}^0 / C \sqrt{P_{\text{O}_2}})}, \quad (29.6)$$

где приняты для краткости следующие обозначения:

$$A = N_{\text{O}}^* c \frac{a_2}{b_2}, \quad B = \frac{c}{b_2}, \quad C = \sqrt{\frac{a_1}{b_1}}.$$

В (29.6) нижние индексы  $\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  означают, что соответствующие параметры относятся к хемосорбированному атому кислорода и к хемосорбированной молекуле  $\text{CO}_2$  соответственно. При отсутствии освещения мы получаем для  $g_0$  ту же формулу (29.6), в которой, однако, вместо  $\eta_{\text{O}}^-$ ,  $\eta_{\text{CO}_2}^0$ ,  $\eta_{\text{CO}_2}^-$  должны быть подставлены их значения (4.7), соответствующие тепловому равновесию.

Мы рассмотрим случай, когда  $P_{\text{CO}_2}$  достаточно велико (поверхность насыщена кислородом), так что

$$\eta_{\text{O}}^0 \ll C \sqrt{P_{\text{O}_2}}. \quad (29.7)$$

При этом (29.6) принимает вид

$$g = \frac{A \eta_{\text{O}}^-}{B + \eta_{\text{CO}_2}^- / \eta_{\text{CO}_2}^0} P_{\text{CO}}, \quad (29.8)$$

где, согласно (5.10):

$$\eta_{\text{O}}^- = (\eta_{\text{O}}^-)_0 \frac{\mu_{\text{O}}^-}{1 + (\eta_{\text{O}}^-)_0 (\mu_{\text{O}}^- - 1)}, \quad (29.9)$$

$$\frac{\eta_{\text{CO}_2}^-}{\eta_{\text{CO}_2}^0} = \left( \frac{\eta_{\text{CO}_2}^-}{\eta_{\text{CO}_2}^0} \right)_0 \mu_{\text{CO}_2}^-.$$



Здесь нижний индекс «0» означает, как и прежде, отсутствие освещения.

Ограничимся рассмотрением двух предельных случаев.

а) Рассмотрим случай, когда уровень Ферми на поверхности в неосвещенном образце лежит достаточно высоко в запрещенном участке между валентной зоной и зоной проводимости. При этом будем считать:

$$\left. \begin{aligned} (\eta_0^0)_0 \ll (\eta_0^-)_0 \approx 1, \\ (\eta_{\text{CO}_2}^- / \eta_{\text{CO}_2}^0)_0 \mu_{\text{CO}_2}^- \gg B. \end{aligned} \right\} \quad (29.10a)$$

Это — случай, когда лимитирующей стадией реакции, как это видно из (29.16), является десорбция  $\text{CO}_2$ . В этом случае, согласно (29.9), формула (29.8) принимает вид

$$g = A (\eta_{\text{CO}_2}^0 / \eta_{\text{CO}_2}^-) (1 / \mu_{\text{CO}_2}^-) P_{\text{CO}}. \quad (29.11a)$$

При отсутствии освещения, полагая в (29.11a), согласно (5.8a),  $\mu_{\text{CO}_2}^- = 1$ , получаем

$$g = A (\eta_{\text{CO}_2}^0 / \eta_{\text{CO}_2}^-) P_{\text{CO}}. \quad (29.12a)$$

Мы видим, подставляя (4.5) в (29.11a), что  $g_0$  растет по мере снижения уровня Ферми, т. е. реакция принадлежит к классу донорных реакций.

б) Рассмотрим теперь случай, когда уровень Ферми на поверхности при отсутствии освещения лежит достаточно низко в запрещенном участке между зонами. При этом положим:

$$\left. \begin{aligned} (\eta_0^-)_0 \ll (\eta_0^0)_0 \approx 1, \\ (\eta_{\text{CO}_2}^- / \eta_{\text{CO}_2}^0)_0 \mu_{\text{CO}_2}^- \ll B. \end{aligned} \right\} \quad (29.10b)$$

Это — случай, когда лимитирующей стадией реакции является адсорбция  $\text{CO}$ . В этом случае будем иметь:

$$g = a_2 N_0^* (\eta_0^-)_0 \mu_0^- P_{\text{CO}}, \quad (29.11b)$$

а при отсутствии освещения:

$$g_0 = a_2 N_0^* (\eta_0^-)_0 P_{\text{CO}}. \quad (29.12b)$$

Мы видим на основании (4.7a), что теперь по мере снижения уровня Ферми  $g_0$  убывает, т. е. реакция является акцепторной.

На рис. 33 схематически изображена, согласно (29.12а) и (29.12б), скорость темновой реакции  $g_0$  как функция положения уровня Ферми на поверхности. Мы видим, что по мере снижения уровня Ферми реакция сперва ускоряется (область  $a$  на рис. 33), достигает максимальной скорости (точка  $M$  на рис. 33), а затем при дальнейшем снижении уровня Ферми реакция начинает затормаживаться (область  $b$  на рис. 33). Таким образом, на кривой, изображенной на рис. 33, следует различать донорную и акцепторную ветви, причем при снижении уровня Ферми донорная ветвь сменяется акцепторной (см. об этом подробнее в [2]).

Для фотокаталитического эффекта  $K$  мы будем иметь на донорной ветви реакции, согласно (22.3), (29.11а) и (29.12а):

$$K = 1/\mu_{\text{CO}_2}^- - 1, \quad (29.13а)$$

или, согласно (9.7а) и (7.15):

$$K = \exp\left(\frac{\varepsilon_v + V_s - v_{\text{CO}_2}}{kT}\right) - 1. \quad (29.14а)$$

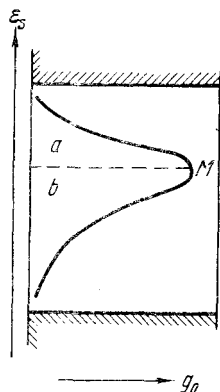


Рис. 33.

На акцепторной ветви, согласно (22.3), (29.11б), (29.12б):

$$K = \mu_{\text{O}}^- - 1 \quad (29.13б)$$

или, согласно (9.7а) и (7.15):

$$K = \exp\left(-\frac{\varepsilon_v + V_s - v_{\text{O}}}{kT}\right) - 1. \quad (29.14б)$$

Здесь  $v_{\text{CO}_2}$  и  $v_{\text{O}}$  — расстояния до собственного уровня Ферми от локального акцепторного уровня хемосорбированной молекулы  $\text{CO}_2$  и соответственно хемосорбированного атома  $\text{O}$ .

### § 30. Сравнение теории с экспериментом

Возвратимся к экспериментальным данным, изложенным в начале § 28 и относящимся к темновой реакции окисления.

Заметим, что примесь, введенная в кристалл, может быть акцептором или донором в зависимости от своей природы. При заданной природе примеси она может выполнять функции акцептора или донора в зависимости от того, в какой кристалл она введена. Наконец, при заданной природе примеси и заданной природе кристалла примесь может выступать в роли акцептора или донора в зависимости от характера ее внедрения в кристалл.

Так, добавка лития, введенная в окись никеля, может образовывать с решеткой NiO, построенной из понов Ni<sup>++</sup> и O<sup>—</sup>, раствор внедрения или раствор замещения. В первом случае литий фигурирует в качестве донора, во втором случае — в качестве акцептора.

Можно думать, что при малом содержании лития в NiO мы имеем дело с раствором замещения, который при увеличении содержания лития дополняется раствором внедрения. Это значит, что при монотонном возрастании содержания лития уровень Ферми сперва смещается вниз в энергетическом спектре и, следовательно, работа выхода увеличивается (пока литий остается акцептором), а затем уровень Ферми начинает смещаться вверх, т. е. работа выхода понижается (когда литий превращается в донор). Таково вероятное происхождение максимума, который наблюдали Белянский и Дерень [39] на кривой зависимости работы выхода от содержания лития в окиси никеля.

С раствором внедрения имели дело, по-видимому, Епикеев, Марголис и Рогинский [40]: введение лития (донора) смещало уровень Ферми вверх, а, следовательно, уменьшало работу выхода, и вместе с тем, как это следует из электронной теории хемосорбции [1, 2], должно было увеличивать адсорбционную способность поверхности по отношению к кислороду (акцептор) и уменьшать ее по отношению к СО (донор), что и наблюдали авторы. Можно думать, что Шваб и Блок [41] также имели дело с раствором внедрения, если считать, что они находились на акцепторной ветви кривой, изображенной на рис. 33: каталитическая активность по отношению к реакции окисления повышалась по мере введения лития, как это и можно ожидать на основании (29.116).

Что касается работы Кейер, Сазаповой и Рогинского [42], а также работы Парравано [43], то остается

предположить, что в этих работах литий выступал в роли акцептора (раствор замещения): введение лития снижало уровень Ферми и, следовательно (см. ветвь *b* на рис. 33), затормаживало реакцию и в то же время увеличивало электропроводность окиси никеля, что и следовало ожидать, поскольку NiO является дырочным полупроводником.

Заметим, однако, что противоречие между результатами работы [41], с одной стороны, и результатами работ [42, 43], с другой стороны, может иметь и иное объяснение (см. [2]). Так, можно предположить, что как в [42, 43], так и в [41] литий выступал в роли акцептора, но в [41] авторы находились на донорной, в то время как в [42, 43] — на акцепторной ветви кривой, изображенной на рис. 33. При увеличении содержания лития (т. е. при снижении уровня Ферми) мы переходим с донорной на акцепторную ветвь: литий, присутствующий в NiO в «малых» количествах, промотирует реакцию (данные Шваба и Блока [41]), в «больших» количествах — отравляет реакцию (данные Рогинского с сотрудниками [42] и Парравано [43]).

Если Li в кристаллах NiO или ZnO, построенных из двухвалентных компонент, может быть как акцептором, так и донором в зависимости от характера его внедрения в решетку, то Al, будучи трехвалентным, при любой форме внедрения является донором. Тот факт, что введение алюминия в окись цинка отравляет реакцию, как это наблюдали Кейсер с сотрудниками [71], однозначно свидетельствует о том, что авторы в этом случае заведомо находились на донорной ветви реакции. То, что литий при этом промотировал реакцию [71], однозначно свидетельствовало о том, что литий в данном случае образовывал с решеткой ZnO раствор замещения (выступал в роли акцептора).

Обратимся теперь к экспериментальным данным, относящимся к фотореакциям, перечисленным в § 28. Рассмотрим эти данные в свете теории, развитой в § 29.

1. П о р я д о к р е а к ц и и. Если  $\epsilon_s$  не зависит от парциальных давлений реагентов, то порядок реакции, как это видно из (29.6), при освещении сохраняется таким же, каким он был в темноте. Это находится в согласии с наблюдениями Штейнбаха [49] и других авторов.

При этом при условии (29.7), как это видно из (29.8), имеем первый порядок по СО и нулевой по  $O_2$ , что согласуется с данными большинства исследователей [44 — 47, 49 — 51, 71]. Заметим, что условие (29.7) заведомо выполняется в случае реакционной смеси, достаточно обогащенной кислородом, как это было в опытах Дорффлера и Хауффе [52].

Если реакционная смесь обеднена кислородом, то вместо (29.7) мы можем положить

$$r_0^0 \gg C \sqrt{P_{O_2}}.$$

В этом случае, как видно из (29.6), мы получаем первый порядок по СО и порядок 0,5 по  $O_2$ . Этот результат наблюдал Штейнбах на образцах  $Co_2O_3$ . Заметим, что в случае смеси, обедненной кислородом, можно получить также нулевой порядок по СО и первый порядок по  $O_2$ , как это наблюдали Дорффлер и Хауффе [52]. Этот результат, как можно показать, получается в том случае, когда кислород и СО адсорбируются независимо друг от друга, причем кислород адсорбируется в виде молекул  $O_2$  и при адсорбции не диссоциирует на атомы (этот случай мы не рассматривали). В этом случае при достаточных парциальных давлениях компонент ( $O_2$  и СО) можно получить нулевой порядок по обем компонентам, что и наблюдала Ляшенко [72].

Если же учитывать зависимость  $\epsilon_s$  от давления реагентов, то порядок реакции в (29.6) нельзя считать раскрытым до конца.

2. П р и м е с и. Если реакция окисления СО является акцепторной реакцией (область *b* на рис. 33), то для фотокаталитического эффекта *K* мы имеем выражение (29.13б) или (29.14б), совпадающее с соответствующим выражением для реакции дейтеро-водородного обмена [ср. (29.14б) с (26.16)]. При этом для интерпретации экспериментальных данных мы можем вернуться к рис. 31.

Положим, что в случае катализатора, лишениого каких-либо добавок, мы находимся в точке *a* на рис. 31. Введение акцепторной добавки (уменьшение  $\epsilon_v$ , увеличение  $V_s$ ) может переместить нас в точку *c* или в точку *g*. В первом случае введение добавки приводит к ослаблению, а во втором случае — к усилению эффекта. С первым

случае, можно думать, имели дело Ритчи и Кальверт [53] (S и Sb в  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), а также Ромеро-Росси и Стоун [44], в то время как со вторым случаем — Кейер с сотрудниками [71] (Li в  $\text{ZnO}$ ). Таким образом, противоречивые результаты, получающиеся при различных способах обработки образцов (т. е. при процессе, плохо контролируемом), могут быть уложены, как мы видим, в одну и ту же теоретическую схему. При введении донорной добавки (увеличение  $\epsilon_v$ , уменьшение  $V_s$ ) мы можем переместиться из точки *a* в точку *b*, что приводит, как мы видим, к усилению эффекта. С этим случаем имели дело Ромеро-Росси и Стоун [44] (Cr в  $\text{ZnO}$ ), а также Кейер с сотрудниками [71] (Al в  $\text{ZnO}$ ).

Заметим, что если реакция окисления CO принадлежит к донорному типу (область *a* на рис. 33), то те же экспериментальные данные могут быть интерпретированы подобным же образом с помощью рисунка, аналогичного рис. 31.

3. С о с т о я н и е п о в е р х н о с т и. Как это видно из (29.14а) и (29.14б) и рис. 31, при  $\epsilon_v = \text{const}$  фотокаталитические свойства поверхности зависят от  $V_s$ . Отсюда становится понятным зависимость величины и знака эффекта от  $P_{\text{O}_2}$  и  $P_{\text{CO}}$ . Так как кислород является акцептором, а CO — донором, то при росте отношения  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}}$  увеличивается отрицательный заряд поверхности и растет  $V_s$ . Если считать, что мы находимся на акцепторной ветви реакции, и пользоваться рис. 31, то при росте отношения  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}}$  мы перемещаемся на рис. 31 слева направо по горизонтали (например, из точки *a* в точку *e*). При этом  $K$ , оставаясь положительным, уменьшается, как это наблюдали Ромеро-Росси и Стоун [44] на примере  $\text{ZnO}$ . При достаточно большом значении отношения  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}}$  авторы обнаружили, как это и можно было ожидать, инверсию знака эффекта (перемещение из точки *a* в точку *f* на рис. 31).

4. Т е м п е р а т у р а. Как и в случае реакции дейтеро-водородного обмена, до тех пор, пока  $K$  остается положительным, величина  $K$ , как это видно из (29.14а, б) (поскольку параметры  $\epsilon_v$  и  $V_s$  можно считать постоянными в достаточно широких интервалах температур), падает с ростом  $T$ . Это — как раз то, что наблюдается в действительности [48, 52].

5. Энергия активации реакции. Согласно (22.3), (29.13а, б), (9.7а), мы имеем

$$g = (K + 1)g_0 = g_0 \exp(\mp \varphi^-/kT), \quad (30.1)$$

где  $\varphi^-$  имеет вид (7.15), причем в случае донорной реакции в (30.1) следует брать верхний знак и заместить в (7.15)  $v^-$  на  $v_{\text{CO}_2}^-$ , а в случае акцепторной реакции — нижний знак и в (7.15) заместить  $v^-$  на  $v_{\text{O}_2}^-$ . Если скорость  $g_0$  темновой реакции подчиняется закону Аррениуса, то, как мы видим из (30.1), освещение изменяет энергию активации реакции. Поскольку  $\varepsilon_s$  и  $V_s$  в (7.15), вообще говоря, могут зависеть от  $T$ , то под влиянием освещения может измениться и предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса. Это находится в согласии с экспериментальными данными (см. [71, 72]).

6. К в а н т о в ы й в ы х о д. Согласно (22.4) и (22.3):

$$\gamma = g/I = (K + 1)g_0/I.$$

Подставляя сюда (27.4), будем иметь

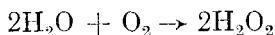
$$\gamma = \left( \frac{A}{B + CI} - \frac{1}{I} \right) g_0.$$

Мы видим, что квантовый выход монотонно падает при увеличении интенсивности освещения, что находится в качественном согласии с экспериментальными данными [71].

## РЕАКЦИЯ СИНТЕЗА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

## § 31. Сводка экспериментальных данных

Реакция синтеза перекиси водорода (реакция окисления воды)



представляет собой типичную фотокаталитическую реакцию, протекающую на полупроводниках. В темноте реакция не идет [55—58] или идет очень медленно [59—65]. Это является причиной того, что закономерности темновой реакции практически не изучены. Освещение существенно стимулирует реакцию.

Фотореакция окисления воды была открыта в 1927 г. Бауром и Нейвеллером [66] и затем исследована в ряде экспериментальных работ. Корсуновский [55—58], анализируя экспериментальные результаты, исходит из экситонного механизма поглощения света. В работе Гроссвейнера [67] исследуется кинетика реакции. В рамках электронной теории катализа механизм реакции рассмотрен в [36, 68].

Перечислим основные экспериментальные результаты, относящиеся к фотореакции окисления воды.

1. Корсуновский [55—58], Гроссвейнер [67], Стефенс с сотрудниками [59], а также Маркхэм и Лейдлер [60] указывают, что каталитическая активность полупроводниковых катализаторов по отношению к реакции окисления воды при освещении светом из собственной полосы поглощения сперва возрастает по мере увеличения дозы облучения, а затем при достаточно больших дозах достигает насыщения.

2. Многочисленные данные по влиянию адсорбированных молекул на фотокаталитическую активность полу-



проводниковых катализаторов по отношению к реакции окисления воды свидетельствуют о том, что акцепторные молекулы тормозят [55—58, 61—63, 67], а донорные, наоборот, ускоряют реакцию [55—58].

Так, по данным Веселовского [61, 62], адсорбция  $O_2$  отравляет фотореакцию. Так же действует  $OH$  [55—58]. Введение в жидкую фазу органического красителя  $C_6H_6$ , снимающего с поверхности гидроксильные группы (реакция:  $C_6H_6 + 2OH \rightarrow C_6H_5OH + H_2O$ ), увеличивает активность катализатора. Адсорбция акцепторных молекул  $HCO_3$ , как указывает Кальверт с сотрудниками [63], тормозит реакцию. Согласно Гроссвейнеру [67], имевшему дело с образцами  $HgS$ , к торможению реакции приводит всякое появление отрицательного заряда на поверхности.

3. Рядом исследователей изучалась зависимость скорости фотоокисления воды от условий предварительной обработки образцов.

Стефенс с сотрудниками [59] установили, что предварительный прогрев образцов  $CdS$  в атмосфере серы (такой прогрев имеет своим следствием обогащение образца  $CdS$  акцепторной примесью) снижал активность катализатора по отношению к реакции фотоокисления воды.

Памфилов с сотрудниками [69] обнаружили, что прогрев образцов  $ZnO$  в воздухе снижает фотокаталитическую активность, а прогрев в вакууме, наоборот, ее увеличивает.

В то же время Маркхэмом и Лейдлером [60], а также Веселовским и Шубом [61, 62] было показано, что фотокаталитическая активность окиси цинка снижалась в результате прокаливании образцов при высоких температурах (около  $1000^\circ C$ ) в восстановительной атмосфере (такая предварительная обработка приводит к увеличению концентрации сверхстехиометрического цинка в образце). Иначе говоря, донорная примесь (сверхстехиометрический цинк) тормозила реакцию.

## § 32. Механизм реакции

Будем считать, как и при исследовании реакции окисления  $CO$ , что поверхность катализатора содержит на себе хемосорбированный атомарный кислород. Положим, что на этом кислороде, когда он находится в ионо-

радикальном состоянии, адсорбируется молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  разрывается валентная связь. Пусть реакция адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  идет по уравнению



где  $L$  — символ решетки,  $\text{eL}$  — символ электрона в решетке,  $\dot{\text{O}}\text{eL}$  — хемосорбированный атом кислорода, находящийся в отрицательно заряженном состоянии,  $\dot{\text{H}}\text{L}$  — хемосорбированный атом водорода в нейтральном состоянии. На языке валентных черточек реакция (32.1a) изображена на рис. 34, а.

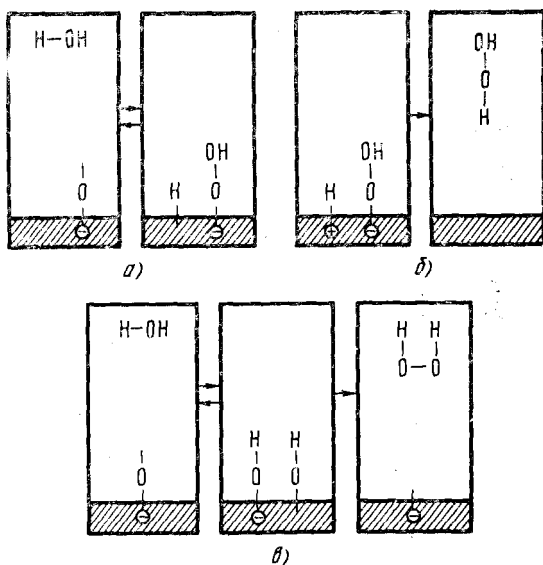
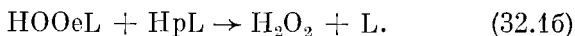


Рис. 34.

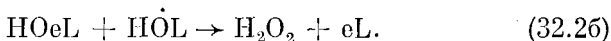
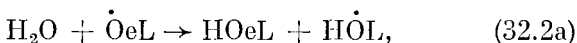
Атомарный водород, появляющийся на поверхности в нейтральном состоянии в результате реакции (32.1a), может переходить из нейтрального состояния в заряженное и обратно. Это — электронные переходы, представляющие собой локализацию и делокализацию электрона и дырки на атоме  $\text{H}$ . В результате на поверхности появляется некоторая концентрация атомов  $\text{H}$ , находящихся

в положительно заряженном состоянии (мы их будем обозначать символом  $\text{HrL}$ , где  $\text{rL}$  — символ дырки в решетке). Будем считать, что реакция образования и десорбции молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит по уравнению:



Эта реакция изображена на рис. 34, б. Рассмотренный здесь механизм реакции синтеза  $\text{H}_2\text{O}_2$  [уравнения (32.1а, б)] является одним из возможных, но, конечно, ни в коем случае не единственно возможным.

Наряду с механизмом (32.1а, б) возможен, например, такой:



Здесь адсорбция молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  сопровождается появлением на поверхности двух гидроксильных групп  $\text{OH}$ , которые, рекомбинируя, образуют молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$ , как это изображено на рис. 34, в.

Рассмотрим для определенности механизм (32.1а, б). Механизм (32.2а, б) приводит, как можно показать, к тому же результату. Обозначим через  $P_{\text{O}_2}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  парциальные давления кислорода и паров воды. Если реакция протекает в жидкой фазе, то парциальные давления должны быть заменены соответствующими концентрациями. Через  $N_{\text{O}}$ ,  $N_{\text{H}}$ ,  $N_{\text{HO}_2}$  обозначим поверхностные концентрации хемосорбированных атомов  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и комплексов  $\text{HO}_2$ . Пусть  $N_{\text{H}}^+$ ,  $N_{\text{O}}^-$ ,  $N_{\text{HO}_2}^-$ ,  $N_{\text{H}}^0$ ,  $N_{\text{O}}^0$  — поверхностные концентрации соответствующих частиц, находящихся в заряженном и нейтральном состояниях.

Пренебрегая адсорбцией молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и полагая заполнение поверхности молекулами  $\text{HO}_2$  малым, мы будем иметь согласно (32.1а) и (32.1б):

$$\frac{dN_{\text{O}}}{dt} = a_1 P_{\text{O}_2} (N_{\text{O}}^* - N_{\text{O}})^2 - b_1 (N_{\text{O}}^0)^2 - a_2 P_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{O}}^- + b_2 N_{\text{HO}_2}^- N_{\text{H}}^0, \quad (32.3а)$$

$$\frac{dN_{\text{H}}}{dt} = a_2 P_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{O}}^- - b_2 N_{\text{HO}_2}^- N_{\text{H}}^0 - c N_{\text{HO}_2}^- N_{\text{H}}^+, \quad (32.3б)$$

где  $N_{\text{O}}^*$  — поверхностная концентрация центров адсорбции для  $\text{O}$ . Первые члены в правой части (32.3а) и (32.3б)

представляют собой число молекул  $O_2$  и  $H_2O$ , адсорбирующихся на единице поверхности за единицу времени. Вторые члены выражают собой число десорбирующихся молекул  $O_2$  и  $H_2O$  (также с единицы поверхности за единицу времени). Как и в § 29, мы считаем, что оба рекомбинирующие атома  $O$  электрически нейтральны. Третий член в (32.3б) представляет собой число образующихся и десорбирующихся (в единицу времени с единицы поверхности) молекул  $H_2O_2$ , т. е. выражает собой скорость реакции  $g$ :

$$g = cN_{HO_2}^- N_H^+ \quad (32.4)$$

В условиях равновесия мы имеем из (32.3а, б):

$$\begin{aligned} a_1 P_{O_2} (N_O^* - N_O)^2 &= b_1 (N_O^0)^2 - cN_{HO_2}^- N_H^+, \\ a_2 P_{H_2O} N_O^- &= b_2 N_{HO_2}^- N_H^0 + cN_{HO_2}^- N_H^+. \end{aligned} \quad (32.5)$$

Рассмотрим случай, когда

$$b_2 N_{HO_2}^- N_H^0 \ll cN_{HO_2}^- N_H^+ \ll b_1 (N_O^0)^2 \quad (32.6)$$

В этом случае из (32.5) и (32.4) мы получаем, принимая для атомов  $O$  обозначения (4.1):

$$N_O = N_O^* (1 + \eta^0 \sqrt{b_1/a_1 P_{O_2}})^{-1}, \quad (32.7а)$$

$$g = a_2 P_{H_2O} \eta^- N_O \quad (32.7б)$$

(значок «0» при  $\eta^0$  и  $\eta^-$  опущен). Подставляя (32.7а) в (32.7б), мы получаем

$$g = \frac{a_2 N_O^* P_{H_2O} \eta^-}{1 + \eta^0 \sqrt{b_1/a_1 P_{O_2}}}. \quad (32.8)$$

Принимая здесь, как и в § 29, условие (29.7), получаем

$$g = a_2 N_O^* P_{H_2O} \eta^-. \quad (32.9)$$

Для фотокаталитического эффекта мы получаем, аналогично тому, как это было сделано в § 29, выражение (29.13б)

$$K = \mu^- - 1 \quad (32.10)$$

или при достаточно высокой интенсивности возбуждающего света

$$K = \exp\left(-\frac{\epsilon_v + V_s - v_O}{kT}\right) - 1. \quad (32.11)$$

Таким образом, для реакции окисления воды мы имеем ту же формулу, что и для реакции окисления СО в акцепторной области [ср. (32.11) с (29.14б)].

### § 33. Сравнение теории с экспериментом

Обратимся к сопоставлению теории с экспериментом. Мы видим, сравнивая (32.11) с (29.14б) и (26.16), что зависимость фотокаталитического эффекта  $K$  от положения уровня Ферми  $\epsilon_0$  в объеме необлученного образца и от поверхностного потенциала  $V_s$  при реакции окисления воды та же, что и в случае реакции окисления СО (в акцепторной области) или реакции дейтеро-водородного обмена. Поэтому такие факторы, как введение примесей в образец, адсорбция газов на поверхности образца, предварительная обработка образца, будут влиять на фотокаталитический эффект во всех трех перечисленных выше реакциях аналогичным образом. Зависимость  $K$  от интенсивности  $I$  возбуждающего света также во всех трех случаях должна быть одинакова.

1. Интенсивность освещения. От формулы (32.10), подставляя в нее (5.8а), а затем подставляя в полученный результат (7.12) и учитывая (7.13), мы приходим к формуле (27.1), которая находится в качественном согласии с наблюдениями ряда авторов [55—57, 59, 60, 67]: величина фотокаталитического эффекта монотонно возрастает с увеличением  $I$ , стремясь к насыщению. Аналогичная зависимость имеет место, как мы видели, и для реакции дейтеро-водородного обмена.

2. Обработка образцов. Обработка образца приводит, как правило, к одновременному изменению  $\epsilon_0$  и  $V_s$ , и, тем самым, как это видно из (32.11), к изменению величины фотокаталитического эффекта.

Для интерпретации экспериментальных результатов удобно еще раз обратиться к рис. 31. Пусть мы находимся в точке  $a$  на рис. 31. Прогревая образец CdS в атмосфере серы, как это делали Стефенс с сотрудниками [59], мы обогащаем образец серой, что означает, поскольку сера является акцептором, уменьшение  $\epsilon_0$  и вместе с тем увеличение  $V_s$ . При этом мы перемещаемся из точки  $a$ , например, в точку  $g$  на рис. 31, что приводит к ослаблению эффекта, как это и наблюдали Стефенс с сотрудниками.

Прогрев образцов  $ZnO$  в воздухе также может переместить нас из точки  $a$  в точку  $g$ , т. е. привести к ослаблению эффекта, что находится в согласии с данными Памфилова с сотрудниками [69]. В то же время прогрев в вакууме, означающий обогащение образца сверхстехиометрическим цинком (увеличение  $\epsilon_v$ , уменьшение  $V_s$ ) и перемещающий нас из точки  $a$  в точку  $h$ , вызывает усиление эффекта, которое и наблюдалось теми же авторами.

Противоположный результат был получен, как мы уже отмечали, Маркхэмом и Лейдлером [60], а также Веселовским и Шубом [61, 62], которые наблюдали не усиление, а, наоборот, ослабление эффекта при обогащении образца сверхстехиометрическим цинком (прокаливание образцов в восстановительной атмосфере). Этот результат может быть понят, если предположить, что прокаливание в восстановительной атмосфере (увеличение  $\epsilon_v$ , уменьшение  $V_s$ ) перемещает нас из точки  $a$  не в точку  $h$ , а в точку  $b$  на рис. 31.

3. А д с о р б ц и я г а з о в. Появление на поверхности любых акцепторных частиц, приводящих к отрицательному зарядению поверхности и, следовательно, к увеличению  $V_s$ , должно приводить, согласно (32.11), к ослаблению фотокаталитического эффекта. Это и наблюдается в действительности при фотосинтезе перекиси водорода (см. [55—57, 61—63, 67]). При этом мы перемещаемся на рис. 31 из точки  $a$  в точку  $e$ , т. е. по горизонтали вправо.

В заключение сделаем замечания, относящиеся не только к реакции синтеза перекиси водорода, рассматриваемой в этой главе, но и к любой фотокаталитической реакции вообще. Теория дает нам, как мы видели (см. § 22), общий рецепт для рассмотрения таких реакций. Этот рецепт был нами использован при рассмотрении реакции  $H - D$ -обмена, реакции окисления  $CO$ , реакции синтеза  $H_2O_2$ . Он может быть применен и к любой другой гетерогенной фотокаталитической реакции. Для этого надо знать электронный механизм соответствующей реакции в темноте. Этот механизм не всегда однозначен и выбирается на основании ряда побочных соображений. Закономерности фотокаталитического эффекта оказываются, однако, теми или иными, в зависимости от электронного механизма темновой реакции. Здесь сравнение теории с

экспериментом может дать дополнительные основания за или против предполагаемого электронного механизма.

Мы видели, что абсолютная величина и знак фотокаталитического эффекта определяются не только условиями опыта, но и биографией образца, т. е. зависят от той обработки, которой подвергался образец до облучения. Биография образца характеризуется в теории параметрами  $\epsilon_v$  и  $V_s$ , которые попадают во все окончательные формулы. Заметим, что скорость темновой реакции также зависит от  $\epsilon_v$  и  $V_s$ . Поэтому скорость темновой реакции и скорость фотореакции часто зависят от одних и тех же факторов (легирования, нарушения стехиометрии, адсорбции посторонних газов и пр.). Подчеркнем, однако, что эти зависимости, как мы уже отмечали (см. § 22) и как мы видели из сопоставления экспериментальных данных (см. §§ 25 и 28), для темновой реакции и для фотореакции часто оказываются противоположными.

## Г Л А В А 12

### ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

#### § 34. «Коллективные» и «локальные» эффекты в катализе и фотокаталитический эффект

Проблема взаимодействия газовой фазы с решеткой твердого тела включает в себя задачи двух типов. Первую группу составляют задачи о взаимодействии адсорбирующейся частицы с центром адсорбции. Здесь в игре участвуют электроны той частицы, которая адсорбируется, и той, на которой происходит адсорбция. Эти задачи обычно называют задачами о *локальных взаимодействиях*.

Наряду с ними существуют задачи совсем другого типа, которые химики называют задачами о *коллективных взаимодействиях*. В этих задачах исследуется взаимодействие адсорбированной частицы со всей решеткой в целом. Здесь в игре участвует вся совокупность свободных электронов и дырок решетки.

Задачи первого типа принадлежат квантовой механике. Здесь мы имеем дело, строго говоря, с квантовой механикой системы электронов. Задачи второго типа принадлежат квантовой статистике. Здесь вступает в игру характерное для квантовой статистики понятие об уровне Ферми.

Примером задачи первого типа является задача об образовании так называемой «слабой» связи при хемосорбции. Это — такая связь, в которой совсем не участвуют свободные электроны и дырки кристаллической решетки и при которой адсорбированная частица, хотя, вообще говоря, и поляризуется, но в целом остается электрически нейтральной (см. § 4). Простейшей задачей такого типа является задача об адсорбции атома водорода на



ионной решетке. Эту задачу можно считать задачей одно-электронной (см. [1, 2]). В общем же случае задачи о «слабой» форме хемосорбции представляют собой существенно многоэлектронные задачи. На рис. 18, б, 19, а, 20, а (см. § 20) в качестве примера с помощью валентных черточек изображены «слабые» формы хемосорбции для молекул  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  соответственно. Электрон и дырка играют при этом роль свободных валентностей. В рамках квантовой механики решение таких задач, как всяких существенно многоэлектронных задач, представляет большие трудности.

Примером задачи второго типа (задачи о коллективном взаимодействии) является задача об образовании так называемой «прочной» связи при хемосорбции (см. § 4), при которой свободный электрон или свободная дырка кристаллической решетки привлекаются к участию в связи, в результате чего хемосорбированная частица приобретает электрический заряд. Влияние адсорбции на электропроводность и работу выхода, влияние внешнего электрического поля на адсорбционную способность и каталитическую активность—вот еще типичные примеры коллективных эффектов [1, 2]. С точки зрения коллективных взаимодействий, вся индивидуальность хемосорбированной частицы скрыта в одном-единственном параметре: в положении локального уровня хемосорбированной частицы, который и олицетворяет ее химическую природу.

Примером задачи, которая имеет два аспекта, т. е. может рассматриваться и как задача о локальном и как задача о коллективном взаимодействии, является задача о влиянии примесей на адсорбционные и каталитические свойства. Действительно, это влияние может осуществляться двумя путями.

Во-первых, через уровень Ферми, положение которого зависит от природы и от концентрации примеси; в свою очередь от положения уровня Ферми зависят адсорбционная способность и каталитическая активность поверхности. Здесь эффект влияния примеси выступает в роли типичного коллективного эффекта.

Во-вторых, путем непосредственного участия примеси в самом адсорбционном и каталитическом акте, поскольку атомы примеси могут выступать в роли активных центров при адсорбции и катализе или, наоборот, могут

блокировать такие центры. Здесь мы имеем дело с типичным локальным эффектом (см. § 10).

Эти два механизма (коллективный и локальный) часто могут действовать в противоположные стороны, причем в зависимости от условий доминирующая роль может принадлежать тому или другому.

Фотоадсорбционный и фотокаталитический эффекты являются типичными примерами коллективных эффектов. Действительно, как в случае собственного поглощения света, так и в случае, когда центрами поглощения служат атомы примеси или сами адсорбированные частицы, фотоэлектрически активное поглощение приводит к возникновению неравновесных носителей в полупроводнике. А это вызывает изменение зарядового состояния хемосорбированных частиц, участвующих в реакции. Это в свою очередь изменяет адсорбционную способность и каталитическую активность поверхности. Таким образом, при фотоадсорбционном и фотокаталитическом эффектах мы имеем дело не столько с хемосорбированными частицами как таковыми, сколько с их взаимодействием со всей решеткой кристалла в целом.

В литературе часто обсуждается вопрос о том, какого рода взаимодействия (локальные или коллективные) наиболее существенны для катализа (см., например, [83]). Крылов пишет: «Вопрос о коллективных и локальных эффектах в течение длительного времени является одной из центральных проблем теории катализа» [83]. В действительности же здесь вообще нет никакой проблемы. В катализе существуют как коллективные, так и локальные эффекты. Постановка вопроса о том, какие из этих эффектов «важнее» для катализа, сама по себе чужда. Ибо ответ на этот вопрос зависит от того, о каком именно явлении в катализе идет речь.

Распространено ошибочное мнение, что все те случаи, в которых локальные взаимодействия заслоняют коллективные, находятся, якобы, в противоречии с электронной теорией катализа. В действительности же эти случаи не противоречат электронной теории, а содержатся в ней. Электронная теория имеет дело с эффектами локальными и коллективными. Однако значение электронной теории состоит как раз в том, что она ввела в рассмотрение коллективные эффекты и раскрыла их роль в катализе.

### § 35. Замечания об электронной теории катализа

Недавно были опубликованы две статьи [83, 84], содержащие ряд критических замечаний по поводу электронной теории катализа вообще. Так как теория фотоадсорбционного и фотокаталитического эффектов строится в настоящей книге на фундаменте электронной теории катализа, мы считаем нужным рассмотреть здесь эти замечания [91].

1. В электронной теории исследуется такая форма хемосорбции, в которой не принимают участия свободный электрон или свободная дырка решетки. Такая форма является электрически нейтральной и называется «слабой» формой (см. § 4). Она называется «слабой» (в кавычках), потому что она слабее так называемой «прочной» формы, при которой свободный электрон или свободная дырка локализируются и принимают участие в образовании хемосорбционной связи. Как было показано, в случае «слабой» связи связь адсорбционной частицы с решеткой адсорбента осуществляется за счет затягивания (в той или иной степени) электронного облака с адсорбированной частицы в решетку или наоборот. При этом сферически-симметричная частица, оставаясь электрически нейтральной, приобретает некоторый дипольный момент. В случае идеальной поверхности или в случае реальной поверхности, когда адсорбция происходит на дефекте поверхности или вблизи него, в результате адсорбции смещается спектр поверхностных состояний, что, естественно, вызывает изменение заряда поверхности.

В [84] «слабой» форме хемосорбции противопоставляется так называемая «донорно-акцепторная» форма, при которой (по определению) адсорбированная частица *отдает* электрон, а адсорбционный центр *принимает* на себя этот электрон, или наоборот. Отсюда — происхождение термина «донорно-акцепторная» адсорбция. Читателю должно быть ясным, что «донорно-акцепторная» форма и «слабая» форма не могут противопоставляться друг другу, как это делают Киселев и Зарифьянц в [84], ибо «донорно-акцепторная» форма — это то же самое, что «слабая» форма. Различие лишь в названии. Это отмечает и сам Киселев в своих более ранних работах (см., например, [92]).

2. В наиболее простом случае адсорбции атома водорода на ионной решетке, построенной из ионов  $M^+$  и  $R^-$ , которые рассматриваются как точечные заряды ( $M$  — символ металла,  $R$  — металлоида), «слабая» связь осуществляется в результате затягивания электрона с атома  $H$  на ион  $M^+$ , служащий адсорбционным центром. При этом мы получаем *одноэлектронную* связь, подобную той, которая имеет место в молекулярном ионе  $H_2^+$ . Было показано, что атом  $H$ , находящийся в состоянии одноэлектронной связи с решеткой, является центром локализации для свободного электрона решетки. В результате такой локализации «слабая» связь превращается в «прочную», являющуюся *двухэлектронной* связью, подобной той, которая осуществляется в молекуле  $H_2$ . Эта задача была подробно рассмотрена в [93, 94] (см. также [1] или [2]).

В [83] утверждается, что «слабой» связью в электронной теории катализа называется одноэлектронная связь, а «прочной» — двухэлектронная связь. В действительности это не так: «слабая» связь не обязана всегда быть одноэлектронной, а «прочная» — двухэлектронной. Это имеет место, как мы видели, лишь в специальном частном случае.

Разделение хемосорбции на «слабую», «прочную» акцепторную и «прочную» донорную формы представляет собой классификацию форм хемосорбции по зарядовому признаку. Возможна классификация и по другим признакам. Например, можно различать валентно-насыщенные и радикальные или ионорадикальные формы. При «слабой» форме хемосорбции может осуществляться сигма-связь, пи-связь и т. д. в зависимости от природы адсорбата и адсорбента. Неправильно утверждать, как это делается в [83], что электронная теория катализа не выходит, якобы, за рамки одноэлектронной и двухэлектронной связей.

3. Заметим, далее, что в электронной теории катализа радикальная форма хемосорбции, т. е. такая форма, при которой адсорбированная частица обладает ненасыщенной валентностью, отнюдь не отождествляется с заряженной формой, так же как валентно-насыщенная форма не отождествляется с нейтральной, как это неоднократно утверждается в [84]. В [1, 2] приводится много примеров,

когда нейтральная форма является радикальной, а заряженная, наоборот, валентно-насыщенной.

4. В [84] мы читаем: «В электронной теории катализа делается весьма серьезное допущение, что заряд биографического происхождения не изменяется при адсорбции». Такое допущение в электронной теории не делается и, более того, не может делаться, ибо в электронной теории показывается, что заряд, локализованный на дефектах данного сорта, зависит от присутствия дефектов любого другого сорта. Иначе говоря, величина заряда, содержащегося на биографических дефектах данного типа, должна зависеть от природы и концентрации адсорбируемых на поверхности частиц. И обратно: заряд, который несут на себе адсорбированные частицы, зависит, вообще говоря, от присутствия на поверхности биографических дефектов. Мы имеем здесь самосогласованную задачу, типичную для электронной теории.

5. В [84] делается ниткуда не вытекающий вывод, что в случае так называемой «квазиизолированной» поверхности «уровень Ферми не будет регулятором каталитической активности, а следовательно, основные выводы электронной теории катализа имеют весьма косвенное отношение к реальной поверхности», поскольку в большинстве случаев реальные поверхности, по мнению авторов, являются «квазиизолированными». В действительности же, согласно электронной теории катализа, каталитическая активность полупроводника регулируется (при прочих неизменных условиях) положением уровня Ферми на поверхности, независимо от того, является ли эта поверхность «квазиизолированной» или нет, т. е. независимо от того, связаны ли между собой поверхностный и объемный уровни Ферми или эта связь между ними разорвана. «Основные выводы» электронной теории сохраняются, конечно, и в случае «квазиизолированной» поверхности, которая сама является порождением электронной теории катализа [1, 2].

6. Далее мы читаем в [84], что в случае «квазиизолированной» поверхности «плотность поверхностных состояний настолько велика, что невозможно ожидать скольнибудь заметного изменения зарядового состояния каталитически активных центров в эффекте поля». Мы видели (см. § 23), что в случае «квазиизолированной» поверхности

разность между концентрацией электронов и концентрацией дырок на поверхности всегда по своей абсолютной величине существенно меньше суммы этих концентраций. Однако эта разность сама по себе может быть по абсолютной величине достаточно большой, т. е. поверхность может содержать на себе достаточно большой заряд, который может изменяться в достаточно широких пределах без того, чтобы поверхность перестала быть «квазиизолированной».

7. Авторы [84] обвиняют электронную теорию катализа в том, что при решении задачи о фотоадсорбционном эффекте, т. е. задачи заведомо неравновесной, «теория оперирует с единым уровнем Ферми», что, конечно, имеет смысл лишь в условиях термодинамического равновесия. Действительно, на примере этой книги мы видим, что в теории фотоадсорбционного и фотокаталитического эффектов фигурирует уровень Ферми, однако это тот уровень Ферми, который описывал состояние системы до включения освещения. Тот факт, что этот уровень Ферми попадает в окончательные формулы теории, весьма важен. Этим раскрывается зависимость фотоадсорбционных и фотокаталитических свойств полупроводника от его исходного состояния, в котором он находился до освещения.

Мы видим, что все замечания в [83, 84] являются не более как плодами недоразумений.

### § 36. Некоторые теоретические прогнозы

Из теории фотокаталитического эффекта, как и из теории фотоадсорбционного эффекта, вытекают в качестве следствий некоторые закономерности, которые пока не были предметом экспериментального исследования, но могут быть и должны быть проверены экспериментально. Таким образом, теория приводит к ряду прогнозов. Рассмотрим некоторые из них.

1. Из того факта, что величина фотокаталитического эффекта  $K$  зависит от положения уровня Ферми  $\epsilon_F$  в глубине кристалла, вытекает необходимость корреляции между величиной  $K$  и темновой электропроводностью исходного образца. Характер этой корреляции (симбатность или антибатность) различен для различных реакций, а для данной реакции противоположен для полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа. Подчеркнем, что речь идет сейчас не о

корреляции между электропроводностью и каталитической активностью в темноте (корреляции, давно и хорошо известной в электронной теории катализа [1, 2]), а о корреляции между электропроводностью и величиной фотокаталитического эффекта  $K$ . Заметим, кроме того, что речь идет об объемной электропроводности полупроводника, а не об электропроводности приповерхностных слоев, т. е. об электропроводности достаточно массивных образцов. Существование такой корреляции пока не было экспериментально проверено.

2. Зависимость  $K$  от степени приповерхностного изгиба зон, т. е. от поверхностного потенциала  $V_s$ , свидетельствует о том, что фотокаталитический эффект должен быть чувствительным к внешнему электрическому полю подобно тому, как это имеет место в случае фотоадсорбционного эффекта (см. § 28). Влияние внешнего электрического поля, приложенного нормально к поверхности полупроводника, на его темновую каталитическую активность, предсказанное теоретически [85, 86], нашло подтверждение в ряде экспериментальных работ (см., например, [87—89]). Влияние освещения на каталитическую активность также является экспериментальным фактом. Однако совместное действие электрического поля и освещения на каталитические свойства полупроводника до сих пор не исследовалось. Можно ожидать, что наложение внешнего электрического поля при прочих неизменных условиях приведет к изменению абсолютной величины фотокаталитического эффекта  $K$ , а в некоторых случаях может привести к перемене его знака. Это видно, между прочим, из рис. 31, на котором наложение электрического поля означает перемещение слева направо или справа налево по горизонтали. Представляла бы интерес экспериментальная проверка этого теоретического прогноза.

3. Всякая гетерогенная реакция всегда состоит из ряда последовательных стадий, причем скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной из этих стадий (так называемой лимитирующей стадией). Действие освещения может оставить неизменной последовательность стадий, изменив, однако, скорость каждой из них. Таким образом, при наличии освещения лимитирующей может оказаться не та стадия, которая была лимитирующей при отсутствии освещения. Поясним это на примере реакции

окисления CO, которая была подробно рассмотрена нами в § 29.

Как мы видели, если выполняется условие (29.10а):

$$(\eta_{\text{CO}_2}^-/\eta_{\text{CO}_2}^0) \mu_{\text{CO}_2}^- \gg B, \quad (36.1)$$

где  $B$  имеет тот же смысл, что и в (29.6), а  $\mu_{\text{CO}_2}^-$  имеет вид, согласно (9.7а) и (7.15):

$$\mu_{\text{CO}_2}^- = \exp\left(-\frac{\varepsilon_v + V_s - v_{\text{CO}_2}}{kT}\right),$$

то лимитирующей стадией является десорбция CO<sub>2</sub>. Если же имеет место условие (29.10б):

$$(\eta_{\text{CO}_2}^-/\eta_{\text{CO}_2}^0) \mu_{\text{CO}_2}^- \ll B, \quad (36.2)$$

то лимитирующей является адсорбция CO. Если при отсутствии освещения (случай  $\mu_{\text{CO}_2}^- = 1$ ) выполняется условие (36.1), то в случае достаточно ярко выраженного отрицательного фотокаталитического эффекта (см. (29.13а), случай  $\mu_{\text{CO}_2}^- \gg 1$ ) условие (36.2) может уступить место условию (36.1). Иначе говоря, если в темноте реакция лимитировалась адсорбцией CO, то при включении освещения лимитирующей стадией может оказаться десорбция CO<sub>2</sub>.

4. Рассмотрим сложную реакцию, протекающую одновременно по двум параллельным направлениям, приводящим к двум различным продуктам. Освещение будет изменять скорость обеих параллельных реакций, и притом, вообще говоря, не в одинаковой степени. Таким образом, под действием освещения изменится не только каталитическая активность поверхности по отношению к каждой из реакций, т. е. абсолютный выход каждого продукта, но изменится также и относительный выход обоих продуктов, т. е. селективность катализатора.

Типичным и простейшим примером реакции, состоящей из двух параллельных ветвей, является реакция разложения спирта, идущая в направлении дегидрирования и в направлении дегидратации. Темновая реакция разложения спирта изучена очень подробно различными авторами на различных катализаторах и по отношению к различным спиртам. Электронный механизм реакции рассмотрен в [2]. Там же дана сводка некоторых экспериментальных



данных (см. §§ 276 и 286 в [2]). Влияние облучения на селективность катализатора была изучена на примере разложения изопропанола на катализаторе  $Y_2O_3$  с введенными в него радиоактивными добавками [90]. К этой задаче мы еще вернемся в § 51, когда будем говорить о реакциях, протекающих на самооблучаемых катализаторах. Что касается исследований влияния освещения на дегидрирование и дегидратацию и на селективность катализатора по отношению к этим двум параллельным реакциям, то такие исследования, насколько нам известно, пока не были проведены. Постановка таких исследований представляла бы несомненный интерес.

## Ч А С Т Ь III

# ВЛИЯНИЕ КОРПУСКУЛЯРНОГО И ЖЕСТКОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА

---

### Г Л А В А 13

#### ОБРАЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

#### § 37. Возбуждение неравновесных электронов и дырок

В настоящее время имеется обширный экспериментальный материал (см. обзоры [1—10]) о влиянии облучения быстрыми частицами и жесткими фотонами на адсорбционные и каталитические свойства неметаллических кристаллов. Радиационные эффекты возникали как при облучении образцов от внешнего источника (реакторное облучение, облучение на ускорителях заряженных частиц и т. д.), так и при «собственном» радиоактивном самооблучении при введении в образцы радиоактивных примесей. Во многих случаях облучение изменяло адсорбционную способность и каталитическую активность на несколько порядков. Столь сильные радиационные эффекты вызывают серьезный практический интерес, требуют понимания общих механизмов наблюдаемых явлений, их количественной интерпретации.

В данной, третьей, части книги развивается один из возможных теоретических подходов к интерпретации наблюдаемого радиационного влияния на полупроводниковые адсорбенты и катализаторы. Этот подход опирается, с одной стороны, на результаты электронной теории хемосорбции и катализа [11, 12], а с другой — на общие представления радиационной физики твердого тела. Основные теоретические результаты и их сопоставление с экспериментом содержатся в главах 15—18. Главы 13 и 14 носят

вводный характер. Их назначение — дать необходимые сведения о возникновении различных типов радиационных дефектов и их влиянии на свойства полупроводников. Более подробное обсуждение этих вопросов содержится в специальных монографиях и обзорах [13—20].

Взаимодействие быстрых частиц и жестких квантов с веществом представляет собой сложный каскадный процесс, сопровождающийся, как правило, ионизационными эффектами и структурными изменениями в кристаллической решетке твердого тела. Наиболее существенными из возникающих при этом многочисленных нарушений являются следующие: а) неравновесные свободные и локализованные носители заряда (электроны и дырки), б) дефекты решетки типа «вакансия — внедрение» и их комплексы, в) химические примеси, возникшие в результате ядерных реакций в твердом теле или при ионном легировании. Наблюдаемые радиационные эффекты обычно являются следствием прежде всего этих нарушений.

Как правило, те или иные типы нарушений связаны с различным характером взаимодействия радиации с веществом. Быстрые частицы взаимодействуют с регулярными атомами упруго или неупруго. При упругих взаимодействиях суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц сохраняется. Такие столкновения ответственны главным образом за смещения атомов или ионов в решетке. При неупругих взаимодействиях часть кинетической энергии идет на образование одночастичных и коллективных возбуждений твердого тела (электроны, дырки, экситоны, плазмоны, фононы и т. д.). Неупругими являются также процессы, приводящие к ядерным превращениям.

В этом параграфе мы подробнее остановимся на неупругих ионизационных процессах, с которыми обычно связаны основные потери энергии быстрых частиц в веществе. Эти процессы вызывают появление в твердых телах неравновесных электронов и дырок, роль которых особенно велика в полупроводниках и диэлектриках. Основной физический механизм при радиационной ионизации — кулоновское взаимодействие быстрых заряженных частиц с электронами регулярных атомов твердого тела. При нейтронном и гамма-облучении ионизационные процессы являются обычно вторичными — им предшест-

вует образование быстрых заряженных частиц. При бомбардировке нейтронами — это смещенные ионы и ядра отдачи, возникающие при ядерных реакциях. При гамма-облучении — это быстрые комптоновские и фотоэлектроны.

Количественной характеристикой ионизационных процессов служат удельные ионизационные потери энергии ( $-dE/dx$ ). При высоких энергиях эти потери являются определяющими. Лишь при относительно низких энергиях  $E \leq E_i$  процессы электронного возбуждения становятся малоэффективными, и главная роль переходит к упругим процессам [21, 22];

$$E_i = (M/m)(u/8), \quad (37.1)$$

где  $m$  и  $M$  — массы электрона и быстрой частицы,  $u$  — характерная пороговая энергия электронного возбуждения, сравнимая с энергетической щелью в неметаллических кристаллах.

Удельные ионизационные потери при облучении тяжелыми частицами в нерелятивистском приближении равны [19]:

$$-dE/dx = (2\pi e^4 z^2 Z N_v / E)(M/m) \ln [(4E/U_0)(m/M)]. \quad (37.2)$$

Здесь  $eZ$  — заряд ядра бомбардируемого атома,  $ez$  — заряд быстрой частицы,  $N_v$  — число атомов в единице объема,  $U_0$  — эффективный потенциал ионизации бомбардируемого атома, для всех элементов (за исключением самых легких) по порядку величины  $U_0 \sim 10Z$  эв. При облучении быстрыми электронами, начиная с  $E \gtrsim 1$  Мэв, необходимо учитывать релятивистские эффекты. В этом случае [19]:

$$\begin{aligned} -dE/dx \simeq & (2\pi e^4 Z N_v / mv^2) \ln [mv^2 E / 2U_0^2 (1 - \beta^2)] - \\ & - (2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + (1/8)(1 - \\ & - \sqrt{1 - \beta^2})^2. \end{aligned} \quad (37.3)$$

Здесь  $E$  представляет собой полную энергию электрона минус энергия покоя,  $\beta = v/c$ ,  $v$  — скорость электрона,  $c$  — скорость света.

Используя (37.2) и (37.3), можно оценить пробеги  $R$  заряженных частиц

$$R = - \int_0^{E_0} dE / (dE/dx), \quad (37.4)$$

где  $E_0$  — начальная энергия частицы. Например, в Si при  $E_0 \simeq 1$  Мэв для электронов  $R \simeq 10^{-1}$  см, для протонов  $R \simeq 10^{-3}$  см, для  $\alpha$ -частиц  $R \simeq 5 \cdot 10^{-4}$  см. Выражения (37.2) и (37.3) важны также для нахождения скорости генерации неравновесных носителей заряда в облучаемом веществе. В частности, число электронно-дырочных пар  $\eta'$ , рождаемых быстрой частицей на единице длины пути, можно оценить следующим образом:

$$\eta'(x) = \int dE/dx / \varepsilon_i^* \quad (37.5)$$

Эта величина, проинтегрированная по всему пути, определяет «выход» радиационной ионизации  $\eta = E_0/\varepsilon_i^*$ . Здесь  $\varepsilon_i^*$  — средняя энергия, необходимая для генерации одной электронно-дырочной пары в данном материале. Согласно экспериментальным данным  $\varepsilon_i^*$  слабо зависит от энергии и вида излучения. В табл. I, взятой из [16],

Таблица I

Энергетическая щель  $u$  и средняя энергия ионизации  $\varepsilon_i^*$  в полупроводниках при комнатной температуре.

Полупроводник	$\varepsilon_{i\alpha}^*$ , эв	$\varepsilon_{i\beta}^*$ , эв	$\varepsilon_{i\gamma}^*$ , эв	$u$ , эв
Ge	$2,85 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	0,665
Si	$3,6 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,2$	$3,55 \pm 0,1$	1,12
Ga As	—	6,3	—	1,35
CdS	7,2	$9,3 \pm 1,0$	—	2,4

приведены значения  $\varepsilon_{i\alpha}^*$ ,  $\varepsilon_{i\beta}^*$  и  $\varepsilon_{i\gamma}^*$ , полученные экспериментально для ряда полупроводников при  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -облучении. Там же для сравнения даны значения энергетической щели  $u$  для этих веществ (все данные соответствуют комнатной температуре).

Для расчета стационарных концентраций неравновесных носителей заряда необходимо в неоднородном случае решать систему нелинейных уравнений непрерывности (для электронов и дырок), кинетики захвата и уравнения Пуассона. При заданной скорости генерации пар такой расчет в принципе проводится так же, как и в случае фотоионизации, обсуждавшемся в предыдущих главах. В области однородной генерации, в отсутствие захвата,

стационарную плотность  $n$  неравновесных электронов (дырок) легко оценить по формуле

$$n = I\eta\lambda^{-1}\tau, \quad (37.6)$$

где  $I$  — плотность потока быстрых частиц или квантов, бомбардирующих поверхность полупроводника,  $\lambda$  — глубина генерации,  $\tau$  — рекомбинационное время жизни.

Рекомбинационные процессы при облучении являются частью общего процесса отжига радиационных дефектов. Отжиг сопровождается исчезновением дефектов и восстановлением равновесных свойств кристалла. Отжиг неравновесных электронов и дырок означает их рекомбинацию либо при непосредственном столкновении, либо через рекомбинационные центры. В полупроводниках характерные рекомбинационные времена жизни лежат в интервале  $10^{-7}$ — $10^{-2}$  сек [23], поэтому рекомбинационный отжиг начинается в процессе облучения. Соответственно, стационарные концентрации неравновесных электронов и дырок зависят не от дозы облучения, а от мощности дозы, т. е. от интенсивности бомбардирующего потока. Связанные с неравновесными электронами и дырками изменения свойств исчезают в полупроводниках, как правило, одновременно с прекращением облучения. Более длительные изменения, обусловленные ионизационными процессами, возможны в полупроводниках и диэлектриках вследствие захвата неравновесных электронов и дырок в объеме или на поверхности кристалла [23]. Эффективными центрами захвата могут быть примеси или дефекты решетки, как равновесные, так и возникшие при облучении. Для освобождения захваченных носителей заряда, которое предшествует рекомбинации, необходима энергия активации  $E \simeq 0,1$ — $1$  эв. Поэтому релаксационные времена при наличии захвата и пространственного разделения неравновесных электронов и дырок могут возрасти при комнатной температуре до  $10^3$ — $10^4$  сек и более, обуславливая различные явления радиационной и фотопамати. Примером таких эффектов служит «замороженная неравновесная проводимость» в полупроводниках [24], способная сохраняться несколько суток. Соответствующие эффекты «памати» в адсорбционных экспериментах подробно обсуждались в гл. 5. Мы столкнемся с ними и в дальнейшем.

### § 38. Возникновение точечных дефектов решетки

Простейшими нарушениями кристаллической структуры, возникающими при облучении, являются дефекты решетки типа «вакансия — внедрение». Они образуются главным образом в результате упругих взаимодействий быстрых частиц и смещенных атомов (ионов) с регулярными атомами (ионами) кристаллической решетки. Максимальная энергия, передаваемая быстрой частицей регулярному атому при упругом столкновении, как это следует из нерелятивистской механики, равна [17]:

$$E_2^{\max} = \Lambda E_1 \quad \Lambda = 4M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2, \quad (38.1)$$

$E_1$ ,  $M_1$  — энергия и масса быстрой частицы,  $E_2$ ,  $M_2$  — энергия и масса атома отдачи. Учет релятивистских поправок в случае облучения электронами ( $M_1 = m$ ) дает:

$$E_2^{\max} = \frac{2E_1(E_1 + 2mc^2)}{M_2 c^2}. \quad (38.2)$$

Если энергия  $E_2^{\max}$  окажется больше пороговой энергии  $E_d$  [22], необходимой для смещения атома из регулярного узла в междуузлие, то частица способна произвести нарушения в решетке. Характерные значения энергии  $E_d$  лежат в пределах  $\sim 10$ — $30$  эв. В табл. II приведены экспериментальные значения  $E_d$  для некоторых полупроводников [16].

При облучении нейтронами и тяжелыми заряженными частицами с энергией  $E_1 \gtrsim 1$  Мэв, как следует из (38.1),  $E_2^{\max} \gg E_d$ . В этом случае первично смещенный атом способен вызвать каскад вторичных и последующих смещений\*). Оценку средней плотности смещенных атомов  $N_d$ , возникающих при наличии таких каскадов, можно произвести по формуле [20]

$$N_d = \Gamma \bar{v} \sigma_d N_v t, \quad (38.3)$$

\*) Строго говоря, важной для развития каскада является не максимальная  $E_2^{\max}$ , а средняя  $\bar{E}_2$  энергия первично смещенных атомов, зависящая от их энергетического распределения. В частности, при облучении нейтронами  $\bar{E}_2 = E_2^{\max}/2 = \Lambda E_1/2$ , при облучении заряженными частицами (протонами, дейтронами,  $\alpha$ -частицами)  $\bar{E}_2 = E_d \ln(E_2^{\max}/E_d)$  [18].

где  $\sigma_d$  — поперечное сечение упругих столкновений, приводящих к смещениям,  $\bar{\nu}$  — среднее число смещенных атомов на одно первичное смещение,  $t$  — время облучения. Вид  $\sigma_d$  существенно зависит от физического механизма упругого взаимодействия. Это может быть кулоновское (экрапированное или неэкрапированное) взаимодействие

Т а б л и ц а II

Энергия смещения  $E_d$  в полупроводниках

Полупроводник	Смещенный атом	Энергия смещения $E_d$ , эв
Ge	Ge	14,5
Si	Si	15,8
GaAs	{ Ga	8,8
	{ As	10,1
CdS	{ Cd	7,3
	{ S	8,7

заряженных частиц с ядрами регулярных атомов, взаимодействие типа твердых шаров, например, при нейтронном облучении. Численные значения  $\sigma_d$  для нейтронов с  $E_1 \ll \ll 1-2 \text{ Мэв}$  не превышают нескольких барн ( $1 \text{ барн} = = 10^{-24} \text{ см}^2$ ). Для заряженных частиц они заметно выше [18]. Значение  $\bar{\nu}$ , входящее в (38.3), оценивалось различными авторами [20, 22, 25]. Согласно [20]:

$$\begin{aligned} \nu(E_2) &= 1 && \text{при } E_d < E_2 < 2E_d, \\ \nu(E_2) &= E_2/2E_d && \text{при } 2E_d < E_2 < E_i, \\ \nu(E_2) &= E_i/2E_d && \text{при } E_2 > E_i. \end{aligned} \quad (38.4)$$

Значение  $E_i$  определяется формулой (37.1) и соответствует энергии, выше которой преобладают неупругие столкновения, приводящие к ионизации. Значение  $\nu(E_2)$  в области  $2E_d < E_2 < E_i$ , необходимо усреднить по энергетическому распределению первично смещенных атомов:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\sigma} \int_{E_d}^{E_2^{\max}} \nu(E_2) (d\sigma/dE_2) dE_2, \quad (38.5)$$

где  $d\sigma/dE_2$  — дифференциальное сечение упругого рассеяния. Аналитические выражения  $d\sigma/dE_2$  и  $\sigma$  для



различных механизмов упругого рассеяния ввиду их громоздкости мы не приводим, их можно найти в [18, 19]. Из (38.5) для  $\bar{v}$  при этом можно получить следующие выражения [18]:

$$\bar{v} = \begin{cases} \Lambda E_1 / 2E_d & (\text{нейтроны}), \\ \{[1 + \ln(\Lambda E_1 / 2E_d)] / 2\} & (\text{протоны, дейтроны, } \alpha\text{-частицы}). \end{cases} \quad (38.6)$$

Видно, что кулоновское взаимодействие заряженных частиц с ядрами ведет к менее развитому каскаду, чем упругие столкновения типа твердых сфер, характерные для нейтронной бомбардировки. Еще менее развитым является каскад при электроном облучении. В этом случае средняя энергия первично смещенных атомов лишь незначительно превосходит  $E_d$ , и каскад практически не развивается. С другой стороны, по этой же причине электронная бомбардировка ведет, как правило, к образованию точечных дефектов «вакансия — внедрение» в «чистом» виде, т. е. доля сложных макродефектов в этом случае ничтожна.

Жесткое электромагнитное излучение (гамма-кванты) также способно вызывать разупорядочение кристаллической решетки. При этом непосредственная передача энергии гамма-квантов ядру (ядерный фотоэффект, ядерный эффект Комптона и т. д.) малоэффективна [19].

Основной механизм воздействия гамма-квантов на твердое тело состоит в образовании быстрых фото- и комптоновских электронов, а также электронно-позитронных пар, которые и ответственны как за ионизационные эффекты, так и за появление дефектов решетки. Плотность радиационных структурных дефектов, возникающих при гамма-облучении, оценивается по формуле [15]

$$N_d = I_\gamma \sigma_d^\gamma N_v t, \quad (38.7)$$

где  $I_\gamma$  — плотность потока гамма-излучения,  $\sigma_d^\gamma$  — эффективное сечение смещения под действием гамма-кванта. Для гамма-квантов с энергией  $E < 10 \text{ Мэв}$   $\sigma_d^\gamma \simeq 10^{-26} - 10^{-24} \text{ см}^2$  [26]. Соответствующие длины пробега  $(\sigma_d^\gamma N_v)^{-1} \simeq 10^2 - 10^4 \text{ см}$ ; в то же время, как и в случае электронной бомбардировки, первично смещенные атомы не обладают достаточной энергией для последующих смещений. Таким

образом, гамма-облучение должно вести к более однородному и проникающему, но значительно менее эффективному, чем корпускулярное, радиационному повреждению решетки.

Эффективность гамма-облучения неметаллических кристаллов реально может оказаться значительно выше вследствие дополнительных механизмов образования точечных дефектов решетки. Эти механизмы предполагают превращение энергии электронного возбуждения в энергию смещения. Согласно одному из таких механизмов, обсуждавшемуся Зейтцем [21], смещение происходит в результате локальной передачи энергии решетке при аннигиляции вблизи дефекта экситона, возбужденного радиацией. Аналогичный процесс возможен при рекомбинации вблизи дефекта неравновесной пары электроп — дырка. Наличие исходного дефекта понижает энергию  $E_d$ , требуемую для образования нового дефекта.

Второй механизм, предложенный Варли [27], осуществим в ионных соединениях. Варли предположил возможность многократной ионизации отрицательных ионов решетки при облучении, приводящей к появлению на них положительного заряда. Будучи окружен в решетке положительными регулярными ионами и находясь вследствие этого в неустойчивом состоянии, такой положительный ион может переместиться в междуузлие, где приобретает в результате рекомбинации недостающие электроны. Многократная ионизация, которая обуславливает эффект, может осуществиться как при взаимодействии гамма-квантов с несколькими электронами, так и в результате каскадного оже-эффекта. Для осуществления механизма Варли необходимо выполнение довольно жестких условий, чтобы возникший положительный ион успел выйти в междуузлие и стабилизироваться прежде, чем его заряд будет нейтрализован рекомбинацией с электронами или в результате кулоновского «расталкивания» возникших дырок. Существуют и другие механизмы, ускоряющие образование дефектов решетки при возбуждении свободных носителей заряда. Хотя вопрос о преобладании того или иного механизма в ряде конкретных случаев остается открытым, сам факт влияния ионизационных процессов на образование решеточных дефектов в неметаллических кристаллах установлен надежно. Поскольку ионизационные

потери велики также и при корпускулярном облучении, это обстоятельство в некоторых случаях следует учитывать при оценке эффективности радиационного повреждения решетки быстрыми частицами.

Остановимся в заключение этого параграфа еще на одном типе точечных радиационных дефектов, непосредственно не связанных со смещениями регулярных атомов. Речь идет о появлении в результате облучения новых химических примесей в решетке твердого тела, т. е. по существу о радиационном легировании. При этом химические примеси можно ввести в объем двумя путями: либо осуществляя ядерные реакции, либо облучая вещество тяжелыми заряженными частицами (ионами).

Ядерные реакции, например, реакции типа  $(n, \gamma)$ ,  $(n, p)$ ,  $(n, \alpha)$ , сопровождающиеся захватом нейтрона ядром с последующим испусканием гамма-кванта, протона или  $\alpha$ -частицы, могут стать эффективными при наличии в облучаемом веществе атомов, для которых сечение захвата нейтронов достаточно велико. При облучении медленными нейтронами это может быть, например, примесь  $V^{10}$  в германии или кремнии. Соответствующая реакция  $V^{10}(n, \alpha)Li^7$  имеет рекордно большое сечение, равное 3990 *барн*. Эффективное радиационное легирование возникает при облучении медленными нейтронами сурьмянистого индия. Изотоп  $In^{115}$  составляет 95,7% естественной смеси изотопов и в результате реакции  $In^{115}(n, \gamma)Sn^{116}$  превращается в примесь  $Sn^{116}$ , обладающую донорными свойствами. Сечение этой реакции равно 140 *барн*. В главе 16 мы встретимся с реакцией  $Zn^{68}(n, \gamma)Zn^{69} \xrightarrow{\beta} Ga^{69}$ , возникающей при облучении медленными нейтронами окиси цинка. В качестве промежуточного продукта здесь образуется радиоактивный изотоп  $Zn^{69}$ , который с периодом полураспада  $\tau_{1/2} = 52$  мин превращается в донорную примесь  $Ga^{69}$ .

Гораздо более перспективным в практическом отношении оказался другой способ радиационного легирования — метод ионного внедрения. В настоящее время этот метод является мощным инструментом управления свойствами поверхностного слоя полупроводника, технологическим средством изготовления различных полупроводниковых приборов [28, 29]. Подробнее мы остановимся на методе ионного легирования в следующей главе.

### § 39. Сложные дефекты и явления, обусловленные кристаллической структурой твердых тел

Каскад столкновений, обсуждавшийся в предыдущем параграфе, ведет к образованию не только точечных, но и более сложных дефектов. Изолированные точечные дефекты эффективно создаются лишь при гамма-облучении и электронной бомбардировке, когда энергия первично смещенного атома близка к пороговой энергии смещения  $E_d$ . Однако и в этих случаях существует тенденция к усложнению дефектов, образованию комплексов (дивакансии, кластеры), взаимодействию дефектов с примесями, дислокациями и т. д. [18]. Возможно также образование новых дислокаций.

Еще более сложные макроскопические дефекты могут возникать при пейтронном облучении и бомбардировке тяжелыми заряженными частицами. Такие дефекты возникают, как правило, в конце каскада, когда пробег первично смещенного атома становится соизмеримым с межатомным расстоянием. Энергия атома при этом может быть еще достаточно высока (до  $10^4$  эв в тяжелых элементах), и она передается сразу большому числу соседних атомов. Представление о каскаде последовательных парных столкновений здесь теряет смысл. Возникают «тепловые пики» [22], сопровождающиеся быстрым подъемом температуры вплоть до температуры плавления в малых объемах с последующим остыванием и закалкой возникших дефектов. При резком торможении первичного атома может возникнуть также «пик смещения» [30]. Образуется резко разупорядоченная область, включающая до  $10^4$  атомов, которая в течение короткого времени ( $10^{-11}$  —  $10^{-12}$  сек) находится в расплавленном состоянии, а затем остывает и рекристаллизуется. Поврежденная область характеризуется большим числом различных дефектов и резко очерченными границами, которые отсутствуют в случае «тепловых пиков». Наличие повреждений типа «тепловых пиков» и «пиков смещений» подтверждено экспериментально в ряде металлов и полупроводников [31—35].

До сих пор в изложенных представлениях не учитывалось регулярное расположение атомов в облучаемых ве-

ществах. Между тем учет кристаллической структуры ведет к пониманию ряда новых эффектов, и это оказывается важным при сопоставлении экспериментальных данных и теоретических представлений о характере и числе радиационных дефектов. Прежде всего влияние структуры решетки состоит в появлении фокусирующих и кроудионных столкновений [36—38]. Было показано, что при наличии в кристалле направлений с плотной упаковкой атомов импульс, полученный от быстрой частицы одним из этих атомов, передается следующим, фокусируясь вдоль направления плотной упаковки. Последовательность фокусирующихся столкновений, осуществляющих передачу энергии вдоль цепочки атомов, получила название *фокусона*. Эффективное возбуждение фокусонов возможно, если энергия частицы становится меньше некоторой характерной энергии фокусировки  $E_f$ . Расчеты показывают, что  $E_f \gg E_d$  (например, для W  $E_f = 600$  эв в направлении (111),  $E_f = 200$  эв в направлении (100)) [39]. Таким образом, при  $E_d \ll E < E_f$  энергия быстрой частицы будет тратиться не на образование смещений, а на возбуждение фокусонов, которые затем рассеивают свою энергию на тепловых колебаниях. В результате число смещений в каскаде окажется меньшим, чем следует из простейшей теории [20] (см. формулы (38.4)—(38.6)), и это соответствует экспериментальным данным.

Если условия образования фокусона не выполнены ( $E > E_f$ ), то вдоль направления плотной упаковки возникает новый тип столкновений, получивший название динамического *кроудиона*. Кроудион представляет собой «сгущение» атомов, в котором  $N + 1$  атомов занимают  $N$  узлов вдоль плотно упакованного ряда. Это сгущение в результате последовательности замещающих столкновений перемещается вдоль направления плотной упаковки. В отличие от фокусона кроудион переносит на большие расстояния не только энергию, но и массу. При разрушении кроудиона образуется внедренный атом вдали от соответствующей ему вакансии. Кроме того, динамические кроудионы могут принимать существенное участие в образовании нарушений типа «пиков смещения». Согласно [40] в «пиках» возникают «обедненные зоны» с пониженной на 20—30% плотностью, откуда смещенные атомы уходят в виде динамических кроудионов.

Существует еще одно важное явление, обусловленное кристаллической структурой и известное под названием «каналирование» [41, 42]; оно, в отличие от фокусировки, наиболее существенно в свободно упакованных структурах. Суть явления состоит в том, что бомбардирующая заряженная частица или смещенный атом движутся в решетке с малыми потерями энергии вдоль «каналов», ограниченных соседними параллельными рядами или плоскостями регулярных атомов. Условия захвата в канал наиболее благоприятны, если угол  $\varphi$  между направлением движения частицы и осью канала достаточно мал. В этом случае частица не выходит из канала, попеременно отражаясь от его стенок вследствие взаимодействия с регулярными атомами. Если же угол  $\varphi$  превысит критическое значение, то частица выходит из канала. При этом может возникнуть «эффект тепей» [43], так как определенные направления в решетке оказываются блокированными для движения частиц. Существенно, что, как и фокусировка, каналирование может влиять на образование радиационных дефектов в кристалле [42]. Полное число дефектов вследствие каналирования уменьшается, а расстояние между вакансией и смещенным атомом, захваченным в канал, растет. Как и фокусировка, каналирование чувствительно к появлению в кристалле дислокаций, примесей и других несовершенств. Подробное обсуждение эффектов фокусировки и каналирования содержится в обзорах [44—46].

Закапчивая обсуждение различных типов радиационных дефектов, остановимся на релаксационных процессах отжига, восстанавливающих структуру и свойства кристалла после прекращения облучения. Релаксационные времена, характеризующие отжиг различных типов дефектов, могут отличаться друг от друга на много порядков. Этот вопрос тесно связан с проблемой «памяти», которую сохраняет кристалл о предшествующем воздействии радиации.

В одних случаях отжиг начинается в процессе облучения, и после прекращения воздействия кристалл практически мгновенно «забывает» о нем. Такая ситуация, как отмечено в § 37, прежде всего относится к неравновесным электронам и дыркам, возникающим в результате ионизационных процессов.

Другой предельный случай связан с ядерными превращениями в процессе облучения, которые обогащают кристалл новыми химическими примесями. Эти дефекты, вообще говоря, отжигу не подвержены, и «память» об облучении сохраняется навсегда.

Наконец, в случае структурных радиационных нарушений «память» о предшествующем облучении может сохраняться достаточно долго при низких температурах. С ростом температуры отжиг радиационных дефектов решетки резко ускоряется.

Простейшая теория решеточного отжига базируется на уравнениях химической кинетики. При этом основными величинами, характеризующими процесс, являются порядок реакции и ее энергия активации [47].

Существуют два главных механизма исчезновения простейших дефектов решетки: миграция к стокам и рекомбинация пар. Первый реализуется, если в кристалле преобладают непарные дефекты, например, вакансии или их простые комплексы. Такие дефекты исчезают, диффундируя к стокам. Роль стоков играют внешние поверхности кристалла или внутренние макродефекты (границы зерен, дислокации и т. д.). Этому процессу соответствует простейшее уравнение реакции первого порядка:

$$dN_d/dt = -N_d/\tau, \quad (39.1)$$

где  $\tau = \tau_0 \exp(W/kT)$ . Если стоком является внешняя поверхность, то  $\tau = l^2/D$ ,  $D = D_0 \exp(-W/kT)$ , где  $l$  — линейный размер образца,  $D$  и  $W$  — коэффициент диффузии и энергия активации диффузии вакансий.

При наличии в образце парных дефектов типа вакансии — внедрение основным механизмом их отжига является рекомбинация пар. Имеется два предельных случая этого процесса: а) случайная рекомбинация хаотически расположенных вакансий и межузельных атомов; б) исчезновение близких, генетически связанных пар вакансии — внедрение. В первом случае при равенстве числа вакансий и внедрений имеет место реакция второго порядка (бимолекулярная кинетика):

$$dN_d/dt = -\beta N_d^2, \quad (39.2)$$

во втором — реакция первого порядка типа (39.1) (моно-

молекулярная кинетика). Возможны также промежуточные случаи. Энергия активации при рекомбинации пар может быть связана как с диффузией, так и с барьером, преодоление которого необходимо для аннигиляции вакансии и внедрения.

Простейшие схемы (39.1) и (39.2) усложняются с учетом переменной концентрации стоков [48, 49], захвата рекомбинирующих дефектов неподвижными примесями [50, 51], образования комплексов дефектов [52] и т. д.

Изложенные представления нашли качественное экспериментальное подтверждение при отжиге облученных металлов и полупроводников [53—55]. При этом экспериментально обычно наблюдается несколько стадий отжига, каждая из которых характеризуется своей энергией активации и соответствует определенному механизму исчезновения дефектов. Низкотемпературные стадии обычно связаны с прямой рекомбинацией близких пар, последующие стадии идут со все возрастающими энергиями активации и связаны с дальней миграцией дефектов, распадом комплексов, рекристаллизацией разупорядоченных областей. Кроме того, в полупроводниках отжиг обладает рядом особенностей, например, зависимостью от типа проводимости, дополнительной подсветки и т. д. [53, 56]. Эти особенности можно связать с захватом электронов радиационными дефектами, который приводит к изменению энергии активации отжига этих дефектов [53].

Отжиг простейших дефектов, согласно экспериментальным данным, начинается при довольно низких температурах (10—30°K) как в металлах, так и в полупроводниках. Поэтому уже в процессе облучения часть решеточных дефектов будет отжигаться.

С другой стороны, при интерпретации экспериментальных данных необходимо иметь в виду возможность появления «отрицательного отжига», который ведет не к уменьшению, а к увеличению концентраций точечных дефектов. Подобные явления наблюдались, например, в кремнии, облученном нейтронами [57]. «Отрицательный» отжиг обычно связывают с возникновением при облучении макродефектов типа разупорядоченных областей, которые при нагревании становятся источником элементарных дефектов, диффундирующих в неповрежденный объем кристалла.



ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ§ 40. Энергетический спектр электронов  
в облученных кристаллах

Известно, что энергетический спектр является ключом к пониманию электронных свойств твердого тела. Вопрос об энергетическом спектре носителей заряда является поэтому одним из важнейших в радиационной физике полупроводников.

Согласно экспериментальным данным основным изменениям в результате воздействия радиации подвергается область энергетического спектра, соответствующая запрещенной зоне необлученного кристалла (см. монографии и обзоры [14, 16, 57—61] и материалы конференций [62—70]). Облучение «вводит» в запрещенную зону полупроводника широкий набор энергетических уровней, связанных, как правило, с той или иной разновидностью решеточных радиационных дефектов. Одному дефекту может при этом соответствовать несколько локальных уровней как донорной, так и акцепторной природы. Теория таких локализованных электронных состояний разработана весьма слабо, и основная информация об этих дефектах получена из экспериментальных данных [57, 58, 60, 62—70]. Эти уровни обнаруживаются обычно при измерении температурных зависимостей проводимости и эффекта Холла, исследовании спектров фотопроводимости и оптического поглощения, при анализе кинетики неравновесных процессов в облученных полупроводниках и т. д. В ряде случаев весьма эффективным методом обнаружения и изучения радиационных дефектов и их энергетических уровней является электронный парамагнитный резонанс.

Положение и концентрация энергетических уровней, вводимых облучением, обычно зависят от вида и энергии бомбардирующих частиц, дозы облучения, условий отжига, наличия химических примесей в облученном образце и других факторов. Для иллюстрации в табл. III приведен ряд энергетических уровней, возникающих в запрещенной зоне облученного кремния.

Таблица III

Энергетические уровни в запрещенной зоне облученного кремния  
( $E_c$ — дно зоны проводимости,  $E_v$ — потолок валентной зоны)

Положение уровня, эв	Вид и энергия излучения	Методы исследования	Литература
$E_c - 0,17$ ( $E_c - 0,16$ )	Нейтроны (реактор, быстрые); электроны (0,5 Мэв, 1,5 Мэв); гамма-излучение $Co^{60}$	Инфракрасное поглощение, импульсный эффект поля, фотопроводимость, парамагнитный резонанс, эффект Холла	[71—78]
$E_c - 0,4$	Нейтроны (реактор, быстрые); электроны (1 Мэв, 1,5 Мэв)	Импульсный эффект поля, парамагнитный резонанс, эффект Холла, фотопроводимость	[72, 73, 77, 78]
$E_c - 0,54$	Электроны (1 Мэв, 1,5 Мэв); гамма-излучение $Co^{60}$	Фотопроводимость	[78—80]
$E_v + 0,45$ $E_v + 0,43$	Электроны (1 Мэв, 1,5 Мэв)	Фотопроводимость	[77, 81, 82]
$E_v + 0,4$ $E_v + 0,35$ $E_v + 0,3$	Гамма-излучение $Co^{60}$ ; нейтроны (реактор); электроны (1 Мэв, 1,5 Мэв)	Импульсный эффект поля, эффект Холла	[72, 77, 78, 83]
Непрерывная полоса уровней. Плотность их падает вглубь запрещенной зоны	Электроны (1 Мэв, 1,5 Мэв)	Фотопроводимость	[77, 79, 80, 84]

Большинство из наблюдаемых уровней можно связать с различными точечными дефектами решетки — вакансиями, атомами внедрения, их ассоциациями друг с другом,

с примесями и т. д. Отметим, в частности, данные работ Уоткинса с сотрудниками [85, 86], в которых на основе исследования электронного парамагнитного резонанса и инфракрасного поглощения установлена важная роль комплексов вакансий с химическими примесями при расшифровке энергетического спектра облученного кремния. Оказалось, например, что акцепторный уровень  $E_c - 0,17$  эв принадлежит так называемому А-центру, т. е. комплексу «вакансия плюс примесный атом кислорода»; донорный уровень  $E_c - 0,4$  эв соответствует Е-центру, представляющему собой ассоциацию вакансии с мелким донором пятой группы (в частности, с фосфором). Ряд наблюдаемых уровней, кроме того, связан с различными зарядовыми состояниями дивакансии.

В связи с расшифровкой новых уровней интересной является возможность «радиационной активации» остаточных химических примесей. Активация состоит в переходе атома меди (золота) в результате взаимодействия с радиационными дефектами из междуузельного положения в узел решетки, где он обладает глубоким уровнем, ответственным за примесную фотопроводимость. Именно такой активацией обусловлено появление в спектре облученного кремния донорных ( $E_v + 0,24$  эв;  $E_v + 0,35$  эв) и акцепторных ( $E_v + 0,49$  эв;  $E_c - 0,54$  эв) уровней меди и золота соответственно [79,\* 80].

Важная особенность наблюдаемого спектра радиационных нарушений состоит в том, что, кроме указанных дискретных уровней, в запрещенной зоне облученного кремния обнаружены области непрерывно распределенных уровней, причем соответствующая плотность состояний падает по мере удаления от границ разрешенных зон [79, 80, 84]. Авторы этих работ связывают появление изменений в спектре с образованием френкелевских пар дефектов с различным расстоянием между вакансиями и внедренными атомами. В связи с этим напомним, что «хвосты» плотности состояний являются свойством сильно легированных неупорядоченных полупроводников, связанным с флуктуирующим потенциалом заряженных центров [87, 88]. Появление аналогичных «хвостов» в облученных кристаллах поэтому не является неожиданным.

Выше был приведен ряд важных результатов, полученных при исследовании энергетического спектра облу-

ченного кремния. Мы не будем останавливаться на аналогичных результатах, относящихся к германию, а также соединениям  $A_{III}B_V$  и  $A_{II}B_{VI}$  [62 — 70]. Отметим лишь, что, как и в кремнии, удастся надежно расшифровать только уровни, обусловленные простейшими радиационными дефектами и их ассоциациями с некоторыми примесями. Наряду с этим расшифровка всех наблюдаемых спектров облученных кристаллов связана с серьезными трудностями. Эти трудности, по-видимому, вызваны не только сложностью и разнообразием радиационных дефектов, но в ряде случаев макроскопичностью дефектов и неоднородностью их пространственного распределения. Действительно, как отмечалось в предыдущей главе, при облучении нейтронами и тяжелыми заряженными частицами наряду с образованием изолированных точечных дефектов в твердых телах возникают пики смещения, тепловые пики и т. д. Они вызывают появление макродефектов, представляющих собой в полупроводниках разупорядоченные области (кластеры) с линейными размерами порядка десятков или сотен ангстрем и более и средней плотностью точечных дефектов, достигающей  $10^{19}—10^{20}$  см<sup>-3</sup> [89—91]. Будучи заряжены и окружены слоем пространственного заряда, такие области создают в образце случайный плавный потенциал, который модулирует разрешенные энергетические зоны полупроводника.

Подобная модуляция особенно существенна, если радиация вызывает инверсию типа проводимости полупроводника, как это имеет место, например, в германии *n*-типа. Амплитуда случайного потенциала при этом может стать порядка ширины запрещенной зоны. Однако пока концентрация областей пространственного заряда невелика, случайная составляющая потенциала отлична от нуля лишь в малой части объема кристалла. С ростом дозы облучения области пространственного заряда начинают перекрываться, и полупроводник превращается в неупорядоченную систему *p* — *n*-переходов [92]. В этом случае энергетический спектр и свойства полупроводника существенно определяются случайным потенциальным рельефом и должны обладать особенностями, характерными для неупорядоченных систем [92—95].

Отметим, в частности, что, если потенциальный рельеф, возникший в результате облучения, достаточно глубок,

то, как и в компенсированных полупроводниках [96], в плавных потенциальных ямах возможна «коллективная» локализация электронов (дырок) — образование электронных (дырочных) капель, отделенных друг от друга потенциальным барьером.

Следует подчеркнуть, что модель полупроводника со случайным крупномасштабным потенциальным рельефом — «модель искривленных зон» — является характерной для весьма широкого класса неупорядоченных полупроводников, в частности, она широко используется для описания свойств сильно легированных, компенсированных, а также аморфных полупроводников [87, 88, 96—99]. Экспериментальные данные свидетельствуют, что эта модель с успехом применима и для описания облученных полупроводников, в частности, для облученного нейтронами германия *n*-типа [92—95].

#### § 41. Свойства облученного полупроводника

Облучение, изменяя энергетический спектр носителей заряда, способно существенно повлиять на электрические, фотоэлектрические, оптические, магнитные и другие свойства полупроводника [16, 57, 62—70]. Влияние на электропроводность обусловлено главным образом изменением концентраций свободных электронов и дырок, изменение подвижности имеет меньшее значение. Абсолютные изменения электропроводности могут достигать нескольких порядков, в ряде случаев происходит инверсия типа проводимости. С ростом дозы облучения электропроводность, как правило, стремится к вполне определенному для данного полупроводника значению. Например, германий как *n*-, так и *p*-типа при длительном облучении переходит в *p*-тип с высокой концентрацией дырок. Подобным образом ведет себя и сурьмянистый индий при электронном и гамма-облучении. Проводимость кремния и арсенида галлия, подвергнутых облучению, стремится к собственной [16, 58, 62, 63, 67]. Рис. 35 и 36, взятые из [17], показывают изменение проводимости германия (рис. 35) и кремния (рис. 36) как *n*-, так и *p*-типа в результате облучения быстрыми нейтронами. Интерпретация данных об изменении проводимости основана на представлении о донорных и акцепторных энергетических уровнях, возникаю-

щих в запрещенной зоне полупроводника при появлении в решетке простейших радиационных дефектов. В кремнии и арсениде галлия эти состояния компенсируют друг друга, в германии и сурьмянистом индии акцепторные уровни оказываются более эффективными.

Интерпретация значительно усложняется в ряде случаев, в частности, при облучении нейтронами, в связи с

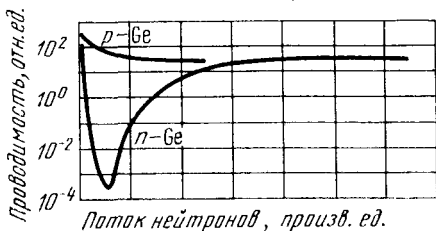


Рис. 35.

образованием в образце макродефектов типа разупорядоченных областей, окруженных пространственным зарядом. Степень влияния таких дефектов на электрические свойства полупроводника зависит от их концентрации, размеров, высоты и толщины потенциального барьера, окружающего их [91]. При малой концентрации они уменьшают эффективную площадь сечения образца при протекании тока, а также могут непосредственно повлиять на подвижность [90, 100]. При большой концентрации в образце возникает сложный потенциальный рельеф, и проводимость следует описывать методами «теории протекания», как это делается в теории сильно легированных компенсированных, а также неупорядоченных полупроводников [101]. Согласно этой теории энергия активации проводи-

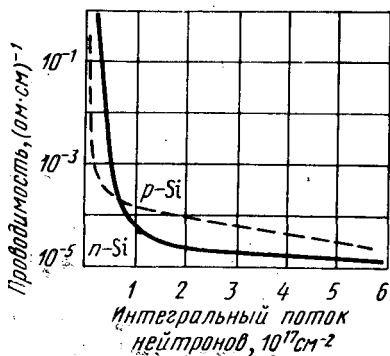


Рис. 36.

мости при наличии неоднородного потенциального рельефа определяется расстоянием от уровня Ферми до «уровня протекания». Последний представляет собой, как это уже отмечалось в § 24, минимальную энергию, обладая которой, электрон (дырка) может пройти от одного контакта до другого «классическим образом», т. е. огибая, обходя потенциальные барьеры, а не туннелируя через них.

Весьма сильным изменениям в результате облучения подвергаются фотоэлектрические свойства полупроводников. Здесь нужно отметить два типа эффектов — влияние на спектральную характеристику фотопроводимости и изменение времени жизни неравновесных электронов и дырок. Влияние на спектр фотопроводимости связано с появлением локализованных электронных состояний, обусловленных радиационными дефектами. Спектральная характеристика облученных образцов приобретает длинноволновые «хвосты», структура которых позволяет в ряде случаев определить положение новых энергетических уровней. Такие «хвосты» наблюдались в германии, кремнии, соединениях  $A_{II}B_{VI}$   $A_{III}B_V$  и т. д. [60, 70]. В других случаях наблюдались бесструктурные «хвосты» спектральной характеристики, которые, как отмечено в предыду-

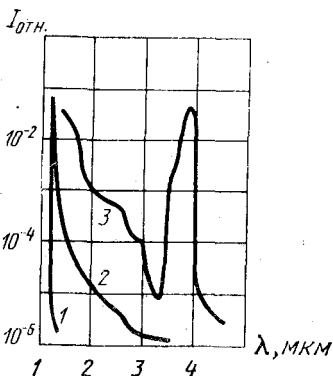


Рис. 37.

щем параграфе, могут быть связаны как с перекрытием уровней различных дефектов (например, уровней дефектов Френкеля с различным расстоянием между вакансией и атомом внедрения [16, 81]), так и с «хвостами» плотности состояний, обусловленными флуктуациями потенциального рельефа в сильно облученном образце. На рис. 37 приведена спектральная характеристика фотопроводимости кремния при  $100^\circ\text{C}$  [16]. Кривая 1 соответствует необлученному образцу

$p$ -типа с содержанием кислорода, не превышающим  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ , и удельным сопротивлением  $9500 \text{ ом}\cdot\text{см}$  при комнатной температуре. Кривая 2 получена после облучения этого образца электронами (энергия  $1 \text{ Мэв}$ , ин-

тегральный поток  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Отчетливо видна бесструктурная область спектра, простирающаяся до 4 мкм. Кривая  $\xi$  относится к облученному таким же потоком электронов образцу кремния, содержащему  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  атомов кислорода и акцепторную примесь бора.

Исключительно чувствительными к облучению являются рекомбинационные свойства полупроводников. Уже при малых дозах облучения время жизни неравновесных носителей заряда заметно падает, что немедленно сказывается на работе полупроводниковых приборов [16, 60]. Этот эффект был использован, в частности, для нахождения пороговой энергии образования решеточных дефектов в кремнии и германии [102].

Исследования показали, что радиационные изменения времени жизни существенно зависят от содержания и типа примесей (например, кислорода в кремнии). В частности, эффективными центрами рекомбинации в кремнии в зависимости от условий получения исследованных кристаллов могут быть либо *A*-центры, либо *E*-центры, причем в последнем случае сечения захвата зависят от характера донорной примеси, входящей в состав рекомбинационного центра [57].

Анализ экспериментальных результатов, касающихся влияния облучения на время жизни, обычно опирается на теорию рекомбинации Шокли—Рида [103], рассматривавшую рекомбинационный центр с одним локальным энергетическим уровнем. С другой стороны, имеются данные о том, что в полупроводниках, облученных нейтронами и заряженными частицами высоких энергий, теория Шокли—Рида нуждается в обобщении с учетом появления сложных многоуровневых дефектов и особенно разупорядоченных областей [91, 104]. Обобщения такого рода делались в ряде работ [91, 105, 106].

Особенно интересны фотоэлектрические свойства облученных полупроводников при большой концентрации разупорядоченных областей, когда становится справедливой «модель изогнутых зон». Теория фотопроводимости в этой модели развита в [24, 107]. Один из главных результатов теории состоит в том, что вследствие разделения неравновесных электронов и дырок во внутренних полях их рекомбинация затруднена, время жизни резко возрастает, и после снятия освещения повышенная проводимость



может сохраняться достаточно долго. Экспериментально такие эффекты наблюдались на германии, облученном быстрыми нейтронами [93]. Увеличение фоточувствительности облученного нейтронами кремния, связанное с наличием разупорядоченных областей, отмечено в [108].

Оптические и магнитные свойства облученных кристаллов, так же как электрические и фотоэлектрические, несут в себе информацию о радиационных дефектах, их строении, свойствах, энергетическом спектре. Изолированные радиационные дефекты ведут к появлению новых полос оптического поглощения и люминесценции. Интенсивность этих полос возрастает с увеличением дозы облучения вплоть до насыщения. Например, в спектре инфракрасного поглощения облученного кремния возникает большое количество новых полос в области 1 — 15 мкм [85, 86]. Было установлено, что часть из них обусловлена появлением радиационных *A*-центров, дивакансий, *E*-центров и т. д. При этом новые полосы связаны как с электронными переходами, так и с локализованными колебательными модами радиационных дефектов. В частности, колебательная полоса вблизи 12 мкм обусловлена *A*-центром. Подобные колебательные моды были наблюдаемы и в облученном германии [109].

Наряду с этим при облучении нейтронами и быстрыми заряженными частицами, как правило, наблюдается размытие и сдвиг края основного поглощения в длинноволновую область, а также появление бесструктурных хвостов в широком энергетическом интервале. Такие данные имеются для Ge, Si, GaAs, CdS, CdTe и других полупроводников и связываются с появлением в объеме облученных образцов разупорядоченных областей [91]. Как и при интерпретации других свойств, в этом случае полезным может оказаться привлечение представлений о флуктуирующем потенциальном рельефе, образовании квазиметаллических капель и т. д.

Изменение магнитных свойств при облучении связано прежде всего с появлением в полупроводнике парамагнитных радиационных дефектов — центров локализации неспаренных электронов [110]. Это приводит, с одной стороны, к изменению парамагнитной восприимчивости [111, 112] в облученных образцах, а с другой — к наблюдению в них сигналов электронного парамагнитного ре-

зонанса при совпадении частоты электромагнитного поля с расстоянием между зеемановскими уровнями парамагнитного дефекта. Исследование электронного парамагнитного резонанса в облученных кристаллах, особенно в кремнии, оказалось исключительно плодотворным и позволило в сочетании с другими методами надежно установить детальную структуру ряда важнейших радиационных дефектов, в частности *A*- и *K*-центров, дивакансий и других дефектов в Si [85] и других полупроводниках. Кроме того, с помощью парамагнитного резонанса удалось исследовать характер движения вакансий в Si, в частности было установлено, что энергия активации этого движения зависит от положения уровня Ферми и составляет в кристаллах *p*-типа 0,3 эв, а в кристаллах *n*-типа не более 0,1 — 0,2 эв [85, 86].

## § 42. Ионное легирование полупроводника

В этом параграфе мы кратко остановимся на одном важном практическом приложении радиационной физики полупроводников — ионном легировании. Метод ионного легирования (ионной имплантации) в настоящее время широко используется для легирования полупроводников как в исследовательских целях, так и для изготовления полупроводниковых приборов [28, 29]. Легирующие ионы, как правило, ускоряются до энергии порядка десятков или сотен кэв, характерные интегральные потоки достигают значений  $10^{13} - 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>.

Этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с термодиффузионным легированием полупроводников. Прежде всего эти преимущества связаны с возможностью легирования при столь низкой температуре, при которой диффузия практически неосуществима. Далее, в методике ионного внедрения можно использовать широкий набор примесей, в том числе труднорастворимых, причем концентрация внедренных ионов не ограничена пределом растворимости. Очистка ионного пучка от ненужных примесей автоматически осуществляется масс-анализатором. Строгий контроль концентрации и глубины проникновения легирующих ионов обеспечивается выбором соответствующих условий облучения (энергии частиц, дозы, температуры и т. д.). Наконец, управление ионным пуч-

ком и применение масок различного профиля позволяют осуществлять локальное легирование образца или прибора, не подвергая воздействию соседние области. Неизменными остаются при этом и свойства материала в глубине кристалла.

Перечисленные преимущества обусловили применение метода ионного легирования в планарной технологии при изготовлении МОП-транзисторов, биполярных транзисторов, интегральных схем и т. д., а также лавинно-пролетных диодов, счетчиков ядерных частиц, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии и других приборов [28, 29]. Успешно применяется метод ионного внедрения и в исследовательских целях, например, для легирования алмазов [16].

Остановимся коротко на некоторых проблемах, связанных с практическим применением метода ионного внедрения. Один из важнейших вопросов — это характер распределения легирующей примеси в поверхностном слое. В отличие от монотонно спадающего диффузионного распределения, при ионном легировании распределение примеси, как правило, немонотонно. Оно определяется распределением пробегов ионов, т. е. механизмом энергетических потерь в полупроводнике.

Весьма важным при этом может оказаться эффект каналирования. Каналирование несущественно в аморфных и поликристаллических полупроводниках. Распределение пробегов в них близко к гауссовому; соответствующий средний пробег  $\bar{R}$  определяется прежде всего энергией иона (при  $E_0 \simeq 100$  кэв  $\bar{R} \simeq 0,1$  мкм). Относительная ширина кривой распределения мала ( $|\Delta R/\bar{R}| < 1$ ) для тяжелых ионов, внедряемых в мишень, состоящую из легких атомов. Внедрение легких ионов характеризуется широкой кривой распределения. Плавное изменение энергии ионов в процессе легирования позволяет в принципе управлять распределением внедренных ионов.

При переходе к монокристаллическим образцам существенную роль начинает играть каналирование ионов. Скорость потерь энергии при определенной ориентации монокристаллического образца относительно направления пучка резко падает, а максимальная глубина проникновения ионов возрастает в десятки раз. В действительности

каналируемая частица, как правило, выходит из канала задолго до полной остановки. Это связано с действием различных деканалирующих факторов, например, таких, как рассеяние каналируемых ионов на фононах или дефектах структуры, как биографических, так и радиационных. В результате профиль распределения внедренных ионов, определяющий, в частности, глубину залегания  $p$  —  $n$ -перехода в образце, оказывается чувствительным к температуре облучения, состоянию поверхности, дозе облучения и т. д. Следует отметить, однако, что в ряде случаев дальние «хвосты» распределения примеси связаны не с каналированием, а с радиационно-стимулированной диффузией внедренных ионов (например, ионов Al в кремнии [29]).

Весьма важной проблемой при ионном легировании является радиационное разупорядочение решетки, сопровождающее внедрение легирующей примеси в полупроводник. Изменение свойств полупроводника при этом определяется не только внедренной примесью, но в значительной степени — различного рода радиационными нарушениями решетки. Отжиг этих нарушений становится, таким образом, необходимым условием «активизации» внедренных ионов.

Наиболее характерными радиационными дефектами при ионном облучении являются разупорядоченные области, которые возникают вдоль трека внедряемого иона. При малых дозах облучения такие области являются изолированными, не взаимодействующими друг с другом. При больших дозах разупорядоченные области перекрываются, при этом возможно образование поверхностного аморфного слоя. Существование аморфного слоя на поверхности было установлено различными методами (электронный парамагнитный резонанс, электронная микроскопия и дифракция, электронография, упругое рассеяние ионов, электрические и оптические измерения и т. д.) [113—115]. Возникновение аморфного слоя может быть связано [116] с локальным плавлением в тепловых пиках или пиках смещения, сопровождающих образование разупорядоченных областей. Критические дозы облучения, вызывающие приповерхностную аморфизацию, зависят от температуры. Облучение кремния ионами Sb, As и В при комнатной температуре ведет к образованию аморф-

ных слоев соответственно при дозах  $\sim 10^{14}$ ,  $\sim 10^{15}$  и  $> 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. С ростом температуры критические дозы растут, что связывается с миграцией и отжигом радиационных дефектов [115].

Важным фактором, характеризующим образование аморфных слоев, является величина энергии, выделяемой в единице объема кристалла в результате атомных столкновений. Как и критическая доза, эта величина растет с ростом температуры, причем тем быстрее, чем легче бомбардирующий ион. Ниже 120—125 °К критическая энергия перестает зависеть от температуры и массы иона и приблизительно равна  $5 \cdot 10^{23}$  эв/см<sup>3</sup> [115].

Отжиг аморфных слоев, сопровождаемый их рекристаллизацией, происходит в кремнии при температуре 600 °С, а в германии при температуре 400 °С. Изолированные разупорядоченные области отжигаются при более низкой температуре —  $\sim 300$  °С в кремнии и  $\sim 200$  °С в германии. Поэтому, если проводить ионное легирование при более высоких температурах, то аморфные слои не образуются, так как разупорядоченные области отжигаются в процессе облучения. Однако и в этом случае полной электрической «активности» внедренная примесь не проявляет. Активность примеси (например, примеси III или V групп в кремнии) восстанавливается полностью лишь при прогреве до  $\sim 500$  °С. Это связано с наличием в образце стабильных при меньших температурах электрически активных радиационных дефектов, которые компенсируют легирующую примесь.

## Г Л А В А 15

### ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА АДсорбЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА

#### § 43. Обзор экспериментальных данных

Мы переходим к рассмотрению влияния корпускулярного и жесткого электромагнитного облучения на поверхностные физико-химические свойства полупроводника. В пятнадцатой и шестнадцатой главах обсуждаются механизмы таких экспериментально наблюдаемых эффектов, как сдвиг адсорбционного равновесия и изменение каталитической активности поверхности под действием «внешнего» облучения полупроводника. Под «внешним» облучением обычно понимают корпускулярное или гамма-облучение, осуществляемое в реакторах, на ускорителях заряженных частиц, с использованием радиоактивных препаратов, находящихся вне образца, и т. д. В отличие от этого «внутреннее» самооблучение осуществляется при введении радиоактивных изотопов в объем адсорбента или катализатора. Рассмотрение ряда эффектов, характерных для самооблучения, будет проведено в семнадцатой главе. Следует отметить, что, несмотря на некоторую специфику, разделение облучения на «внешнее» и «внутреннее» является условным. Оно не означает, что механизмы радиационных эффектов в этих случаях всегда различны. Как правило, эти механизмы в обоих случаях имеют общую электронную природу и обусловлены совместным действием ряда радиационных факторов, таких, как образование структурных дефектов, ядерные превращения, нарушение электронного равновесия в кристалле. В конечном счете каждый из этих факторов вносит вклад в изменение адсорбционной и каталитической активности поверхности, однако величины и знаки этих вкладов могут быть раз-

личными. В результате в зависимости от конкретных условий (вид излучения, «биография» образца, температура и т. д.) наблюдаемый радиационный эффект может быть как положительным (увеличение адсорбционной способности, ускорение гетерогенной реакции), так и отрицательным (уменьшение адсорбционной способности, замедление реакции).

Непосредственной задачей настоящей главы является обсуждение возможных электронных механизмов влияния облучения на адсорбционное равновесие. Прежде чем перейти к обсуждению этих механизмов, дадим сжатую сводку экспериментальных данных о воздействии быстрых частиц и жестких гамма-квантов на неметаллические адсорбенты.

Экспериментальное исследование радиационных эффектов обычно ведется как на предварительно облученных адсорбентах, так и при непосредственном воздействии радиации на процесс адсорбции. В работах [117—119] обнаружено сильное увеличение адсорбционной способности MgO и NiO по отношению к водороду и кислороду в результате предварительного облучения адсорбентов в реакторе (интегральные потоки нейтронов  $\sim 10^{16} - 10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup>). Особенно характерные данные получены Нельсоном, Тенчем и другими при исследовании адсорбции кислорода на MgO [119—124]. Облучение приводило к окрашиванию образцов и появлению в них парамагнитных центров, представляющих собой по данным радиоспектроскопии объемные и поверхностные анионные вакансии с неспаренными электронами (соответственно *F*- и *S*-центры). Оказалось, что именно эти центры активируют необратимую адсорбцию кислорода при комнатной температуре. Адсорбция содержала быструю и медленную стадии, причем первая обусловлена *S*-центрами, а вторая — *F*-центрами. Кроме того, была обнаружена быстрая обратимая адсорбция кислорода, обусловленная появлением на поверхности облученной MgO парамагнитных катионных вакансий (*V*-центров).

Предварительное гамма-облучение MgO (источник Co<sup>60</sup>), по данным тех же авторов, не создавало новых решеточных дефектов, но увеличивало концентрацию *S*-центров путем перезарядки поверхностных анионных вакансий «биографического» происхождения. Отжиг *S*-центров

наблюдался при 350 °С, при этом  $F$ -центры оставались стабильными. Была исследована кинетика адсорбции кислорода на облученных образцах. Энергия активации медленной стадии возрастала по мере заполнения поверхности.

Эффекты, подобные описанным, наблюдались теми же авторами и при исследовании адсорбции кислорода на других облученных окислах, в частности на NiO, CaO, SrO.

В работах [125 — 130] было показано, что предварительное гамма-облучение SiO<sub>2</sub> (источник Co<sup>60</sup>) сопровождается возникновением центров окраски и парамагнитных центров, представляющих собой дырки, локализованные вблизи примесных атомов Al. Оказалось, что эти дефекты ответственны за необратимую адсорбцию водорода при комнатных и более низких температурах. Кроме того, они увеличивали каталитическую активность облученного SiO<sub>2</sub> в реакции H — D-обмена. Отжиг наблюдался при повышении температуры до 300 °С. Изменение адсорбционных свойств полупроводников и диэлектриков в результате предварительного облучения было обнаружено и на других системах. При этом в одних случаях имел место положительный радиационный эффект (например, увеличение адсорбции H<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [125, 127, 131, 132], O<sub>2</sub> и CO на NiO, CO на ZnO [133] и т. д.), в других — отрицательный, в частности, уменьшение адсорбционной способности MnO<sub>2</sub> [134] и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [135] по отношению к H<sub>2</sub>, вызванное облучением адсорбентов нейтронами (интегральный поток  $\sim 10^{17} - 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>). В [136] был обнаружен отрицательный радиационный эффект при исследовании сорбции сульфатом бария ионов красителей из раствора. Адсорбент предварительно был облучен быстрыми электронами ( $E \simeq 800$  кэв) или протонами ( $E \simeq 1,5$  Мэв).

Интересные данные о влиянии предварительного облучения тонких слоев CdS на их электрические и адсорбционные свойства получены в [137]. Длительное (до 90 дней) «внешнее» облучение CdS  $n$ -типа электронами (источник S<sup>35</sup>) вызвало рост проводимости исследуемых образцов и уменьшение количества водорода, адсорбирующегося на них в заряженной форме. Индикатором адсорбции H<sub>2</sub> служили электрические измерения. Наведенный облучением эффект сохранялся при температурах выше 300 °С. Значительно более сильный радиационный эффект, как



установлено в этой же работе, был вызван введением изотопа  $S^{35}$  внутрь исследуемых образцов  $CdS$ . Подробнее на этих данных мы остановимся в главе 17.

В ряде работ была достигнута значительная радиационная активация адсорбционной способности поверхности лишь при непосредственном облучении системы адсорбент + газ в процессе адсорбции. Такой результат был получен при адсорбции различных газов на  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и других материалах. В частности, Стародубцевым с сотрудниками обнаружена необратимая радиационная адсорбция  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  на  $SiO_2$  в поле гамма-излучения  $Co^{60}$  [138, 139]. Выдерживание в течение пяти месяцев после прекращения облучения при комнатной температуре практически не вызвало десорбции водорода, адсорбированного на  $SiO_2$  при гамма-облучении. Отжиг наступал при нагревании до  $100^\circ C$ . Авторы связывают радиационную адсорбцию указанных газов с дегидратацией поверхности  $SiO_2$  при гамма-облучении и образованием на ней свободных радикалов. О дегидратации  $SiO_2$  при гамма-облучении свидетельствуют и другие данные [140, 141], при этом дегидратация сопровождалась ростом адсорбционной способности по отношению к кислороду. Значительный рост адсорбционной способности  $SiO_2$  по отношению к кислороду и углекислому газу при комнатной температуре, вызванный непосредственным воздействием быстрых электронов (источник  $Si^{90}$ ) в процессе адсорбции, отмечен в [142].

В серии работ Жабровой с сотрудниками [143 — 148] на основании кинетических данных, данных инфракрасной и радиоспектроскопии подробно исследованы закономерности адсорбции кислорода и водорода на  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  при комнатных температурах в поле гамма-излучения (источник  $Co^{60}$ ). Параллельно исследовалась электропроводность адсорбентов. Адсорбция водорода на  $ZnO$  без облучения практически не влияла на электропроводность и, как полагают авторы, происходила в молекулярной форме, для которой энергия ионизации велика. В поле излучения адсорбция водорода возрастала и вызывала резкое увеличение электропроводности адсорбента. По мнению авторов, в поле излучения адсорбированная молекула водорода становится центром рекомбинации неравновесной электронно-дырочной пары, а выделяющаяся в

рекомбинационном акте энергия вызывает диссоциацию молекулы  $H_2$ . Это приводит к появлению на поверхности атомарного водорода в форме  $H^+$  и, соответственно, к росту электропроводности адсорбента. На  $Al_2O_3$  диссоциативная схема адсорбции водорода в поле излучения сохраняется.

Кислород адсорбировался на  $ZnO$  без облучения в форме ионорадикала  $O_2^-$  и уменьшал электропроводность адсорбента. В поле излучения как на  $ZnO$ , так и на  $Al_2O_3$  концентрация  $O_2^-$  сначала возрастала, а при больших дозах стремилась к стационарному значению, в то же время суммарная концентрация адсорбированного кислорода продолжала расти. Для объяснения этих данных авторы предлагают, как и в случае адсорбции водорода, рекомбинационный механизм диссоциации  $O_2^-$  и образования более стабильных заряженных форм  $O^-$  или  $O^{2-}$ , которые и обеспечивают дальнейший рост адсорбции кислорода.

Таким образом, согласно данным авторов, непосредственными участниками радиационной адсорбции кислорода и водорода на  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  являются неравновесные электроны и дырки. Роль стабильных дефектов невелика, так как предварительное облучение адсорбентов вызывало незначительный радиационный эффект, на  $Al_2O_3$  он был в десять раз меньше, чем при облучении в процессе адсорбции.

Сравнивая в начальной стадии адсорбции  $O_2$  на  $Al_2O_3$  радиационно-химический выход адсорбированного кислорода (т. е. число адсорбированных молекул  $O_2$  на 100 эв поглощенной энергии) с соответствующим выходом радиационной ионизации (т. е. с числом электронно-дырочных пар, образующихся при поглощении 100 эв энергии излучения), авторы приходят к выводу, что эти величины близки и, следовательно, практически все электроны, рождаемые радиацией в исследованных образцах  $Al_2O_3$ , захватываются адсорбированными молекулами  $O_2$ . Дырки же эффективно захватываются в объеме  $Al_2O_3$ , и поэтому для водорода радиационно-химический выход оказывается заметно меньшим, чем для кислорода.

Отметим работы Колбановского с сотрудниками, в которых на основе экспериментальных данных подробно анализируется кинетика радиационной (источник  $Co^{60}$ )

адсорбции кислорода, водорода, углекислого газа на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [132, 149 — 151].

В работе [152] была обнаружена радиационная хемосорбция кислорода на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  в поле излучения реактора (интегральный поток  $\sim 6 \times 10^{17}$  нейтрон/см<sup>2</sup>). Температура образцов в реакторе не превышала 120 °С, тогда как заметная хемосорбция кислорода на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в отсутствие облучения наблюдается лишь при  $T > 300$  °С. Предварительное облучение образцов в вакууме практически не влияло на их адсорбционные свойства по отношению к кислороду, и авторы предполагают, что радиационный эффект связан в основном с воздействием излучения на газовую среду. Возможно и другое предположение — о существенной роли неравновесных электронов и дырок в наблюдаемых явлениях.

В заключение остановимся на интересных данных об адсорбции кислорода на  $\text{CdS}$  в поле гамма-излучения  $\text{Co}^{60}$ , приведенных в [153, 154]. Предварительный прогрев образцов  $\text{CdS}$  в вакууме увеличивал адсорбционную способность без облучения, но уменьшал ее относительное изменение при облучении. Прогрев в атмосфере серы уменьшал адсорбцию как в равновесии, так и под облучением, но относительный радиационный эффект при этом был положителен. Установлено также, что с ростом температуры (в интервале 193 — 373 °К) скорость адсорбции в поле излучения замедляется, т. е. энергия активации процесса становится отрицательной.

Возрастание мощности источника и соответственно дозы облучения приводило к появлению радиационного эффекта и при предварительном облучении образцов  $\text{CdS}$ , отожженных в атмосфере серы. Зависимость

адсорбционной способности от дозы предварительного гамма-облучения представлена на рис. 38. Авторы интерпретируют полученные данные, предполагая, что центрами адсорбции кислорода на  $\text{CdS}$  являются электроны, локализованные вблизи вакансий серы.

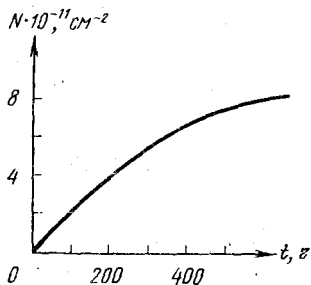


Рис. 38.

Приведенный обзор экспериментальных данных показывает, что как предварительное облучение адсорбента, так и облучение в процессе адсорбции приводит к сильным и разнообразным эффектам. Имеющиеся данные, как правило, недостаточны для однозначной интерпретации наблюдаемых явлений. Тем не менее они позволяют сделать некоторые общие выводы, важные для анализа возможных механизмов радиационных эффектов.

Влияние предварительного облучения обычно сводится к созданию достаточно стабильных радиационных дефектов в объеме и на поверхности твердого тела. Это прежде всего структурные дефекты, которые либо непосредственно становятся центрами адсорбции, либо являются донорами или акцепторами электронов, участвующих в адсорбционной связи. Достаточно стабильными могут оказаться также неравновесные электроны и дырки, захваченные «биографическими» несовершенствами и образующие новые активные центры адсорбции. Как структурные, так и электронные дефекты могут быть ответственны, с одной стороны, за наведенную адсорбционную активность поверхности твердого тела, а с другой — за изменение его электрических, оптических, магнитных и других свойств. Такая корреляция, наблюдаемая экспериментально, весьма важна для идентификации радиационных дефектов и установления их связи с активными адсорбционными центрами поверхности. Одновременно эта корреляция является надежным свидетельством электрошпий природы радиационных эффектов в адсорбции.

В тех случаях, когда радиационные эффекты наблюдаются лишь при непосредственном воздействии облучения в процессе адсорбции, главная роль принадлежит дефектам с малым временем жизни, например, свободным или слабо связанным неравновесным электронам и дыркам. Однако сам акт адсорбции может превратить эти дефекты в более стабильные и привести к необратимым изменениям после снятия облучения.

Важную роль при непосредственном облучении системы адсорбент + газ могут играть также процессы поверхностной рекомбинации, которые обеспечивают передачу энергии радиации, поглощенной твердым телом, адсорбированным атомам и молекулам, участвующим в химических процессах на поверхности.

#### § 44. Влияние облучения на адсорбционную способность «идеальной» поверхности полупроводника

Мы рассмотрим здесь один из общих механизмов влияния радиации на адсорбционное равновесие. Этот механизм обусловлен тем, что форма и прочность адсорбционной связи зависят от зарядового состояния адсорбированной частицы или поверхностного дефекта, выступающего в роли адсорбционного центра. Такая зависимость установлена электронной теорией хемосорбции [11, 12] и обсуждается в §§ 4 и 10. Изменение концентраций электронов и дырок у поверхности под действием радиации вызывает перезарядку адсорбированных частиц или адсорбционных центров и, следовательно, влияет на прочность адсорбционной связи. В результате адсорбционное равновесие с газовой фазой оказывается сдвинутым. Мы видим, что этот механизм в принципе аналогичен механизму фотоадсорбционного эффекта. Отличие состоит в том, что, если при освещении изменение концентраций электронов и дырок обусловлено внутренним фотоэффектом, то при корпускулярном и гамма-облучении оно вызывается упругими и неупругими столкновениями быстрых частиц с веществом, ядерными превращениями и другими факторами, которые приводят не только к неравновесному возбуждению электронов, но и к сдвигу электронного равновесия вследствие образования структурных дефектов и новых химических примесей. В результате поверхностные концентрации электронов (или дырок) могут не только увеличиваться, но и значительно уменьшаться, тогда как освещение всегда увеличивало эти концентрации. Другое отличие состоит в том, что дефекты решетки, возникшие при облучении на поверхности полупроводника, могут играть роль новых адсорбционных центров.

Далее в этом параграфе мы будем рассматривать случай адсорбции на «идеальной» поверхности, когда центрами адсорбции являются регулярные атомы поверхности полупроводника. Случай адсорбции на «реальной» поверхности, т. е. на поверхностных дефектах или примесях, будет рассматриваться в следующем параграфе. Отметим, что оба случая могут быть реализованы на одном

адсорбенте. Например, под влиянием облучения возможен переход от «идеальной» поверхности к «реальной».

Радиационный эффект на «идеальной» поверхности будем характеризовать относительным изменением адсорбционной способности под влиянием облучения:

$$\Phi = \frac{N - N_0}{N_0}, \quad (44.1)$$

где  $N$  — плотность адсорбированных частиц, находящихся в равновесии с газовой фазой при заданном давлении  $P$  и температуре  $T$ , нижний индекс «0» относится к необлученному полупроводнику.

Выражения для  $N$  и  $\Phi$  получаем так же, как это было сделано при рассмотрении фотоадсорбционного эффекта в §§ 5, 6. При малых заполнениях поверхности в соответствии с (6.11)—(6.14), а также (5.8), имеем:

$$N = N_0^0 + \mu^\pm N_0^\pm; \quad \mu^\pm = N^\pm / N_0^\pm;$$

$$\mu^+ = \frac{1 + \beta^*(p_s/n_D^*)}{n_s/n_{s0} + \beta^*(p_{s0}/n_D^*)}; \quad \mu^- = \frac{n_s/n_{s0} + \beta^*(p_{s0}/n_A^*)}{1 + \beta^*(p_s/n_A^*)};$$
(44.2)

$$\Phi = \eta_0^\pm (\mu^\pm - 1) =$$

$$= \begin{cases} \eta_0^+ \frac{\beta^*(p_D^*/n_{s0}) (\Delta p_s/p_{s0}) - \Delta n_s/n_{s0}}{1 + \beta^*(p_D^*/n_{s0}) + \Delta n_s/n_{s0}} & \text{адсорбция доноров,} \\ \eta_0^- \frac{\Delta n_s/n_{s0} - \beta^*(p_A^*/n_{s0}) (\Delta p_s/p_{s0})}{1 + \beta^*(p_A^*/n_{s0}) + \beta^*(p_A^*/n_{s0}) (\Delta p_s/p_{s0})} & \text{адсорбция акцепторов,} \end{cases}$$
(44.3)

$$\eta_0^+ = N_0^+ / N_0 = n_D^* / (n_{s0} + n_D^*) = \{1 + \exp[(\varepsilon_s - v^+)/kT]\}^{-1},$$

$$\eta_0^- = N_0^- / N_0 = n_{s0} / (n_{s0} + n_A^*) = \{1 + \exp[(v^- - \varepsilon_s)/kT]\}^{-1}.$$
(44.4)

Мы ограничились здесь рассмотрением адсорбированных частиц, которые проявляют либо донорные, либо акцепторные свойства, но не те и другие одновременно. В (44.2)—(44.4)  $N_0^0$  и  $N_0^\pm$  — концентрации нейтральных и заряженных адсорбированных частиц до облучения,  $\mu^\pm$  — сте-

пень перезарядки адсорбционных энергетических уровней в результате облучения, знаки «+» и «-» относятся соответственно к адсорбции доноров и акцепторов,  $n_{s0}$  и  $p_{s0}$  — концентрации электронов и дырок в плоскости поверхности необлученного полупроводника,  $\Delta n_s = n_s - n_{s0}$ ,  $\Delta p_s = p_s - p_{s0}$  — добавочные концентрации, вызванные облучением,

$$n_{s0} = N_c \exp \left[ - (\varepsilon_i^- - \varepsilon_s) / kT \right] = n_i \exp (\varepsilon_s / kT), \quad (44.5)$$

$$p_{s0} = N_v \exp \left[ - (\varepsilon_i^+ + \varepsilon_s) / kT \right] = n_i \exp (-\varepsilon_s / kT),$$

$$n_D^* = N_c \exp \left[ - (\varepsilon_i^- - v^+) / kT \right],$$

$$p_D^* = N_v \exp \left[ - (\varepsilon_i^+ + v^+) / kT \right],$$

$$n_A^* = N_c \exp \left[ - (\varepsilon_i^- - v^-) / kT \right], \quad (44.6)$$

$$p_A^* = N_v \exp \left[ - (\varepsilon_i^+ + v^-) / kT \right],$$

$$n_D^* p_D^* = n_A^* p_A^* = n_i^2.$$

Смысл обозначений ясен из рис. 1, приведенного в § 4;  $\varepsilon_s = \varepsilon_v - V_{s0}$ ,  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_v$  — положения уровня Ферми соответственно на поверхности и в объеме полупроводника,  $V_{s0}$  — потенциальная энергия электрона на поверхности в поле пространственного заряда,  $v^+$  и  $v^-$  определяют положение энергетических уровней соответственно адсорбированных доноров и акцепторов в запрещенной зоне полупроводника,  $\varepsilon_i^-$  и  $\varepsilon_i^+$  задают положение уровня Ферми в полупроводнике с «собственной» проводимостью,  $N_c$  и  $N_v$  — эффективные плотности состояний в разрешенных зонах полупроводника (ранее эти величины обозначались через  $C_n$  и  $C_p$ ),  $n_i$  — «собственная» концентрация носителей заряда,  $\beta^*$  — отношение сечений захвата дырки и электрона на адсорбционный уровень.

Из (44.3) видно, что  $\Phi \rightarrow 0$ , если  $\Delta n_s \rightarrow 0$  и  $\Delta p_s \rightarrow 0$ , т. е. необходимым условием существования радиационного эффекта на идеальной поверхности является появление добавочных поверхностных концентраций электронов  $\Delta n_s$  и дырок  $\Delta p_s$ . Дальнейшая расшифровка  $\Phi$  требует расчета величин  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ . Выше отмечалось, что появление  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$  при облучении есть результат совместного действия группы радиационных факторов, из которых основными являются следующие:

а) образование дефектов решетки при упругом взаимодействии быстрых частиц с регулярными атомами;

б) возбуждение неравновесных электронов, дырок, экситонов в результате ионизационных потерь энергии быстрых частиц в кристалле;

в) появление новых химических примесей, например, при ядерных превращениях или ионном легировании.

В зависимости от условий проведения адсорбционных измерений роль этих факторов меняется. Наиболее характерны два типа экспериментов: адсорбция на предварительно облученном образце и адсорбция в процессе облучения.

Рассмотрим последовательно оба случая.

1. *Адсорбция на предварительно облученном полупроводнике.* Неравновесные электроны и дырки релаксируют, как правило, значительно быстрее, чем решеточные дефекты, отжиг которых связан с диффузионными процессами. В результате предварительно облученный полупроводник оказывается в метастабильном состоянии с повышенной плотностью структурных дефектов. Кроме того, могут возникнуть необратимые, не подверженные отжигу изменения при ядерных превращениях или ионном легировании. Можно говорить о появлении «решеточной» памяти при облучении, проявляющейся в устойчивом изменении всех структурно-чувствительных свойств полупроводника. Заметим, что наряду с «решеточной памятью» возможна и «электронная память», обусловленная захватом неравновесных носителей заряда на глубокие ловушки и замедлением рекомбинационных процессов. Эффекты, связанные с этой памятью в случае адсорбции на поверхностных дефектах [155—157], подробно изложены в главе 5 и § 17 главы 6. Ниже мы будем рассматривать «память», обусловленную структурными дефектами, предполагая, что электронное равновесие успевает восстановиться до начала адсорбции.

Основным проявлением «решеточной памяти» является сдвиг уровня Ферми, который при больших дозах может быть весьма значительным и приводит к инверсии типа проводимости (см. § 41). При этом  $n_s p_s = n_{s0} p_{s0}$ , откуда следует

$$\Delta n_s / n_{s0} = -\Delta p_s / p_s, \quad \Delta n_s / n_s = -\Delta p_s / p_{s0}. \quad (44.7)$$



Подстановка (44.7) в (44.3) упрощает выражения для  $\Phi$ :  
 $\Phi =$

$$= \begin{cases} \eta_0^+ (\Delta p_s / p_{s0}) = \Delta p_s / (p_{s0} + p_D^*) & \text{(а) адсорбция доноров} \\ \eta_0^- (\Delta n_s / n_{s0}) = \Delta n_s / (n_{s0} + n_A^*) & \text{(б) адсорбция акцепторов} \end{cases} \quad (44.8)$$

Знак  $\Phi$  определяется знаком  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ . Напомним, что в случае фотоадсорбционного эффекта мы имеем всегда  $\Delta n_s > 0$ ,  $\Delta p_s > 0$ . Здесь эти величины могут быть как положительными, так и отрицательными в зависимости от характера радиационных дефектов, вводимых в объем. Для установления этой зависимости представим  $n_s$  и  $p_s$  в виде

$$n_s = n_v \exp(-V_s/kT), \quad p_s = p_v \exp(V_s/kT), \quad (44.9)$$

где  $n_v$ ,  $p_v$  — объемные концентрации электронов и дырок в облученном образце. До облучения

$$n_{s0} = n_{v0} \exp(-V_{s0}/kT), \quad p_{s0} = p_{v0} \exp(V_{s0}/kT). \quad (44.10)$$

Далее в этой главе мы положим  $|V_s - V_{s0}| \ll kT$ , т. е. будем пренебрегать изменением  $V_{s0}$  при облучении. Возможные эффекты, обусловленные изменением  $V_{s0}$ , мы обсудим в главе 17. Теперь

$$\begin{aligned} \Delta n_s &= (n_v - n_{v0}) \exp(-V_s/kT), \\ \Delta p_s &= (p_v - p_{v0}) \exp(V_s/kT). \end{aligned} \quad (44.11)$$

Пусть до облучения мы имели полупроводник с плотностью ионизованных доноров  $Z_D$  и ионизованных акцепторов  $Z_A$ . Пусть облучение «вводит» в единицу объема образца  $X_{Di}$  доноров  $i$ -го сорта и  $X_{Aj}$  акцепторов  $j$ -го сорта. Их энергетические уровни, отсчитанные от дна зоны проводимости, назовем соответственно  $w_{Di}$  и  $w_{Aj}$ . При равномерном распределении радиационных дефектов положение уровня Ферми в объеме и соответственно объемные концентрации  $n_v$  и  $p_v$  находятся из уравнения локальной нейтральности:

$$n_v - p_v - Z_D + Z_A = \sum_i X_{Di} \eta_{Di}^+ - \sum_j X_{Aj} \eta_{Aj}^-; \quad (44.12)$$

$$\eta_{Di}^+ = n_{Di} / (n_v + n_{Di}), \quad \eta_{Aj}^- = n_v / (n_v + n_{Aj}), \quad (44.13)$$

где  $n_{Di} = N_c \exp(-w_{Di}/kT)$ ,  $n_{Aj} = N_v \exp(-w_{Aj}/kT)$ .

Из (44.12) с учетом (44.13) и равенства  $n_v p_v = n_i^2$  получаем уравнение относительно  $n_v$ , которое, однако, может быть решено лишь численными методами. Мы ограничимся важными частными случаями, допускающими простое аналитическое рассмотрение. Если радиационные доноры и акцепторы достаточно «мелки», так что уровень Ферми остается всегда более чем на  $kT$  ниже уровней доноров и выше уровней акцепторов, то  $\eta_{Di}^+ \approx 1$ ,  $\eta_{Aj}^- \approx 1$  и из (44.12) находим

$$n_v - n_i^2/n_v = X_D^* - X_A^* + Z_D - Z_A; \quad (44.14)$$

$$X_D^* = \sum_i X_{Di}, \quad X_A^* = \sum_j X_{Aj};$$

$$n_v = 1/2 (Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*) \times \\ \times [1 \pm \sqrt{1 + 4n_i^2/(Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*)^2}]. \quad (44.15)$$

Знак перед корнем определяется знаком выражения  $Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*$ . В частности, в полупроводниках  $n$ -типа при условии  $Z_D - Z_A \gg n_i$  согласно (44.15) имеем до начала облучения (при  $X_D^* = X_A^* = 0$ ):

$$n_{v0} = Z_D - Z_A; \quad p_{v0} = n_i^2/(Z_D - Z_A). \quad (44.16)$$

При  $X_D^* - X_A^* \neq 0$  находим из (44.15):

$$n_v = Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*; \\ p_v = n_i^2/(Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*), \\ \Delta n_v = n_v - n_{v0} = X_D^* - X_A^*;$$

$$\Delta p_v = p_v - p_{v0} = -p_{v0} (X_D^* - X_A^*) / (Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*). \quad (44.17)$$

Если  $X_D^* - X_A^* > 0$  (т. е. преобладают донорные радиационные дефекты), имеем согласно (44.17)  $\Delta n_v > 0$ ,  $\Delta p_v < 0$ ; если же  $X_D^* - X_A^* < 0$  (т. е. преобладают акцепторные дефекты), то  $\Delta n_v < 0$ ,  $\Delta p_v > 0$ , т. е. облучение вызывает компенсацию полупроводника, причем формулы (44.17) справедливы в этом случае при условии  $(Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*) \gg n_i$ , т. е. пока плотности радиационных дефектов

пневелики. Нетрудно получить из (44.15) и (44.16) выражения для  $\Delta n_v$  и  $\Delta p_v$  и при больших плотностях дефектов, обеспечивающих полную компенсацию полупроводника или даже инверсию типа проводимости. Используя (44.16), (44.17), а также (44.10), (44.11), находим

$$\Delta n_s/n_{s0} = (X_D^* - X_A^*)/(Z_D - Z_A);$$

$$\Delta p_s/p_{s0} = -(X_D^* - X_A^*)/(Z_D - Z_A + X_D^* - X_A^*). \quad (44.18)$$

Подстановка (44.18) в (44.8) с учетом (44.4) дает при условии  $|X_D^* - X_A^*| \ll Z_D - Z_A$ :

$$\Phi = \begin{cases} -\frac{X_D^* - X_A^*}{(Z_D - Z_A) \{1 + \exp[(\varepsilon_s - v^+)/kT]\}} & \text{адсорбция} \\ & \text{доноров,} \quad (44.19a) \\ \frac{X_D^* - X_A^*}{(Z_D - Z_A) \{1 + \exp[(v^- - \varepsilon_s)/kT]\}} & \text{адсорбция} \\ & \text{акцепторов.} \quad (44.19b) \end{cases}$$

В случае полупроводника  $p$ -типа аналогичное рассмотрение вновь приводит к выражениям (44.19), где, однако, необходимо изменить знак разности  $Z_D - Z_A$ .

Полученные выражения позволяют установить знак эффекта, а также проанализировать его величину в зависимости от биографии адсорбента и химической природы адсорбируемого газа. В частности, знак  $\Phi$  зависит от знака разности  $X_D^* - X_A^*$ , т. е. от того, «вводит» ли облучение в объем образца преимущественно донорные или акцепторные дефекты. С другой стороны, знак  $X_D^* - X_A^*$ , как следует, например, из (44.17), определяет характер изменения проводимости в облученном образце. Таким образом, должна существовать корреляция между знаком радиационного эффекта в адсорбции и направлением изменения проводимости полупроводника при облучении.

Ее экспериментальное обнаружение может служить одним из важных свидетельств справедливости рассматриваемого механизма. В частности, проводимость полупроводника  $n$ -типа и его адсорбционная способность должны изменяться при облучении симбатно в случае адсорбции акцепторного газа и антибатно в случае адсорбции донорного газа. Обратные зависимости должны иметь место для полупроводника  $p$ -типа. Подобная корреляция

была обнаружена экспериментально в [137]. Предварительное облучение электронами увеличивало проводимость слоев CdS  $n$ -типа и уменьшало количество адсорбирующегося на них водорода (донорный газ!) в заряженной форме.

2. *Адсорбция в процессе облучения.* В этом случае наряду с образованием радиационных дефектов решетки существенную роль играют ионизационные процессы, нарушающие электронное равновесие в полупроводнике. В некоторых случаях становится важной конкуренция между этими факторами, которая определяет знак суммарного радиационного эффекта.

Радиационный эффект описывается здесь общими выражениями (44.3). Добавочные концентрации  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ , входящие в (44.3), можно представить в виде

$$\Delta n_s = \Delta n_{s1} + \Delta n_{s2}; \quad \Delta p_s = \Delta p_{s1} + \Delta p_{s2}, \quad (44.20)$$

где  $\Delta n_{s1}$  и  $\Delta p_{s1}$  — добавочные концентрации, обусловленные образованием решеточных дефектов при сохранении в образце электронного равновесия;  $\Delta n_{s2}$  и  $\Delta p_{s2}$  — неравновесные добавки, обусловленные ионизационными процессами в образце с заданной плотностью радиационных дефектов решетки. Мы предполагаем здесь, что характерное время нарастания плотности дефектов превосходит время установления электронного и адсорбционного равновесия.

Равновесные концентрации  $\Delta n_{s1}$  и  $\Delta p_{s1}$  могут быть определены, например, по формулам (44.18), полученным выше для образца  $n$ -типа. При не слишком высоких дозах можно положить

$$X_D^* - X_A^* = a' It, \quad (44.21)$$

где  $I$  — плотность потока частиц или гамма-квантов, бомбардирующих образец,  $t$  — время облучения, знак коэффициента  $a'$  определяется знаком разности  $X_D^* - X_A^*$ . С ростом дозы становятся важными взаимные превращения, отжиг дефектов и т. д. В результате устанавливается стационарная концентрация дефектов, причем ее зависимость от  $I$  может стать нелинейной. Согласно (44.18) и (44.21) имеем

$$\begin{aligned} \Delta n_{s1}/n_{s0} &= a_1 I; \quad \Delta p_{s1}/p_{s0} = -a_1 I / (1 + a_1 I); \\ a_1 &= a' t / Z_D. \end{aligned} \quad (44.22)$$

Расчет неравновесных концентраций  $\Delta n_{s2}$  и  $\Delta p_{s2}$  требует совместного решения системы уравнений непрерывности для электронов и дырок, кинетики их захвата на ловушки и уравнения Пуассона для потенциала  $V$  при соответствующих граничных условиях. Мы приведем приближенное решение, справедливое, если квазиуровни Ферми для электронов и дырок не зависят от координат. Обоснование и условия применимости этого решения содержатся в § 52. С учетом принятого выше неравенства  $|V_s - V_{s0}| \ll kT$  имеем

$$\Delta n_{s2} = \Delta n_{v2} \exp(-V_s/kT); \quad \Delta p_{s2} = \Delta p_{v2} \exp(V_s/kT), \quad (44.23)$$

где  $\Delta n_{v2}$ ,  $\Delta p_{v2}$  — объемные добавочные концентрации неравновесных электронов и дырок. Из условия локальной нейтральности в объеме следует

$$\Delta n_{v2}(1 + \gamma_n) = \Delta p_{v2}(1 + \gamma_p); \quad \gamma_n = \Delta n_t / \Delta n_{v2}; \\ \gamma_p = \Delta p_t / \Delta p_{v2}, \quad (44.24)$$

где  $\Delta n_t$ ,  $\Delta p_t$  — концентрации неравновесных электронов и дырок на объемных ловушках,  $\gamma_n$ ,  $\gamma_p$  — коэффициенты прилипания электронов и дырок. При  $\gamma_n \simeq \gamma_p \ll 1$  имеем

$$\Delta n_{v2} = \Delta p_{v2} = (\eta/\lambda)I\tau, \quad (44.25)$$

где  $\eta$  — выход радиационной ионизации,  $\lambda$  — характерная длина ионизационных потерь,  $\tau$  — время жизни неравновесной пары электрон — дырка. Из (44.10), (44.23) и (44.25) получаем

$$\Delta n_{s2}/n_{s0} = b_1 I, \quad \Delta p_{s2}/p_{s0} = b_2 I. \quad (44.26)$$

В рассмотренном случае  $b_2/b_1 = (Z_D - Z_A)^2/n_i^2 \gg 1$ .

Подстановка (44.22) и (44.26) в (44.3) дает общие выражения для  $\Phi$ , справедливые как при слабом, так и при сильном изменении концентраций электронов и дырок при облучении. Результаты становятся особенно наглядными при слабой интенсивности облучения ( $a_1 I \ll 1$ ,  $b_1 I \ll 1 + \beta^*(p_D^*/n_{s0})$ ,  $b_2 I \ll 1 + \beta^*(p_A^*/n_{s0})$ ), когда вклады

от дефектов решетки и ионизации разделяются:

$\Phi =$

$$= \left\{ \eta_0^+ \left[ -a_1 I + b_1 I \frac{1 - \beta^* (p_D^*/n_{s0}) (b_2/b_1)}{1 + \beta^* (p_D^*/n_{s0})} \right] \right. \text{адсорбция} \quad (44.27a)$$

$$\left. \eta_0^- \left[ a_1 I + b_1 I \frac{1 - \beta^* (p_A^*/n_{s0}) (b_2/b_1)}{1 + \beta^* (p_A^*/n_{s0})} \right] \right\} \text{адсорбция} \quad (44.27b)$$

акцепторов.

Первое слагаемое в выражениях (44.27) обусловлено структурными дефектами, второе — неравновесными электронами и дырками. Напомним, что знак коэффициента  $a_1$  определяется знаком разности  $X_D^* - X_A^*$ , т. е. типом преобладающих дефектов. Пусть для определенности  $a_1 > 0$ .

Кроме того, согласно (44.22)

коэффициент  $a_1$  пропорционален времени облучения  $t$ ,

что отражает рост концентрации дефектов в процессе облучения при не слишком высоких дозах. На рис. 39

представлена зависимость радиационного эффекта  $\Phi$  от времени или дозы облучения для

случая адсорбции акцепторного газа. Пунктирные части

кривых появляются при учете рекомбинации радиационных дефектов при больших дозах облучения. Кривая 1

соответствует выполнению неравенства

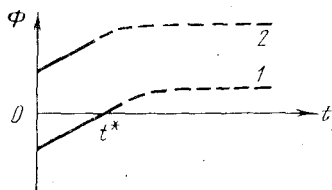


Рис. 39.

случая адсорбции акцепторного газа. Пунктирные части кривых появляются при учете рекомбинации радиационных дефектов при больших дозах облучения. Кривая 1 соответствует выполнению неравенства

$$\beta^* (p_A^*/n_{s0}) (b_2/b_1) = \beta^* \exp [(\epsilon_v + V_{s0} - v^-)/kT] > 1. \quad (44.28)$$

При обратном неравенстве возникает кривая 2.

Видно, что в начальной стадии облучения ( $t < t^*$ ) знак  $\Phi$  на кривых 1 и 2 различен и определяется критерием (44.28). Этот критерий точно соответствует критерию знака фотоадсорбционного эффекта для акцепторного газа, полученному в § 7. Это и понятно, ибо в начальной стадии рассматриваемый здесь радиационный эффект определяется, как и в случае фотоадсорбции, неравновесными электронами и дырками. В дальнейшем, однако, возрастает роль структурных дефектов, и при  $t > t^*$ , если выполнено условие (44.28), знак  $\Phi$  меняется на противоположный.

Значение  $t^*$  находится из условия  $\Phi(t^*) = 0$ :

$$t^* = \frac{\beta^* (p_A^*/n_{s0}) (b_2/b_1) - 1}{[1 + \beta^* (p_A^*/n_{s0})] (a_1/b_1)}. \quad (44.29)$$

Если выполняется неравенство, обратное (44.28), то при  $a_1 > 0$  имеем  $t^* < 0$ , знак  $\Phi$  не изменяется, но участие радиационных дефектов приводит к росту  $\Phi$  по абсолютной величине. Чем ближе  $|t^*|$  к нулю, тем сильнее вклад структурных дефектов в радиационный эффект.

Отметим, что в экспериментальных работах указанная выше смена знака  $\Phi$  в процессе облучения, по-видимому, не наблюдалась. Это может быть связано с тем, что была мала вероятность образования радиационных доноров или акцепторов, т. е. мал коэффициент  $a_1$  в (44.27) и (44.29). При этом точка  $t^*$  на рис. 39 может резко сдвинуться вправо по оси  $t$  (согласно (44.29) при  $a_1 \rightarrow 0$   $t^* \rightarrow \infty$ ) и стать ненаблюдаемой. В частности, такая ситуация, вероятно, имела место при гамма-облучении  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  [148], а также при реакторном облучении  $Cr_2O_3$  [152]. В обоих случаях радиационный эффект в поле излучения был намного сильнее, чем при предварительном облучении адсорбентов, что указывает на незначительную роль решеточных дефектов в сравнении с ионизационными процессами. Знак радиационного эффекта, например, при адсорбции кислорода на  $Cr_2O_3$  определяется фактически критерием (44.28), а его величина — выражением (44.276), где первое слагаемое пренебрежимо мало по сравнению со вторым.

### § 45. Влияние облучения на адсорбционную способность «реальной» поверхности полупроводника

Согласно экспериментальным данным структурные дефекты поверхности часто выступают в роли активных центров адсорбции и катализа. При этом важную роль играет зарядовое состояние дефекта, так как прочность адсорбционной связи оказывается различной на заряженном и нейтральном дефекте (см. § 10).

Облучение быстрыми частицами и гамма-квантами оказывает двойное влияние на «реальную» поверхность полупроводника. С одной стороны, оно вызывает пере-

зарядку структурных дефектов, существовавших на поверхности до облучения, с другой — «рождает» новые поверхностные дефекты, способные стать адсорбционными центрами.

Изменение адсорбционной способности  $N$  при облучении мы будем характеризовать, как и раньше, величиной  $\Phi = N/N_0 - 1$ . Будем считать сначала, что активными центрами адсорбции являются нейтральные донорные дефекты. Это могут быть, например, дефекты типа  $F$ -центров, т. е. анионные вакансии на поверхности, захватившие электроны. Такая ситуация соответствует многим экспериментальным данным, изложенным в § 44.

Уравнения, описывающие адсорбционное равновесие на «реальной» поверхности в этом случае, имеют вид (см. для сравнения § 11):

$$N = (\alpha P/\beta)X^0; \quad X^* = X^0 + X^+ + N. \quad (45.1)$$

Здесь  $X^*$  — полная плотность,  $X^0$  и  $X^+$  — плотности нейтральных и положительно заряженных поверхностных дефектов,  $\alpha$  и  $\beta$  — вероятности адсорбции и десорбции для данного дефекта. Из (45.1) следует

$$N = (\alpha P/\beta)X^*/(1 + \alpha P/\beta + X^+/X^0). \quad (45.2)$$

Из уравнений баланса для электронных переходов между разрешенными зонами и энергетическим уровнем поверхностного дефекта получаем:

$$\begin{aligned} \text{до облучения} \quad X_0^+/X_0^0 &= n^*/n_{s0} = p_{s0}/p^*, \\ \text{в процессе облучения} \quad X^+/X^0 &= (n^* + \beta^* p_s)/(n_s + \beta^* p^*). \end{aligned} \quad (45.3)$$

Параметры  $n^*$  и  $p^*$  определяются выражениями типа (44.6), где, однако, под  $v^+$  или  $v^-$  следует понимать положение энергетического уровня дефекта,  $\beta^*$  — отношение сечений захвата дырки и электрона на этот уровень. Из (45.2) и (45.3) находим выражение для  $\Phi$ :

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2, \quad (45.4)$$

$$\Phi_1 = \frac{\Delta n_s/n_{s0} - \beta^* (p_{s0}/n^*) (\Delta p_s/p_{s0})}{[n_s + n^* + \beta^* (p_s + p^*) + (\alpha P/\beta) (n_s + \beta^* p^*)]/n^*}, \quad (45.5)$$

$$\Phi_2 = \frac{\Delta X^*}{X_0^*} \frac{1 + \alpha P/\beta + n^*/n_{s0}}{1 + \alpha P/\beta + (n^* + \beta^* p_s)/(n_s + \beta^* p^*)}. \quad (45.6)$$



Радиационный эффект  $\Phi$  содержит два слагаемых: первое  $\Phi_1$  обусловлено перезарядкой «биографических» дефектов поверхности, второе  $\Phi_2$  — образованием радиационных поверхностных дефектов с плотностью  $\Delta X^*$ . Легко показать, что в случае, когда адсорбционными центрами служат заряженные акцепторные дефекты (например, ионизованные катионные вакансии на поверхности), выражения (45.4) — (45.6) для  $\Phi$  полностью сохраняют свой вид. В этом случае при малых заполнениях поверхности ( $\alpha P/\beta \ll 1$ ) и при условии  $\beta^* \approx 1$  выражение (45.5) для  $\Phi_1$  соответствует формулам (14.4) — (14.6), полученным при анализе фотоадсорбционного эффекта на «реальной» поверхности.

Аналогично получаем выражения для  $\Phi$  в случае, когда адсорбционными центрами служат заряженные донорные или нейтральные акцепторные дефекты:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2, \quad (45.7)$$

$$\Phi_1 = \frac{-(\Delta n_s/n_{s0}) + \beta^* (p_{s0}/n^*) (\Delta p_s/p_{s0})}{[n_s + n^* + \beta^* (p_s + p^*) + (\alpha P/\beta) (n^* + \beta^* p_s)]/n_{s0}}, \quad (45.8)$$

$$\Phi_2 = \frac{\Delta X^*}{X_0^*} \frac{1 + \alpha P/\beta + n_{s0}/n^*}{1 + \alpha P/\beta + (n_s + \beta^* p^*)/(n^* + \beta^* p_s)}. \quad (45.9)$$

Выражения (45.4) — (45.6) и (45.7) — (45.9) количественно характеризуют влияние радиации на адсорбционную способность «реальной» поверхности в рамках рассматриваемого механизма. Наблюдаемый эффект зависит от значений добавочных концентраций  $\Delta n_s$ ,  $\Delta p_s$  и  $\Delta X^*$ , которые могут быть как положительными, так и отрицательными. В частности,  $\Delta X^*$  может стать отрицательным, если поверхностные радиационные дефекты взаимодействуют с биографическими адсорбционными центрами и «отравляют» их. Кроме того,  $\Phi$  зависит от параметров  $n_{s0}$ ,  $p_{s0}$ ,  $n^*$ ,  $p^*$ ,  $\beta^*$ , отражающих природу полупроводника и его биографию до облучения (т. е. условия приготовления образца, степень легирования, обработку поверхности и т. д.).

Далее мы рассмотрим, как и в случае «идеальной» поверхности, две экспериментальные ситуации: адсорбцию на предварительно облученном полупроводнике и адсорбцию в поле излучения. В результате предваритель-

ного облучения, как показано в предыдущем параграфе, в полупроводнике образуются объемные дефекты или примеси, которые сдвигают уровень Ферми в новое положение. При этом выполняется соотношение (44.7), которое позволяет упростить выражения для  $\Phi$ . В частности, из (45.4) — (45.6) получаем

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2;$$

$$\Phi_1 = (\Delta n_s/n_{s0}) [1 + (n_s/n^*)(1 + \alpha P/\beta)]^{-1}; \quad (45.10)$$

$$\Phi_2 = (\Delta X^*/X_0^*) (1 + \Phi_1).$$

Отметим, что при  $\Delta n_s/n_{s0} \ll 1$  эффект перезарядки, обусловленный сдвигом уровня Ферми, незначителен, однако наблюдаемый эффект может быть велик, если  $\Delta X^*/X_0^* \geq 1$ . В этом случае из (45.10) следует

$$\Phi = \Phi_2 = \Delta X^*/X_0^*, \quad (45.11)$$

т. е. эффект обусловлен изменением концентрации поверхностных дефектов при облучении. Подобный результат был получен экспериментально в [119—124]. Предварительное реакторное облучение MgO по данным ЭПР резко увеличивало плотность поверхностных вакансий кислорода и вызывало сильную необратимую адсорбцию кислорода на этих центрах при комнатной температуре. Отметим, что предварительное гамма-облучение MgO согласно тем же данным не изменяло плотности поверхностных дефектов ( $\Delta X^* = 0$ ), а наблюдаемое увеличение адсорбционной способности, значительно меньшее, чем при облучении нейтронами, было обусловлено захватом неравновесных носителей заряда биографическими дефектами. Здесь мы имеем дело с проявлением «электронной» памяти, исследованной теоретически в [156] (см. также §§ 12, 13, 17).

Если адсорбция происходит в процессе облучения, необходимо пользоваться общими формулами (45.2), (45.4) — (45.6) и (45.7) — (45.9). Удобно проследить соответствие этих формул экспериментальным данным на конкретном примере адсорбции кислорода на CdS в поле гамма-излучения, исследованной в [153, 154]. Адсорбционными центрами в этом случае служили вакансии серы,

захватившие электроны. Новые дефекты в процессе облучения, как следует из экспериментальных данных, не возникали ( $\Delta X^* = 0$ ) и согласно (45.4) — (45.6)  $\Phi = \Phi_1$ , т. е. радиационный эффект обусловлен лишь перезарядкой биографических анионных вакансий. Если энергия ионизации поверхностной вакансии серы мала по сравнению с шириной запрещенной зоны  $u$  в CdS ( $u \approx 2,5$  эв), то при  $\beta^* \approx 1$  в CdS могут быть выполнены следующие неравенства:  $n^* \gg \beta^* p_s$ ,  $n_s \gg \beta^* p^*$ . При этом согласно (45.3)  $X^+/X^0 = n^*/n_s$  и (45.5) упрощается:

$$\Phi_1 = (\Delta n_s / n_{s0}) [1 + (n_{s0} + \Delta n_s) (1 + \alpha P / \beta) / n^*]^{-1}. \quad (45.12)$$

При высоком уровне возбуждения ( $\Delta n_s \gg n^*$ ,  $n_{s0}$ ) из (45.12) следует

$$\Phi_1 \sim n^* / n_{s0} = \exp [(v - \varepsilon_v + V_{s0}) / kT]. \quad (45.13)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае радиационный эффект  $\Phi_1$  положителен и растет при понижении уровня Ферми на поверхности. Этот вывод сохраняется и при произвольном уровне возбуждения и соответствует экспериментальным данным о зависимости эффекта от предварительной обработки адсорбента. В частности, прогрев CdS в парах серы, предшествовавший облучению, приводит к уменьшению концентрации вакансий серы в образце и соответственно к понижению уровня Ферми. При этом в соответствии с формулами (45.2) и (45.3) адсорбционная способность  $N$  как в отсутствие облучения, так и под облучением снижалась по абсолютной величине, поскольку падала концентрация адсорбционных центров  $X_0^*$  и увеличивалось отношение  $X^+/X^0$ . В то же время наблюдавшийся радиационный эффект  $\Phi_1$  был положителен и возрастал с ростом длительности обработки в полном согласии с (45.13). Прогрев в вакууме, наоборот, приводил к росту адсорбционной способности до облучения, но уменьшал радиационный эффект, что также находится в соответствии с (45.2) и (45.13). При переходе к более высоким интенсивностям и дозам облучения на той же системе был получен радиационный эффект и при предварительном облучении образцов CdS, ранее отжигавшихся в парах серы. Обратимся вновь к формулам (45.10), описывающим радиационный эффект на предварительно облу-

ченных адсорбентах. Согласно данным [153, 154] радиация увеличивала плотность поверхностных вакансий серы, что означает  $\Delta X^* > 0$ . С другой стороны, это вызывало повышение уровня Ферми на поверхности и появление добавочной концентрации электронов  $\Delta n_s > 0$ . С ростом дозы облучения как  $\Delta X^*$ , так и  $\Delta n_s$  должны увеличиваться вплоть до насыщения. Таким образом, согласно (45.10) облучение должно вызывать положительный радиационный эффект, возрастающий с повышением дозы, что и наблюдалось экспериментально (см. рис. 38).

## Г Л А В А 16

### ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА

#### § 46. Обзор экспериментальных данных

Экспериментальное исследование радиационно-каталитических эффектов, как и исследование радиационных эффектов в адсорбции, проводится либо на предварительно облученных катализаторах, либо непосредственно в поле излучения [5—10].

Заметные радиационные эффекты, вызванные предварительным корпускулярным (нейтроны, электроны) и гамма-облучением катализаторов-полупроводников, отмечены при окислении окиси углерода на  $\text{Cu}_2\text{O}$  [158],  $\text{NiO}$  [159, 160], в реакциях дегидрирования и дегидратации спиртов на  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  [161],  $\text{ZnO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [162],  $\text{WS}_2$  [163], при разложении перекиси водорода на  $\text{NiO}$  [164],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [152],  $\text{MnO}_2$  [165], в реакции изотопного обмена водорода с дейтерием на  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  [166] и на ряде других систем. Наблюдалось как положительное, так и отрицательное влияние радиации на каталитическую активность.

Остановимся подробнее на радиационных эффектах при дегидрировании и дегидратации спиртов. В [161] исследовалась реакция дегидрирования этилового спирта на окислах  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , предварительно облученных гамма-квантами  $\text{Co}^{60}$ . Реакция проводилась при  $275^\circ\text{C}$ . На рис. 40 представлена зависимость выхода водорода от дозы гамма-облучения полупроводников. Видно, что облучение изменяет каталитическую активность  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в противоположных направлениях. Об этом же свидетельствуют кинетические кривые выхода водорода на

облученном и необлученном катализаторах. Параллельно с измерениями каталитической активности была исследована электропроводность окислов меди до и после облучения. В результате облучения электропроводность  $\text{CuO}$  падала, а  $\text{Cu}_2\text{O}$  — возрастала. В обоих случаях наблюдались значительные изменения электропроводности,

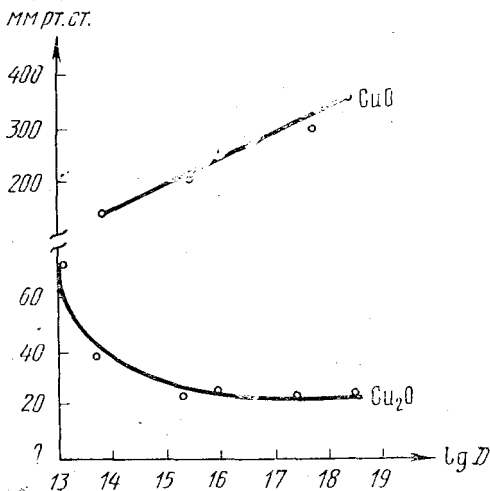
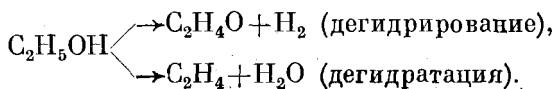


Рис. 40.

однако отчетливой зависимости от дозы облучения получено не было. Заметное устойчивое изменение электропроводности образцов указывает на возможное появление объемных нарушений структуры при облучении.

В [162] было исследовано влияние реакторного облучения на другие полупроводниковые катализаторы дегидрирования и дегидратации этилового спирта. Предварительному облучению подвергались  $\text{ZnO}$  (полупроводник *n*-типа) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (полупроводник *p*-типа), интегральный поток нейтронов достигал  $10^{20}$  нейтрон/см<sup>2</sup>.

Реакция шла в двух направлениях по обычной схеме:



Каталитическая активность по отношению к дегидрированию характеризовалась выходом водорода, а по отношению к дегидратации—выходом этилена за определенный промежуток времени. На  $ZnO$  с ростом дозы облучения выход  $H_2$  возрастает, проходит через максимум, затем слабо падает. Выход  $C_2H_4$  сначала заметно падает, затем достигает насыщения. Отношение выходов  $H_2$  и  $C_2H_4$  характеризует влияние облучения на селективность катализатора. С ростом дозы это отношение вначале растет, а затем слабо падает. Суммарный выход продуктов реакции уменьшается с ростом дозы облучения. Радиационный эффект связывается автором [162] с обогащением  $ZnO$  в результате нейтронного облучения донорной примесью  $Ga^{69}$ , возникающей вследствие ядерных реакций  $Zn^{68} (n, \gamma) Zn^{69} \xrightarrow{\beta} Ga^{69}$ .

На  $Cr_2O_3$  с ростом дозы отмечено падение выходов  $H_2$  и  $C_2H_4$ , причем их отношение оставалось неизменным. Автор предполагает, что эффект обусловлен снижением уровня Ферми в  $Cr_2O_3$  при нейтронном облучении вследствие появления радиационных дефектов структуры.

В [163] было изучено влияние предварительного реакторного облучения полупроводника  $WS_2$  (как  $n$ -, так и  $p$ -типа) на его каталитическую активность при дегидратации децилового спирта. Исследовалось также влияние облучения на электропроводность образцов  $WS_2$ . В результате облучения полупроводника  $n$ -типа скорость дегидратации возрастала, а электропроводность падала. Облучение полупроводника  $p$ -типа вызывало рост как скорости реакции, так и электропроводности. Рост каталитической активности авторы объясняют донорным характером реакции дегидратации, а также появлением в облученных нейтронами образцах радиоактивного изотопа  $W^{187}$ . Мы вернемся к этим данным в главе 17.

Отметим еще две работы, в которых установлена корреляция в изменении проводимости и каталитической активности полупроводника под действием облучения. Согласно [158] предварительное облучение быстрыми электронами ( $E \sim 3,5$  Мэв) вызывало рост проводимости  $n$ -типа и уменьшение каталитической активности  $Cu_2O$  при окислении окиси углерода. По данным [159, 160] скорость этой же реакции на  $NiO$   $p$ -типа возрастала в

результате реакторного облучения полупроводника. При этом росла и проводимость облученных образцов. Представляет интерес обнаруженное авторами изменение энергии активации  $\Delta E$  реакции в зависимости от дозы облучения (рис. 41).

Гораздо большие радиационно-каталитические эффекты вызывало предварительное облучение катализаторов-изоляторов. Наиболее чувствительной к облучению и самой изученной является реакция водородно-дейтериевого обмена. Скорость Н—D-обмена в результате предварительного гамма-облучения катализаторов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [126, 167],  $\text{TiO}_2$  [168],  $\text{SiO}_2$  [125—130, 166, 169—171], алюмосиликата [172] возрастала при низких температурах на несколько порядков. К еще более сильному эффекту приводило предварительное ней-

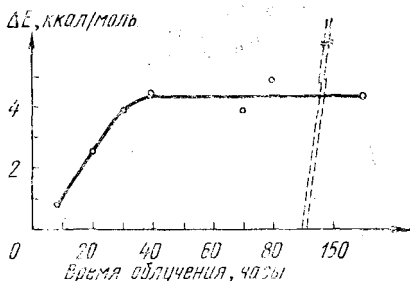


Рис. 41.

тронное облучение  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [126]; облучение нейтронами  $\text{MgO}$  вызывало почти 80-кратный рост скорости Н—D-обмена [173]. Во всех случаях неактивированные образцы обнаруживали более высокую радиационную чувствительность, чем активированные, например, термообработкой.

Параллельное изучение каталитической активности облученных образцов, с одной стороны, а также парамагнитных центров и центров окраски в них — с другой, привело ряд исследователей к выводу, что каталитически активными центрами являются неравновесные носители заряда, захваченные на биографических поверхностных дефектах или на дефектах, возникших в процессе облучения. В частности, Кон и Тэйлор [125—127, 169—171], а также Боресков, Казанский, Мищенко и Парийский [128—130] установили, что в силикагеле возникновение каталитически активных центров обусловлено примесным атомом  $\text{Al}$ , захватившим неравновесную дырку, созданную облучением. В  $\text{MgO}$ , облученном нейтронами, за



каталитическую активность ответственные электроны, локализованные на радиационных дефектах поверхности [173, 174]. Отметим также данные об увеличении на два порядка скорости изотопного обмена кислорода на предварительно облученных окислах лантана, самария и гадолиния [175], интерпретация которых также связана с образованием активных центров в результате захвата электронов анионными вакансиями. Корреляция в появлении парамагнитных центров, центров окраски и каталитической активности обнаружена после предварительного облучения и на других системах [173, 174, 176—178]. С активными центрами такого рода мы уже сталкивались ранее (см. § 10).

Важной характеристикой предварительно облученных катализаторов является скорость отжига наведенных эффектов. Она может дать информацию о природе и энергетических параметрах радиационных дефектов, ответственных за наблюдаемые явления. Из рис. 42 видна корреляция в отжиге парамагнитных центров (2), каталитической активности (1) и адсорбционной способности по отношению к водороду (3) облученного гамма-

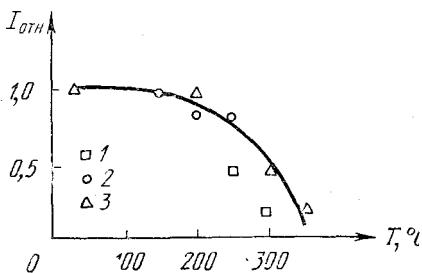


Рис. 42.

квантами силикагеля [128, 130]. Эта корреляция подтвердила вывод авторов [128 — 130] об идентичности центров адсорбции водорода и его изотопного обмена.

«Электронные» дефекты, т. е. локализованные неравновесные электроны и дырки, отжигаются обычно значительно быстрее, чем структурные радиационные дефекты. Отжиг «электронных» дефектов начинается, как правило, в процессе облучения. В [126] была получена зависимость скорости H — D-обмена на облученном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры облучения катализатора. Энергия активации ( $E \simeq 3$  ккал/моль), соответствующая этой зависимости, связана с энергией локализации неравновесного носителя заряда на каталитически активном центре.

В ряде работ паряду с предварительным облучением катализаторов осуществлялось облучение в процессе протекания реакции. В [179—181] при 250—400° С исследовалась дегидратация *n*-децилового, а также *n*-додецилового спиртов на  $Al_2O_3$  с различными добавками. Предварительное реакторное облучение в течение нескольких суток подавляло каталитическую активность  $Al_2O_3$ , а облучение быстрыми электронами в процессе реакции (доза облучения  $\sim 10^{20}$  эв/г) значительно увеличивало ее.

Специфика непосредственного воздействия облучения на каталитический процесс особенно сильно проявляется при проведении реакции при низких температурах, когда скорость обычного гетерогенного процесса крайне мала. При этом радиационно-химический выход каталитической реакции, как правило, значительно превосходит соответствующий выход гомогенной реакции. Это может быть связано с эффективной передачей энергии, поглощенной твердым телом, молекулам, адсорбированным на его поверхности. Одна из особенностей этих процессов состоит также в том, что энергия активации их нередко близка к нулю. Подобные эффекты наблюдались при радиолизе ряда соединений в адсорбированном слое на  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ , цеолитах и других катализаторах [182—191]. В большинстве этих работ предполагается, что энергия, поглощенная катализатором при облучении, передается адсорбированным молекулам в результате поверхностной рекомбинации неравновесных электронов и дырок либо непосредственно на адсорбированных молекулах, либо с участием заряженных поверхностных дефектов. В связи с этим представляют интерес работы Жабровой, Казанского и их сотрудников [148], в которых на примере разложения циклогексана и метанола исследовалась зависимость радиационно-каталитической активности ряда твердых тел (изоляторов, полупроводников, металлов) от ширины запрещенной энергетической зоны в них. При разложении метанола каталитическая активность оценивалась по выходу основных продуктов реакции (водорода, формальдегида, этиленгликоля). Максимальной радиационно-каталитической активностью обладали изоляторы, прежде всего силикагель, для которого радиационно-химический выход продуктов реакции превосходил в десять раз соответствующую величину при гомогенном

радиолизе метанола. Окислы с шириной запрещенной зоны  $u < 4$  эв обладали слабой активностью, графит, металлы ею вообще не обладали. Было показано, что на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полный радиационно-химический выход продуктов реакции был близок выходу электронно-дырочных пар при облучении. Авторы сделали вывод, что практически все свободные носители заряда, возникающие при облучении, участвуют в радиационно-каталитическом процессе. Авторы полагают также, что радиационно-каталитическая активность твердого тела при дегидрировании спирта определяется тем, достаточна ли энергия, выделяющаяся при поверхностной рекомбинации электрона с дыркой, для отрыва атома водорода от молекулы спирта, адсорбированной на поверхности.

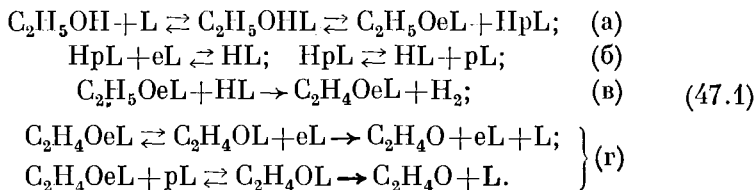
#### § 47. Механизм влияния облучения на каталитическую реакцию дегидрирования спирта

В этом и следующем параграфах мы обсудим возможные механизмы наблюдаемых радиационно-каталитических эффектов на полупроводниках. Мы проведем рассмотрение на примере реакций дегидрирования и дегидратации этилового спирта, исследованных экспериментально на ряде полупроводниковых катализаторов [161, 162] до и после облучения. Мы обсудим также влияние облучения на селективность катализатора-полупроводника.

Начнем с рассмотрения реакции дегидрирования. Экспериментальное изучение этой реакции на окислах меди [161] показало, что предварительное облучение катализаторов гамма-квантами ускоряло дегидрирование спирта на  $\text{CuO}$  и замедляло — на  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В результате облучения проводимость  $\text{CuO}$  падала, а проводимость  $\text{Cu}_2\text{O}$  — возрастала. Механизм каталитической реакции дегидрирования спирта без облучения достаточно хорошо изучен. Специальное исследование с помощью дейтерированного спирта, проведенное в [161], подтвердило наличие карбонильного механизма реакции, причем в результате облучения катализатора механизм не изменился. Теоретически с позиций электронной теории катализа механизм дегидрирования рассматривался в [11, 12, 192]. Было показано, что реакция дегидрирования относится к классу акцепторных реакций, т. е. ее скорость возрастает, когда

полупроводник обогащается свободными электронами. Ниже мы покажем, что в зависимости от ряда факторов реакция дегидрирования может обнаруживать как акцепторный, так и донорный характер.

Основные стадии реакции дегидрирования этилового спирта, протекающей на поверхности полупроводника, схематически можно представить следующим образом:



Здесь L — символ решетки, eL и ρL — символы свободных электрона и дырки на поверхности кристалла, HL и HρL — атом водорода, адсорбированный в нейтральной и положительно заряженной форме, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OL и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OeL — молекула ацетальдегида, адсорбированная в нейтральной и отрицательно заряженной форме.

Введем следующие обозначения: S = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; A = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O. Тогда уравнения химической кинетики, соответствующие процессам (47.1а — г) в стационарном режиме и в пренебрежении адсорбцией продуктов реакции, имеют вид

$$\begin{aligned} dN_S/dt &= \alpha_1 P_S (N_1^* - N_S^0 - N_R^- - N_A) - \\ &\quad - \beta_1 N_S^0 - \beta_2 N_S^0 + \beta_3 N_R^- N_H^+ = 0; \end{aligned} \quad (47.2)$$

$$dN_R^-/dt = \beta_2 N_S^0 - \beta_3 N_R^- N_H^+ - \beta_4 N_R^- N_H^0 = 0; \quad (47.3)$$

$$dN_H^+/dt = \beta_2 N_S^0 - \beta_3 N_R^- N_H^+ + (dN_H^+/dt)_e = 0; \quad (47.4)$$

$$dN_H^0/dt = -(dN_H^+/dt)_e - \beta_4 N_R^- N_H^0 = 0;$$

$$(dN_H^+/dt)_e = a_1 (N_H^0 n_H^* - N_H^+ n_s) + a_2 (N_{HP}^0 p_s - N_{HP}^+ p_H^*); \quad (47.5)$$

$$dN_A^-/dt = \beta_4 N_R^- N_H^0 + (dN_A^-/dt)_e = 0; \quad (47.6)$$

$$dN_A^0/dt = -(dN_A^-/dt)_e - \beta_5 N_A^0 = 0;$$

$$(dN_A^-/dt)_e = a_3 (N_{A_n}^0 n_s - N_A^- n_A^*) + a_4 (N_{AP}^0 p_A^* - N_A^- p_s). \quad (47.7)$$

Здесь  $N_1^*$  — концентрация центров адсорбции молекул  $S$ , на которых реакция идет в направлении дегидрирования,  $P_S$  — давление спирта в газовой фазе,  $N_C$  — концентрация частиц  $C$  на поверхности ( $C = S, R, A, H$ ), верхние индексы обозначают зарядовое состояние частицы, при отсутствии верхнего индекса имеется в виду общая концентрация заряженной и нейтральной форм, символ  $(dN_C^\pm/dt)_e$  означает изменение концентрации заряженной формы, обусловленное электронными переходами между уровнем адсорбированной частицы и разрешенными зонами полупроводника;  $n_H^*, p_H^*$  и  $n_A^*, p_A^*$  — константы типа (44.6), зависящие от температуры и положения энергетического уровня соответственно атома  $H$  и молекулы  $A$ , адсорбированных на поверхности. Константы  $\alpha_1, \beta_i$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) и  $a_j$  ( $j = 1, \dots, 4$ ) характеризуют вероятности соответствующих химических и электронных стадий реакций.

Скорость реакции дегидрирования  $g_1$  определяется скоростью появления  $C_2H_4O$  или  $H_2$  в газовой фазе. Согласно (47.6) имеем:

$$g_1 = \beta_5 N_A^0 = \beta_4 N_R^- N_H^0. \quad (47.8)$$

Из (47.3) и (47.8) получаем:

$$g_1 = \beta_2 N_S^0 / [1 + (\beta_3/\beta_4) (N_H^+/N_H^0)]. \quad (47.9)$$

Видно, что скорость реакции возрастает с уменьшением доли положительно заряженных атомов водорода и зависит от скорости диссоциации  $\beta_2 N_S^0$  адсорбированных молекул спирта.

Из (47.2), (47.3) и (47.8) находим выражение для  $N_S^0$ :

$$N_S^0 = [\alpha_1 P_S (N_1^* - N_R^- - N_A) - g_1] / (\alpha_1 P_S + \beta_1). \quad (47.10)$$

При достаточно больших давлениях ( $\alpha_1 P_S \gg \beta_1$ ) и малой концентрации промежуточных продуктов ( $N_R^- \ll N_S^0$ ), что равносильно неравенствам  $\beta_2/\beta_4 \leq \beta_2/\beta_3 \ll N_S^0$ , из (47.10) и (47.8) получаем

$$N_S^0 = N_1^* - (g_1/\beta_5) [1 + (N_A^-/N_A^0)]. \quad (47.11)$$

Теперь из (47.9) и (47.11) находим окончательное выражение для скорости реакции  $g_1$ :

$$g_1 = \beta_2 N_1^* \{1 + (\beta_3/\beta_4) (N_H^+/N_H^0) + (\beta_2/\beta_5) [1 + N_A^-/N_A^0]\}^{-1}. \quad (47.12)$$

Выразим отношения  $N_H^+/N_H^0$  и  $N_A^-/N_A^0$  через  $n_s$  и  $p_s$  из уравнений (47.4), (47.5) и (47.6), (47.7):

$$\frac{N_H^+}{N_H^0} = \frac{a_1 n_H^* + a_2 p_s + \beta_4 N_R^-}{a_1 n_s + a_2 p_H^*}; \quad \frac{N_A^-}{N_A^0} = \frac{a_3 n_s + a_4 p_A^* + \beta_5}{a_3 n_A^* + a_4 p_s}. \quad (47.13)$$

В отсутствие облучения отношения  $N_H^+/N_H^0$  и  $N_A^-/N_A^0$  согласно (47.13) не подчиняются равновесному распределению Ферми — Дирака вследствие протекания химической реакции. Если отклонения от равновесного распределения малы ( $\beta_4 N_R^- \ll a_1 n_H^* + a_2 p_s$ ;  $\beta_5 \ll a_3 n_s + a_4 p_A^*$ ), то с учетом соотношений  $n_s p_s = n_H^* p_H^* = n_A^* p_A^*$  получаем из (47.13):

$$N_H^+/N_H^0 = n_H^*/n_s = p_s/p_H^*; \quad N_A^-/N_A^0 = n_s/n_A^* = p_A^*/p_s. \quad (47.14)$$

Подставляя (47.14) в (47.12), находим

$$g_1 = \beta_2 N_1^* [1 + (\beta_2/\beta_5) + (\beta_3/\beta_4) (n_H^*/n_s) + (\beta_2/\beta_5) (n_s/n_A^*)]^{-1}. \quad (47.15)$$

Зависимость  $g_1(n_s)$  представлена схематически на рис. 43. Видим, что в области  $n_s < n_{\max}$  скорость реакции возрастает с ростом  $n_s$  и падает с ростом  $p_s$ . Реакция здесь обнаруживает акцепторный характер. В области  $n_s > n_{\max}$  картина обратная: рост  $n_s$  вызывает замедление, а рост  $p_s$  — ускорение реакции. В этой области реакция является донорной. Физический смысл такого поведения понятен. Согласно (47.1) реакция имеет две электронные стадии (47.1б) и (47.1г). Первая из них сводится к нейтрализации иона  $H^+$  и образованию поверхностного радикала  $H^0$ , она ускоряется с ростом  $n_s$  и падением  $p_s$ . Вторая сводится к нейтрализации иона  $C_2H_4O^-$  с последующей

десорбцией молекулы  $C_2H_4O$  и идет тем быстрее, чем меньше  $n_s$  и больше  $p_s$ . Если скорость реакции лимитирует первая стадия (это происходит при  $n_s < n_{max}$ ), реакция является акцепторной.

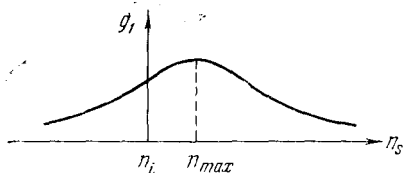


Рис. 43.

Именно такой результат был получен в [11, 12, 192]. Если, однако, лимитирующей становится вторая стадия (это происходит при  $n_s > n_{max}$ ) — имеем реакцию донорного типа. Скорость реакции максимальна в области

$n_s \simeq n_{max}$ , где имеется достаточная концентрация электронов и дырок для протекания обеих стадий. Значение  $n_{max}$  находим из условия  $dg_1/dn_s = 0$ :

$$n_{max} = n_i \sqrt{(\beta_3/\beta_4)(\beta_5/\beta_2)(n_H^*/p_A)}. \quad (47.16)$$

Соответственно максимальная скорость реакции равна

$$g_{1max} = g_1(n_{max}) = \beta_2 N_i^* \left[ 1 + \beta_2/\beta_5 + 2 \sqrt{(\beta_3/\beta_4)(\beta_2/\beta_5)(n_H^*/n_A^*)} \right]^{-1}. \quad (47.17)$$

В зависимости от соотношения констант, стоящих под корнем в (47.16), значение  $n_{max}$  может сдвигаться по горизонтальной оси рис. 43, расширяя или сужая область акцепторного поведения реакции. Такой сдвиг, в частности, можно вызвать переходом от одного полупроводника к другому или заменой одного исследуемого спирта другим. С другой стороны, переходя на данном полупроводнике от проводимости  $p$ -типа к проводимости  $n$ -типа (например, при объемном легировании донорной примесью), мы можем оказаться переброшенными из области акцепторного ( $n_s < n_{max}$ ) в область донорного ( $n_s > n_{max}$ ) поведения реакции. Аналогичный результат может быть достигнут обработкой поверхности, приводящей к загибу энергетических зон вниз.

Рассмотрим теперь, как влияет на скорость реакции облучение. В случае предварительного облучения, который имел место в [161], можно считать, что электронное

равновесие в полупроводнике в результате облучения не нарушено. Облучение лишь сдвигает положение уровня Ферми вверх и вниз, вводя в объем образца донорные или акцепторные дефекты решетки. В этом случае все полученные выше формулы и выводы остаются справедливыми.

Сдвиг уровня Ферми должен изменить проводимость образца. Одновременно изменятся поверхностные концентрации  $n_s$  и  $p_s$ , а следовательно, согласно (47.15) и рис. 43, и скорость реакции. При этом знак радиационно-каталитического эффекта, как видно из рис. 43, может быть как положительным (ускорение реакции), так и отрицательным (замедление реакции) в зависимости от «биографии» образца и дозы облучения. Если до облучения  $n_{s0} < n_{\max}$ , то увеличение  $n_s$  (в области  $n_s < n_{\max}$ ) под влиянием облучения ускоряет реакцию, а уменьшение  $n_s$  замедляет ее. Если до облучения  $n_{s0} > n_{\max}$ , имеем противоположный результат: увеличение  $n_s$  замедляет реакцию, а уменьшение  $n_s$  (в области  $n_s > n_{\max}$ ) ускоряет ее. Такая картина позволяет качественно объяснить результаты, полученные в [161] на предварительно облученных окислах  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , если предположить, что используемый в эксперименте окисел  $\text{Cu}_2\text{O}$  был, как обычно, полупроводником  $p$ -типа и для него  $n_{s0} < n_{\max}$ , а окисел  $\text{CuO}$  являлся полупроводником  $n$ -типа, для которого  $n_{s0} > n_{\max}$ . Тогда облучение, которое увеличивает проводимость  $\text{Cu}_2\text{O}$  и уменьшает ее у  $\text{CuO}$ , должно в обоих случаях приводить к росту  $p_s$  (падению  $n_s$ ) на поверхности полупроводника. Это в свою очередь, согласно (47.15) и рис. 43, означает замедление реакции на  $\text{Cu}_2\text{O}$  и ускорение ее на  $\text{CuO}$ . Именно такой результат был получен в [161].

Количественный критерий знака и величины радиационно-каталитического эффекта легко получить, представив в (47.14) и (47.15)  $n_s$  и  $p_s$  в виде

$$n_s = n_{s0} + \Delta n_s, \quad p_s = p_{s0} + \Delta p_s, \quad (47.18)$$

где  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$  обусловлены введением радиационных дефектов в образцы. Подставляя (47.18) в (47.15) и вводя величину  $K_1 = g_1/g_{01} - 1$ , характеризующую относительное изменение каталитической активности в результате



облучения, получаем:

$$K_1 = (\Delta n_s/n_{s0}) [1 - (n_{s0}/n_{\max})(n_s/n_{\max})] C_1,$$

$$C_1 = (\beta_3/\beta_4) (n_{II}^*/n_s) [1 + \beta_2/\beta_5 + (\beta_3/\beta_4) (n_{II}^*/n_s) +$$

$$+ (\beta_2/\beta_5) (n_s/n_A^*)]^{-1}. \quad (47.19)$$

Знак радиационного эффекта согласно (47.19) определяется выражением  $(\Delta n_s/n_{s0}) [1 - (n_{s0}^2/n_{\max}^2)(n_s/n_{s0})]$ , которое для рассматриваемой системы дает тот же результат, что и полученный выше из качественного анализа.

Отметим, что выражения (47.15) — (47.17) и (47.19) справедливы лишь в случае предварительного облучения катализатора, когда электронное равновесие не нарушено. Если же реакция протекает под непосредственным воздействием облучения, то скорость дегидрирования описывается общими выражениями (47.12), (47.13), а также (47.18), где теперь  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$  включают в себя как добавки, обусловленные радиационными дефектами, так и ионизационные добавки.

Таким образом, на примере реакции дегидрирования спирта мы рассмотрели один из общих механизмов радиационно-каталитического эффекта на полупроводниках. Этот механизм обусловлен перезарядкой при облучении адсорбированных атомов или молекул, являющихся промежуточными или конечными продуктами реакции. Перезарядка вызывает изменение прочности адсорбционной связи и реакционной способности этих частиц и, следовательно, ускорение или замедление лимитирующих стадий реакции. На «реальной» поверхности подобный эффект может быть вызван перезарядкой поверхностных дефектов, выступающих в качестве активных адсорбционных или каталитических центров.

Остановимся еще на одном важном факторе, способном повлиять на скорость каталитической реакции, протекающей непосредственно под облучением. Речь идет о трансформации энергии излучения, поглощенной в объеме катализатора, в энергию возбуждения адсорбированных атомов и молекул, участвующих в реакции. Такая передача энергии на поверхность может оказаться более эффективной, чем непосредственное возбуждение адсорбированных атомов радиацией, как это имеет место в го-

могенном радиационном катализе. Возможны различные механизмы транспорта энергии из объема возбужденного кристалла на поверхность и ее локализации вблизи адсорбированных атомов. В полупроводниках наиболее вероятным является механизм, связанный с диффузией или дрейфом неравновесных электронов и дырок (или экситонов) к поверхности с последующим захватом или рекомбинацией их на адсорбированных атомах, молекулах или поверхностных дефектах. Выше мы рассматривали эти процессы лишь как источник перезарядки частиц на поверхности, не интересуясь, куда идет выделяющаяся при этом энергия. Обычно, если рекомбинация идет безызлучательно, энергия передается решетке, вызывая повышение температуры образца. На поверхности, однако, и особенно в процессе протекания каталитической реакции, возможны специфические механизмы рекомбинации, сопровождающиеся возбуждением адсорбированных молекул, разрывом связей в них, их диссоциацией, десорбцией и другими химическими процессами. Выделяющаяся при такой рекомбинации энергия идет в конечном счете на ускорение химических процессов на поверхности полупроводника. Заметим, что эффективность рассматриваемого механизма должна зависеть от соотношения между объемом и поверхностью катализатора, так как в поверхностных процессах примут участие не все электроны и дырки, генерированные облучением в объеме, а лишь те, которые за время своей жизни успеют достигнуть поверхности. Отрицательную роль при этом должны играть объемные центры захвата и поле пространственного заряда у поверхности, которое разделяет электроны и дырки и препятствует поверхностной рекомбинации [193].

В качестве примера вновь рассмотрим реакцию дегидрирования этилового спирта. Положим для упрощения, что электронные стадии, а также десорбция  $C_2H_4O$  не лимитируют скорости реакции до облучения. Это означает, что знаменатель в выражениях (47.12) или (47.15) равен единице и, следовательно,

$$g_{01} = \beta_2 N_1^* \quad (47.20)$$

Согласно (47.11) в этом случае  $N_S = N_1^*$ , т. е. скорость реакции лимитируется диссоциацией адсорбированных

молекул спирта,  $\beta_2$  — скорость диссоциации одной молекулы. Процесс диссоциации требует энергии активации  $E_a$ , так что

$$\beta_2 = \beta_2^0 \exp(-E_a/kT). \quad (47.21)$$

Можно предположить [148], что адсорбированная молекула спирта служит центром рекомбинации неравновесных электронов и дырок, а выделяющаяся при этом энергия способствует ее диссоциации. Это означает, что в результате рекомбинации молекула оказывается в «активном» промежуточном состоянии, для которого вероятность диссоциации  $\beta_2^*$  возрастает:

$$\beta_2^* = \beta_2^0 \exp(-E_a^*/kT), \quad E_a^* = E_a - \Delta E_a. \quad (47.22)$$

Величина  $\Delta E_a$  зависит от энергии, выделяющейся при рекомбинации. Заметим, что «активным» состоянием может быть просто возбужденное состояние молекулы на поверхности, причем могут быть возбуждены как ее колебательные, так и электронные степени свободы. Возможно также возбуждение поверхностного дефекта, на котором адсорбирована молекула, или локальных колебательных мод кристалла, связанных с ней.

Пусть стационарная концентрация «активных» молекул равна  $N_S^a$ , а «неактивных» —  $N_S^n$ , причем

$$N_S^a + N_S^n = N_1^*. \quad (47.23)$$

Тогда скорость реакции с учетом (47.22), (47.23) равна

$$g_1 = \beta_2 N_S^n + \beta_2^* N_S^a = \\ = \beta_2 N_1^* \{1 + [\exp(\Delta E_a/kT) - 1] (N_S^a/N_S^n)\}. \quad (47.24)$$

Если доля «активных» молекул достаточно велика, так что  $N_S^a/N_S^n \simeq 1$ , получаем

$$K = g_1/g_{01} - 1 = \exp(\Delta E_a/kT) - 1. \quad (47.25)$$

При необходимости отношение  $N_S^a/N_S^n$  можно оценить точнее, используя (47.23) и уравнение

$$dN_S^a/dt = s - N_S^a/\tau^* - \beta_2^* N_S^a = 0, \quad (47.26)$$

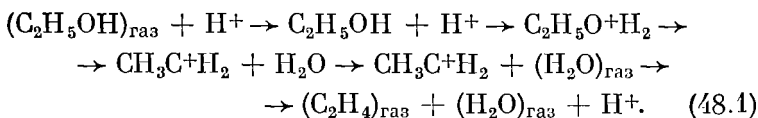
где  $s = bN_S^n$  — скорость поверхностной рекомбинации, в каждом акте которой рождается одна «активная» моле-

кула, второе слагаемое описывает «деактивацию» возбужденных молекул, например, вследствие ухода энергии возбуждения в решетку, третье слагаемое дает убыль «активных» молекул из-за их диссоциации.

Возвращаясь к (47.25), видим, что энергия активации реакции под действием облучения уменьшается, а ее скорость растет, притом тем быстрее, чем больше энергия, выделяющаяся при рекомбинации. Следовательно, увеличение ширины запрещенной зоны, вообще говоря, должно приводить к росту радиационно-каталитической активности полупроводника в рамках рассматриваемого рекомбинационного механизма. Подобная корреляция и ее связь с рекомбинационным механизмом установлена в [148, 187, 188] при исследовании радиационного дегидрирования метилового спирта, а также циклогексана на ряде окисных катализаторов.

#### § 48. Механизм влияния облучения на каталитическую реакцию дегидратации спирта

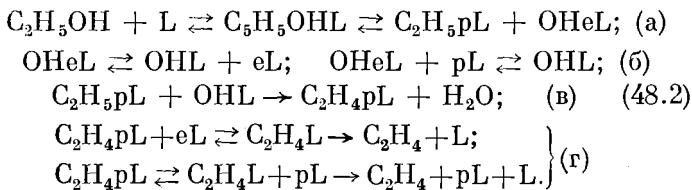
Реакция дегидратации спирта протекает по кислотно-основному механизму, который предполагает наличие на поверхности катализатора подвижного водорода (кислоты Бренстеда). Как правило, такой водород присутствует на окисных и гидроокисных соединениях, поверхность которых покрыта ОН-группами. Удаление гидроксильных групп с поверхности ведет обычно к подавлению реакции. Применительно к дегидратации этилового спирта механизм реакции схематически можно представить в следующем виде [163]:



Символ (...)газ обозначает молекулу в газовой фазе, остальные символы химических соединений относятся к молекулам, адсорбированным на поверхности. Согласно (48.1) существенным является участие в реакции иона  $\text{H}^+$  и образование оксоний-иона  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+ + \text{H}_2$  и карбоний-иона  $\text{CH}_3\text{C}^+ + \text{H}_2$  в качестве промежуточных продуктов.

В (48.1) не отражены электронные стадии реакции, в частности, электронные переходы между энергетическими уровнями адсорбированных молекул и разрешенными зонами полупроводника. Учет этих стадий приводит к зависимости скорости реакции от положения уровня Ферми. Действительно, увеличение концентрации электронов  $n_s$  на поверхности (т. е. сдвиг уровня Ферми вверх) вызывает частичную нейтрализацию адсорбированных ионов  $H^+$ . Это должно приводить к торможению реакции, скорость которой согласно (48.1) тем выше, чем больше концентрация  $H^+$ . Торможение реакции с ростом  $n_s$  является характерным признаком реакции донорного типа [163]. С другой стороны, уменьшение  $n_s$  (т. е. сдвиг уровня Ферми вниз), увеличивая концентрацию  $H^+$ , вместе с тем повысит долю прочно связанных с поверхностью заряженных молекул  $(H_2O)^+$  и  $(C_2H_4)^+$ , являющихся продуктами реакции. В результате десорбция продуктов замедлится, начнет лимитировать скорость и тормозить реакцию. Торможение реакции при понижении  $n_s$  характерно для реакций акцепторного типа. Таким образом, реакция дегидратации спирта, протекающая по механизму (48.1), может проявлять как донорный, так и акцепторный характер.

Отметим, что в ряде случаев механизм (48.1) вообще не может быть реализован. Такая ситуация возникает, например, при дегидратации децилового спирта на  $WS_2$  со стехиометрическим недостатком серы [163]. По данным ЭПР, полученным до начала реакции, на поверхности  $WS_2$  в этом случае полностью отсутствовали водород и гидроксильные группы. В подобных случаях возможен механизм дегидратации без участия  $H^+$ , рассмотренный в [11, 12, 163]. Основные стадии этого механизма, включая и электронные, можно представить в следующем виде:



Введем обозначения:  $S = C_2H_5OH$ ,  $Q = C_2H_5$ ,  $E = C_2H_4$ . Пренебрегая адсорбцией продуктов реакции, запишем

уравнения химической кинетики, соответствующие процессам (48.2) в стационарном режиме:

$$dN_S/dt = \alpha_2 P_S (N_2^* - N_S^0 - N_Q^+ - N_E) - \gamma_1 N_S^0 - \gamma_2 N_S^0 + \gamma_3 N_Q^+ N_{OH}^- = 0; \quad (48.3)$$

$$dN_Q^+/dt = \gamma_2 N_S^0 - \gamma_3 N_Q^+ N_{OH}^- - \gamma_4 N_Q^+ N_{OH}^0 = 0; \quad (48.4)$$

$$dN_{OH}^-/dt = \gamma_2 N_S^0 - \gamma_3 N_Q^+ N_{OH}^- + (dN_{OH}^-/dt)_e = 0; \quad (48.5)$$

$$dN_{OH}^0/dt = -(dN_{OH}^-/dt)_e - \gamma_4 N_Q^+ N_{OH}^0 = 0;$$

$$(dN_{OH}^-/dt)_e = b_1 (N_{OH}^0 n_s - N_{OH}^- n_{OH}^*) + b_2 (N_{OH}^0 p_{OH}^* - N_{OH}^- p_s); \quad (48.6)$$

$$dN_E^+/dt = \gamma_4 N_Q^+ N_{OH}^0 + (dN_E^+/dt)_e = 0; \quad (48.7)$$

$$dN_E^0/dt = -(dN_E^+/dt)_e - \gamma_5 N_E^0 = 0;$$

$$(dN_E^+/dt)_e = b_3 (N_E^0 n_E^* - N_E^+ n_s) + b_4 (N_E^0 p_s - N_E^+ p_E^*). \quad (48.8)$$

Здесь  $N_2^*$  — концентрация центров адсорбции молекул спирта, «ведущих» реакцию в направлении дегидратации,  $N_C$  — концентрация частиц  $C$ , адсорбированных на поверхности ( $C = S, Q, E, OH$ ),  $n_{OH}^*$ ,  $p_{OH}^*$  и  $n_E^*$ ,  $p_E^*$  — константы типа (44.6), определяемые температурой и энергетическим уровнем соответственно группы  $OH$  и молекулы  $C_2H_4$ , адсорбированных на поверхности. Константы  $\alpha_2$ ,  $\gamma_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 5$ ),  $b_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) характеризуют вероятности соответствующих химических и электронных стадий. Остальные обозначения такие же, как в предыдущем параграфе.

Скорость дегидратации  $g_2$  определяется скоростью появления этилена или воды в газовой фазе. Согласно (48.7)

$$g_2 = \gamma_5 N_E^0 = \gamma_4 N_Q^+ N_{OH}^0. \quad (48.9)$$

Из (48.4) и (48.9) следует

$$g_2 = \gamma_2 N_S^0 / [1 + (\gamma_3/\gamma_4) (N_{OH}^-/N_{OH}^0)]. \quad (48.10)$$

Из (48.3), (48.4) и (48.9) получаем выражение для  $N_S^0$ :

$$N_S^0 = [\alpha_2 P_S (N_2^* - N_Q^+ - N_E) - g_2] / (\alpha_2 P_S + \gamma_1). \quad (48.11)$$

При достаточно больших давлениях ( $\alpha_2 P_S \gg \gamma_1$ ) и малой концентрации промежуточных продуктов ( $N_Q^+ \ll N_S^0$ , что выполняется при  $(\gamma_2/\gamma_3) \leq (\gamma_2/\gamma_4) \ll N_S^0$ ) из (48.11) и (48.9) находим

$$N_S^0 = N_2^* - (g_2/\gamma_5) [1 + (N_E^+/N_E^0)]. \quad (48.12)$$

Заметим, что концентрация адсорбированных молекул спирта тем меньше, чем больше отношение  $N_E^+/N_E^0$ . Это объясняется тем, что положительно заряженные молекулы этилена  $C_2H_4^+$ , прочно связанные с поверхностью, блокируют адсорбционные центры для молекул спирта. Из (48.10), (48.12) следует окончательное выражение для  $g_2$ :

$$g_2 = \gamma_2 N_2^* \{1 + (\gamma_3/\gamma_4) (N_{OH}^-/N_{OH}^0) + (\gamma_2/\gamma_5) [1 + (N_E^+/N_E^0)]\}^{-1}. \quad (48.13)$$

Отношения  $N_{OH}^-/N_{OH}^0$  и  $N_E^+/N_E^0$  выразим через  $n_s$  и  $p_s$  из уравнений (48.5), (48.6) и (48.7), (48.8):

$$\frac{N_{OH}^-}{N_{OH}^0} = \frac{b_1 n_s + b_2 p_{OH}^* + \gamma_4 N_Q^+}{b_1 n_{OH}^* + b_2 p_s}; \quad \frac{N_E^+}{N_E^0} = \frac{b_3 n_s^* + b_4 p_s + \gamma_5}{b_3 n_s + b_4 p_E^*}. \quad (48.14)$$

Выражения (48.14) свидетельствуют, что протекание химической реакции нарушает электронное равновесие на поверхности даже в отсутствие облучения. Если это нарушение невелико, так что

$$\gamma_4 N_A^+ \ll b_1 n_s + b_2 p_{OH}^*; \quad \gamma_5 \ll b_3 n_s^* + b_4 p_s, \quad (48.14a)$$

то в отсутствие облучения с учетом равновесных соотношений  $n_s p_s = n_{OH}^* p_{OH}^* = n_E^* p_E^*$  получаем из (48.14):

$$N_{OH}^-/N_{OH}^0 = n_s/n_{OH}^* = p_{OH}^*/p_s; \quad N_E^+/N_E^0 = n_E^*/n_s = p_s/p_E^*. \quad (48.15)$$

Подстановка (48.15) в (48.13) дает  $g_2(n_s)$  или  $g_2(p_s)$ :

$$g_2 = \gamma_2 N_2^* [1 + \gamma_2/\gamma_5 + \gamma_3/\gamma_4 (n_s/n_{OH}^*) + (\gamma_2/\gamma_5) (n_E^*/n_s)]^{-1}. \quad (48.16)$$

На рис. 44 представлена схематически зависимость  $g_2(n_s)$ . Значение  $n_{\max}$  определяется из условия  $dg_2/dn_s = 0$ :

$$n_{\max} = n_i \sqrt{(\gamma_2/\gamma_5)(\gamma_4/\gamma_3)(n_{\text{ОН}}^*/p_E^*)}. \quad (48.17)$$

Максимальная скорость реакции  $g_{2\max}$  равна

$$g_{2\max} = g_2(n_{\max}) = \gamma_2 N_2^* \left[ 1 + \gamma_2/\gamma_5 + 2 \sqrt{(\gamma_2/\gamma_5)(\gamma_3/\gamma_4)(n_E^*/n_{\text{ОН}}^*)} \right]^{-1}. \quad (48.18)$$

Таким образом, как и в случае дегидрирования, реакция дегидратации спирта на поверхности полупроводника может иметь две ветви: донорную ( $g_2$  падает с ростом  $n_s$ ) и акцепторную ( $g_2$  растет с ростом  $n_s$ ). Первая из этих ветвей была получена в [11, 12, 163]. Она реализуется, согласно (48.16) и рис. 44, в области  $n_s > n_{\max}$ , где скорость реакции лимитируется донорной электронной

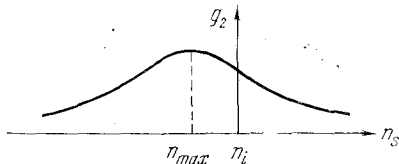


Рис. 44.

стадией (48.2б) — стадией нейтрализации гидроксильных групп  $\text{OH}^-$  с последующим образованием молекул воды. Акцепторная ветвь имеет место в области  $n_s < n_{\max}$ , где лимитирующей является акцепторная электронная стадия (48.2г) — стадия нейтрализации иона  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  с последующей десорбцией молекулы этилена. Очевидно, что любой фактор, способный изменить  $n_s$  или сдвинуть  $n_{\max}$ , может вызвать переход с одной ветви на другую.

Рассмотрим, как изменяется скорость реакции дегидратации спирта под влиянием облучения полупроводника. Радиационно-каталитический эффект будем характеризовать, как и в предыдущем параграфе, величиной

$$K_2 = g_2/g_{02} - 1. \quad (48.19)$$

В случае предварительного облучения катализатора предполагаем, что электронное равновесие успевает установиться до начала реакции. Облучение вызывает сдвиг уровня Ферми и изменение концентраций электронов и дырок в полупроводнике. При этом формулы (48.16) —



(48.18) и полученные выводы остаются в силе. Необходимо лишь представить поверхностную концентрацию электронов  $n_s$  в виде  $n_s = n_{s0} + \Delta n_s$ , где  $\Delta n_s$  — добавки, обусловленные сдвигом равновесия в облученном образце. Тогда подстановка (48.16) в (48.19) дает

$$K_2 = (\Delta n_s / n_{s0}) [1 - (n_{s0} / n_{\max})(n_s / n_{\max})] C_2,$$

$$C_2 = (\gamma_2 / \gamma_5) (n_E^* / n_s) [1 + \gamma_2 / \gamma_5 + (\gamma_3 / \gamma_4) (n_s / n_{\text{ОН}}^*) + (\gamma_2 / \gamma_5) (n_E^* / n_s)]^{-1}. \quad (48.20)$$

Два первых множителя в (48.20), как и в (47.19), характеризуют знак радиационно-каталитического эффекта. Он оказывается зависящим от состояния поверхности полупроводника до облучения. Если  $n_{s0} < n_{\max}$  и при этом  $\Delta n_s < 0$  (облучение сдвигает уровень Ферми вниз), то  $K_2 < 0$ . Если же  $\Delta n_s > 0$  (облучение сдвигает уровень Ферми вверх), то  $K_2$ , будучи положительным, растет с ростом дозы облучения, достигает максимума, затем в области  $n_s > n_{\max}$  падает и становится отрицательным. В случае  $n_{s0} > n_{\max}$  картина обратная:  $K_2 < 0$  при  $\Delta n_s > 0$ , а при  $\Delta n_s < 0$   $K_2$  ведет себя с ростом дозы немонотонно (при малых дозах  $K_2 > 0$ , а при больших —  $K_2 < 0$ ). Немонотонное поведение  $K_2$  нетрудно понять, обратившись к рис. 44: оно есть следствие немонотонной зависимости  $g_2(n_s)$ , означающей смену донорной ветви акцепторной или наоборот.

Обратимся к экспериментальным данным. Согласно [162] предварительное реакторное облучение вызывало уменьшение скорости дегидратации этилового спирта как на полупроводнике  $n$ -типа  $\text{ZnO}$ , так и на полупроводнике  $p$ -типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При этом, по мнению автора [162], облучение обогащало  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  акцепторными дефектами, а  $\text{ZnO}$  — донорной примесью  $\text{Ga}^{69}$ , возникающей в результате ядерных превращений. Эти данные находятся в соответствии с зависимостью  $g_2(n_s)$ , приведенной на рис. 44, а также с критерием знака радиационного эффекта (48.20). Действительно, если в каждом из полупроводников значение  $n_{\max}$  не сильно отличается от  $n_i$  (см. (48.17)), то до облучения в полупроводнике  $n$ -типа  $\text{ZnO}$  имеем  $n_{s0} > n_{\max}$ , а в полупроводнике  $p$ -типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имеем  $n_{s0} < n_{\max}$ . Далее, введение донорной примеси в  $\text{ZnO}$  и акцепторных дефектов в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  означает, что  $\Delta n_s > 0$  в первом случае и

$\Delta n_s < 0$  — во втором. Используя критерий (48.20), убеждаемся, что в обоих случаях  $K_2 < 0$  в согласии с экспериментальными данными. Соответствие теоретических выводов и экспериментальных данных имеет место и в случае дегидратации децилового спирта на облученном нейтронами  $WS_2$  [163]. Подробно это соответствие обсуждается в § 51.

Остановимся коротко на примере реакций дегидрирования и дегидратации спирта на вопросе о влиянии облучения на селективность катализатора, т. е. на его способность избирательно ускорять одну из этих реакций по сравнению с другой. Экспериментально такое влияние было исследовано в отмеченной выше работе [162]. На облученном  $Cr_2O_3$  селективность практически не изменялась: дегидратация и дегидрирование этилового спирта тормозились в результате облучения практически одинаково. На  $ZnO$  облучение изменяло селективность в пользу дегидрирования: с ростом интегрального потока нейтронов до  $\sim 2 \cdot 10^{19}$  нейтрон/см<sup>2</sup> скорость дегидрирования возрастала, а дегидратации — падала.

Количественно селективность будем характеризовать отношением скоростей реакций  $g_1/g_2$ . Влияние облучения на селективность удобно выразить через фактор  $S$  — относительное изменение величины  $g_1/g_2$  при переходе от необлученного к облученному полупроводнику:

$$S = (g_1/g_2)(g_{02}/g_{01}) - 1. \quad (48.21)$$

Положительное влияние радиации на селективность ( $S > 0$ ) означает рост отношения  $g_1/g_2$ , отрицательное влияние ( $S < 0$ ) — уменьшение этого отношения. Выразим величину  $S$  через радиационно-каталитические эффекты  $K_1$  и  $K_2$  для каждой реакции. Используя определение (48.19), получаем

$$S = (K_1 - K_2)/(K_2 + 1). \quad (48.22)$$

Таким образом, зная знак и величину  $K_1$  и  $K_2$  для каждой реакции, легко определить  $S$ . Заметим, что знаменатель в (48.22) согласно (48.19) положителен при любом знаке  $K_2$ .

Возвращаясь к экспериментальным данным [162], будем считать, что как на  $ZnO$ , так и на  $Cr_2O_3$  для реакции дегидратации  $n_{max} < n_i$ , а для реакции дегидрирования  $n_{max} > n_i$ , как это изображено на рис. 43 и 44. Выше бы-

ло показано, что для реакции дегидратации в соответствии с экспериментальными данными  $K_2 < 0$  как на  $ZnO$ , так и на  $Cr_2O_3$ . В случае реакции дегидрирования согласно (47.19) (см. также рис. 43) мы получаем на  $Cr_2O_3$   $K_1 < 0$  при любых дозах, а на  $ZnO$   $K_1 > 0$  при не слишком высоких дозах, с ростом дозы  $K_1$  может пройти через максимум, а затем изменить знак. Таким образом, на  $ZnO$   $K_1 > 0$ ,  $K_2 < 0$ . Из (48.22) при этом следует, что  $S > 0$ , т. е. облучение изменяет селективность в пользу дегидрирования, что соответствует экспериментальным данным. С ростом дозы облучения, пока  $K_1$  не достиг максимума,  $S$  растет, что также согласуется с экспериментом [162]. На  $Cr_2O_3$  имеем  $K_1 < 0$  и  $K_2 < 0$ . Если соотношение параметров таково, что  $K_1 \simeq K_2$ , то из (48.22) имеем  $S \ll 1$ , т. е. облучение практически не влияет на селективность, хотя заметно изменяет  $g_1$  и  $g_2$ . Такой результат соответствует данным, полученным в [162] на  $Cr_2O_3$ .

Заканчивая обсуждение радиационно-каталитических эффектов при внешнем облучении, напомним, что мы рассмотрели два общих электронных механизма этих эффектов: механизм радиационной перезарядки адсорбированных молекул или поверхностных дефектов, изменяющий форму адсорбционной связи и реакционную способность молекул на поверхности, и «рекомбинационный» механизм, обеспечивающий передачу энергии, поглощенной катализатором при облучении, молекулам, участвующим в химической реакции на поверхности полупроводника. Наряду с ними в конкретных условиях могут стать важными и менее общие механизмы. Следует иметь в виду, в частности, возможное изменение удельной поверхности катализатора при облучении, радиолиз поверхностных промоторов или ядов, радиационно-химические процессы в газовой фазе и т. д. Как правило, они носят побочный вуалирующий характер и не определяют явления в целом.

## Г Л А В А 17

### ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА АДОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА

#### § 49. Обзор экспериментальных данных

Систематическое экспериментальное исследование радиоактивных адсорбентов и катализаторов было начато работами Спицына с сотрудниками (см. ранние обзоры [3,194]). Радиоактивные изотопы вводились в объем либо в процессе приготовления образцов, либо при облучении их медленными нейтронами, вызывающими ядерные превращения. Первые данные были получены при исследовании влияния «внутреннего»  $\beta$ -излучения  $S^{35}$  на изотопный обмен серы в системах  $K_2S^{35}O_4 + SO_3$  и  $Na_2S^{35}O_4 + SO_3$  [195 — 197], а также на изотопный обмен кислорода в системе  $Na_2S^{35}O_4 + O_2^{18}$  [198]. Зависимость степени обмена от удельной радиоактивности препаратов для первой системы приведена на рис. 45. Аналогичные результаты получены и для других систем. Интересно, что дозы  $\beta$ -излучения, соответствующие началу второго подъема кривой на рис. 45, совпадают с дозами, при которых согласно [199] возникает влияние внешнего электронного облучения на ту же систему. Для объяснения полученных данных авторы привлекают представление о зарядении радиоактивных образцов при  $\beta$ -распаде. В частности, максимум на кривой рис. 45 связывается с максимумом положительного заряда, возникающего на образцах при данной удельной радиоактивности. Участок второго подъема кривой объясняется авторами воздействием облучения на кристаллическую решетку и газовую фазу.

В работах [200 — 202] исследовалось влияние радиоактивности на адсорбционные свойства  $BaS^{35}O_4$  и  $K_2S^{35}O_4$ .

В частности, в [200] установлено заметное влияние изотопа  $S^{35}$ , введенного в  $BaSO_4$ , на адсорбцию ионов красителей из раствора. При введении в  $BaSO_4$   $\alpha$ -излучателя  $Ra^{226}$  возникал более сильный, но противоположный по знаку радиационный эффект. Авторы предполагают, что результат связан с образованием зарядов разных знаков на образцах, содержащих  $\beta$ - и  $\alpha$ -излучатели. Заметим, что это предположение требует экспериментальной проверки,

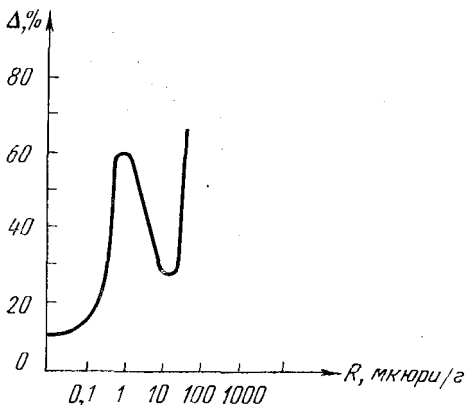


Рис. 45.

так как знак заряда при  $\alpha$ -распаде вследствие вторичной эмиссии электронов может оказаться таким же, как и при  $\beta$ -распаде.

Исследование адсорбции водорода на радиоактивном  $CdS^{35}$  было предпринято в [137]. Радиоактивный изотоп  $S^{35}$  вводился в тонкие слои  $CdS$  в процессе их приготовления. В температурном интервале  $25 - 450^\circ C$  в течение длительного времени ( $\sim 100$  дней) исследовались проводимость радиоактивных слоев, коэффициент Зеебека и скорость адсорбции водорода в заряженной форме. Мерой адсорбции водорода служило изменение проводимости  $CdS$  за определенный промежуток времени после впуска водорода. Установлено, что исследованные образцы обладали проводимостью  $n$ -типа, которая с течением времени в процессе радиоактивного распада значительно увеличивалась. Адсорбция водорода на радиоактивных образцах

подавлялась, причем этот эффект возрастал и накапливался по мере распада радиоактивного изотопа  $S^{35}$ . Авторы связывают полученные результаты с обогащением адсорбента донорной примесью  $Cl^{35}$  при распаде  $S^{35}$ . По-видимому, мы сталкиваемся здесь с проявлением «решеточной памяти» о радиоактивном распаде.

Влияние радиоактивного самооблучения твердых тел на их каталитические свойства было обнаружено и исследовано Баландиным, Спицыным и их сотрудниками на примере реакции дегидратации циклогексанола на  $MgSO_4$  [194, 203, 204]. Источником внутреннего  $\beta$ -излучения служили атомы  $S^{35}$  и  $Ca^{45}$ , вводимые в объем при приготовлении катализатора. Реакция изучалась в температурном интервале  $350 - 420^\circ C$ . На радиоактивных образцах степень дегидратации заметно возрастала, энергия активации реакции снижалась. Противоположный результат при исследовании той же системы был получен в [205]. Здесь каталитическая активность радиоактивного  $MgSO_4$  падала, а энергия активации процесса возрастала. Такое прямое расхождение с данными [194, 203, 204] может быть связано с тем, что методика приготовления катализаторов в этих двух случаях была различной [206]. Зависимость радиационного эффекта от условий приготовления и обработки образцов, а также от природы радиоактивного изотопа, вводимого в объем катализатора, обнаружена при исследовании дегидратации  $n$ -децилового и  $n$ -додецилового спирта на  $Al_2O_3$  [179 — 181, 207, 208].

Характерной особенностью рассматриваемых радиационно-каталитических эффектов являлось отсутствие «эффектов памяти»: уменьшение радиоактивности за счет длительного выдерживания сопровождалось пропорциональным уменьшением степени дегидратации [194]. Это следует, например, из рис. 46, где дана зависимость увеличения степени превращения  $\Delta$  циклогексанола от удельной радиоактивности  $R$  образцов  $MgSO_4$  ( $410^\circ C$ ). Данные 1, 2, 3 (кружки) соответствуют катализаторам с  $R = 1,26, 9,2$  и  $105,2$  *мкюри/г*; данные 4, 5 (крестики) — катализатору, который имел активность  $105,2$  *мкюри/г*, но был выдержан, пока активность не упала, соответственно до  $R = 8,5$  *мкюри/г* и  $R = 1,9$  *мкюри/г*.

Другая особенность состоит в различном влиянии на катализатор внутреннего и внешнего облучения. Внешнее

облучение  $\text{MgSO}_4$  в процессе реакции электронами с энергией 800 кэв практически не изменяло степени дегидратации, хотя доза поглощенной энергии была больше, чем при внутреннем облучении. Отсутствовал радиационный эффект и в случае рентгеновского облучения  $\text{MgSO}_4$  [209], которое вызывало появление в объеме образцов высокоэнергетических электронов и в этом смысле было эквивалентно радиоактивному самооблучению катализатора  $\text{MgS}^{35}\text{O}_4$ . Факты, свидетельствующие о специфичности

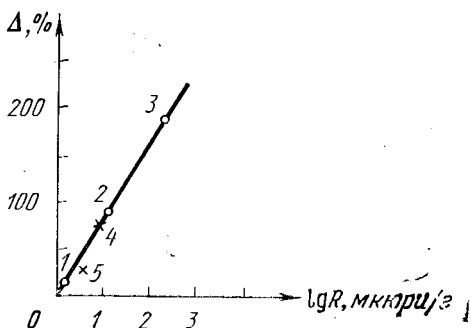


Рис. 46.

внутреннего облучения, по сравнению с внешним отмечены и на других системах. Так, введение изотопа  $\text{Ca}^{45}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличивало степень дегидратации *n*-додеканола, внешнее же облучение радиоактивного катализатора электронами в процессе реакции (доза до  $\sim 10^{20}$  эв/г) снижало его каталитическую активность [180]. При дегидратации *n*-децилового спирта внешнее электронное облучение, наоборот, давало сильный положительный эффект, введение же изотопа  $\text{Ce}^{144}$  в объем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически не увеличивало его каталитической активности в отношении этой реакции [179].

Отметим в связи с этим работу [210], где было предпринято специальное электроно-микроскопическое исследование влияния радиоактивности на структуру поверхности ряда твердых соединений ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ). Поверхность радиоактивных образцов даже непосредственно после их приготовления оказалась более развитой, чем нерадиоактивных. Отсюда был сделан вы-

вод о том, что радиоактивное излучение влияет на формирование поверхности в процессе приготовления образца, в процессе кристаллизации. Было установлено также, что поверхность нерадиоактивных образцов  $K_2SO_4$ , подвергнутых внешней электронной бомбардировке, оказалась менее развитой, чем у радиоактивных образцов, хотя доза внешнего облучения была большей. Отметим также работы, в которых влияние радиоактивности на состав и структуру катализаторов изучалось методами ИК-спектроскопии [211], электронного [212] и ядерного магнитного резонанса и термографии [213].

В ряде работ при исследовании дегидратации спиртов было отмечено уменьшение степени превращения спирта на катализаторах с малой удельной радиоактивностью и увеличение ее (по сравнению с нерадиоактивными катализаторами) — при больших удельных радиоактивностях. Это относится к дегидратации изопропилового и *n*-децилового спиртов соответственно на трикальцийфосфате

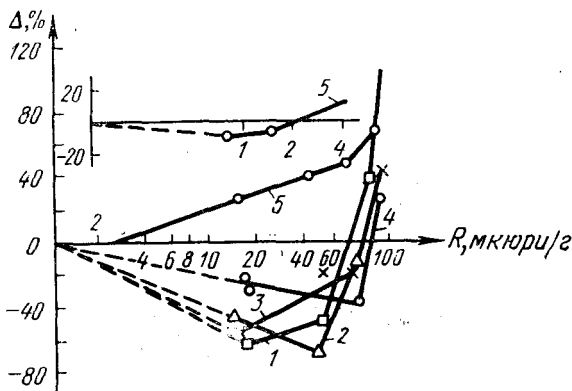


Рис. 47.

[214] и дисульфиде вольфрама [215]. Более подробно этот эффект был исследован в [216 — 220]. На рис. 47 приведена зависимость изменения степени превращения *n*-амилового (кривая 1), *n*-гексилового (кривая 2), *n*-децилового (кривая 3), *n*-додецилового (кривая 4) спиртов, а также циклогексанола (кривая 5) от удельной радиоак-



тивности катализатора  $\text{MgS}^{35}\text{O}_4$ . Авторы полагают, что дегидратация идет по карбониево-ионному механизму, и связывают полученные результаты с появлением положительного заряда на радиоактивных образцах и его влиянием на состояние адсорбированной молекулы спирта.

В заключение остановимся коротко на нескольких работах, в которых исследовались свойства радиоактивных катализаторов-полупроводников. В [162, 163, 221] радиоактивные катализаторы  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$  были получены в результате предварительного облучения этих соединений в реакторе. Первые две из этих работ отмечались в § 46. Согласно [162] в  $\text{ZnO}$  в результате ядерной реакции  $\text{Zn}^{68}(n, \gamma)\text{Zn}^{69}$  возникал радиоактивный изотоп  $\text{Zn}^{69}$ , распад которого обогащал полупроводник донорной примесью  $\text{Ga}^{69}$ . В результате скорость каталитического дегидрирования этилового спирта возрастала, а скорость дегидратации — падала, т. е. изменялась селективность катализатора. Обсуждение этих результатов приведено в § 48.

В [163] предварительное облучение в реакторе катализатора  $\text{WS}_2$  вызывало появление в нем радиоактивных изотопов вольфрама и серы. Наиболее активным был  $\text{W}^{187}$ , он распадался с периодом полураспада  $\tau_{1/2} = 24,1$  ч, образуя стабильный изотоп  $\text{Re}^{187}$ . На радиоактивных образцах *n*-типа проводимость падала, а на образцах *p*-типа — возрастала. Скорость дегидратации децилового спирта в обоих случаях возрастала. Эти данные подробно обсуждаются в § 51.

В [221] в объем  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводились атомы  $\text{Li}^6$  и  $\text{B}^{10}$ , последующее облучение тепловыми нейтронами превращало эти атомы в  $\alpha$ -излучатели. Было обнаружено после облучения слабое понижение каталитической активности *p*-полупроводника  $\text{NiO}$  и заметное увеличение каталитической активности *n*-полупроводника  $\text{SnO}_2$  в отношении реакции разложения окиси азота. Авторы связывают результат с предполагаемым ростом числа вакансий кислорода в радиоактивных образцах.

В [192] изучалось влияние изотопа  $\text{Y}^{91}$ , вводимого в образцы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , на селективность этого катализатора в процессе разложения изопропанола. Авторы обнаружили ускорение дегидрирования и замедление дегидратации

с увеличением удельной радиоактивности катализатора. Опираясь, кроме того, на данные о влиянии радиоактивности на контактную разность потенциалов образцов  $Y_2O_3$ , авторы пришли к выводу об акцепторном характере реакции дегидрирования и донорном характере реакции дегидратации спирта в исследуемом случае. Мы подробнее остановимся на этих выводах в § 51.

### § 50. Механизм влияния радиоактивности на полупроводниковые адсорбенты и катализаторы

Как и при внешнем облучении, изменение адсорбционных и каталитических свойств радиоактивного полупроводника обусловлено совместным действием основных радиационных факторов: нарушением структуры решетки, возбуждением неравновесных электронов и дырок, ядерными превращениями. Наряду с этим, как следует из обзора экспериментальных данных в § 49, может оказаться важным учет стационарного заряжения полупроводника, которое возникает вследствие выхода заряженных ядерных частиц, а также вторичных электронов из образца в процессе радиоактивного распада. Отметим, что подобное заряжение радиоактивных образцов подтверждено прямыми экспериментальными исследованиями [222, 223].

Заряжение радиоактивного полупроводника, вообще говоря, может по-разному влиять на его поверхностные свойства. Один из вероятных механизмов состоит в том, что заряжение изменяет электрический потенциал поверхности образца. Это вызывает изменение плотности электронов (дырок), локализованных на поверхностных уровнях, в том числе на уровнях адсорбционного происхождения. В результате смещается равновесие между заряженной и нейтральной формами хемосорбции, что приводит к сдвигу равновесия с газовой фазой. С другой стороны, при этом изменяется концентрация реакционно-способных адсорбированных молекул, что вызывает изменение скорости реакции, идущей с их участием. Разумеется, одновременно с заряжением влияние на поверхностные свойства полупроводника оказывают и другие радиационные факторы, отмеченные выше.

Заметим, что экспериментальные исследования приводят к результатам двух типов. В одних случаях длительное выдерживание образцов, сопровождающееся значительным падением их радиоактивности, приводит к росту радиационного эффекта (см., например, [137]). Мы имеем здесь дело с эффектом «памяти» о радиоактивном распаде. Он обусловлен в основном накоплением продуктов распада и структурных дефектов. При теоретическом обсуждении этих эффектов можно использовать результаты, полученные в предыдущих главах при рассмотрении влияния внешнего предварительного облучения.

В других случаях эффекты «памяти» отсутствуют, и распад радиоактивного изотопа сопровождается одновременным падением радиационного эффекта (см., например, рис. 46). Можно думать, что в этих случаях наблюдаемый эффект обусловлен менее устойчивыми радиационными факторами, такими, как внутренняя ионизация и заряджение образца. Ниже рассматривается механизм совместного влияния заряджения и ионизации при радиоактивном распаде, исследуется зависимость эффекта от удельной радиоактивности, «биографии» образца, условий эксперимента и т. д. [224].

Изменение адсорбционных и каталитических свойств образца при введении радиоактивных добавок будем характеризовать, как и в предыдущих главах, величинами

$$\Phi = N/N_0 - 1; \quad K = g/g_0 - 1. \quad (50.1)$$

Для нахождения  $\Phi$  можно воспользоваться выражениями, полученными в главе 15 при обсуждении эффектов внешнего облучения. В частности, в случае «идеальной» поверхности согласно (44.2), (44.3) имеем

$$\Phi = \eta_0^\pm (\mu^\pm - 1), \quad (50.2)$$

где  $\mu^\pm = N^\pm/N_0^\pm$ ,

$$\mu^+ = 1/\mu^- = [(1 + p_s/n^*)/(1 + n_s/p^*)](n_{s0}/p^*). \quad (50.3)$$

Нижний индекс «0» относится к нерадиоактивному образцу, константы  $n^*$  и  $p^*$  определяются выражениями (44.6) и зависят от положения энергетического уровня адсорбированной молекулы и температуры, остальные обозначения те же, что и в главе 15. При переходе от (44.2), (44.3) 50.2), (50.3) мы положили  $\beta^* = 1$ .

Для скорости реакции  $g$ , предполагая, что она контролируется плотностью молекул, адсорбированных в заряженной форме, имеем:

$$g = \mu^{\pm} g_0. \quad (50.4)$$

Из (50.1), (50.2) и (50.4) следует

$$K = \Phi/\eta_0^{\pm} = \mu^{\pm} - 1. \quad (50.5)$$

Знак «+» в (50.2)–(50.5) относится к адсорбции донорного газа (донорной реакции), знак «–» — к адсорбции акцепторного газа (акцепторной реакции). Соотношения (50.2), (50.3) и (50.5) определяют искомые величины  $\Phi$  и  $K$ .

Далее мы рассмотрим два предельных случая, в которых выражения (50.3) существенно упрощаются:

$$1 \ll n^*/p_s \leq n_s/p^*, \quad (50.6a)$$

$$n^*/p_s \leq n_s/p^* \ll 1, \quad (50.6b)$$

причем  $n^*p^* = n_{s0}p_{s0} \leq n_s p_s$ . Легко показать, что при условии (50.6a) адсорбированные частицы связаны с электронной системой полупроводника в основном через зону проводимости, а при условии (50.6b) — через валентную зону. Из (50.3) теперь следует

$$\mu^{\pm} = 1/\mu^{\mp} = \begin{cases} n_{s0}/n & \text{в случае (50.6a),} \\ p_s/p_{s0} & \text{в случае (50.6b).} \end{cases} \quad (50.7)$$

Соответственно из (50.5) и (50.7) получаем:

а) в случае (50.6a)

$$K = \Phi/\eta_0^{\pm} = \begin{cases} -\Delta n_s/n_s & \text{адсорбция доноров,} \\ \Delta n_s/n_{s0} & \text{адсорбция акцепторов;} \end{cases} \quad (50.8)$$

б) в случае (50.6b)

$$K = \Phi/\eta_0^{\pm} = \begin{cases} \Delta p_s/p_{s0} & \text{адсорбция доноров,} \\ -\Delta p_s/p_s & \text{адсорбция акцепторов;} \end{cases} \quad (50.9)$$

$\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$  — добавочные концентрации электронов и дырок, обусловленные радиоактивностью. Для дальнейшей расшифровки  $K$  и  $\Phi$  необходим расчет  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$ . В рассматриваемом случае основной вклад в  $\Delta n_s$  и  $\Delta p_s$

вносят зарядение и ионизация. Соответственно в дальнейшем мы полагаем

$$\Delta n_s = \Delta n_{s1} + \Delta n_{s2}, \quad \Delta p_s = \Delta p_{s1} + \Delta p_{s2}, \quad (50.10)$$

где  $\Delta n_{s1}$ ,  $\Delta p_{s1}$  вызваны зарядением образца при сохранении в нем электронного равновесия, а  $\Delta n_{s2}$ ,  $\Delta p_{s2}$  обусловлены ионизационными процессами в заряженном образце.

Равновесные добавки  $\Delta n_{s1}$  и  $\Delta p_{s1}$ , очевидно, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta n_{s1}/n_{s0} &= \exp[(V_{s0} - V'_s)/kT] - 1, \\ \Delta p_{s1}/p_{s0} &= \exp[(V'_s - V_{s0})/kT] - 1, \end{aligned} \quad (50.11)$$

где  $V'_s$  и  $V_{s0}$  — потенциальная энергия электрона на поверхности в поле пространственного заряда соответственно для заряженного и нейтрального полупроводника. Необходимо найти зависимость  $V'_s$  от  $Q$ , где  $Q$  — стационарный заряд на радиоактивном образце. Мы будем рассматривать образец в виде пластинки, толщина которой  $2l$ , а площадь боковой адсорбирующей грани  $S$  (плоскость  $x = 0$  проходит через середину пластинки параллельно адсорбирующей грани). В этом случае задача сводится к решению уравнения Пуассона

$$d^2V/dx^2 = (4\pi e/\chi)\rho, \quad (50.12)$$

$$\begin{aligned} \rho(V)/e &= p - n + p_D - n_A = 2n_i \operatorname{sh}[(V - \varepsilon_v)/kT] + \\ &+ Z_D \{1 + \exp[(\varepsilon_D - V)/kT]\}^{-1} - \\ &- Z_A \{1 + \exp[(V - \varepsilon_A)/kT]\}^{-1}. \end{aligned} \quad (50.13)$$

Здесь  $V(x)$  — потенциальная энергия электрона в плоскости  $x$ ,  $\rho(V)$  — плотность объемного заряда в той же плоскости;  $n$ ,  $p$  — концентрации свободных,  $n_A$ ,  $p_D$  — локализованных (на объемных акцепторах и донорах) электронов и дырок;  $Z_D$ ,  $Z_A$  — концентрации объемных доноров и акцепторов,  $\varepsilon_D$ ,  $\varepsilon_A$  — их энергетические уровни, отсчитанные от уровня Ферми при  $V = 0$ ,  $\varepsilon_v$  — положение уровня Ферми в нерадиоактивном образце, отсчитанное от его положения в «собственном» полупроводнике. Граничные условия следуют из симметрии задачи и теоремы Гаусса:

$$\begin{aligned} dV/dx &= 0 \quad \text{при } x = 0; \\ dV/dx &= 4\pi e(\delta - \sigma)/\chi \quad \text{при } x = l, \end{aligned} \quad (50.14)$$

где  $\delta = Q/2S, \sigma(V_s)$  — плотность заряда в поверхностных состояниях при  $\delta \neq 0$ ,  $\Delta n_{s2} = \Delta p_{s2} = 0$ .

Однократное интегрирование (50.12) при условиях (50.14) дает

$$\delta = \sigma(V_s) \pm (\chi kT/2\pi) \{ 2n_i [\operatorname{ch}(V_s - \varepsilon_v)/kT - \operatorname{ch}(V_v - \varepsilon_v)/kT] + Z_D \ln \frac{1 + \exp[(V_s - \varepsilon_D)/kT]}{1 + \exp[(V_v - \varepsilon_D)/kT]} + Z_A \ln \frac{1 + \exp[(\varepsilon_A - V_s)/kT]}{1 + \exp[(\varepsilon_A - V_v)/kT]} \}^{1/2} \quad (50.15)$$

Здесь  $V_v = (V)_{x=0}$ , знак перед корнем определяется знаком  $V_s$  или  $(dV/dx)_{x=l}$ . Далее мы рассмотрим наиболее важную область  $|V_s/kT| \geq 1$  и приведем решение в двух случаях:

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad & |V_v/kT| \ll 1; \\ \text{б)} \quad & |(V_s - V_v)/kT| \ll 1. \end{aligned} \quad (50.16)$$

Неравенство (50.16а) реализуется, если  $l \gg L$  ( $L$  — длина экранирования), т. е. в «толстом» образце. Неравенство (50.16б) выполняется при условии

$$l \ll L^* = kT/|dV/dx|_{x=l} = \chi kT/(4\pi e|\delta - \sigma|), \quad (50.17)$$

т. е. в достаточно тонком образце. Условия (50.16б) и (50.17) означают, что электрический потенциал слабо изменяется по толщине образца и, следовательно, образец оказывается заряженным равномерно по объему. При больцмановском распределении носителей заряда на объемных примесях ( $(\varepsilon_D - V) \gg kT$ ,  $(V - \varepsilon_A) \gg kT$ ) из (50.15) получаем [225]:

$$V_s' = 2kT \operatorname{arcsh}(\delta - \sigma)/4elm \quad \text{при } l \gg L, \quad (50.18)$$

$$V_s' = kT \operatorname{arcsh}(\delta - \sigma)/2elm \quad \text{при } l \ll L^*, \quad (50.19)$$

где  $L = (\chi kT/8\pi e^2 m)^{1/2}$ ,  $m$  — концентрация основных носителей заряда при  $V = 0$ . Полагая в (50.18), (50.19)  $\delta = 0$ , можно найти значения  $V_{s0}$  для нейтрального образца. В частности, находя  $V_s'$  и  $V_{s0}$  из (50.19)

и подставляя в (50.11), получаем:

$$\begin{aligned}\Delta n_{s1}/n_{s0} &= \{ [V\overline{f^2(\delta) + 1} - f(\delta)] / [V\overline{f^2(0) + 1} - f(0)] \} - 1, \\ \Delta p_{s1}/p_{s0} &= \{ [V\overline{f^2(\delta) + 1} + f(\delta)] / [V\overline{f^2(0) + 1} + f(0)] \} - 1,\end{aligned}\quad (50.20)$$

$$f(\delta) = (\delta - \sigma)/2elm.$$

Напомним, что  $\sigma(V'_s) = \sigma_0 + \Delta\sigma(V'_s)$ , где  $\Delta\sigma$  — изменение заряда в поверхностных состояниях при заряджении. Если плотность «биографических» поверхностных состояний велика и они в значительной степени ионизованы, то  $\sigma \simeq \sigma_0$ , т. е. поверхностный заряд определяется лишь условиями приготовления образцов.

Выражения (50.20) значительно упрощаются, если

$$|\sigma| \gg 2elm, \quad |\sigma| \gg \delta. \quad (50.21)$$

Эти неравенства реализуются в достаточно высокоомных образцах (низкие значения  $m$ ) при реально используемых удельных радиоактивностях ( $|\delta|$  мал). При условиях (50.21) из (50.20) находим:

$$\Delta n_{s1}/n_{s0} = -\Delta p_{s1}/p_{s0} = -\delta/|\sigma|. \quad (50.22)$$

Обратимся к нахождению зависимости  $\delta$  от удельной радиоактивности  $R$ . Заряджение возникает в результате выхода из образца заряженных частиц при радиоактивном распаде. Это могут быть электроны (первичного и вторичного происхождения),  $\alpha$ -частицы. Общее число элементарных зарядов, выходящих с единицы поверхности в секунду (т. е. плотность тока  $i_1$ ), пропорционально  $R$ :

$$|i_1| = |c_1|R. \quad (50.23)$$

В случае  $\alpha$ -распада  $c_1$  может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от вклада вторичных электронов в  $i_1$ . При  $i_1 \neq 0$  на образце появляется электрический заряд  $Q$ . Этот заряд создает в окружающей среде поле напряженности  $|F| = 4\pi|\delta|/\chi'$ , которое вызывает компенсирующий ток  $i_2$ :

$$|i_2| = \kappa'|F| = 4\pi\kappa'|\delta|/\chi' = 4\pi e w \nu |\delta|/\chi'. \quad (50.24)$$

Здесь  $\kappa'$  и  $\chi'$  — электропроводность и диэлектрическая постоянная газовой среды,  $w$  — подвижность,  $\nu$  — кон-

центрация носителей тока (данного знака) в среде, зависящая от  $R$ . Для нахождения этой зависимости заметим, что скорость ионизации  $Y$  в окружающей радиоактивный образец среде равна  $Y = AR$ , где коэффициент  $A$  можно определить, зная долю энергии, поглощенной в реакционном объеме, и энергию ионизации газовых молекул. С другой стороны, в стационарных условиях при пренебрежении диффузионными и дрейфовыми процессами в газовой среде можно записать  $Y = Bv^2$ , где  $B$  — коэффициент рекомбинации носителей тока в газе. Таким образом,  $v = \sqrt{(A/B)R}$  и согласно (50.24) получаем

$$i_2 = c_2 |\delta| R, \quad c_2 = (4\pi e w / \chi') \sqrt{A/B}. \quad (50.25)$$

Из условия  $|i_1| = |i_2|$  находим стационарный заряд  $|\delta|$ :

$$|\delta| = (|c_1|/c_2) \sqrt{R}. \quad (50.26)$$

На основании (50.22) и (50.26) имеем:

$$\Delta n_{s1}/n_{s0} = -\Delta p_{s1}/p_{s0} = \pm c \sqrt{R}, \quad c = |c_1|/c_2 |\sigma|. \quad (50.27)$$

Верхний знак — при  $\delta < 0$ , нижний знак — при  $\delta > 0$ .

Таким образом, стационарный заряд  $\delta$  и вызванные им добавки  $\Delta n_{s1}$  и  $\Delta p_{s1}$  при данной  $R$  существенно зависят от условий «стекания» заряда с образца, определяемых коэффициентом  $c_2$ . Чем выше  $c_2$  и соответственно электропроводность среды  $\chi'$ , тем эффективнее «стекание». При значительной  $\chi'$  заряд  $|\delta|$  и связанный с ним радиационный эффект практически исчезают. До сих пор мы считали, что время максвелловской релаксации заряда внутри образца мало по сравнению с продолжительностью опыта. Если это не так (например, в высокоомных полупроводниках и изоляторах), то даже при эффективном «стекании» заряда (т. е. при  $|\delta| \rightarrow 0$ ) возникнет поляризация образца вследствие накопления на его поверхности нейтрализующего заряда, приходящего из газовой фазы. Появится дополнительное изменение потенциала поверхности относительно объема, которое может сказаться на наблюдаемых результатах.

Перейдем к определению неравновесных добавочных концентраций  $\Delta n_{s2}$  и  $\Delta p_{s2}$ , вызванных ионизационными процессами в радиоактивном образце. Расчет  $\Delta n_{s2}$ ,  $\Delta p_{s2}$  сводится к совместному решению стационарных уравнений



непрерывности для  $n$  и  $p$  и уравнения Пуассона (50.12), где, однако, в  $\rho$  и  $\sigma$  должны быть учтены вклады неравновесных носителей заряда. Как и в предыдущих главах, мы приведем здесь решение, справедливое, когда квазиуровни Ферми для  $n$  и  $p$  не зависят от  $x$ . Условие применимости этого приближения выводится в § 52. Для модели «тонкого» образца ( $|V_s - V_v| \ll kT$ ), рассматриваемой в этом параграфе, пренебрегая для упрощения захватом неравновесных носителей на объемных примесях, получаем

$$\Delta n_{s2} = \Delta p_{s2} = \eta R d \tau. \quad (50.28)$$

Здесь  $\eta R d$  — скорость генерации электронно-дырочных пар в единице объема, не зависящая от координат из-за равномерного распределения радиоактивного изотопа в образце и жесткости излучения,  $\eta$  — выход радиационной ионизации (число пар электрон — дырка на единицу удельной активности),  $d$  — плотность образца,  $\tau$  — среднее время жизни неравновесной пары электрон — дырка. Используя (50.28), можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta n_{s2}/n_{s0} &= b_n R, & \Delta p_{s2}/p_{s0} &= b_p R; \\ b_n &= \eta d \tau / n_{s0}, & b_p &= \eta d \tau / p_{s0}. \end{aligned} \quad (50.29)$$

Возвратимся к формулам (50.8), (50.9). Исследуем зависимость радиационного эффекта от удельной радиоактивности и выясним, какой вклад вносят в суммарный эффект зарядение и ионизация. Рассмотрим сначала случай, когда адсорбированные частицы связаны с зоной проводимости (условие (50.6a)). Из (50.8) и (50.10) следует:

$$K = \Phi / \eta_0^\pm = \mp (\Delta n_{s1}/n_{s0} + \Delta n_{s2}/n_{s0}). \quad (50.30)$$

Верхний знак соответствует адсорбции доноров (донорной реакции), нижний — адсорбции акцепторов (акцепторной реакции). Заметим, что в случае адсорбции доноров (50.30) справедливо при слабом возбуждении ( $\Delta n_s/n_{s0} \ll 1$ ). С ростом уровня возбуждения согласно (50.8) радиационный эффект в этом случае стремится к насыщению.

Если адсорбированные частицы связаны преимущественно с валентной зоной (условие (50.6b)), то на основании (50.9), (50.10) имеем:

$$K = \Phi / \eta_0^\pm = \pm (\Delta p_{s1}/p_{s0} + \Delta p_{s2}/p_{s0}). \quad (50.31)$$

Правило знаков остается прежним. При адсорбции акцепторов (50.31) справедливо при  $\Delta p_s/p_{s0} \ll 1$ . В противном случае радиационный эффект перестает зависеть от уровня возбуждения. Подставляя (50.27) и (50.29) в (50.30) и (50.31), находим:

	адсорбированные частицы связаны в основном	
	с зоной проводимости	с валентной зоной
при $\delta > 0$	а) $K = \pm (c\sqrt{R} - b_n R)$	б) $K = \pm (c\sqrt{R} + b_p R)$
при $\delta < 0$	в) $K = \mp (c\sqrt{R} + b_n R)$	г) $K = \mp (c\sqrt{R} - b_p R)$

(50.32)

В правой части равенств (50.32) первый член обусловлен зарядом, второй — ионизацией. На рис. 48 схематически изображена зависимость  $K(R)$  согласно (50.32). Кривая 1 соответствует случаю (50.32а), кривая 2 — случаю (50.32б). Предполагается, что адсорбированные частицы являются акцепторными. При адсорбции донорных частиц направление вертикальной оси необходимо изменить на обратное. Заметим, что согласно (50.32)

$$|K| = \begin{cases} c\sqrt{R} & \text{при } R \ll R_0, \\ b_i R & \text{при } R \gg R_0, \end{cases} \quad (50.33)$$

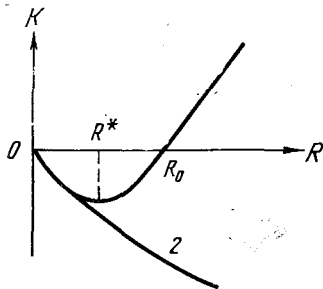


Рис. 48.

Приравняв первое и второе слагаемое в (50.32), находим  $R_0$ :

$$R_0 = (c/b_i)^2, \quad i = n, p. \quad (50.34)$$

Таким образом, при малых  $R$  ( $R \ll R_0$ ) основной вклад в  $K$  и  $\Phi$  дает заряд, а при больших  $R$  ( $R \gg R_0$ ) — ионизация. Наиболее интересен случай (50.32а), которому отвечает кривая 1 на рис. 48. Вклады заряда и ионизации в этом случае имеют разные знаки и при  $R = R_0$  компенсируют друг друга. Экстремальная точка  $R^*$  (см. рис. 48) равна  $R_0/4$ . Отметим, что в случае (50.32а) вблизи  $R_0$  необходимо учитывать связь адсорбированных

частиц с обеими зонами, так как вклад от зоны проводимости при  $R = R_0$  обращается в нуль. Для этого можно воспользоваться общими выражениями (50.3) для  $\mu^\pm$ , не делая предположений (50.6). Однако можно показать, что если вдали от  $R_0$  выполняются условия

$$\begin{aligned} \Delta p \ll \Delta n(n^*/n_{s0}) \text{ в случае (50.6a),} \\ \Delta p \gg \Delta n(n^*/n_{s0}) \text{ в случае (50.6b),} \end{aligned} \quad (50.35)$$

то поправки, обусловленные учетом валентной зоны, несущественны и полученные результаты сохраняются.

Зависимость  $K(R)$  с минимумом типа (50.32a) (кривая I на рис. 48) качественно соответствует экспериментальным данным работ [214 — 220], в которых исследовалась дегидратация ряда спиртов на радиоактивных катализаторах. Характерные кривые с минимумом были получены, в частности, на  $MgS^{35}O_4$  и приведены на рис. 47. Здесь следует оговорить применимость формул (50.32a) к реакции дегидратации. Как показано в § 48, скорость дегидратации спирта в условиях облучения описывается общими выражениями (48.13) и (48.14). При условии (50.6a), принятом здесь, т. е. при преимущественной связи адсорбированных молекул с зоной проводимости, эти выражения с учетом (48.14a) приводят к формуле (48.16) для скорости реакции  $g$ . Соответствующий радиационный эффект  $K$  согласно (48.20) имеет вид

$$K = (\Delta n_s/n_{s0}) [1 - (n_{s0}/n_{\max})(n_s/n_{\max})] C. \quad (50.36)$$

В отличие от (48.20), здесь  $\Delta n_s$  обусловлено как сдвигом, так и нарушением равновесия в радиоактивном образце. Значения  $n_{\max}$  и  $C$  определяются формулами (48.17) и (48.20). Общее выражение (50.36) описывает радиационный эффект как на донорной, так и на акцепторной ветви реакции. В случае акцепторной реакции (для которого была получена формула (50.32a))  $n_{s0} < n_{\max}$ ,  $n_s < n_{\max}$  и в соответствии с (50.36) имеем:

$$K^* = (\Delta n_s/n_{s0}) C^*, \quad (50.37)$$

где согласно (48.20) коэффициент  $C^*$  положителен и при слабом возбуждении не зависит от  $R$ . Теперь видно, что (50.37) с точностью до константы  $C^*$  совпадает с выражением (50.8) для акцепторной реакции, из которого непосредственно следует формула (50.32a). В то же время

выражение (50.36) является более общим, чем (50.37). Из него, в частности, следует, что смена знака радиационного эффекта, наблюдаемая экспериментально с ростом  $R$ , может быть связана не только с противоположным влиянием заряжения и ионизации на акцепторной ветви, но и с переходом реакции дегидратации с акцепторной ветви на донорную, т. е. со сменой лимитирующей стадии реакции.

Рассмотрим теперь зависимость радиационного эффекта от «биографии» адсорбента (катализатора) и условий эксперимента. Согласно (50.34), (50.27) и (50.29)

$$R_0 = (c_1/c_2\sigma)^2(n_{s0}/\eta d\tau)^2 = D(n_{s0}/\sigma\tau)^2, \quad (50.38)$$

где  $D = (c_1/c_2\eta d)^2$ . Согласно (50.23), (50.25) коэффициент  $D$  определяется характером радиоактивного излучения и другими условиями эксперимента. Параметры  $n_{s0}$ ,  $\sigma$  и  $\tau$  зависят от условий приготовления и обработки образца и отражают его «биографию». Очевидно, что при соответствующей обработке образца точка  $R_0$  может быть сдвинута в сторону больших или меньших  $R$ . Из рис. 48 видно, что такой сдвиг при заданной  $R$  может изменить величину и знак радиационного эффекта. Таким образом, можно ожидать, что по-разному приготовленные или обработанные образцы одного химического состава при одинаковой удельной радиоактивности дадут в отношении одной и той же реакции различный по величине и даже по знаку эффект. Подобный результат наблюдался при исследовании дегидратации циклогексанола на  $MgS^{35}O_4$ . По-видимому, различие в приготовлении катализаторов привело к тому, что в [195, 203, 204] было обнаружено увеличение каталитической активности радиоактивного  $MgSO_4$ , а в [205] на той же системе при тех же значениях удельной радиоактивности был получен противоположный результат.

В заключение отметим, что рассмотренный в этом параграфе механизм влияния радиоактивности, основанный на совместном проявлении ионизации и заряжения образца, является одним из возможных. Его вклад в радиационный эффект определяется значением параметров  $n_{s0}$ ,  $\tau$ ,  $\sigma$  и других, входящих в полученные формулы. Знание этих параметров, таким образом, необходимо для количественного сравнения теории и эксперимента.

### § 51. О корреляции между каталитическими и электронными свойствами радиоактивных полупроводников

В этом параграфе мы подробнее остановимся на двух работах, уже упоминавшихся нами в § 49, в которых наряду с каталитическими свойствами радиоактивных полупроводников были исследованы их электрические свойства. В первой из них [163] изучалась дегидратация *n*-децилового спирта на полупроводниковом катализаторе

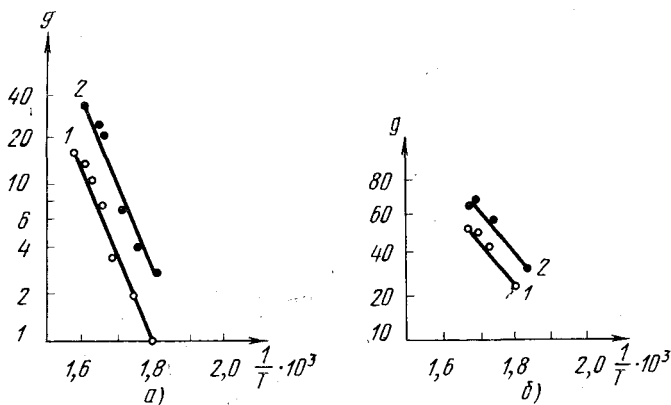


Рис. 49.

$WS_2$ , который в результате облучения нейтронами становится радиоактивным. Было установлено, что на радиоактивных образцах скорость реакции возрастала. Этот результат фактически был получен в более ранней работе тех же авторов [215]. Однако сами по себе эти данные не позволяли судить о лимитирующей стадии реакции, в частности о том, является ли реакция донорной или акцепторной. Ответить на этот вопрос оказалось возможным после того, как на образцах  $WS_2$  были проведены измерения термо-э.д.с., а также исследована электропроводность как до, так и после облучения нейтронами [163]. Оказалось, что в зависимости от стехиометрического состава полученные образцы  $WS_2$  были как *n*-, так и *p*-типа. На рис. 49, а, б приведена зависимость логарифма константы скорости реакции дегидратации от обратной температуры  $1/T$ .

Рис. 49, *a* соответствует образцам *n*-типа, рис. 49, *б* — образцам *p*-типа (кривая 1 — до облучения, кривая 2 — после облучения). Видно, что радиоактивность ускоряет дегидратацию в обоих случаях. Однако влияние на проводимость оказалось иным: на радиоактивных образцах *n*-типа проводимость падала, а на образцах *p*-типа — возрастала. Эти результаты приведены на рис. 50, *a*, *б*,

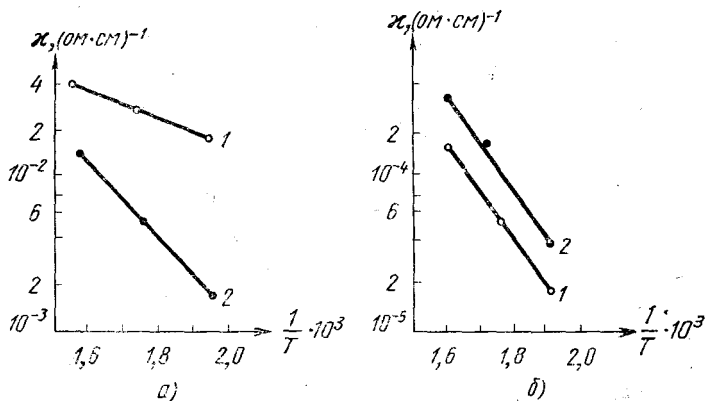


Рис. 50.

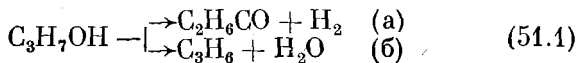
где дана зависимость электропроводности  $\kappa$  от  $1/T$  соответственно для образцов *n*-типа (рис. 50, *a*) и *p*-типа (рис. 50, *б*). Последние данные говорят о том, что ионизационные процессы, которые обычно лишь увеличивают проводимость, в рассматриваемом случае не играли определяющей роли. Эффект, очевидно, был вызван смещением электронного равновесия в сторону обогащения полупроводника дырками. Одной из вероятных причин такого смещения, по мнению авторов [163], могло быть заряжение образца при  $\beta$ -распаде изотопа  $W^{187}$ . Однако независимо от того, какой фактор вызывал изменение проводимости, сопоставление данных о проводимости и каталитических измерений (рис. 49, *a*, *б*, 50, *a*, *б*) свидетельствует, что исследуемая реакция принадлежала к донорному типу. Об этом же говорит тот факт (это видно из рис. 49, *a*, *б*), что скорость дегидратации на образцах *p*-типа по абсолютной величине значительно превосходит скорость реакции на *n*-полупроводнике.

Электронный механизм дегидратации спирта был подробно проанализирован в § 48 (см. формулу (48.16) и рис. 44). Было показано, что реакция дегидратации содержит две ветви — донорную и акцепторную; их реализация зависит от ряда условий, в частности, от концентрации электронов  $n_s$  на поверхности полупроводника. Донорный характер реакция проявляет в области  $n_s > n_{\max}$ . Здесь она лимитируется скоростью нейтрализации  $\text{OH}^-$ -групп на поверхности с последующим образованием молекул воды. В радиоактивных образцах  $\text{WS}_2$  согласно данным об электропроводности концентрация электронов падает, а концентрация дырок возрастает. Это вызывает ускорение лимитирующей стадии и всего процесса в целом.

Отметим, что в рассматриваемой системе донорное поведение реакции дегидратации было зафиксировано как на образцах  $n$ -типа, так и на образцах  $p$ -типа. При отсутствии инверсии на поверхности в  $p$ -полупроводнике  $n_s < n_i$  ( $n_i$  — «собственная» концентрация носителей заряда в полупроводнике). С другой стороны, донорное поведение реакции, как отмечено выше, означает, что в рассматриваемом случае  $n_{\max} < n_s$ , т. е.  $n_{\max} < n_i$  и зависимость  $g(n_s)$  на  $\text{WS}_2$  выглядит именно так, как на рис. 44.

Таким образом, установленная в [163] экспериментально корреляция при изменении каталитических и электрических свойств полупроводника под действием облучения позволяет делать определенные выводы не только о механизме радиационного эффекта, но и о механизме каталитической реакции в отсутствие облучения.

Другой пример подобной корреляции каталитических и электрических свойств продемонстрирован в работе [192]. В ней исследовалось влияние радиоактивного изотопа  $\text{Y}^{91}$ , введенного в образцы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при их приготовлении, на селективность этого окисла в процессе разложения изопропанола в области температур 380 — 400°C. Каталитическая реакция разложения спирта на  $\text{Y}_2\text{O}_3$  идет, как обычно, в двух направлениях — дегидрирования и дегидратации:



Обнаруженная зависимость скорости дегидрирования  $g_1$

и скорости дегидратации  $g_2$  от удельной радиоактивности катализатора приведена на рис. 51, а, б. На нерадиоактивном образце  $Y_2O_3$  скорость дегидратации была заметно выше скорости дегидрирования. С ростом удельной радиоактивности дегидратация подавлялась (рис. 51, б), а дегидрирование ускорялось (рис. 51, а), т. е. происходило изменение направления каталитической реакции.

Наряду с этим при тех же температурах измерялась контактная разность потенциалов  $V_K$  между образцом  $Y_2O_3$  с различной удельной радиоактивностью и стандартным золотым электродом. Зависимость изменений контактной разности  $\Delta V_K$  от удельной радиоактивности  $R$  представлена на рис. 52.

Как связаны друг с другом экспериментальные данные, приведенные на рис. 51 и 52? Чем объясняются сильные изменения  $V_K$  при введении в образец радиоактивного изотопа? Простейшее объяснение может быть основано, как и в случае  $WS_2$ , на предположении о сдвиге электронного равновесия в радиоактивном  $Y_2O_3$ . Если при этом нарушение электронного равновесия малосущественно, то направление изменения  $V_K$  однозначно указывает на смещение уровня Ферми на поверхности образца вверх, что ведет к обогащению поверхности электронами и обеднению ее дырками.

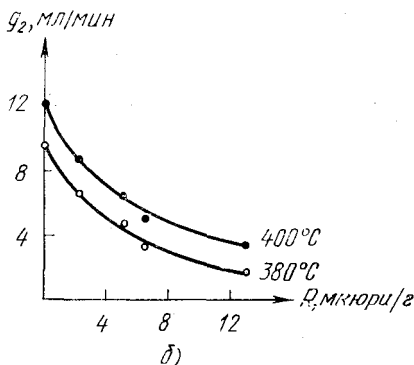
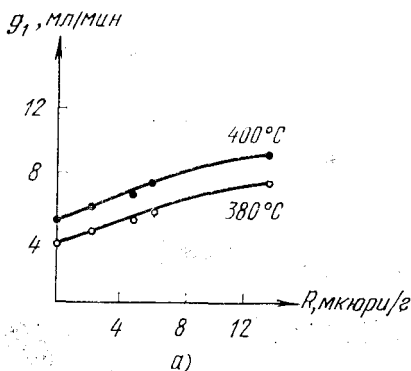


Рис. 51.



Для скоростей дегидрирования  $g_1$  и дегидратации  $g_2$  в рассматриваемом случае применимы выражения (47.15) и (48.16), полученные в главе 16. На рис. 53 приведены

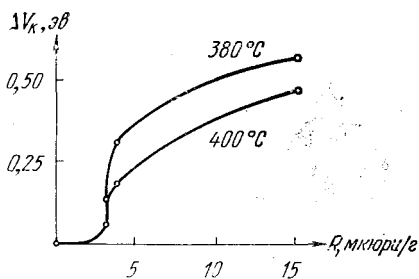


Рис. 52.

соответствующие зависимости  $g_1(n_s)$  и  $g_2(n_s)$ , отнесенные к одному полупроводнику, в предположении, что  $n_{\max}^{(1)} > n_i > n_{\max}^{(2)}$ . Пусть в нерадиоактивном образце  $Y_2O_3$  концентрация электронов  $n_{s0}$  на поверхности находится в области  $n_{\max}^{(2)} < n_{s0} < n_i$ . Такой выбор соответствует экспериментальным данным, согласно которым скорость дегидратации  $g_{02}$  на нерадиоактивном образце превосходит скорость дегидрирования  $g_{01}$  (см. на рис. 51 значения  $g_1$  и  $g_2$  при  $R = 0$ ).

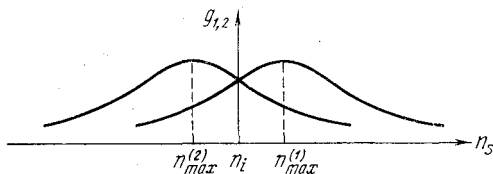


Рис. 53.

Увеличение удельной радиоактивности согласно данным об изменении контактной разности потенциалов  $V_K$  вызывает рост  $n_s$ , т. е. перемещает систему из точки  $n_{s0}$  вправо по горизонтальной оси рис. 53. При этом, как видно из рис. 53,  $g_1$  возрастает, а  $g_2$  падает в согласии с экспериментальными данными, приведенными на рис. 51. Такое поведение обусловлено тем, что в рассматриваемой области  $n_s$  ( $n_{\max}^{(2)} < n_s < n_{\max}^{(1)}$ ) скорость дегидрирования  $g_1$  контролируется нейтрализацией адсорбированных ионов  $H^+$ , предшествующей образованию молекулы  $H_2$ . Этот процесс ускоряется с ростом концентрации электронов  $n_s$ . В то же время скорость дегидратации  $g_2$  лимитируется нейтрализацией ионов  $OH^-$ , которая предшест-

вует образованию молекулы  $H_2O$  и с ростом  $n_s$  замедляется. Другими словами, реакция дегидрирования в указанной области параметров ведет себя как акцепторная, а реакция дегидратации — как донорная.

Выше предполагалось, что радиоактивность приводит главным образом к сдвигу, а не нарушению электронного равновесия в образце. Если же нарушение равновесия велико и более существенно, чем сдвиг, то трактовка полученных в [192] экспериментальных данных становится менее однозначной. Скорости реакций  $g_{01}$  и  $g_{02}$  на нерадиоактивном образце в области  $n_{\max}^{(2)} < n_{s0} < n_{\max}^{(1)}$  можно согласно (47.15) и (48.16) представить в виде:

$$\begin{aligned} g_{01} &= \beta_2 N_1^* [1 + \beta_2/\beta_5 + (\beta_3/\beta_4) (n_H^*/n_{s0})]^{-1}, \\ g_{02} &= \gamma_2 N_2^* [1 + \gamma_2/\gamma_5 + (\gamma_3/\gamma_4) (n_{s0}/n_{OH}^*)]^{-1}. \end{aligned} \quad (51.2)$$

В радиоактивном образце при нарушенном равновесии необходимо использовать для  $g_1$  и  $g_2$  общие выражения (47.12), (47.13) и (48.13), (48.14) соответственно. Из этих выражений при достаточно высоком уровне возбуждения, который следует из данных о контактной разности потенциалов, мы получаем

$$\begin{aligned} g_1 &= \beta_2 N_1^* [1 + \beta_2/\beta_5 + (\beta_3/\beta_4) (p_s/n_s)]^{-1}, \\ g_2 &= \gamma_2 N_2^* [1 + \gamma_2/\gamma_5 + (\gamma_3/\gamma_4) (n_s/p_s)]^{-1}. \end{aligned} \quad (51.3)$$

Экспериментальным данным, как видно из рис. 51, соответствуют следующие неравенства:

$$g_1 > g_{01}; \quad g_2 < g_{02}. \quad (51.4)$$

Согласно (51.2) и (51.3) эти неравенства могут быть выполнены при условиях

$$(n_s/n_{s0}) (n_H^*/p_s) > 1; \quad (n_s/n_{s0}) (n_{OH}^*/p_s) > 1. \quad (51.5)$$

Соотношения (51.5) однозначно не вытекают из данных об изменении  $V_K$  (рис. 52). Поэтому при нарушенном равновесии для интерпретации каталитических свойств необходимы дополнительные сведения об электронном состоянии радиоактивного катализатора и энергетическом спектре адсорбированных на его поверхности частиц.

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ОБЛУЧЕНИЯ  
НА КИНЕТИКУ ХЕМОСОРБЦИИ И ИОННЫЙ ОБМЕН  
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА**

**§ 52. Кинетическая изотерма и энергия активации  
радиационной хемосорбции**

Мы ограничимся здесь рассмотрением кинетики радиационной адсорбции (т. е. адсорбции в поле радиации) на регулярных атомах поверхности [226]. Особенности кинетики адсорбции на поверхностных дефектах [156] обсуждались нами в §§ 12, 13, 15 и 17 в связи с эффектами «памяти» при фотоадсорбции.

В отсутствие облучения, как показано в [227, 228], кинетика хемосорбции определяется характеристическими временами, зависящими от концентраций электронов и дырок на адсорбирующей поверхности полупроводника.

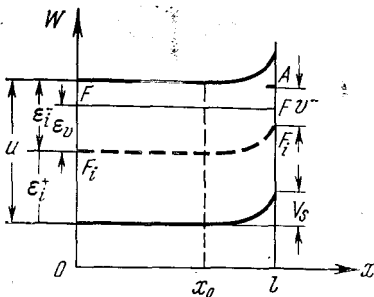


Рис. 54.

схематически изображен на рис. 54; в силу симметрии рассматривается лишь область положительных  $x$ . Обозначения те же, что и в предыдущих главах. Для определенности будем говорить об адсорбции акцепторных частиц.

дырок на адсорбирующей поверхности полупроводника. Радиационный эффект является результатом изменения этих концентраций при облучении.

Как и в предыдущей главе, будем рассматривать полупроводниковый образец в виде пластинки толщиной  $2l$ . Энергетический спектр такого образца в условиях термодинамического равновесия схе-

Тогда  $N(t) = N^0(t) + N^-(t)$ , где  $N(t)$  — полная плотность,  $N^0(t)$  и  $N^-(t)$  — плотность нейтральных и заряженных хемосорбированных частиц в момент времени  $t$ .

Кинетика хемосорбции в условиях облучения при небольших заполнениях может быть описана системой уравнений, аналогичной системе, принятой в [227]:

$$dN^0/dt = [N^0(\infty) - N^0]/\tau^* - (N^0/\tau^0 - N^-/\tau^-), \quad (52.1a)$$

$$dN^-/dt = N^0/\tau^0 - N^-/\tau^-, \quad (52.1b)$$

с начальным условием при  $t = 0$ :

$$N^0 = N^- = 0. \quad (52.2)$$

В (52.1) наряду с кинетикой обмена с газовой фазой отражена кинетика перезарядки адсорбированной молекулы при электронных переходах между ее энергетическим уровнем  $A$  (см. рис. 54) и разрешенными зонами полупроводника. В (52.1)

$$N^0(\infty) = \alpha_1 P N^* \tau^* \exp(-q_1/kT),$$

$P$  — давление,  $N^*$  — плотность адсорбционных центров,  $q_1$  — энергия активации при образовании нейтральной формы адсорбции,  $1/\tau^*$ ,  $1/\tau^0$ ,  $1/\tau^-$  — вероятности десорбции, заряжения и нейтрализации адсорбированной частицы:

$$\begin{aligned} 1/\tau^* &= \alpha_2 \exp(-q_2/kT), \\ 1/\tau^0 &= a_1 n_s + a_2 p^*, \\ 1/\tau^- &= a_1 n^* + a_2 p_s, \end{aligned} \quad (52.3)$$

$q_2$  — энергия адсорбционной связи для нейтральных частиц,  $n^*$  и  $p^*$  — константы типа (44.6),  $a_1$  и  $a_2$  — вероятности захвата электронов и дырок на уровень адсорбированной частицы.

Концентрации электронов и дырок  $n_s(t)$  и  $p_s(t)$  являются граничными значениями функций  $n(x, t)$  и  $p(x, t)$ , которые определяются стандартной системой уравнений непрерывности, Шуассона и рекомбинационной кинетики:

$$\partial n/\partial t = f - r_n - \partial j_n/\partial x; \quad \partial p/\partial t = f - r_p - \partial j_p/\partial x; \quad (52.4)$$

$$\partial F/\partial x = (4\pi/\chi)\rho; \quad (52.5)$$

$$\partial p_r/\partial t = r_p - r_n, \quad n_r + p_r = N_r. \quad (52.6)$$

Здесь  $f$  — скорость генерации электронно-дырочных пар излучением в единице объема,  $F$  — напряженность электрического поля,  $\rho$  — плотность объемного заряда,  $\chi$  — диэлектрическая постоянная полупроводника,  $n_r$  и  $p_r$  — концентрации электронов и дырок на рекомбинационных уровнях,  $N_r$  — концентрация рекомбинационных центров. Выражения для электронного и дырочного потоков  $j_n$  и  $j_p$ , а также для скоростей объемной рекомбинации электронов  $r_n$  и дырок  $r_p$  имеют вид

$$j_n = -D_n \left( \frac{dn}{dx} + \frac{eF}{kT} n \right); \quad j_p = -D_p \left( \frac{dp}{dx} - \frac{eF}{kT} p \right); \quad (52.7)$$

$$\begin{aligned} r_n &= c_n n p_r - c_n n_1 (N_r - p_r); \\ r_p &= c_p p (N_r - p_r) - c_p p_1 p_r, \end{aligned} \quad (52.8)$$

где  $D_n$  и  $D_p$  — диффузионные коэффициенты,  $c_n$  и  $c_p$ ,  $n_1$  и  $p_1$  — константы при заданной температуре, связанные с природой полупроводника и рекомбинационной примеси,  $e$  — абсолютная величина заряда электрона.

Если облучение включается при  $t = t^0 \leq 0$ , т. е. до или одновременно с началом хемосорбции, граничные и начальные условия для системы (52.4)–(52.8) можно записать в виде:

$$\text{при } x = 0: \quad \partial n / \partial x = \partial p / \partial x = \partial p_r / \partial x = 0, \quad F = 0; \quad (52.9)$$

$$\text{при } x = l: \quad j_n = j_{sn} = j_n^a + j_n^r, \quad j_p = j_{sp} = j_p^a + j_p^r; \quad (52.10)$$

$$\partial p_r / \partial t = r_p(l, t) - r_n(l, t), \quad F = F_s = 4\pi\sigma/\chi;$$

$$\text{при } t = t^0 \leq 0: \quad n = n_0(x); \quad p = p_0(x); \quad (52.11)$$

$$p_r = p_{r0}(x); \quad F = F_0(x).$$

Нижний индекс «0» относится к величинам до начала хемосорбции и облучения, потоки электронов  $j_n^a$  и дырок  $j_p^a$  из разрешенных зон на адсорбционных уровнях имеют вид:

$$j_n^a = a_1 (n_s N^0 - n^* N^-); \quad j_p^a = a_2 (p_s N^- - p^* N^0). \quad (52.12)$$

Потоки  $j_n^r$  и  $j_p^r$ , вызванные поверхностной рекомбинацией, выражаются аналогично  $r_n$  и  $r_p$  (см. (52.8)), где, однако, соответствующие величины относятся не к объему, а к поверхности,  $\sigma$  — плотность поверхностного заряда.

Условия (52.9) следуют из симметрии задачи и соответствуют однородной генерации пар в объеме ( $f = \text{const}$ , сильно проникающее внешнее облучение, радиоактивное самооблучение). В случае слабо проникающего излучения вместо (52.9) можно записать при  $x = 0$ :

$$n = n_0(0), \quad p = p_0(0), \quad p_r = p_{r0}(0), \quad F = 0. \quad (52.13)$$

Условия (52.10) обеспечивают зависимость  $n(x, t)$  и  $p(x, t)$  от  $N^0(t)$  и  $N^-(t)$ . Обратная зависимость задается уравнениями (52.1), (52.3). Таким образом, сформулированная задача является самосогласованной и нелинейной.

Для нахождения  $n(x, t)$  и  $p(x, t)$  проинтегрируем уравнения (52.7):

$$\begin{aligned} n(x, t) = n(x_0, t) \exp \left[ - \frac{V(x, t) - V(x_0, t)}{kT} \right] - \\ - (1/D_n) \exp \left[ - \frac{V(x, t) - V(x_0, t)}{kT} \right] \times \\ \times \int_{x_0}^x j_n(x, t) \exp \left[ \frac{V(x, t) - V(x_0, t)}{kT} \right] dx, \quad (52.14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(x, t) = p(x_0, t) \exp \left[ \frac{V(x, t) - V(x_0, t)}{kT} \right] - \\ - (1/D_p) \exp \left[ \frac{V(x, t) - V(x_0, t)}{kT} \right] \times \\ \times \int_{x_0}^x j_p(x, t) \exp \left[ \frac{V(x_0, t) - V(x, t)}{kT} \right] dx, \quad (52.15) \end{aligned}$$

где  $V(x, t) = e \int_0^x F(x, t) dx$ ,  $x_0$  — произвольная точка внутри интервала  $0 \leq x \leq l$ ,  $j_n$  и  $j_p$  согласно (52.4) и (52.10) равны:

$$\begin{aligned} j_n = j_{sn} - \int_x^l (f - r_n - \partial n / \partial t) dx; \\ j_p = j_{sp} - \int_x^l (f - r_p - \partial p / \partial t) dx. \end{aligned} \quad (52.16)$$

Пусть  $x_0$  делит рассматриваемый интервал на две области: область I ( $0 \leq x \leq x_0$ ), в которой  $|V(x, t)| \ll kT$ , и область II ( $x_0 \leq x \leq l$ ), где сосредоточена практически вся разность потенциалов между поверхностью и объемом. Такое разделение всегда можно сделать в «толстом» образце ( $l - x_0 > L$ ,  $L$  — длина экранирования в равновесии). В дальнейшем положим  $V(l, t) = V_s(t) \geq kT$  и будем предполагать, что

$$\left| (1/D_n) \int_{x_0}^l j_n(x, t) \exp [V(x, t)/kT] dx \right| \ll n(x_0, t);$$

$$\left| (1/D_p) \int_{x_0}^l j_p(x, t) \exp [-V(x, t)/kT] dx \right| \ll p(x_0, t).$$
(52.17)

Эти условия обеспечивают сохранение диффузионно-дрейфового равновесия в приповерхностной области образца, которое нарушается адсорбционными токами и токами поверхностной рекомбинации. Их расшифровка будет дана ниже. С учетом сделанных предположений из (52.14), (52.15) находим

$$n_s(t) = n(x_0, t) \exp [-V_s(t)/kT],$$

$$p_s(t) = p(x_0, t) \exp [V_s(t)/kT].$$
(52.18)

Отметим, что  $x_0$  выбран так, что адсорбция практически не влияет на объемные концентрации  $n(x_0, t)$  и  $p(x_0, t)$ . Поэтому зависимость этих величин от времени определяется рекомбинационными процессами, характеризующимися постоянной времени  $\tau$ . Если внешнее облучение включается до начала хемосорбции, так что  $|t^0| > \tau$ , в (52.18) можно заменить  $n(x_0, t)$  и  $p(x_0, t)$  их стационарными значениями ( $t \rightarrow \infty$ )  $n(x_0)$  и  $p(x_0)$ . То же самое справедливо для радиоактивных адсорбентов, если период полураспада значительно превышает время опыта. Наконец, даже если облучение включается после начала адсорбции, в (52.18) по-прежнему можно использовать стационарные значения  $n(x_0)$  и  $p(x_0)$ , если  $\tau$  можно считать малым по сравнению с временами  $\tau^*$ ,  $\tau^0$ ,  $\tau^-$ , характеризующими установление адсорбционного равновесия.

Значения  $n(x_0)$  и  $p(x_0)$  находятся из решения системы уравнений (52.4)—(52.8) в области I в стационарном ре-

жиме. Мы приведем эти значения в наиболее простом случае, когда можно пренебречь «прилипанием» неравновесных носителей заряда и пренебречь поверхностной рекомбинацией по сравнению с объемной:

$$n(x_0) = n_0 + f\tau; \quad p(x_0) = p_0 + f\tau. \quad (52.19)$$

Здесь  $n_0$  и  $p_0$  — равновесные концентрации электронов и дырок в объеме до облучения и адсорбции,  $\tau$  — время жизни неравновесной пары зарядов. Выражение (52.19) справедливо как при слабом, так и при сильном возбуждении. Соответствующие выражения для  $\tau$  можно взять из [103].

Возвратимся к условиям (52.17). Принимая во внимание, что согласно (52.16)

$$j_n(x, t) < j_{sn} = j_n^a + j_n^r, \quad j_p(x, t) < j_{sp} = j_p^a + j_p^r$$

и что  $j_n^r = j_p^r = f\tau s$  ( $s$  — скорость поверхностной рекомбинации), из (52.17), (52.19) получаем

$$\frac{j_n^a + f\tau s}{D_n(n_0 + f\tau)} \int_{x_0}^l \exp \frac{V}{kT} dx \ll 1; \quad (52.20)$$

$$\frac{j_p^a + f\tau s}{D_p(p_0 + f\tau)} \int_{x_0}^l \exp \left( -\frac{V}{kT} \right) dx \ll 1.$$

Можно получить из (52.20) более простые, но жесткие условия, если учесть, что согласно (52.12)

$$j_n^a < a_1 N^0(\infty) n_s, \quad j_p^a < a_2 N^-(\infty) p_s,$$

и положить для упрощения  $a_1 \simeq a_2 = a$ ,  $D_n \simeq D_p = D$ :

$$N(\infty) \ll D/a \cdot (l - x_0) \cdot \exp |V_s/kT|, \quad (52.21)$$

$$[s(l - x_0)/D] \exp |V_s/kT| \ll 1. \quad (52.22)$$

В частности, для значений параметров, характерных для германия ( $D \simeq 100$  см<sup>2</sup>/сек,  $a \simeq 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/сек,  $l - x_0 \simeq 10^{-4} - 10^{-5}$  см,  $\exp |V_s/kT| \simeq 10^2 - 10^3$ ), получаем

$$N(\infty) \ll 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}; \quad s \ll 10^4 \text{ см/сек.}$$

Итак, при выполнении условий (52.21), (52.22) применение квазиравновесных больцмановских выражений (52.18) для  $n_s$  и  $p_s$  обосновано. Другими словами, квази-



уровни Ферми для электронов и дырок при этих условиях не зависят от  $x$ . Такое приближение неоднократно использовалось нами в предыдущих главах, а также другими авторами [229] при рассмотрении фотоадсорбционных явлений. Это же приближение было использовано в [227, 228] при исследовании кинетики адсорбции без облучения, т. е. при  $f = 0$ . В последнем случае, как видно из (52.20), для его справедливости достаточно выполнения неравенства (52.21).

Перейдем к решению системы (52.1), (52.2), используя значения  $n_s$  и  $p_s$ , полученные выше. Сначала мы проанализируем случай, когда адсорбция практически не изменяет заряда поверхности ( $eN^-(\infty) \ll \sigma$ ) и, следовательно, не влияет на поверхностный потенциал  $V_s$ . Такая ситуация возникает при большой плотности «биографических» поверхностных состояний. Позже мы снимем это ограничение. При  $V_s = \text{const}$  система (52.1), (52.2) становится линейной, и ее общее решение принимает вид [226, 227]:

$$N^0(t) = N^0(\infty) \left[ 1 - \frac{\tau_1(\tau_2 - \tau^*)}{\tau^*(\tau_2 - \tau_1)} \exp(-t/\tau_1) + \frac{\tau_2(\tau_1 - \tau^*)}{\tau^*(\tau_2 - \tau_1)} \exp(-t/\tau_2) \right], \quad (52.23a)$$

$$N^-(t) = N^0(\infty) \frac{\tau^-}{\tau^0} \left[ 1 + \frac{\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \exp(-t/\tau_1) - \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \exp(-t/\tau_2) \right], \quad (52.23b)$$

$$N(t) = N^0(t) + N^-(t). \quad (52.23в)$$

При условиях  $\tau^0, \tau^- \ll \tau^*$  или  $\tau^0, \tau^- \gg \tau^*$  (в дальнейшем мы будем считать их выполненными) имеем

$$\tau_1 = (1/\tau^* + 1/\tau^0 + 1/\tau^-)^{-1}, \quad \tau_2 = \tau^* \tau^- / \tau_1, \quad \tau_1 \ll \tau_2. \quad (52.24)$$

Напомним, что  $\tau^0$  и  $\tau^-$  зависят от облучения. При  $f = 0$   $\tau_0$  и  $\tau^-$  переходят в  $\tau_0^0$  и  $\tau_0^-$ , соответственно (52.23) переходят в решения, полученные в [227]. В дальнейшем мы будем интересоваться суммарными кинетическими кривыми  $N(t)$  и  $N_0(t)$ , обычно наблюдаемыми экспериментально.

Из (52.23) находим

$$N(t) = \frac{N^0(\infty)}{\tau_2 - \tau_1} \left[ \frac{\tau_1 \tau^-}{\tau^*} (1 - e^{-t/\tau_1}) + \tau_2 \left( 1 + \frac{\tau^-}{\tau^0} - \frac{\tau_1}{\tau^*} \right) (1 - e^{-t/\tau_2}) \right]. \quad (52.25)$$

При  $\tau^* \gg \tau^-$ ,  $\tau^0$  согласно (52.24)  $\tau_1 = (1/\tau^- + 1/\tau^0)^{-1}$ ,  $\tau_2 = \tau^* (1 + \tau^-/\tau^0)$ . Учитывая также равенство  $N^-(\infty) = N^0(\infty)(\tau^-/\tau^0)$ , вытекающее из (52.23б), получаем из (52.25):

$$N(t) = N^0(\infty) (1 + \tau^-/\tau^0) (1 - e^{-t/\tau_2}) = N(\infty) (1 - e^{-t/\tau_2}). \quad (52.26)$$

Видим, что равновесие между нейтральной и заряженной формами хемосорбции при облучении сохраняется в течение всего процесса хемосорбции, причем облучение существенно лишь при  $\tau^- \geq \tau^0$ . Этот результат, как и следовало ожидать, совпадает с полученным ранее в [230], где предположение о сохранении равновесного соотношения между  $N^0(t)$  и  $N^-(t)$  в процессе хемосорбции было сделано с самого начала. При переходе к необлученному образцу ( $f = 0$ ) согласно (52.3), (52.18), (52.19) имеем  $n_{s0} < n_s$ ,  $p_{s0} < p_s$  и соответственно  $\tau_0^0 > \tau^0$ ,  $\tau_0^- > \tau^-$ . Если по-прежнему  $\tau^* > \tau_0^0, \tau_0^-$ , то кинетическая кривая  $N_0(t)$  на необлученном образце сохраняет вид (52.26), причем характерное время  $\tau_{20} = \tau^* (1 + \tau_0^-/\tau_0^0)$  может быть как больше, так и меньше  $\tau_2$ . В противном случае характер  $N_0(t)$  изменяется.

При  $\tau^* \ll \tau^-$ ,  $\tau^0$  согласно (52.24)  $\tau_1 \simeq \tau^*$ ,  $\tau_2 \simeq \tau^-$  и из (52.25) получаем

$$N(t) = N^0(\infty) \left[ (1 - e^{-t/\tau_1}) + (\tau^-/\tau^0 + \tau^*/\tau^0 + \tau^*/\tau^-) (1 - e^{-t/\tau_2}) \right]. \quad (52.27)$$

Наибольший интерес представляет случай  $\tau^- \geq \tau^0$ , в котором нельзя пренебрегать заряженной формой хемосорбции. Из (52.27), учитывая, что  $\tau^*/\tau^0 \ll 1$ ,  $\tau^*/\tau^- \ll 1$ , находим

$$N(t) = N^0(\infty) \left[ (1 - e^{-t/\tau_1}) + (\tau^-/\tau^0) (1 - e^{-t/\tau_2}) \right]. \quad (52.28)$$

Процесс, как видим, состоит из двух стадий: быстрой (с постоянной времени  $\tau_1 \simeq \tau^* \ll \tau_2$ ), определяемой установлением адсорбционного равновесия с газовой фазой, и медленной (с постоянной времени  $\tau_2 \simeq \tau^-$ ), лимитируемой установлением электронного равновесия между нейтральной и заряженной формами хемосорбции. При снятии облучения процесс описывается аналогично, так как неравенство  $\tau^* \ll \tau_0^-, \tau_0^0$  является более сильным, чем  $\tau \ll \tau^-, \tau^0$ . При этом вторая стадия еще более замедляется ( $\tau_0^- > \tau^-$ ). Подчеркнем, что если  $\tau^- \ll \tau^0$ , то как при  $\tau^* \gg \tau^-, \tau^0$ , так и при  $\tau^* \ll \tau^-, \tau^0$  из (52.26) и (52.27) получаем кинетику, практически не зависящую от электронных параметров полупроводника и не чувствительную к облучению:

$$N(t) = N^0(\infty)[1 - \exp(-t/\tau^*)]. \quad (52.29)$$

Исследуем теперь зависимость скорости хемосорбции при облучении от температуры. Дифференцируя (52.25) по  $t$ , находим

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N^0(\infty)}{\tau_2 - \tau_1} [(\tau^-/\tau^*) e^{-t/\tau_1} + (1 + \tau^-/\tau^0 - \tau_1/\tau^*) e^{-t/\tau_2}]. \quad (52.30)$$

Учитывая (52.24), легко выделить три участка на кривой  $N(t)$ , на которых  $dN/dt$  практически не меняется во времени:

$$dN/dt \simeq N^0(\infty)/\tau^* \quad \text{при } t \ll \tau_1, \quad (52.31)$$

$$dN/dt \simeq$$

$$\simeq \left\{ \begin{array}{l} N^0(\infty)/\tau^*, \quad \tau^* \gg \tau^-, \tau_0^0 \\ N^0(\infty)/\tau^0, \quad \tau^* \ll \tau^-, \tau^0 \end{array} \right\} \quad \text{при } \tau_1 \ll t \ll \tau_2, \quad (52.32a)$$

$$(52.32b)$$

$$dN/dt \rightarrow 0 \quad \text{при } \tau_2 \ll t. \quad (52.33)$$

Очевидно, что в случаях (52.31), (52.32a) и (52.33) облучение не изменяет, а в случае (52.32b) может изменить температурную зависимость  $dN/dt$ . Действительно, подставляя в (52.32b) значения  $\tau^0$  и  $N^0(\infty)$  и учитывая (52.18), получаем при условии  $n_s \gg p^*$  (т. е. при не слишком низком положении квазиуровня Ферми, обеспечивающем зарядку адсорбированной частицы в основном через зону

проводимости):

$$dN/dt = B_1 P [n_0(x_0) + \Delta n(x_0)] \exp [-(q_1 - q_2 + V_s)/kT]. \quad (52.34)$$

Константа  $B_1$  слабо зависит от температуры. Отметим, что (52.32б) можно получить непосредственно из (52.1). Это означает, что в (52.34) и последующих формулах можно снять предположение о слабом влиянии адсорбции на поверхностный заряд и считать

$$V_s = V_s(N^-).$$

Полагая в (52.34)  $\Delta n(x_0) = 0$ ,  $V_s = V_{s0}$  и учитывая, что  $n_0(x_0) \sim \exp [-(\epsilon_i^- - \epsilon_v)/kT]$ , находим энергию активации хемосорбции  $E$  на необлученном образце (см. также [227, 228]):

$$E_0 = q_1 - q_2 + \epsilon_i^- - \epsilon_v + V_{s0}. \quad (52.35)$$

При низком уровне возбуждения ( $\Delta n(x_0) \ll n_0(x_0)$ ,  $V_s \simeq V_{s0}$ ) облучение согласно (52.34) слабо влияет на  $E_0$ . При высоком уровне возбуждения ( $\Delta n(x_0) \gg n_0(x_0)$ ) из (52.34) и (52.35) получаем

$$E = q_1 - q_2 + V_s; \quad \Delta E = E - E_0 = -(\epsilon_i^- - \epsilon_v) + V_s - V_{s0}. \quad (52.36)$$

До сих пор мы рассматривали адсорбцию акцепторного газа. Аналогичные результаты получаются в случае адсорбции доноров. Для этого достаточно в полученных выше выражениях поменять местами величины  $\tau^0$  и  $\tau^-$  [226].

Физический смысл изменения энергии активации при облучении очевиден: при сильном возбуждении электроны (дырки), участвующие в хемосорбции, создаются в объеме образца за счет радиационной, а не тепловой энергии, и лишь при движении к поверхности они должны преодолевать энергетический барьер  $V_s$ , поскольку избыток энергии, полученной от радиации, оказывается уже растраченным.

Этот результат применим и к влиянию облучения на энергию активации каталитических процессов, если ско-

рость последних пропорциональна  $n_s$  или  $p_s$  (см. главы 16 и 17). Заметим, что в рассматриваемых случаях электроны и дырки выступают по существу в роли адсорбционных или каталитических центров. Таким образом, изменение энергии активации гетерогенного процесса при облучении связано прежде всего с изменением энергии активации активных центров поверхности. Этот вывод является общим, он справедлив и в тех случаях, когда центрами адсорбции или катализа являются не только свободные электроны и дырки, но и структурные дефекты поверхности.

Возвращаясь к (52.36), видим, что  $\Delta E$  определяется величиной  $\epsilon_i^- - \epsilon_v$  (или  $\epsilon_i^+ + \epsilon_v$ ). Следовательно, высокоомные полупроводники и изоляторы, где  $\epsilon_i^- - \epsilon_v$  и  $\epsilon_i^+ + \epsilon_v$  велики, должны быть более чувствительны к радиационному воздействию, чем низкоомные полупроводники. Кроме того, согласно (52.34) радиационное воздействие на энергию активации усиливается в области низких температур, так как при этом возрастает отношение  $\Delta n(x_0)/n_0(x_0)$ . Усиление радиационной чувствительности при низких температурах и при переходе к высокоомным полупроводникам и изоляторам является хорошо известным экспериментальным фактом, отмеченным в § 46.

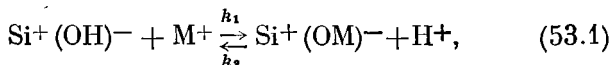
Из (52.36) следует, что при адсорбции акцепторов, если  $V_s < 0$  и  $|V_s| \geq q_1 - q_2$ , имеем  $E \leq 0$ . При адсорбции доноров  $E \leq 0$ , если  $V_s \geq q_1 - q_2 > 0$  [226]. При  $E < 0$  скорость хемосорбции падает с ростом температуры. Подобная зависимость может иметь место и в тех случаях, когда центрами адсорбции служат структурные дефекты, возникшие при облучении. С ростом температуры вследствие отжига дефектов концентрация таких центров, а следовательно, и скорость процесса могут падать.

Выше мы рассматривали лишь ионизационные процессы как причину изменения  $n_s$  и  $p_s$ . В условиях жесткой радиации наряду с ионизацией могут стать существенными и другие факторы (образование дефектов решетки, примесей, заряджение и т. д.). Сдвигая электронное равновесие, эти факторы могут вызвать согласно (52.35) как уменьшение, так и увеличение энергии активации, что находится в соответствии с экспериментальными данными.

### § 53. Влияние облучения на процессы ионного обмена на поверхности полупроводника

Изучение ионного обмена на поверхности полупроводников и влияния на него радиации представляет практический интерес для полупроводниковой электроники. Процессы ионного обмена ответственны за адсорбцию поверхностью полупроводника ионов металлов и других элементов из растворов электролитов, применяемых в технологии изготовления приборов. Исследование и контроль этих процессов ведется методом радиоактивных индикаторов [231]. При этом возникает вопрос о влиянии радиоактивности, введенной в раствор, на скорость ионного обмена и адсорбционную способность полупроводника в стационарном режиме.

В этом параграфе мы выясним условия, при которых следует ожидать влияния радиоактивности на адсорбцию ионов окисленной поверхностью кремния [232]. Аналогичные результаты получены и для германия [233]. В соответствии с экспериментальными данными [232, 233] считаем, что в обычных условиях образцы Si покрыты тонким слоем окисла  $\text{SiO}_2$ , внешняя поверхность которого гидратирована. Каждая из OH-групп, покрывающих поверхность, образует с граничным атомом Si поверхностный комплекс  $\text{Si}^+(\text{OH})^-$ . Адсорбция ионов металла  $\text{M}^+$  из раствора на такой поверхности идет с участием этих комплексов по схеме ионного обмена



где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости ионного обмена, зависящие от энергий связи ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{M}^+$  в поверхностных центрах  $\text{Si}^+(\text{OH})^-$  и  $\text{Si}^+(\text{OM})^-$ ;

$$k_1 \sim \exp(-E_1/kT), \quad k_2 \sim \exp(-E_2/kT)$$

( $E_1$  и  $E_2$  — энергии связи  $\text{H}^+$  и  $\text{M}^+$ ). Заметим, что связь OH- и OM-групп с поверхностью осуществляется при участии электрона, затаянутого с поверхностного атома кремния на атом кислорода. В зонной энергетической схеме этому электрону, локализованному на поверхностных центрах  $\text{Si}^+(\text{OH})^-$  и  $\text{Si}^+(\text{OM})^-$ , отвечают энергетические

уровни  $E_H$  и  $E_M$  (рис. 55). Мы полагаем, что электрон, локализованный на уровнях  $E_H$  и  $E_M$ , может делокализоваться и уйти в объем в результате следующих процессов: а) теплового возбуждения в зону проводимости окисла, б) захвата дырки из валентной зоны окисла, в) туннельного «просачивания» через окисел и теплового возбуждения в зону проводимости полупроводника, г) туннельного «просачивания» через окисел и захвата дырки из валентной

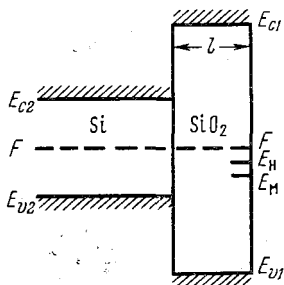
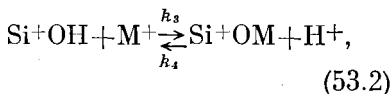


Рис. 55.

ной зоны полупроводника. Делокализация электрона превращает нейтральные центры  $\text{Si}^+(\text{OH})^-$  и  $\text{Si}^+(\text{O})^-$  в положительно заряженные  $\text{Si}^+\text{OH}$  и  $\text{Si}^+\text{OM}$ . При этом изменяется энергия связи  $\text{H}^+$  и  $\text{M}^+$  на поверхности и открывается второй путь реакции:



характеризуемый константами  $k_3$  и  $k_4$ . Если энергия связи  $\text{H}^+$  и  $\text{M}^+$  на положительно заряженных центрах меньше, чем на нейтральных, то  $k_3 > k_1$ ,  $k_4 > k_2$ , и второй путь реакции более интенсивен. Ясно, что чем больше доля заряженных поверхностных центров, тем больший вклад дает второй путь и тем интенсивнее идет суммарная реакция.

Электронные переходы, превращающие нейтральные центры в заряженные, в отсутствие радиации являются тепловыми. Радиация интенсифицирует эти переходы, увеличивает долю заряженных центров и тем самым изменяет вклады обоих путей реакции в суммарный «выход».

Для нахождения изотермы адсорбции ионов с учетом влияния радиации необходимо решить следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} dN_M/dt &= N_H/\tau_M - N_M/\tau_H - N_M/\tau_M^p + N_M^*/\tau_M^n = 0; \\ dN_M^*/dt &= N_H^*/\tau_M^* - N_M^*/\tau_H^* - N_M^*/\tau_M^n + N_M/\tau_M^p = 0; \\ dN_H/dt &= N_M/\tau_H - N_H/\tau_M - N_H/\tau_H^p + N_H^*/\tau_H^n = 0; \\ dN_H^*/dt &= N_M^*/\tau_H^* - N_H^*/\tau_M^* - N_H^*/\tau_H^n + N_H/\tau_H^p = 0. \end{aligned} \quad (53.3)$$

Здесь приняты обозначения:  $N_M, N_M^*$  — плотность комплексов  $\text{Si}^+(\text{OM})^-$  и  $\text{Si}^+\text{OM}$ ;  $N_H, N_H^*$  — плотность комплексов  $\text{Si}^+(\text{OH})^-$  и  $\text{Si}^+\text{OH}$ ;  $\tau_M, \tau_H$  — времена, характеризующие скорость адсорбции ионов  $M^+$  и  $H^+$  на нейтральных центрах;  $\tau_M^*, \tau_H^*$  — те же величины для заряженных центров;  $\tau_M^n, \tau_H^n$  — времена, характеризующие захват электрона положительно заряженными центрами  $\text{Si}^+\text{OM}$  и  $\text{Si}^+\text{OH}$ ;  $\tau_M^p, \tau_H^p$  — времена, характеризующие захват дырки нейтральными центрами  $\text{Si}^+(\text{OM})^-$  и  $\text{Si}^+(\text{OH})^-$ ,

$$\begin{aligned} \tau_M &= (k_1 P_M)^{-1}, & \tau_M^* &= (k_3 P_M)^{-1}, \\ \tau_H &= (k_2 P_H)^{-1}, & \tau_H^* &= (k_4 P_H)^{-1}; \end{aligned} \quad (53.4)$$

$$\begin{aligned} \tau_M^n &= (a_1 n + a_2 p_M^*)^{-1}, & \tau_M^p &= (a_1 n_M^* + a_2 p)^{-1}, \\ \tau_H^n &= (b_1 n + b_2 p_H^*)^{-1}, & \tau_H^p &= (b_1 n_H^* + b_2 p)^{-1}, \end{aligned} \quad (53.5)$$

$P_M$  и  $P_H$  — концентрации  $M^+$  и  $H^+$  в растворе;  $a_1, b_1$  и  $a_2, b_2$  — коэффициенты захвата электронов и дырок соответствующими центрами. Концентрации  $n, p, n_M^*, p_M^*, n_H^*, p_H^*$  имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} n &= n_1^0 + \Delta n_1 + (n_2^0 + \Delta n_2) \exp(-l/\lambda_n); \\ p &= p_1^0 + \Delta p_1 + (p_2^0 + \Delta p_2) \exp(-l/\lambda_p); \\ n_M^* &= N_{c1} \exp[-(E_{c1} - E_M)/kT] + \\ &\quad + N_{c2} \exp[-(E_{c2} - E_M)/kT] \exp(-l/\lambda_n); \\ p_M^* &= N_{v1} \exp[-(E_M - E_{v1})/kT] + \\ &\quad + N_{v2} \exp[-(E_M - E_{v2})/kT] \exp(-l/\lambda_p); \\ n_H^* &= N_{c1} \exp[-(E_{c1} - E_H)/kT] + \\ &\quad + N_{c2} \exp[-(E_{c2} - E_H)/kT] \exp(-l/\lambda_n); \\ p_H^* &= N_{v1} \exp[-(E_H - E_{v1})/kT] + \\ &\quad + N_{v2} \exp[-(E_H - E_{v2})/kT] \exp(-l/\lambda_p); \end{aligned} \quad (53.6)$$

$$\Delta n_1 = \Delta p_1 = \xi_1 \tau_1 R, \quad \Delta n_2 = \Delta p_2 = \xi_2 \tau_2 R;$$

$n_1^0, p_1^0$  — равновесные концентрации электронов и дырок в окисле;  $\Delta n_1, \Delta p_1$  — неравновесные добавки, вызванные облучением;  $n_2^0, p_2^0$  — равновесные концентрации в полупроводнике;  $\Delta n_2, \Delta p_2$  — неравновесные добавки к ним;



$N_{ci}$ ,  $N_{vi}$  ( $i = 1, 2$ ) — эффективные плотности состояний в разрешенных зонах окисла и полупроводника;  $E_{ci}$ ,  $E_{vi}$  — края разрешенных зон в окисле и полупроводнике (см. рис. 55);  $l$  — толщина окисла;  $\lambda_n$ ,  $\lambda_p$  — характерные длины туннельного «просачивания» электронов из разрешенных зон полупроводника через слой окисла;  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  — времена жизни электронно-дырочных пар в окисле и полупроводнике;  $R$  — удельная радиоактивность раствора;  $\xi_1$  и  $\xi_2$  — константы, характеризующие скорость генерации неравновесных пар в окисле и полупроводнике на единицу удельной радиоактивности раствора.

Решение уравнений (53.3) дает искомую изотерму адсорбции ионов металла  $\tilde{N}_M = \tilde{N}_M(P_M)$  в виде

$$\tilde{N}_M = N_M + N_M^* = N \left[ 1 + \frac{k_3 P_H (1 + f_H) (1 + k_4/k_3) f_M}{k_1 P_M (1 + f_M) (1 + k_2/k_1) f_H} \right]^{-1}. \quad (53.7)$$

Здесь  $N = N_M + N_M^* + N_H + N_H^*$  — полное число адсорбционных центров на поверхности,

$$f_M = N_M^*/N_M = \frac{\tau_M^n}{\tau_M^p} \frac{1 + \tau_M/\tau_H^p + \tau_M^*/\tau_H^n + (\tau_M/\tau_H) (\tau_M^p/\tau_H^p)}{1 + \tau_M/\tau_H^p + \tau_M^*/\tau_H^n + (\tau_M^*/\tau_H^*) (\tau_M^n/\tau_H^n)}, \quad (53.8)$$

$$f_H = N_H^*/N_H = \frac{\tau_H^n}{\tau_H^p} \frac{1 + \tau_H/\tau_M^p + \tau_H^*/\tau_M^n + (\tau_H/\tau_M) (\tau_H^p/\tau_M^p)}{1 + \tau_H/\tau_M^p + \tau_H^*/\tau_M^n + (\tau_H^*/\tau_M^*) (\tau_H^n/\tau_M^n)}. \quad (53.9)$$

Функции  $f_M$  и  $f_H$  и соответственно изотерма (53.7) зависят согласно (53.5) и (53.6) от удельной радиоактивности раствора  $R$ . Радиация увеличивает концентрацию электронов и дырок в окисле и полупроводнике и тем самым влияет на электронные времена  $\tau_M^n$ ,  $\tau_M^p$  и  $\tau_H^n$ ,  $\tau_H^p$ . В результате изменяются доли  $f_M$  и  $f_H$  заряженных поверхностных комплексов.

Полагая в (53.6)  $R = 0$ , получаем из (53.7)—(53.9) равновесную изотерму  $\tilde{N}_M^0$ . Индекс «0» в дальнейшем означает величины в отсутствие радиации.

Радиационный эффект будем характеризовать, как и в предыдущих главах, величиной

$$\Phi = (\tilde{N}_M - \tilde{N}_M^0) / \tilde{N}_M^0.$$

Из (53.7)—(53.9) получаем

$$\Phi = \frac{k_3 P_H}{k_1 P_M} (\varphi^0 - \varphi) \left[ 1 + \frac{k_3 P_H}{k_1 P_M} \varphi \right]^{-1},$$

$$\varphi = (1 + f_H) [1 + (k_4/k_3) f_M] / (1 + f_M) [1 + (k_2/k_1) f_H], \quad (53.10)$$

$$\varphi^0 = (1 + f_H^0) [1 + (k_4/k_3) f_M^0] / (1 + f_M^0) [1 + (k_2/k_1) f_H^0].$$

Зная параметры окисла и полупроводника, а также вид и энергию излучения, можно при заданной  $R$  рассчитать  $f_M$ ,  $f_H$ ,  $f_M^0$ ,  $f_H^0$  и оценить радиационный эффект. Для численных оценок примем следующие значения параметров:  $N_{ci} \simeq N_{vi} \simeq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $E_{c1} - E_{v1} \simeq 8 \text{ эв}$ ,  $E_{c1} - E_M \simeq 4,5 \text{ эв}$ ,  $E_{c1} - E_H \simeq 4,4 \text{ эв}$ ,  $E_{c2} - E_{v2} \simeq 1,1 \text{ эв}$ ,  $E_{c2} - E_M \simeq 1,05 \text{ эв}$ ,  $E_{c2} - E_H \simeq 0,95 \text{ эв}$ ,  $l \simeq 100 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_n \simeq \lambda_p \simeq 2 \text{ \AA}$ ,  $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $a_1 \simeq a_2 \simeq b_1 \simeq b_2 \simeq 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$ . Используя эти значения, из (53.5) и (53.6) находим:

$$\begin{aligned} n^0 = p^0 &= 10^{-12} \text{ см}^{-3}, \quad n_M^* \simeq 10^{-20} \text{ см}^{-3}, \quad n_H^* \simeq 5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3}, \\ p_M^* &\simeq 10^{-4} \text{ см}^{-3}, \quad p_H^* \simeq 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3}, \quad (\tau_M^n)^0 \simeq 10^{14} \text{ сек}, \\ (\tau_H^n)^0 &\simeq 10^{16} \text{ сек}, \quad (\tau_M^p)^0 \simeq (\tau_H^p)^0 \simeq 10^{22} \text{ сек}. \end{aligned} \quad (53.11)$$

Основной вклад в электронные процессы в отсутствие радиации, как показывают оценки, вносит туннельное «просачивание» сквозь слой окисла. Однако при данной толщине окисла ( $l \simeq 100 \text{ \AA}$ ) интенсивность этих процессов крайне мала. Поэтому электронные времена  $(\tau_{M,H}^n)^0$  и  $(\tau_{M,H}^p)^0$ , как видно из (53.11), намного превосходят адсорбционные времена  $\tau_M$  и  $\tau_H$ , которые согласно экспериментальным данным не превышают  $\sim 10^3 \text{ сек}$ . Ниже мы покажем, что при данной толщине окисла это соотношение между электронными и адсорбционными временами сохраняется и при облучении вплоть до очень высоких значений  $R$ .

При указанном соотношении времен легко убедиться, что  $f_M / f_H = k_2 k_3 / k_1 k_4$ , и из (53.7) — (53.11) находим:

$$f_M^0 \ll 1, f_H^0 \ll 1, \varphi^0 \simeq 1, \quad (53.12)$$

$$\varphi = [1 + (k_1 k_4 / k_2 k_3) f_M] (1 + f_M)^{-1},$$

$$\tilde{N}_M^0 = N (1 + k_3 P_H / k_1 P_M)^{-1}, \quad (53.13)$$

$$\Phi = \frac{f_M (1 - k_1 k_4 / k_2 k_3)}{1 + k_1 P_M / k_3 P_H + f_M (k_1 P_M / k_3 P_H + k_1 k_4 / k_2 k_3)}. \quad (53.14)$$

Мы видим, что в отсутствие облучения доля заряженных поверхностных центров ничтожна ( $f_M^0 \ll 1, f_H^0 \ll 1$ ) и изотерма адсорбции подчиняется уравнению (53.13), не зависящему от электронных параметров. При включении радиации изменение адсорбционной способности описывается критерием (53.14). При  $(k_1 k_4 / k_2 k_3) \simeq 1$  радиация в равной степени ускоряет как адсорбцию ионов металла, так и водорода, так что согласно (53.14)  $\Phi = 0$ . Адсорбционная способность поверхности кремния по отношению к ионам металла возрастает при облучении, лишь если  $(k_1 k_4 / k_2 k_3) < 1$ . При этом, если  $(k_1 P_M / k_3 P_H) \gg 1$  (участок насыщения равновесной изотермы), то

$$\Phi < (k_3 P_H / k_1 P_M) \ll 1.$$

Если же  $(k_1 P_M / k_3 P_H) \ll 1$  (начальный участок равновесной изотермы), то

$$\Phi = f_M (1 - k_1 k_4 / k_2 k_3) / [1 + (k_1 k_4 / k_2 k_3) f_M]. \quad (53.15)$$

В этом случае радиационный эффект мог бы стать наблюдаем при  $f_M \geq 1$ , т. е. при достаточно высоких значениях  $R$ . Условие  $f_M \geq 1$  с учетом (53.5), (53.6), (53.8) и (53.11) принимает вид

$$R \geq R_{\min} \simeq \frac{P_H^* (k_1 k_4 / k_2 k_3)}{\xi_1 \tau_1 (1 - k_1 k_4 / k_2 k_3)}. \quad (53.16)$$

Полагая  $\xi_1 \simeq 10^{13} - 10^{14} \text{ (см}^3 \cdot \text{сек)}^{-1} \cdot \text{(кюри/г)}^{-1}$ ,  $\tau_1 \simeq \simeq 10^{-9} \text{ сек}$ ,  $k_2 k_3 / k_1 k_4 \geq 5$  и используя из (53.11) значение  $P_H^* = 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3}$ , находим  $R_{\min} \simeq 10^{-11} - 10^{-12} \text{ кюри/г}$ . Крайне низкое значение  $R_{\min}$  на первый взгляд противоречит экспериментальным данным, согласно которым радиационный эффект отсутствовал при значительно больших значениях  $R$  [232, 233]. В действительности проти-

воречия нет, так как полученный выше результат, обусловленный накоплением радиационного эффекта в окисле («электронная память»), справедлив только в стационарном режиме. В эксперименте же степень заряжения поверхностных центров далека от стационарной. Действительно, длительность заряжения центров характеризуется электронными временами  $\tau_M^n, \tau_M^p$  и  $\tau_H^n, \tau_H^p$  (см. (53.5)), которые при реально используемых  $R$  на много порядков превышают адсорбционные времена  $\tau_M$  и  $\tau_H$ , характеризующие длительность эксперимента. Например, при  $R \sim 10$  мкюри/г оценка дает:

$$\tau_H^n = \tau_H^p \simeq \tau_M^n \simeq \tau_M^p \simeq (\xi_1 a_1 \tau_1 R)^{-1} \simeq 10^7 - 10^8 \text{ сек},$$

т. е. стационарное заряжение наступает за время порядка года. За время эксперимента ( $t < 10^3$  сек) успевает зарядиться лишь ничтожная доля поверхностных центров (в данном случае  $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ ), влияние которой лежит в пределах ошибки эксперимента. С другой стороны, для того, чтобы перезарядка поверхностных центров стала существенной, необходимо, чтобы электронные времена стали сравнимы с временем проведения эксперимента. Оценка показывает, что для этого (при принятых значениях параметров) необходимы значения  $R \sim 10^2 - 10^3$  кюри/г. В эксперименте значения  $R$  раствора были значительно меньшими.

Таким образом, наблюдаемое экспериментально отсутствие радиационного влияния на ионный обмен обусловлено с точки зрения рассматриваемого механизма слабой степенью перезарядки поверхностных адсорбционных центров, осуществляемой в процессе адсорбции ионов под действием облучения.

Подчеркнем важную роль, которую играет в оценке радиационного эффекта толщина окисного слоя, покрывающего полупроводник. Это связано с тем, что электронные времена в значительной степени определяются туннелированием электронов через слой окисла. В частности, при уменьшении толщины окисного слоя вдвое ( $l \simeq \simeq 50 \text{ \AA}$ ) электронные времена резко падают и приближаются к адсорбционным, однако при этом сильно возрастают значения  $R_{\min}$ , необходимые для наблюдения эффекта [233].

### § 54. Заключительные замечания и некоторые теоретические прогнозы

В третьей части книги проведено теоретическое исследование ряда вопросов, связанных с воздействием корпускулярного и гамма-облучения на поверхностные физико-химические свойства полупроводников. Мы рассмотрели вероятные электронные механизмы влияния радиации на адсорбционное равновесие, кинетику адсорбции, каталитическую активность и селективность полупроводника. Как правило, эти механизмы связаны с изменением под действием радиации зарядового состояния адсорбированных молекул или поверхностных дефектов, выступающих в качестве адсорбционных и каталитических центров. Такая перезарядка изменяет форму адсорбционной связи и реакционную способность адсорбированных молекул.

Облучение осуществляет перезарядку обычно не непосредственно, а путем сдвига электронного равновесия в полупроводнике или возбуждения неравновесных носителей заряда в результате проявления характерных радиационных факторов (образование структурных дефектов, ионизация, ядерные превращения и т. д.).

Нередко существенным оказывается рекомбинационный механизм влияния радиации, сопровождающийся возбуждением поверхностных активных центров и адсорбированных молекул за счет энергии, выделяющейся при их перезарядке или поверхностной рекомбинации. Это один из эффективных механизмов трансформации энергии излучения в энергию, необходимую для ускорения химических процессов на поверхности полупроводника.

В ряде случаев наблюдаемые радиационные эффекты обусловлены образованием на поверхности в результате облучения новых структурных дефектов, способных стать активными адсорбционными и каталитическими центрами.

Количественный анализ различных механизмов влияния радиации позволил сформулировать критерии величины и знака ряда радиационных эффектов на поверхности полупроводника, выяснить их зависимость от интенсивности и дозы облучения, «биографии» полупроводника, химической природы адсорбированных молекул, температуры и других условий эксперимента. Эти результаты, как следует из предыдущего изложения (см. главы 15—

18), позволили с единой точки зрения рассмотреть и интерпретировать различные и на первый взгляд противоречащие друг другу экспериментальные факты.

Наряду с этим ряд результатов представляет собой теоретические прогнозы, экспериментальная проверка которых важна для подтверждения и дальнейшего развития теории. Остановимся на некоторых из этих результатов.

1. Как отмечено в § 44, полупроводник, подвергнутый предварительному облучению, оказывается в метастабильном состоянии с повышенной плотностью радиационных структурных дефектов («решеточная память»). Изменение адсорбционной способности в этом случае описывается формулами (44.19), согласно которым знак радиационного эффекта зависит от того, «вводит» ли облучение в объем образца преимущественно донорные или акцепторные дефекты. С другой стороны, этим же определяется согласно (44.17) и характер изменения электропроводности в облученном образце. Таким образом, должна существовать корреляция между знаком радиационного эффекта в адсорбции и направлением изменения электропроводности полупроводника в результате облучения. В частности, проводимость полупроводника  $n$ -типа и его адсорбционная способность должны изменяться при облучении симбатно в случае адсорбции акцепторного газа и антибатно — в случае адсорбции донорного газа. Для полупроводника  $p$ -типа должны иметь место обратные зависимости. Надежное обнаружение этой корреляции на различных системах представляет интерес, так как оно может служить одним из важных свидетельств справедливости рассматриваемого механизма.

Отметим, что ожидаемая на предварительно облученном полупроводнике картина может осложниться эффектом «электронной памяти», обусловленной захватом неравновесных носителей заряда биографическими поверхностными дефектами. В этой связи наблюдение ожидаемой корреляции могло бы способствовать разделению эффектов «электронной» и «решеточной» памяти.

2. Закономерности радиационно-каталитического эффекта рассмотрены в §§ 47, 48 на примере реакций дегидрирования и дегидратации спирта. Предварительно было исследовано поведение этих реакций без облучения и пока-

зано, что в зависимости от «биографии» катализатора-полупроводника обе реакции проявляют как донорный, так и акцепторный характер. В частности, на рис. 43 схематически представлена зависимость скорости  $g_1$  реакции дегидрирования до облучения от концентрации электронов на поверхности  $n_s$ . В области  $n_s < n_{\max}$  имеем акцепторное, в области  $n_s > n_{\max}$  — донорное поведение реакции. Очевидно, что переход на данном полупроводнике от проводимости  $p$ -типа к проводимости  $n$ -типа (например, при объемном легировании донорной примесью) может вызвать переброс реакции с акцепторной на донорную ветвь. Аналогичный результат достигается загибом энергетических зон у поверхности вниз. Такой загиб можно вызвать соответствующей обработкой поверхности или применением к образцу поперечного электрического поля (в схеме эффекта поля). В последнем случае рост напряженности поля должен приводить сначала к увеличению, а затем — к уменьшению скорости дегидрирования. Как следует из рис. 44, подобное поведение должна обнаруживать и реакция дегидратации. Представляет интерес проверка этих прогнозов на необлученном полупроводнике.

3. В случае предварительного облучения, сдвигающего электронное равновесие в полупроводнике, критерий знака радиационно-каталитического эффекта  $K$  для реакций дегидрирования и дегидратации определяется выражениями (47.19) и (48.20). Согласно этим выражениям знак эффекта при малых дозах облучения зависит от состояния поверхности полупроводника до облучения. Если  $n_{s0} < n_{\max}$  (акцепторная ветвь реакции), то  $K > 0$ , когда облучение обогащает, и  $K < 0$ , когда облучение обедняет поверхность электронами. Если  $n_{s0} > n_{\max}$  (донорная ветвь реакции), то знак  $K$  изменяется на противоположный. Очевидно, осуществляя переход с акцепторной ветви на донорную, например, способами, указанными в п. 2, мы должны вызвать смену знака радиационного эффекта.

Переход с акцепторной ветви реакции на донорную (или наоборот) может быть осуществлен также в процессе облучения. Действительно, как следует из экспериментальных данных, предварительное облучение может заметно изменить электропроводность полупроводника и даже

вызвать переход от одного типа проводимости к другому. В соответствии с пунктом 2 при этом следует ожидать смены акцепторной ветви реакции донорной (или наоборот) и соответственно изменения величины и знака радиационного эффекта.

4. Представляет интерес подробное исследование влияния облучения на селективность катализатора полупроводника. Селективность характеризуется отношением скоростей  $g_1/g_2$  двух реакций (в рассматриваемом случае — реакций дегидрирования и дегидратации) на данном полупроводнике. Изменение  $S$  этого отношения под влиянием облучения согласно (48.21), (48.22) можно выразить через радиационно-каталитические эффекты  $K_1$  и  $K_2$  каждой из реакций:

$$S = (K_1 - K_2)/(K_2 + 1).$$

Очевидно, что можно изменить величину и знак  $S$ , вызывая изменение величины и знака  $K_1$  и (или)  $K_2$  одним из способов, предложенных в п. 3.

5. Еще один прогноз связан с влиянием облучения на скорость и энергию активации хемосорбции. В § 52 показано, что при адсорбции на «идеальных» участках поверхности в ряде случаев скорость хемосорбции пропорциональна концентрации носителей заряда на поверхности:

$$dN/dt \sim n_s \text{ или } dN/dt \sim p_s$$

(соответственно при адсорбции акцепторов и доноров). Электроны и дырки здесь по существу выступают в роли адсорбционных центров, и поэтому их энергия активации входит в качестве слагаемого в энергию активации хемосорбции. В частности, при адсорбции акцепторов согласно (52.35) до облучения имеем

$$E_0 = q_1 - q_2 + \varepsilon_i^- - \varepsilon_v + V_{s0}.$$

Если облучение вызывает в основном сдвиг, а не нарушение электронного равновесия в полупроводнике, то изменение энергии активации хемосорбции  $E$  обусловлено прежде всего смещением объемного уровня Ферми, т. е. изменением величины  $\varepsilon_v$ . Поскольку эта же величина определяет и электропроводность полупроводника  $\kappa$ , следует ожидать корреляции между направлением изменения  $E$  и  $\kappa$  в результате облучения. При адсорбции акцепторов



изменения  $E$  и  $\kappa$  должны быть симбатны на образцах  $n$ -типа и антибатны на образцах  $p$ -типа. При адсорбции доноров возникают обратные закономерности.

Если облучение вызывает в основном нарушение, а не сдвиг электронного равновесия, то согласно (52.36)

$$E = q_1 - q_2 + V_s.$$

В этом случае электроны, участвующие в хемосорбции, создаются в объеме за счет энергии радиации и лишь при движении к поверхности они преодолевают барьер  $V_s$ . Если  $V_s < 0$  и  $|V_s| > q_1 - q_2$ , то  $E < 0$ . Очевидно, что, воздействуя на  $V_s$  поверхностной обработкой или поперечным электрическим полем, можно добиться смены знака  $E$  при облучении и, следовательно, качественно изменить температурную зависимость скорости хемосорбции. Отметим, что последний результат связан именно с участием свободных неравновесных электронов в хемосорбции, и поэтому он может быть использован для отделения этого случая от других, в которых адсорбционными центрами являются равновесные носители заряда или структурные дефекты.

Заметим в заключение, что содержание этой книги (в чем несомненно мог убедиться читатель) свидетельствует о том, что вопросы влияния облучения на адсорбционные и каталитические свойства полупроводника представляют важную и сложную проблему. В настоящей книге мы коснулись лишь некоторых сторон этой проблемы, не исчерпав ее. Экспериментальный материал здесь столь же богат, сколь и противоречив. Настоящая книга представляет собой попытку интерпретировать его с некой единой точки зрения. Понимание механизмов явления позволило бы использовать облучение как инструмент для управления свойствами полупроводника.

## ЛИТЕРАТУРА

### К части I

1. Теренин А. Н., В сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 8, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 17.
2. Солоницын Ю. П., ЖФХ 32, 1241 (1958).
3. Котельников В. А., Кинетика и катализ 5, 565 (1964).
4. Haber J., Stone F. S., Trans. Faraday Soc. 59, 192 (1963).
5. Romero-Rossi F., Stone F. S., In: «Deuxième Congrès International de Catalyse», Paris, 1960.
6. Stone F. S., In «Coloquio Sobre Quimica Fisica de Processos on Superficies Solidas», Madrid, 1965, p. 109.
7. Кван Т., В сб. «Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках», «Мир», 1969, стр. 278.
8. Stone F. S., In «Ipatieff Contenary Conf.», Evanston, 1967.
9. Fujita Y., Kwan T., Bull. Chem. Soc. Japan 31, 830 (1958).
10. Barry T. I., In «Deuxième Congrès International de Catalyse», Paris, 1960.
11. Terenin A. N., Solonitsin Y. P., Disc. Faraday Soc. 28, 28 (1959).
12. Kennedy D., Ritchie M., Mackenzie J., Trans. Faraday Soc. 54, 119 (1958).
13. Казанский В. Б., Никитина О. В. и др., ДАН СССР 151, 369 (1963).
14. Haber J., Kowalska A., Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. chim. 13, 463 (1965).
15. Солоницын Ю. П., Автореферат канд. дисс., ЛГУ, Л., 1960.
16. Cockelbergs R., Crucq A. и др., J. Phys. Chem. Sol. 26, 1983 (1965).
17. Волькенштейн Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
18. Волькенштейн Ф. Ф., Физико-химия поверхности полупроводников, «Наука», 1973.
19. Волькенштейн Ф. Ф., Карпенко И. В., ФТТ 9, 403 (1967).
20. Wolkenstein Th., Karpenko I. V., J. Appl. Phys. Suppl. to Vol. 33, 460 (1962).
21. Бир Г. Л., ФТТ 1, 67 (1959).
22. Волькенштейн Ф. Ф., Карпенко И. В., ДАН СССР 165, 1101 (1965).
23. Kohn H. W., Taylor E. H., In «Deuxième Congrès International de Catalyse», Paris, 1960.
24. Kohn H. W., Nature 184, 630 (1959), J. Chem. Phys. 33, 1588 (1960); J. of Catalysis 2, 208 (1963).

25. Боресков Г. К., Казанский В. Б. и др., ДАН СССР 157, 384 (1964).
26. Мищенко Ю. А., Автореферат канд. дисс., МГУ, М., 1964.
27. Miha G. M., J. Phys. Chem. 70, 1390 (1966).
28. Stamiers D. N., Turkevich J., J. Am. Chem. Soc. 86, № 5 (1964).
29. Lunsford J. H., Jayne J. P., J. Phys. Chem. 69, 2183 (1965).
30. Bauer E., Staude H., In «Katalyse», Bericht von der Hauptjahrestagung 1958 der Chemischen Gesellschaft in der DDR, 1959, S. 121.
31. Камкэ Э., Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям, ИЛ, 1950, стр. 415.
32. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ 42, 1317 (1968); Baru V., Wolkenstein Th., Surface Science 13, 294 (1969).
33. Barry T. I., Stone F. S., Proc. Roy. Soc. A255, 124 (1960).
34. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф., Усп. хим. 37, 1685 (1968).
35. Steinbach F., Harberth R., Faraday Disc. of the Chem. Soc., № 58, 143 (1974).
36. Лисаченко А. А., Вилесов Ф. И., В сб. «Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах», Новосибирск, 1974, стр. 3.
37. Быкова Т. Т., Кожолов С. А., Лазнева Э. Ф., В сб. «Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах», Новосибирск, 1974, стр. 102.
38. Быкова Т. Т., Лазнева Э. Ф., ФТП 7, 1369 (1972).
39. Bickley R. I., Jayanty R. K. M., Faraday Disc. of the Chem. Soc., № 58, 935 (1974).

### К части II

1. Волькенштейн Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
2. Волькенштейн Ф. Ф., Физико-химия поверхности полупроводников, «Наука», 1973.
3. Волькенштейн Ф. Ф., В сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 8, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 79.
4. Волькенштейн Ф. Ф., Изв. АН СССР, ОХН, 143 (1957).
5. Волькенштейн Ф. Ф., Изв. АН СССР, ОХН, 924 (1957).
6. Волькенштейн Ф. Ф., Бонч-Бруевич В. Л., ЖЭТФ 20, 624 (1950).
7. Волькенштейн Ф. Ф., ЖЭТФ 22, 184 (1952).
8. Волькенштейн Ф. Ф., Усп. хим. 27, 1304 (1958).
9. Воеводский В. В., Волькенштейн Ф. Ф., Семенов Н. Н., В сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 423.
10. Thon N., Taylor H. A., J. Am. Chem. Soc. 75; 2447 (1953).
11. Goodwin E. T., Proc. Cambridge Phil. Soc. 35, 221, 232 (1939).
12. Тамм И. Е., Sow. Phys. 1, 733 (1932); Zs. f. Phys. 76, 849 (1932), 3, 34 (1933).
13. Hauffe K., Angew. Chem. 68, 776 (1956).
14. Dowden B. A., Mackenzie N., Trapnell B. H. W., Adv. in Catal. 9, 70 (1957).
15. Волькенштейн Ф. Ф., Нагаев В. Б., Кинетика и катализ 15, 327 (1974).

16. Pines H., Ravoire J., J. Phys. Chem. 65, 1859 (1961).
17. Molinari E., Parravano G., J. Am. Chem. Soc. 75, 5233 (1953).
18. Kohn H. W., Taylor E. H., J. Am. Chem. Soc. 79, 252 (1957); J. Phys. Chem. 63, 967 (1959); J. Catal. 2, 32, 208 (1963).
19. Holm V. C. F., Clark R. W., Ind. Engng Chem. 43, 501 (1951); Ind. Engng Chem. 44, 107 (1952).
20. Heckelsberg L. F., Clark A., Baily G. C., J. Phys. Chem. 60, 559 (1956).
21. Holm V. C. F., Clark A., J. Catal. 2, 16 (1963).
22. Voltz S. E., Weller S. W., J. Am. Chem. Soc. 75, 5227, 5231 (1953); J. Phys. Chem. 59, 100 (1955).
23. Corner W. E., Adv. in Catal. 9, 169 (1957).
24. Cimino A., Naturwiss. 43, 58 (1956).
25. Clark A., Ind. Engng Chem. 45, 1476 (1953); J. Phys. Chem. 60, 1506 (1956).
26. Sundler Y. L., Grazith M., J. Phys. Chem. 63, 1065 (1959).
27. Kohn H. W., Taylor E. H., J. Catal. 2, 32 (1963).
28. Kohn H. W., Taylor E. H., J. Phys. Chem. 63, 967 (1959).
29. Lunsford J., Leland T., J. Phys. Chem. 66, 2591 (1962); J. Phys. Chem. 68, 2312 (1964).
30. Shipman G. F., J. Phys. Chem. 70, 1120 (1962).
31. Freund Th., J. Catal. 2, 289 (1964).
32. Боресков Г. К., Казанский В. Б. и др., ДАН СССР 157, 384 (1964).
33. Елович С. Ю., Марголис Л. Я., Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 206 (1957).
34. Волькенштейн Ф. Ф., Кинетика и катализ 2, 481 (1961); Wolkenstein Th., Disc. Faraday Soc., № 31, 209 (1961).
35. Волькенштейн Ф. Ф., Нагаев В. Б., Кинетика и катализ 16, 381 (1975).
36. Wolkenstein Th., Adv. in Catal. 23, 137 (1973).
37. Takaishi T., Zs. f. Naturforsch. 11a, 297 (1956).
38. Germain J. E., Catalyse heterogene, Paris, Dunod, 1959; Жерман Ж., Гетерогенный катализ, ИЛ, 1961.
39. Белянский А. А., Дерень Г. И., В сб. «Электронные явления в хемосорбции и катализе на полупроводниках», «Мир», 1969, стр. 236.
40. Еникеев Э. Х., Марголис Л. Я., Рогинский С. З., ДАН СССР 130, 807 (1960).
41. Schwab G. M., Block J., Zs. Phys. Chem. 1, 42 (1954).
42. Кейер Н. П., Рогинский С. З., Сазонова И. С., ДАН СССР 106, 859 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 183 (1957).
43. Parravano G., J. Am. Chem. Soc. 74, 1194 (1952); 75, 1448, 1452 (1953).
44. Romero-Rossi F., Stone F. S., In: «Deuxième Congrès International de Catalyse», Paris, 1960.
45. Schwab G. M., Steinbach F., Noller H., Venugopalan M., Nature 193, 774 (1962).
46. Nagarjunan T. S., Calvert J., J. Phys. Chem. 68, 17 (1964).
47. Schwab G. M., Noller H., Steinbach F., Venugopalan M., Naturforsch. 19a, 45, 145 (1964).

48. Ляшенко Л. В., Гороховатский Я. Б., Теор. и эксп. химия 3, 218 (1967).
49. Steinbach F., Nature 215, 152 (1967).
50. Steinbach F., Krieger K., Zs. phys. Chemie, Neue Folge 58, 290 (1968).
51. Steinbach F., Zs. Phys. Chem. Neue Folge 60, 126 (1968).
52. Dorfler W., Hauffe K., J. Catal. 3, 171 (1964).
53. Ritchey W., Calvert J., J. Phys. Chem. 60, 1465 (1960).
54. Fujita U., Catalyst 3, 285 (1961).
55. Корсуновский Г. А., ДАН СССР 113, 853 (1957).
56. Корсуновский Г. А., ЖФХ 34, 510 (1960).
57. Корсуновский Г. А., Лебедев Ю. С., ЖФХ 35, 1078 (1961).
58. Корсуновский Г. А., Автореферат докт. дисс., ГОИ, Л., 1960.
59. Stephens R. E., Ke B., Trivich P., J. Phys. Chem. 59, 966 (1955).
60. Marchat M. C., Laidler K. J., J. Phys. Chem. 57, 363 (1953).
61. Веселовский В. И., Шуб Д. Н., В сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 8, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 43; ЖФХ 26, 569 (1952).
62. Веселовский В. И., ЖФХ 21, 983 (1947); 22, 1302 (1948); 22, 1427 (1948); 23, 1096 (1949).
63. Calvert G., Theurer K., Rankin T., Mac-Nevin W., J. Am. Chem. Soc. 76, 2575 (1954).
64. Schwab G. M., Adv. in Catal. 9, 229 (1957).
65. Rubin Th. R., Calvert G., Rankin T., Mac-Nevin W., J. Am. Chem. Soc. 75, 2875 (1953).
66. Baur E., Newweller C., Helv. Chim. Acta 10, 901 (1927).
67. Grossweiner L. I., J. Phys. Chem. 59, 742 (1955).
68. Волькенштейн Ф. Ф., Нагаев В. Б., Кинетика и катализ 16, 388 (1975).
69. Памфилов А. В., Мазуркевич Я. С., Муций Р. Я., Укр. хим. ж. 25, 453 (1959).
70. Steinbach F., Harborth R., Faraday Disc. of the Chem. Soc., № 58, 143 (1974).
71. Захаренко В. С., Черкашин А. Е., Кейер Н. П., Кошечев С. В., В сб. «Фотоадсорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах», Новосибирск, 1974, стр. 54.
72. Ляшенко Л. В., В сб. «Фотоадсорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах», Новосибирск, 1974, стр. 70.
73. Захаренко В. С., Черкашин А. Е., Кейер Н. П., В сб. «Фотоадсорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах», Новосибирск, 1974, стр. 48.
74. Лисаченко А. А., Вилесов Ф. И., Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим., вып. 2, № 10, 30 (1968).
75. McIntock I. S., Ritchie M., Trans. Faraday Soc. 61, 1007 (1965).
76. Филимонов В. Н., Кинетика и катализ 7, 512 (1966); ДАН СССР 154, 922 (1964); ДАН СССР 158, 1408 (1964).
77. Djeghri N., Formenti M., Juvillet F., Techner S. J., Faraday Disc. of the Chem. Soc., № 58, 175 (1974).
78. Bickley R. I., Jayanty R. K. M., Faraday Disc. of the Chem. Soc., № 58, 194 (1974).

79. Лисаченко А. А., Вилесов Ф. И., Кинетика и катализ 9, 935 (1968).
80. Бобровская А., Холмогоров В. Е., ЖЭТФ 3, 112 (1967).
81. Ляшенко Л. В., Гороховатский Я. Б., Кинетика и катализ 8, 694 (1967).
82. Борщевский И. Н., Николаев Л. А., ЖФХ 28, 265, 2211 (1954); 33, 1071 (1959); 36, 249, 369 (1962).
83. Крылов О. В., В сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 16, «Наука», 1975, стр. 129.
84. Киселев В. Ф., Зарифьянц Ю. Я., В сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 10, «Наука», 1975, стр. 221.
85. Волькенштейн Ф. Ф., Сандомирский В. Б., ДАН СССР 118, 980 (1958).
86. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф., ДАН СССР 167, 1314 (1966).
87. Иванкив Л. И., Милянчук М. В., Филатова А. К., Труды Всесоюзного совещания по глубокому механизму каталитических реакций, Москва, 1964, стр. 81.
88. Френцик В. П., Стадник П. М., В сб. «Поверхностные и контактные явления в полупроводниках», Изд. Томск. ун-та, 1964, стр. 190.
89. Кейер Н. П., Михеева Э. П., Усольцева Л. М., Кинетика и катализ 8, 1199 (1967).
90. Спицын В. И., Волькенштейн Ф. Ф., Пирогова Г. Н., Тимашев С. Ф., Коростелева Р. И., Сопина А. А., Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 771 (1972).
91. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ 50, 1352 (1976).
92. Волькенштейн Ф. Ф., ДАН СССР 176, 124 (1967).
93. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ 21, 1317 (1947).
94. Волькенштейн Ф. Ф., ЖФХ 28, 1219 (1954).

### К части III

1. Taylor E. H., J. Chem. Educ. 36, 396 (1959).
2. Taylor E., Kohn H., Moore G. E., In: «Large Radiation Sources in Industry», Vol. 2, Vienne, 1960, p. 119.
3. Спицын В. И., Изв. АН СССР, ОХН, 1296 (1958); 1325 (1960).
4. Haissinsky M. N., Jaderna energie 7, 73 (1961).
5. Coekelbergs R., Crucq A., Frennet A., Adv. in Catalysis 13, 55 (1962).
6. Бару В. Г., Усп. хим. 32, 1340 (1963).
7. Taylor E. H., Adv. in Catalysis 18, 111 (1968).
8. «Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках», Материалы симпозиума, «Мир», 1969.
9. Жаброва Г. М., Владимирова В. И., Усп. хим. 38, 711 (1969).
10. «Радиационная химия», Сб. статей, Атомиздат, 1972.
11. Волькенштейн Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
12. Волькенштейн Ф. Ф., Физико-химия поверхности полупроводников, «Наука», 1973.
13. Динс Дж., Виньярд Дж., Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, 1960.

14. *Вавилов В. С.*, Действие излучений на полупроводники, Физматгиз, 1963.
15. *Коновеевский С. Т.*, Действие облучения на материалы, Атомиздат, 1967.
16. *Вавилов В. С., Ухин Н. А.*, Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах, Атомиздат, 1969.
17. *Келли Б.*, Радиационное повреждение твердых тел, Атомиздат, 1970.
18. *Томпсон М.*, Дефекты и радиационные повреждения в металлах, «Мир», 1971.
19. *Бете Г. А., Ашкин Дж.*, В сб. «Экспериментальная ядерная физика», т. I, ИЛ, 1955.
20. *Кинчин Г. Н., Пиз Р. С.*, УФН 60, 590 (1960).
21. *Seitz F.*, Disc. Faraday Soc. 5, 271 (1949).
22. *Seitz F., Koehler J. S.*, Sol. State Phys. 2, 305 (1956).
23. *Рыбкин С. М.*, Фотоэлектрические явления в полупроводниках, Физматгиз, 1963.
24. *Шук А.*, ЖЭТФ 68, 1859 (1975).
25. *Snyder W. S., Neufeld J.*, Phys. Rev. 97, 1636 (1955).
26. *Oen O. S., Holmes D. K.*, J. Appl. Phys. 30, 1289 (1959)
27. *Varley J. H. O.*, Nature 174, 886 (1954); J. Nucl. Energy 1, 130 (1954).
28. «Легирование полупроводников ионным внедрением», Сб. статей, «Мир», 1971.
29. *Мейер Дж., Эриксон Л., Дэвис Дж.*, [Ионное легирование, «Мир», 1973.
30. *Brinkman J. A.*, J. Appl. Phys. 25, 961 (1954); Amer. J. Phys. 24, 246 (1956).
31. *Gonzer U., Okkers B.*, Phys. Rev. 105, 757 (1957); 109, 663 (1958).
32. *Fujita F. E., Gonser U.*, J. Phys. Soc. Japan 13, 1068 (1958).
33. *Trower J.*, Brit. J. Appl. Phys. 15, 1153 (1964).
34. *Bierlein T. K.*, J. Appl. Phys. 33, 2872 (1962).
35. *Bertolotti M.*, In «Radiation Effects in Semiconductors», N. Y., Plenum Press, 1968, p. 311.
36. *Selsbee R. H.*, J. Appl. Phys. 28, 1246 (1957).
37. *Leibfried G.*, J. Appl. Phys. 30, 1388 (1959); 31, 117 (1960).
38. *Lehman C., Leibfried G.*, Z. Phys. 162, 203 (1961).
39. *Nelson R. S., Tompson M. W.*, Proc. Roy. Soc. A259, 458 (1961).
40. *Seeger A.*, in «Radiation Damage in Solids», vol. 1, Vienne, 1962, p. 10.
41. *Robinson M. T., Holmes D. K., Oen O. S.*, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 171 (1962).
42. *Robinson M. T., Oen O. S.*, Appl. Phys. Lett. 2, 30, 83 (1963).
43. *Тулинов А. Ф.*, УФН 87, 586 (1965).
44. *Гарбер Р. Н., Федоренко А. И.*, УФН 83, 385 (1964); «Радиационная физика неметаллических кристаллов», т. I, Киев, 1967, стр. 34.
45. *Линдхард И.*, УФН 99, 242 (1969).
46. *Томпсон М. В.*, УФН 99, 297 (1969).
47. *Дамаск А., Динс Дж.*, Точечные дефекты в металлах, «Мир», 1969.

48. *Kimura H., Maddin R., Kuhlmann-Wilsdorf D.*, Acta Metal. **7**, 145 (1959).
49. *De Jong M., Koehler J. S.*, Phys. Rev. **129**, 49 (1963).
50. *Damask A. C., Dienes G. J.*, Phys. Rev. **120**, 99 (1960); **125**, 444 (1962).
51. *Спицын А. В., Смирнов Л. С.*, ФТТ **4**, 3455 (1962).
52. *Meshii M., Mori E., Kauffman J. W.*, Phys. Rev. **125**, 1239 (1962).
53. *Mac Kay J.*, In «Radiation Damage in Semiconductors», Paris, Dunod, 1965, p. 11.
54. *Ishino S., Nakazawa F., Hasiguti R. R.*, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1033 (1963).
55. *Витоевский П. А., Машовец Т. В., Рыбкин С. М.*, ФТТ **5**, 1833 (1963).
56. *Brown W., Augustiniak I.*, J. Appl. Phys. **30**, 1300 (1959).
57. *Копозенко И. Д., Семенюк А. К., Хиврич В. И.*, Радиационные эффекты в кремнии, Киев, «Наукова думка», 1974.
58. *Corbett J. W.*, Electron radiation damage in semiconductors and metals, N. Y., Acad. Press, 1966.
59. *Родес Р. Г.*, Несовершенство и активные центры в полупроводниках, «Металлургия», 1968.
60. *Ларк-Горовиц К.*, В сб. «Действие ядерных излучений на материалы», Ленинград, 1961, стр. 172.
61. *Фэн Г., Ларк-Горовиц К.*, Проблемы современной физики **8**, 156 (1957).
62. Conference on Radiation Effects in Semiconductors, Tennessee, Conn., 1959; J. Appl. Phys. **30**, № 8 (1959).
63. «Radiation Damage in Semiconductors», Paris, Dunod, 1965.
64. «Radiation Effects in Semiconductors», N. Y., Plenum Press, 1968.
65. «Radiation Effects in Semiconductors», L.—N. Y.—Paris, 1971.
66. «Radiation Damage and Defects in Semiconductors», London, 1973.
67. «Радиационная физика неметаллических кристаллов», т. 1, Киев, «Наукова думка», 1967.
68. «Радиационная физика неметаллических кристаллов», т. 2, Минск, «Наука и техника», 1970.
69. «Радиационная физика неметаллических кристаллов», т. 3, Киев, «Наукова думка», 1971.
70. «Радиационные дефекты в полупроводниках», Минск, Изд-во Белорусск. гос. ун-та, 1972.
71. *Fan H. Y., Ramdas A. K.*, J. Appl. Phys. **30**, 1127 (1959).
72. *Klein C.*, J. Appl. Phys. **30**, 1222 (1959).
73. *Watkins G. D., Corbett J. W., Walker P. M.*, J. Appl. Phys. **30**, 1198 (1959).
74. *Bemski G.*, J. Appl. Phys. **30**, 1195 (1959).
75. *Sonder E., Templeton L.*, J. Appl. Phys. **31**, 1279 (1960).
76. *Вавилов В. С., Плотников А. Ф.*, ФТТ **3**, 2455 (1961).
77. *Вавилов В. С., Плотников А. Ф., Ткачев В. Д.*, ФТТ **4**, 3446 (1962).
78. *Yang R. C., Corelli J. C.*, Phys. Rev. **B5**, 1455 (1972).
79. *Плотников А. Ф., Ткачев В. Д., Вавилов В. С.*, ФТТ **4**, 3575 (1962).



80. *Ткачев В. Д., Плотников А. Ф., Вавилов В. С.*, ФТТ 5, 3188 (1963).
81. *Плотников А. Ф., Вавилов В. С., Смирнов Л. С.*, ФТТ 3, 3253 (1961).
82. *Cherki M., Kalma A.*, Phys. Rev. VI, 647 (1970).
83. *Sonder E., Templeton L.*, J. Appl. Phys. 36, 1811 (1965).
84. *Вавилов В. С.*, УФН 84, 431 (1964).
85. *Watkins G. D.*, In «Radiation Damage in Semiconductors», Paris, Dunod, 1965, p. 97.
86. *Watkins G. D.*, In «Radiation Effects in Semiconductors», N. Y., Plenum Press, 1968, p. 67.
87. *Бонч-Бруевич В. Л.*, В сб. «Физика твердого тела», ВИНТИ, 1965, стр. 129.
88. *Эфрос А. Л.*, УФН 111, 451 (1973).
89. *Crawford J. H., Cleland J. W.*, J. Appl. Phys. 30, 1204 (1959).
90. *Gossick B. R.*, J. Appl. Phys. 30, 1214 (1959).
91. *Коноплева Р. Ф., Литвинов В. Л., Ухин Н. А.*, Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий, Атомиздат, 1971.
92. *Гаджиев А. Р., Рыбкин С. М., Шлимак И. С.*, Письма в ЖЭТФ 25, 605 (1972).
93. *Ионов А. И., Рыбкин С. М., Шлимак И. С.*, ФТП 6, 2308 (1972).
94. *Рыбкин С. М., Шлимак И. С.*, Phys. Stat. Sol. (a) 16, 515 (1973).
95. *Коноплева Р. Ф., Юферов А. А.*, ФТП 7, 2086 (1973).
96. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.*, ЖЭТФ 61, 816 (1971); 60, 867 (1971).
97. *Fritzsche H.*, J. Non-Cryst. Sol. 6, 49 (1971).
98. *Шкловский Б. И.*, Письма в ЖЭТФ 14, 397 (1971).
99. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.*, ЖЭТФ 62, 1156 (1972).
100. *Шаховцов В. И., Шаховцова С. И., Шпинар Л. И., Ясковец И. И.*, ФТП 9, 2200 (1975).
101. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.*, УФН 117, 3 (1975).
102. *Rappaport P., Loferski J.*, Bull. Am. Phys. Soc. 30, 34 (1955), Phys. Rev. 111, 432 (1958).
103. *Шокли В., Рид В.*, В сб. «Полупроводниковые электронные приборы», ИЛ, 1953, стр. 121.
104. *Ухин Н. А.*, В сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов», т. 3, ч. 1, Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 66.
105. *Curtis O. L.*, J. Appl. Phys. 39, 3109 (1968).
106. *Крамер-Агеев Е. А., Миронов Ю. А.*, ФТП 9, 2266 (1975).
107. *Ткач Ю. Я.*, ФТП 9, 1071 (1975).
108. *Stein H.*, Phys. Rev. 163, 801 (1967).
109. *Whan R. E.*, In «Radiation Effects in Semiconductors», N. Y., Plenum Press, 1968, p. 195.
110. *Людвиг Дж., Вудбери Дж.*, Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, «Мир», 1964, стр. 100.
111. *Sonder E.*, J. Appl. Phys. 30, 1186 (1959).
112. *Kulp B.*, In «Radiation Damage in Semiconductors», Paris, Dunod, 1965, p. 11.
113. *Гарбер Р. И., Гнап А. К., Крыжтин В. С., Федоренко А. И.*, В сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов», т. 3, ч. 1, Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 42.

114. *Mayer J. W.*, In «Radiation Effects in Semiconductors», L.—N. Y.—Paris, 1971, p. 367.
115. *Vook F. L.*, In «Defects in Semiconductors», London, Inst. of Phys., 1973, p. 60.
116. *Зорин Е. И., Тейтельбаум Д. И., Попов Ю. С., Границы-на З. К.*, ФТТ 6, 2017 (1964).
117. *Charman H. B., Dell R. M.*, J. Phys. Chem. Sol. 23, 1567 (1962).
118. *Charman H. B., Dell R. M.*, Trans. Faraday Soc. 59, 470 (1963).
119. *Nelson R. L., Tench A. J.*, J. Chem. Phys. 40, 2736 (1964).
120. *Tench A. J., Nelson R. L.*, J. Chem. Phys. 44, 1714 (1966).
121. *Nelson R. L., Tench A. J., Harmsworth B. J.*, Trans. Faraday Soc. 63, 1427 (1967).
122. *Nelson R. L., Tench A. J.*, Trans. Faraday Soc. 63, 3039 (1967).
123. *Nelson R. L., Hale J. W., Harmsworth B. J., Tench A. J.*, Trans. Faraday Soc. 64, 2521 (1968).
124. *Nelson R. L., Hale J. W., Harmsworth B. J.*, Trans. Faraday Soc. 67, 1164 (1971).
125. *Kohn H. W.*, Nature 184, 630 (1959).
126. *Kohn H. W., Taylor E. H.*, J. Phys. Chem. 63, 500, 966 (1959).
127. *Kohn H. W., Taylor E. H.*, In «II Congres International de Catalyse», vol. 2, Paris, 1961, p. 1461.
128. *Боресков Г. К., Казанский В. Б., Мищенко Ю. А., Парийский Г. Б.*, ДАН СССР 157, 384 (1964).
129. *Парийский Г. Б., Мищенко Ю. А., Казанский В. Б.*, Кинетика и катализ 6, 625 (1965).
130. *Мищенко Ю. А., Боресков Г. К.*, Кинетика и катализ 6, 842 (1965).
131. *Kohn H. W.*, J. Phys. Chem. 66, 1017 (1962).
132. *Колбановский Ю. А., Пепеляев Ю. В.*, Кинетика и катализ 6, 237 (1965).
133. *Peers A. M., Dran J. C.*, J. Chim. Phys. 62, 718 (1965).
134. *Titani T., Kiyoura T.*, Bull. Chem. Soc. Japan 38, 2196 (1965).
135. *Rosenblatt D. B., Dienes G. J.*, J. of Catalysis 4, 271 (1965).
136. *Громов В. В., Спицын В. И.*, ДАН СССР 141, 891 (1961).
137. *Fulkerson W., Hearn C. L., Leland T. W.*, J. of Catalysis 4, 194 (1965).
138. *Стародубцев С. В., Абляев Ш. А., Ерматов С. Е.*, ДАН СССР 129, 72 (1959).
139. *Абляев Ш. А., Стародубцев С. В.*, Радиационные эффекты на поверхностях гелей, В сб. «Собрание трудов С. В. Стародубцева», т. 5, Ташкент, «Фэн», 1972, стр. 319.
140. *Тагиева М. М., Киселев В. Ф.*, ЖФХ 35, 1381 (1961).
141. *Зарифьянц Ю. А., Киселев В. Ф., Федоров Г. Г.*, In «The Fifth International Symposium on Free Radicals», Paper № 33, Uppsala, 1961.
142. *Ерматов С. Е., Вахабов М. В.*, Изв. АН Каз. ССР, № 2, 57 (1971).
143. *Гезалов А. А., Жаброва Г. М.*, Кинетика и катализ 8, 460 (1967).
144. *Гезалов А. А., Жаброва Г. М., Спиридонов К. Н.*, Химия высоких энергий 2, 81 (1968).

145. *Гезалов А. А., Спиридонов К. Н., Жаброва Г. М.*, Химия высоких энергий **2**, 363 (1968).
146. *Гезалов А. А., Жаброва Г. М.* и др., Кинетика и катализ **9**, 462 (1968).
147. *Гезалов А. А., Жаброва Г. М.* и др., Химия высоких энергий **3**, 472 (1969).
148. *Жаброва Г. М., Владимирова В. И.* и др., В сб. «Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках», «Мир», 1969, стр. 346.
149. *Долидзе Г. М., Колбановский Ю. А.*, Кинетика и катализ **6**, 897 (1965).
150. *Колбановский Ю. А., Мастерова М. Н.*, Кинетика и катализ **7**, 727 (1966); **8**, 309 (1967).
151. *Колбановский Ю. А., Шабуркина В. И.*, Химия высоких энергий **1**, 583 (1967).
152. *Nachtraf M., Maxim I., Braun T.*, J. Phys. Chem. Sol. **20**, 307 (1961).
153. *Алимухамедов Р. Г., Каламазов Р. У.* и др., В сб. «Метод радиационных воздействий в исследовании структуры и свойств твердых тел», Ташкент, «Фэн», 1971, стр. 81.
154. *Каламазов Р. У., Ниязов Х. Р.*, В сб. «Радиационные дефекты в полупроводниках», Минск, Изд-во Белорусск. гос. ун-та, 1972, стр. 179.
155. *Волькенштейн Ф. Ф., Бару В. Г.*, Усп. хим. **37**, 1685 (1968).
156. *Волькенштейн Ф. Ф., Бару В. Г.*, ЖФХ **42**, 1317 (1968); Surface Science **13**, 294 (1969).
157. *Волькенштейн Ф. Ф., Бару В. Г.*, Bull. Soc. Chim. France, № 9, 3089 (1969).
158. *Stevens N. J., Mason E. A., Reid R. C.*, J. Phys. Chem. **66**, 2613 (1962).
159. *Braun T., Maxim I.*, Nature **192**, 549 (1961).
160. *Максим И., Браун Т., Гланц Г.*, Кинетика и катализ **5**, 90 (1964).
161. *Цеццладзе Т. В., Каландадзе Г. Ш.*, Труды Ин-та физики АН Груз.ССР **6**, 61 (1958—1959).
162. *Donato M.*, Nature **194**, 969 (1962); J. Phys. Chem. **67**, 773 (1963).
163. *Спицын В. И., Волькенштейн Ф. Ф.* и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 2449 (1970).
164. *Toshiro J., Masakatsu S.*, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1801 (1965).
165. *Schrankar J., Srivastawa S. B., Rao M. H.*, In «Chemical Effects in Nuclear Transformation», vol. 2, Vienna, 1961, p. 327.
166. *Kohn H. W., Taylor E. H.*, J. of Catalysis **2**, 32 (1963).
167. *Taylor E. H., Kohn H. W.*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 252 (1957).
168. *Мищенко Ю. А., Боресков Г. К.* и др. Кинетика и катализ **2**, 296 (1961).
169. *Kohn H. W.*, J. Chem. Phys. **33**, 1588 (1960).
170. *Taylor E. H.*, Nucleonics **20**, 153 (1962).
171. *Kohn H. W.*, J. of Catalysis **2**, 208 (1963).
172. *Shipman G. F.*, J. Phys. Chem. **70**, 1120 (1966).
173. *Lunsford J. H., Leland T. W.*, J. Phys. Chem. **66**, 2591 (1962).

174. *Lunsford J. H.*, J. Phys. Chem. **68**, 2312 (1964).
175. *Сазонов А. А., Соколовский В. Д., Митрофанова Г. Н.*, Химия высоких энергий **2**, 359 (1968).
176. *Hentz R. R.*, J. Phys. Chem. **66**, 2714 (1962).
177. *Hentz R. R.*, J. Phys. Chem. **68**, 2889 (1964).
178. *Панченков Г. М., Яковлев В. И. и др.*, ЖФХ **36**, 1113 (1962).
179. *Спицын В. И., Максим И. и др.*, ДАН СССР **141**, 1145 (1961).
180. *Спицын В. И., Михайленко И. Е., Пирогова Г. Н.*, ДАН СССР **143**, 1152 (1962).
181. *Спицын В. И., Пирогова Г. Н., Михайленко И. Е.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1515** (1962).
182. *Caffrey J. M., Allen A. O.*, J. Phys. Chem. **62**, 33 (1958).
183. *Sutherland J. W., Allen A. O.*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1040 (1961).
184. *Топчиев А. В., Колбановский Ю. А. и др.*, Нефтехимия **1**, 105 (1961).
185. *Hentz R. R.*, J. Phys. Chem. **65**, 1470 (1961); **66**, 1625 (1962).
186. *Coekelbergs R., Cruick A. et al.*, J. Chim. Phys. **60**, 891 (1963).
187. *Владимирова В. И., Жаброва Г. М. и др.*, ДАН СССР **143**, 101 (1963); **164**, 361 (1965).
188. *Zhabrova G. M., Vladimirova V. I., Kadenatsi B. M., Kazanskiy V. B., Pariiskii G. B.*, J. of Catalysis **6**, 411 (1966).
189. *Rabe J. G., Rabe B., Allen A. O.*, J. Phys. Chem. **70**, 1098 (1966).
190. *Сорокин Ю. А., Котов А. Г., Пшежецкий С. Я.*, ДАН СССР **159**, 1385 (1964).
191. *Котов А. Г., Пшежецкий С. Я.*, В сб. «Радиационная химия», Атомиздат, 1972, стр. 188.
192. *Спицын В. И., Волькенштейн Ф. Ф., Пирогова Г. И. и др.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **771** (1972).
193. *Ржанов А. В.*, Электронные процессы на поверхности полупроводника, Физматгиз, 1969.
194. *Баландин А. А., Спицын В. И. и др.*, Изв. АН СССР, ОХН, **565** (1961); II Congres International de Catalyse, vol. 2, Paris, 1961, p. 1415.
195. *Спицын В. И., Михайленко И. Е.*, ДАН СССР **121**, 319 (1958).
196. *Спицын В. И., Михайленко И. Е.*, Атомная энергия **5**, 463 (1958).
197. *Спицын В. И., Михайленко И. Е.*, ДАН СССР **131**, 129 (1960).
198. *Спицын В. И., Фиников В. Г.*, ДАН СССР **133**, 1381 (1960).
199. *Спицын В. И., Михайленко И. Е., Верещинский И. В., Глазунов П. Я.*, ДАН СССР **131**, 360 (1960).
200. *Спицын В. И., Громов В. В.*, ДАН СССР **123**, 722 (1958).
201. *Спицын В. И., Михайленко И. Е., Киселев А. В., Белякова Л. Д.*, Изв. АН СССР, ОХН, **1311** (1960).
202. *Белякова Л. Д., Громов В. В. и др.*, ДАН СССР **138**, 1139 (1961).
203. *Баландин А. А., Спицын В. И., Добросельская Н. П., Михайленко И. Е.*, ДАН СССР **121**, 495 (1958).
204. *Баландин А. А., Спицын В. И., Добросельская Н. П., Михайленко И. Е.*, ДАН СССР **137**, 628 (1961).
205. *Krohn N. A., Smith H. A.*, J. Phys. Chem. **67**, 1497 (1963).

206. Баландин А. А., Спицын В. И., Добросельская Н. П., Михайленко И. Е., ЖФХ 39, 1 (1965).
207. Пирогова Г. Н., Спицын В. И., Кинетика и катализ 5, 1034 (1964).
208. Пирогова Г. Н., Спицын В. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1691 (1966).
209. Krohn N. A., Smith H. A., J. Phys. Chem. 65, 1919 (1961).
210. Спицын В. И., Землянова Л. И., Михайленко И. Е. и др., ДАН СССР 139, 1163 (1961).
211. Ахманова М. В., Михайленко И. Е., ЖФХ 39, 2273 (1965).
212. Спицын В. И., Громов В. В., Карасева Л. Г., ДАН СССР 159, 178 (1964).
213. Спицын В. И., Михайленко И. Е., Чуваев В. Ф., ДАН СССР 162, 1346 (1965).
214. Спицын В. И., Баландин А. А. и др., ДАН СССР 146, 1128 (1962).
215. Спицын В. И., Пикаева В. И., Михайленко И. Е., ДАН СССР 159, 1102 (1964).
216. Спицын В. И., Михайленко И. Е., Петрова О. М., ЖФХ 39, 478 (1965).
217. Спицын В. И., Михайленко И. Е., Петрова О. М., Кинетика и катализ 6, 735 (1965).
218. Спицын В. И., Михайленко И. Е., Атомная энергия 21, 277 (1966).
219. Спицын В. И., Михайленко И. Е., В сб. «Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках», «Мир», 1969, стр. 229.
220. Спицын В. И., Михайленко И. Е., В сб. «Радиационная химия», Атомиздат, 1972, стр. 197.
221. Sayto Y., Yoneda Y., Makishima S., Nature 183, 388 (1959).
222. Спицын В. И., Пирогова Г. Н. и др., ДАН СССР 186, 1358 (1969).
223. Айнбиндер Б. Ю., Еникеев Э. Х. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 966 (1971).
224. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф., Изв. АН СССР, сер. хим., 1935 (1964); Zs. Phys. Chem. 228, 193 (1965).
225. Бару В. Г., Кинетика и катализ 6, 269 (1965).
226. Бару В. Г., Автореферат канд. дисс., ИФХ АН СССР, М., 1965.
227. Волькенштейн Ф. Ф., Пешев О., Кинетика и катализ 6, 95 (1965); J. of Catalysis 4, 301 (1965).
228. Пешев О., Усп. хим. 35, 1830 (1966).
229. Levine S. N., Photochemistry and Photobiology 4, 391 (1965).
230. Волькенштейн Ф. Ф., Кинетика и катализ 2, 481 (1961).
231. Сотников В. С., Белановский А. С., Радиохимия 8, 171 (1966).
232. Сотников В. С., Белецкий П. Н., Бару В. Г., Радиохимия 15, 886 (1973).
233. Сотников В. С., Белецкий П. Н., Бару В. Г., ФТП 8, 1217 (1974).