1966 г. Октябрь *Том 90, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

541. 18
621. 380

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ *)

Ф. Ф. Волькенштейн

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхность полупроводника (именно ей посвящена настоящая статья) представляет интерес, научный и практический, с двух совершенно различных точек зрения.

Прежде всего — с точки зрения физики полупроводников и полупроводникового приборостроения. Неустойчивость свойств поверхности, ее неконтролируемые изменения под влиянием окружающей среды — вот причины, из которых проистекает нестабильность в работе полупроводниковых приборов. Полупроводниковое приборостроение упирается, если можно так выразиться, в проблему поверхности. Научиться управлять свойствами поверхности — это одна из задач первостепенной важности в полупроводниковой промышленности.

В то же время поверхность полупроводника представляет интерес и с другой точки зрения. Это — арена, на которой разыгрываются каталитические процессы. Действительно, большинство полупроводников является катализаторами химических реакций. Даже в тех случаях, когда в качестве катализатора используется металл, в действительности процесс часто развивается на поверхности полупроводника, поскольку большинство металлов чаще всего бывает покрыто полупроводниковым чехлом.

Научиться управлять каталитическими свойствами поверхности — это одна из задач первостепенной важности в химической промышленности. Важность этой задачи будет очевидной, если напомнить, что почти все современные химические производства основаны на использовании каталитических процессов. Почти вся промышленная химия — это каталитическая химия.

Поверхность полупроводника является границей двух фаз: твердой и газообразной (мы ограничимся случаем, когда полупроводник находится в газовой среде). Как ко всякой границе, к ней можно подходить с двух сторон: со стороны твердого тела — так подходят к поверхности специалисты по полупроводникам (они выходят на поверхность из объема полупроводника); со стороны газовой фазы — так подходят к поверхности физико-химики, занимающиеся вопросами адсорбции и катализа.

В действительности же свойства поверхности определяются и тем, что под ней, и тем, что над ней: она находится в равновесии с обеими фазами. Поверхность, будучи границей между двумя фазами, является

*) Лекция, прочитанная на заседании Бельгийского химического общества в Брюсселе, а также на заседании Польского химического общества в Кракове.

в то же время границей между двумя науками: физикой и химией. Поверхность полупроводника — это место встречи физиков и химиков. Здесь, *выражаясь словами Ломоносова, «физика и химия так переплетены между собой, что одна без другой быть не могут».*

§ 2. КРИТЕРИИ ХЕМОСОРБЦИИ

а) *Теплота адсорбции.* Соприкосновение полупроводника с газовой фазой приводит прежде всего к адсорбции газовых частиц на поверхности полупроводника. Это вызывает изменение свойств поверхности, а через нее — изменение некоторых объемных свойств полупроводника. Влияние среды на свойства полупроводника осуществляется через адсорбцию.

Понятие адсорбции достаточно широкое. Под этим термином объединяются, вообще говоря, разные явления. Прежде всего следует различать физическую и химическую адсорбцию [1]. Различие между ними — в различии тех сил, которые удерживают газовую молекулу на поверхности. Это могут быть силы электростатического происхождения (силы Ван-дер-Ваальса, силы электростатической поляризации, силы электрического изображения). В этом случае мы говорим о физической адсорбции. Если же силы, ответственные за адсорбцию,— химической природы (силы обменного типа), мы имеем дело с так называемой химической адсорбцией (хемосорбцией). В этом последнем случае адсорбция представляет собой химическое соединение газовой молекулы с твердым телом.

При теоретическом рассмотрении физическая и химическая адсорбции требуют существенно различных подходов. В случае физической адсорбции адсорбируемая молекула и решетка адсорбента могут рассматриваться как две независимые системы. Действие адсорбента на адсорбтив может трактоваться в этом случае как слабое возмущение, и задача может решаться методами теории возмущений. В случае же хемосорбции адсорбированная молекула и решетка образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как одно целое.

Что касается экспериментальных критериев физической и химической адсорбции, то они часто расплывчаты и не всегда однозначны. Обычно таким критерием служит тепловой эффект: при химической адсорбции молекула связывается с поверхностью более прочно, чем при физической адсорбции. При физической адсорбции энергия связи составляет 0,01—0,1 *эв*; при хемосорбции эта величина достигает нескольких *эв*.

Однако по энергии, выделяющейся при адсорбции, не всегда можно судить об истинной энергии связи. Вот пример: представим себе, что молекула AB при адсорбции диссоциирует (как это очень часто бывает):

$$AB + L \rightarrow AL + BL.$$

Здесь L — символ решетки. Количество энергии, выделяющейся при этом акте, обозначим через Q. Очевидно,

$$Q = (q_A + q_B) - D_{AB},$$

где q_A и q_B — энергии связи атомов A и B с решеткой, а D_{AB} — энергия диссоциации молекулы AB. Здесь члены q_A и q_B в отдельности могут быть достаточно большими, в то время как суммарный тепловой эффект Q может оказаться малым.

б) *Энергия активации.* Другим критерием хемосорбции обычно считают наличие энергии активации. Именно поэтому химическую адсорбцию часто называют активированной адсорбцией. О наличии или отсутствии энергии активации можно судить по характеру кинетики. При отсут-

ствии энергии активации адсорбция протекает очень быстро (и притом тем быстрее, чем ниже температура), так что равновесие между адсорбатом и газовой фазой устанавливается практически мгновенно. При наличии же энергии активации равновесие устанавливается медленно. Адсорбция протекает с измеримой скоростью и притом тем быстрее, чем выше температура.

Заметим, однако, что наличие энергии активации не является необходимым признаком химической адсорбции: возможны случаи, когда хемосорбция протекает без активации. Действительно, не всякая химическая реакция и не всегда требует активации. Реакции замещения типа

$$AB + C \rightarrow AC + B,$$

при которых для образования новых связей требуется разорвать старые, всегда характеризуются некоторой энергией активации. Реакции же соединения типа

$$A + B \rightarrow AB$$

могут протекать часто без всякой активации.

Таким образом, экспериментатор не всегда может провести четкую границу между физической и химической адсорбцией. Наряду с крайними очевидными случаями встречаются промежуточные случаи, при которых эта граница достаточно расплывчата.

Мы ограничимся рассмотрением лишь химической адсорбции. В этом случае хемосорбированная частица, образуя квантовомеханически единое целое с решеткой, выступает в роли дефекта поверхности или, выражаясь иначе, в роли поверхностной «примеси». Хемосорбированные частицы могут рассматриваться как локальные нарушения строго периодической структуры поверхности. В этом смысле они принципиально не отличаются от структурных дефектов «биографического» происхождения. Различие состоит лишь в том, что хемосорбированные частицы способны уходить с поверхности в газовую фазу и приходить из нее на поверхность, в то время как «биографические» дефекты можно считать прочно связанными с поверхностью и не обменивающимися с газовой фазой. Хемосорбция приводит к изменению всей системы поверхностных состояний, и именно в этом состоит ее роль. Говоря о хемосорбции на полупроводниках, мы рассмотрим три стороны дела. Прежде всего остановимся на различных формах хемосорбции. Наша задача — выяснить свойства и роль различных форм. Во-вторых, рассмотрим те свойства полупроводника, которые изменяются под влиянием хемосорбции. Будет рассмотрен механизм этого влияния. Задача состоит в том, чтобы изменять свойства полупроводника, воздействуя на него той или иной газовой средой. Наконец, в-третьих, остановимся на вопросе о хемосорбционной способности поверхности полупроводника. Речь идет о том, сколько газовых частиц способна удерживать на себе поверхность при заданных внешних условиях. Чем определяется эта способность? От чего она зависит? Конечная задача состоит в том, чтобы научиться управлять хемосорбционной способностью поверхности, воздействуя на полупроводник теми или иными факторами.

Таково содержание настоящей статьи.

§ 3. РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ ХЕМОСОРБЦИИ

а) *Электрически нейтральная и заряженная формы.* Хемосорбированные частицы, выступая в роли поверхностной «примеси», выполняют тем самым функции центров локализации для свободных электронов или дырок кристаллической решетки (служат ловушками для электронов

или дырок). Появление хемосорбированных частиц на поверхности кристалла имеет свое отражение в энергетическом спектре: им соответствуют локальные поверхностные уровни акцепторного или донорного типа (это зависит от природы частиц).

Акцепторные уровни в той или иной степени заселяются электронами; донорные — дырками. Таким образом, среди частиц, хемосорбированных на поверхности полупроводника, определенная доля всегда

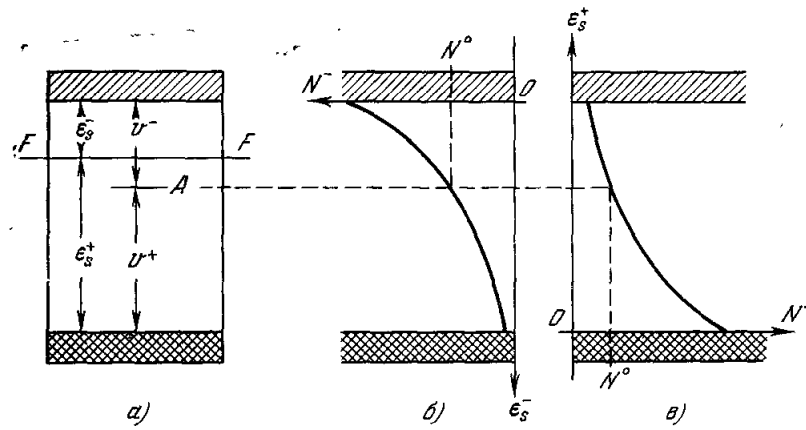

Рис. 1.

находится в заряженном состоянии: остальные в нейтральном состоянии. Таким образом, хемосорбция вносит свой вклад в заряд поверхности. Наличие такого заряда характерно для всякой реальной поверхности.

Хемосорбция приводит к изменению абсолютной величины (а иногда и знака) этого поверхностного заряда. Это весьма существенно. О проистекающих отсюда последствиях речь будет дальше.

Обозначим через N^0 число нейтральных, а через N^- или N^+ — число заряженных частиц, хемосорбированных на единице поверхности. При установившемся электронном равновесии мы имеем

$$N^{\mp} = N^0 \exp\left(\frac{v^{\mp} - \varepsilon_s^{\mp}}{kT}\right), \tag{1}$$

где верхний знак соответствует акцепторным частицам, а нижний знак следует брать в случае донорных частиц. Смысл принятых здесь обозначений ясен из рис. 1, *а*, на котором изображен энергетический спектр поверхности: FF — уровень Ферми, A — локальный уровень хемосорбированной частицы (акцепторный или донорный), через ε_s^- и ε_s^+ обозначены расстояния от уровня Ферми до дна зоны проводимости и до потолка валентной зоны соответственно.

Заметим, что в обмене с газовой фазой участвует лишь нейтральная форма хемосорбции [1]. Таким образом, в условиях адсорбционного равновесия содержание на поверхности нейтральной формы хемосорбции, т. е. величина N^0, однозначно фиксируется заданием температуры T и давления P:

$$N^0 = N^0(T, P).$$

Содержание же заряженной формы при неизменных внешних условиях (т. е. при заданном N^0) определяется, как это видно из (1), положением

уровня Ферми, т. е. зависит от состояния системы в целом. Воздействуя на полупроводник факторами, смещающими уровень Ферми (вводя, например, в его объем акцепторную или донорную примесь), мы тем самым можем регулировать содержание заряженной формы хемосорбции на его поверхности. Зависимости N^- и N^+ от положения уровня Ферми на поверхности кристалла (т. е. от ε_s^- или ε_s^+) схематически изображены, согласно (1), на рис. 1, *б* и 1, *в* соответственно.

Таким образом, уровень Ферми вступает в теорию хемосорбции и приобретает в ней, как мы увидим в дальнейшем, руководящую роль.

б) *«Слабая» и «прочная» формы.* Заметим (и это важно), что прочность связи хемосорбированной частицы с решеткой адсорбента различна в нейтральном и заряженном состояниях. Локализация свободного носителя (электрона или дырки) на хемосорбированной частице всегда приводит, как можно показать, к упрочнению связи. Таким образом, следует различать «слабую» и «прочную» формы хемосорбции. Если через q^0 обозначить энергию «слабой» связи а через q^- и q^+ — энергию «прочной» связи соответственно для акцепторной и донорной частицы, то

$$q^{\mp} = q^0 + v^{\mp}. \tag{2}$$

Таким образом, при «прочной» связи хемосорбированная частица удерживает на себе или около себя свободный электрон или свободную дырку, которые при этом оказываются непосредственно вовлеченными в хемосорбционную связь.

В случае же «слабой» хемосорбции связь между частицей и решеткой адсорбента осуществляется без участия свободных электронов или дырок кристаллической решетки, а за счет такой деформации электронных орбит, при которой электронное облако оказывается затянутым с хемосорбированной частицы в решетку адсорбента или, наоборот, с атома адсорбента, служащего адсорбционным центром, на хемосорбированную частицу. Можно показать [2], что чем сильнее это затягивание, тем прочнее связь.

Существенно, что хемосорбированная частица, находящаяся в состоянии такой «слабой» связи с поверхностью, оставаясь электрически нейтральной, приобретает некий дипольный момент, имеющий в данном случае чисто квантовомеханическое происхождение. Этот момент, как это было показано [2], может превосходить на несколько порядков дипольный момент, индуцируемый при физической адсорбции.

в) *Валентно-насыщенная и радикальная формы.* Заметим, далее (и это тоже очень важно), что среди различных сосуществующих форм хемосорбции следует различать такие формы, при которых хемосорбированная частица сидит на поверхности в виде радикала или ионо-радикала, и такие формы, при которых та же частица образует с поверхностью валентно-насыщенное образование. Это обусловлено той ролью, которую играют свободные электроны и дырки кристаллической решетки: в химических превращениях, разыгрывающихся на поверхности кристалла, они выполняют функции свободных валентностей.

Поясним это на наиболее простом примере. Рассмотрим кристалл NaCl, построенный из ионов Na^+ и Cl^-, которые обладают замкнутыми электронными оболочками. Наличие свободного электрона в таком кристалле означает наличие «лишнего» электрона, посаженного на ион Na^+ сверх замкнутой оболочки и превращающего ион Na^+ в нейтральный атом Na. Такой электрон странствует по решетке, перемещаясь с одного иона Na^+ на соседний ион Na^+, и может трактоваться как блуждающая свободная (положительная) валентность. Наличие дырки означает, что у одного из ионов Cl^- один электрон изъят из замкнутой оболочки. Такая дырка

также может трактоваться как свободная (на этот раз не положительная, а отрицательная) валентность.

Отсюда следует, что «слабая» форма хемосорбции представляет собой такую форму, которая осуществляется без участия свободных валентностей поверхности. «Прочная» хемосорбция означает вовлечение в связь свободной валентности поверхности, которая при этом локализуется и связывается с валентностью адсорбируемой частицы. Привлечение свободной валентности поверхности к участию в хемосорбционной связи приводит к тому, что валентно-насыщенная частица превращается в ионорадикал, а радикал, наоборот, — в валентно-насыщенное и притом электрически заряженное образование. Это иллюстрируется рис. 2, на котором на языке валентных черточек изображена в качестве примера «прочная» хемосорбция соответственно молекулы кислорода и атома водорода.

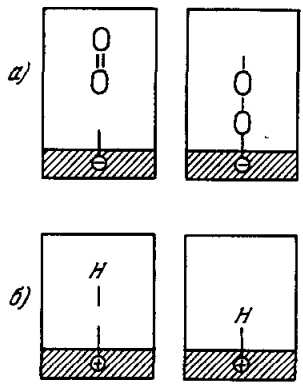

Рис. 2.

Можно считать, что радикальные и ионорадикальные формы обладают повышенной реакционной способностью, в то время как валентно-насыщенные формы можно считать реакционно-инертными. Это существенно для теории катализа.

г) *Обратимая и необратимая формы.* Когда мы имеем дело с полупроводниками, адсорбционное равновесие, т. е. равновесие между поверхностью и газовой фазой, часто не осуществляется. Хемосорбция на поверхности полупроводника, как правило, протекает весьма медленно, и экспериментатор гораздо чаще имеет дело с кинетикой хемосорбции, чем с установившимся адсорбционным равновесием.

Более того, электронное равновесие на поверхности полупроводника так же может оказаться нарушенным. Оно заведомо не соблюдается в ходе адсорбции или десорбции, если для хемосорбированной частицы вероятность десорбции больше, чем вероятность перехода из одного зарядового состояния в другое (из нейтрального в заряженное или наоборот). Этот случай был недавно исследован автором совместно с Пешевым [3]. В этом случае установление электронного равновесия не поспевает за ходом адсорбции или десорбции. Действительно, приход новых молекул из газовой фазы на поверхность в процессе адсорбции или, наоборот, уход молекул с поверхности в газовую фазу при десорбции все время нарушают электронное равновесие на поверхности, в то время как электронные переходы стремятся его восстановить. Если этот второй процесс не поспевает за первым, то электронное равновесие остается нарушенным [3].

В этом случае при десорбции с поверхности практически сходит лишь нейтральная форма. И лишь затем, по мере разряжения, поверхность покидают частицы, находящиеся в заряженном состоянии. Таким образом, затрудненность электронных переходов может приводить к затормаживанию процесса десорбции. Если десорбция заряженной формы, т. е. десорбция частиц, находящихся на поверхности в заряженном состоянии, протекает достаточно медленно, то заряженную форму можно рассматривать как практически необратимую. При этом требуется существенное повышение температуры для того, чтобы снять с поверхности полностью весь адсорбат. Итак, при определенных условиях нейтральная и заряженная формы хемосорбции могут выступать в роли соответственно обратимой и необратимой форм.

Таким образом, следует различать следующие формы хемосорбции: а) электрически нейтральную и заряженную, б) «слабую» и «прочную», в) валентно-насыщенную и радикальную, г) обратимую и необратимую.

§ 4. ЭФФЕКТЫ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ХЕМОСОРБЦИЕЙ

а) *Взаимодействие поверхности с объемом.* Рассмотрим теперь эффекты, вызываемые хемосорбцией. Появление на поверхности хемосорбированных частиц приводит, вообще говоря, к изменению заряда поверхности. Это имеет ряд последствий.

Поверхностный заряд (какого бы он ни был происхождения: адсорбционного или биографического) вызывает искривление энергетических зон в приповерхностном слое полупроводника. Такие искривленные зоны изображены на рис. 3. Рисунок относится к случаю, когда поверхность заряжена отрицательно. Искривление зон в свою очередь приводит сразу к двум эффектам: к изменению электропроводности образца (за счет изменения электропроводности приповерхностного слоя) и к изменению термоэлектронной работы выхода (на рис. 3 она обозначена через φ_T; FF — уровень Ферми). Оба эти эффекта являются результатом смещения уровня Ферми на поверхности кристалла, вызываемого приповерхностным загибом зон: на рис. 3 глубина залегания уровня Ферми под зоной проводимости обозначена вблизи поверхности через ε_s^-, а внутри кристалла (достаточно далеко от поверхности) — через ε_v^-.

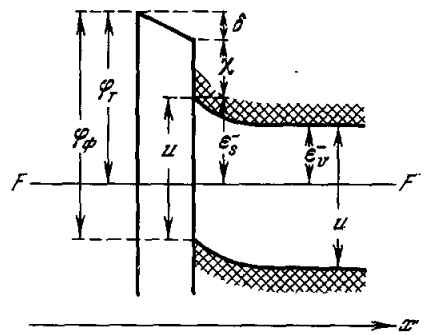

Рис. 3.

Величины ε_s^- и ε_v^- определяются следующим образом. Величина ε_v^- фиксируется условием нейтральности в глубине кристалла:

$$\rho(\varepsilon_v^-) = 0, \tag{3а}$$

где ρ — плотность объемного заряда; а величина ε_s^- (при заданном ε_v^-) — условием нейтральности всей системы в целом:

$$\sigma(\varepsilon_s^-) + R(\varepsilon_s^-, \varepsilon_v^-) = 0. \tag{3б}$$

Здесь σ — плотность поверхностного заряда, а R — объемный заряд в приповерхностном слое кристалла (приходящийся на единицу поверхности).

Уравнение (3б) представляет физический интерес: этим уравнением величина ε_s^- связывается с величиной ε_v^-, т. е. поверхностные свойства кристалла связываются с его объемными свойствами. Каталитическая активность, адсорбционная способность поверхности, относительное содержание на поверхности различных форм хемосорбции, зависящие от ε_s^-, оказываются связанными с электропроводностью и с концентрацией примеси внутри кристалла, которыми фиксируется величина ε_v^-.

Заметим, что в случае поверхности, обладающей большой плотностью поверхностных состояний, связь между ε_s^- и ε_v^-, т. е. связь между поверхностными и объемными свойствами полупроводника, может оказаться разорванной. На это было указано еще в 1947 г. Бардиным [5]. В 1959 г. такая поверхность была подробно исследована автором совместно с Ш. М. Коганом [6]. Мы назвали ее «квазиизолированной» поверхностью. В случае такой поверхности величины ε_s^- и ε_v^- определяются не из двух

связанных между собой уравнений (3а) и (3б), а могут быть определены из двух независимых уравнений:

$$\rho(\varepsilon_v^-) = 0, \tag{4а}$$

$$\sigma(\varepsilon_s^-) = 0, \tag{4б}$$

из которых первое зависит только от параметров, характеризующих объем полупроводника, а второе — только от параметров, характеризующих поверхность. Таким образом, связь между ε_s^- и ε_v^- в этом случае исчезает.

б) *Изменения электропроводности.* Появление на поверхности хемосорбированных частиц вызывает изменение ε_s^- при сохранении неизменным ε_v^-. Адсорбция акцепторных частиц приводит к смещению уровня Ферми на поверхности кристалла вниз (увеличение ε_s^-), в то время как адсорбция донорных частиц смещает его вверх (уменьшение ε_s^-). В свою очередь увеличение ε_s^- приводит к падению электронной и к возрастанию дырочной составляющих проводимости; уменьшение ε_s^- действует противоположным образом. Мы видим, что характер влияния хемосорбции на проводимость зависит от природы адсорбирующихся частиц (акцепторные или донорные частицы) и от природы полупроводника (n- или p-полупроводник).

Заметим, что если при малых заполнениях поверхности хемосорбция вызывает уменьшение проводимости, то при достаточно больших заполнениях тот же адсорбтив на том же адсорбенте может, наоборот, вызвать увеличение проводимости. Этот эффект есть результат инверсии проводимости в приповерхностном слое полупроводника (т. е. превращения n-проводимости в p-проводимость или наоборот), происходящей при достаточном искривлении зон, т. е. при достаточном заполнении поверхности адсорбтивом.

Заметим далее, что в некоторых случаях акцепторный газ может действовать так, как если бы он был донорным, смещая уровень Ферми на поверхности кристалла не вниз, как было указано выше, а, наоборот, вверх. В свою очередь донорный газ может выполнять функции акцепторного, смещая при адсорбции уровень Ферми вниз, а не вверх. Это может иметь место в том случае, когда акцепторные частицы адсорбируются на акцепторных дефектах или донорные частицы — на донорных дефектах поверхности. При этом по мере адсорбции в энергетическом спектре поверхности исчезают уровни дефектов, служащих адсорбционными центрами, и вместо них возникают в том же количестве новые уровни (уровни хемосорбированных частиц), имеющие ту же природу, что и исходные, но занимающие иное положение в энергетическом спектре. Легко показать, что это может привести к аномальному смещению уровня Ферми.

в) *Изменения работы выхода.* Рассмотрим теперь изменения термоэлектронной и фотоэлектронной работы выхода, происходящие под влиянием хемосорбции. Возвратимся к рис. 3. На этом рисунке через $\varphi_т$ и $\varphi_ф$ обозначены соответственно термоэлектронная и фотоэлектрическая работы выхода. Согласно определению, $\varphi_т$ и $\varphi_ф$ имеют вид

$$\varphi_т = \varepsilon_s^- + \chi + \delta, \tag{5а}$$

$$\varphi_ф = u + \chi + \delta. \tag{5б}$$

Смысл введенных здесь обозначений ясен из рисунка. Здесь χ и u — параметры, фиксируемые природой решетки (u есть ширина запрещенного участка между зонами), а δ — так называемая «дипольная составляющая» работы выхода, представляющая собой скачок потенциала, обусловленный поляризацией адсорбированных молекул.

Изменение термоэлектронной работы выхода $\Delta\varphi_т$, вызываемое адсорбцией, складывается, согласно (5а), из двух слагаемых

$$\Delta\varphi_т = \Delta\varepsilon_s^- + \Delta\delta, \tag{6а}$$

в то время как для изменения фотоэлектрической работы выхода $\Delta\varphi_ф$, согласно (5б), имеем

$$\Delta\varphi_ф = \Delta\delta. \tag{6б}$$

Заметим, что член $\Delta\varepsilon_s^-$ в (6а) обязан своим происхождением заряженной и только заряженной форме хемосорбции, в то время как в член $\Delta\delta$ вносит свой вклад нейтральная форма хемосорбции. Мы видим, таким образом (см. (6а) и (6б)), что параллельные измерения $\Delta\varphi_т$ и $\Delta\varphi_ф$-позволяют отделить эффект, обусловленный заряженной формой, от суммарного эффекта, вызываемого хемосорбцией.

Разделение нейтральной и заряженной форм хемосорбции возможно также из кинетических измерений. Представим себе, что исследуются параллельно изменения термоэлектронной работы выхода $\varphi_т$ и изменения электропроводности $\varkappa$ в процессе адсорбции и десорбции. Будем считать, что заряженная форма хемосорбции выступает при этом в роли необратимой формы (об этом уже было сказано раньше, см. § 3г).

Кинетические кривые в этом случае должны иметь вид, изображенный на рис. 4 (рисунок относится к случаю адсорбции акцепторного газа на n-полупроводнике). В момент $t = 0$ газ впускается в адсорбционный объем (начинается адсорбция); к моменту t_0 устанавливается адсорбционное равновесие; в момент t_0 давление снимается (начинается десорбция). Мы должны иметь полную необратимость по электропроводности (рис. 3, *б*) и частичную необратимость по работе выхода (рис. 3, *а*), ибо изменение электропроводности вызывается заряженной формой хемосорбции (которая не снимается при откачке), в то время как в изменение работы выхода вносит свой вклад нейтральная форма, которая при откачке уходит с поверхности.

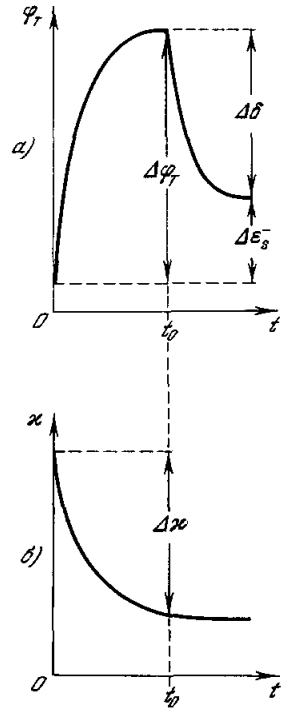

Рис. 4.

На рис. 4 через $\Delta\varkappa$ и $\Delta\varphi_т$ обозначены изменения электропроводности и работы выхода, вызванные адсорбцией. Причем $\Delta\varphi_т$ складывается, как это видно из рисунка, из обратимой ($\Delta\delta$) и необратимой ($\Delta\varepsilon_s^-$) частей. Обратимая часть представляет собой дипольную составляющую работы выхода, обусловленную нейтральной формой хемосорбции.

Кривые, подобные изображенным на рис. 4, были недавно получены Е. Н. Фигуровской и В. Ф. Киселевым [7], которые исследовали кинетику адсорбции и десорбции кислорода на двуокиси титана. Эти экспериментальные кривые представлены на рис. 5. Здесь через $\varphi_з$ (рис. 5, *а*) обозначена работа выхода отсчетного (золотого) электрода.

г) *Перераспределение примесей.* Рассмотрим еще один эффект, вызываемый хемосорбцией. Представим себе полупроводник, содержащий примесь, равномерно распределенную в его объеме и, как всегда, частично ионизованную. Вдали от поверхности или при электрически нейтральной

поверхности такое равномерное распределение примеси (концентрация, постоянная по всему объему) является в то же время равновесным распределением. Появление на поверхности хемосорбированных частиц приводит к изменению заряда поверхности. Электрическое поле этого дополнительного поверхностного заряда, возникающего при хемосорбции, проникает на некоторую глубину внутрь кристалла. В приповерхностном слое полупроводника, где это поле не полностью скомпенсировано возникающим в полупроводнике объемным зарядом, первоначальное распределение примеси нарушается.

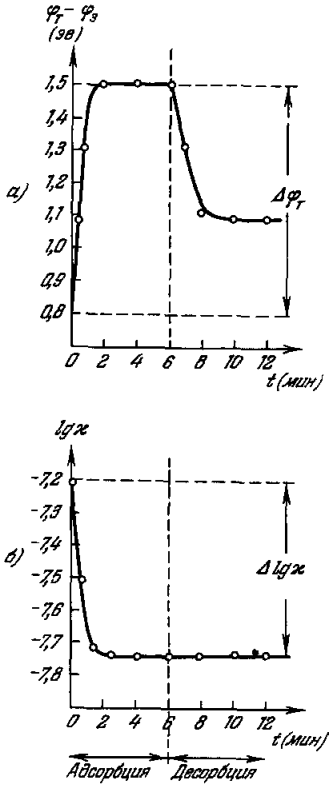

Рис. 5.

Действительно, частицы ионизованной примеси с зарядом, противоположным по знаку поверхностному заряду, будут подтягиваться к поверхности. Частицы примеси с зарядом того же знака, что и поверхностный заряд, будут, наоборот, уходить от поверхности в глубь кристалла. Концентрация примеси в приповерхностном слое окажется повышенной или пониженной. Конечно, этот эффект может быть заметным лишь при не слишком низких температурах.

Задача о равновесном распределении примеси внутри полупроводника в присутствии хемосорбированных частиц на его поверхности была рассмотрена В. Б. Кузнецовым и В. Б. Сандомирским [8]. Было показано, что перераспределение примеси, вызываемое хемосорбцией, со своей стороны изменяет хемосорбционную способность поверхности. Мы имеем здесь, таким образом, самосогласованную задачу. Это еще один пример задачи о взаимодействии поверхности с объемом.

Заметим, что перераспределение примеси может сопровождаться выходом примеси на поверхность, приводящим опять-таки к изменению ее адсорбционных и каталитических свойств. На этот процесс, сопутствующий (при достаточно высоких температурах) процессу хемосорбции, неоднократно указывали Гарнер и многие другие авторы [9, 10].

§ 5. ХЕМОСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

а) *Влияние примесей.* Обратимся теперь к вопросу о хемосорбционной способности поверхности полупроводника. Мы будем характеризовать хемосорбционную способность по отношению к молекулам данного сорта числом N молекул этого сорта, удерживаемых на единице поверхности при заданных внешних условиях (температуре и давлении). Чем определяется хемосорбционная способность полупроводника? Какими внешними воздействиями на полупроводник она может быть изменена?

Содержание на поверхности нейтральной формы хемосорбции N^0 фиксируется, как уже было отмечено, давлением и температурой. К нейтральной форме добавляется в той или иной пропорции заряженная форма (N^- или N^+), содержание которой (при установившемся электронном и адсорбционном равновесии) определяется уровнем Ферми. Мы

имеем, согласно (1):

$$N = N^0 + N^{\mp} = N^0 \left[1 + \exp\left(\frac{v^{\mp} - \varepsilon_s^{\mp}}{kT} \right) \right], \tag{7}$$

где

$$\varepsilon_s^{\mp} = \varepsilon_v^{\mp} \pm V_s. \tag{8}$$

Здесь через V_s обозначен поверхностный загиб зон (рис. 6). В формулах (7) и (8) следует брать верхний или нижний знак в зависимости от того, является ли локальный уровень (уровень A на рис. 6) соответственно акцепторным или донорным.

Мы видим из (7) и (8), что хемосорбционная способность поверхности регулируется факторами, смещающими уровень Ферми внутри кристалла ε_v^-, и факторами, изменяющими степень загиба зон V_s.

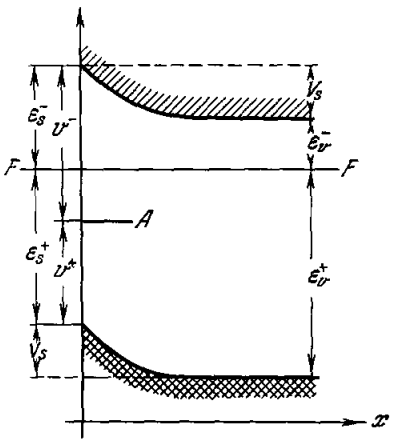

Рис. 6.

Примером фактора, влияющего на значение $\varepsilon_v^{\mp}$, является примесь, вводимая внутрь кристалла. Здесь слово «примесь» не следует понимать слишком буквально. Это — не обязательно и не только химически чужеродные атомы, внедренные в решетку. В физике полупроводников понятие «примеси» имеет более широкий смысл. Имеются в виду любые локальные нарушения в строго периодической структуре решетки.

Акцепторные примеси смещают уровень Ферми вниз (увеличивают ε_v^- или уменьшают ε_v^+), донорные примеси смещают его вверх (уменьшают ε_v^- или увеличивают ε_v^+). Чужеродные частицы, растворенные в кристалле, выступают в роли акцепторов или в роли доноров в зависимости от их природы; а при заданной их природе — в зависимости от того, каков характер их внедрения в кристалл. Один и тот же чужеродный атом в одном и том же кристалле может выполнять функции акцептора или донора. Более того, акцепторная или донорная роль чужеродного атома определяется не только его природой и не только характером его внедрения в решетку, но и природой кристалла, в который он внедрен.

Вот примеры. Атомы лития, введенные в решетку закиси никеля, являются донорами, если они размещены в междоузлиях решетки (образуют раствор внедрения); но те же атомы лития оказываются акцепторами, если они располагаются в узлах решетки, замещая собой атомы никеля (раствор замещения). Атомы галлия, образуя раствор замещения, в решетке окиси цинка играют роль доноров, в то время как в решетке германия они же выполняют функции акцепторов.

Заметим, что в выражении (8) член V_s сам является функцией $\varepsilon_v^{\mp}$:

$$V_s = V_s(\varepsilon_v^{\mp}), \tag{9}$$

причем, как это можно показать [6],

$$\frac{d\varepsilon_s^{\mp}}{d\varepsilon_v^{\mp}} \geqslant 0. \tag{10}$$

До тех пор, пока имеет место условие (10), существует корреляция между электропроводностью образца (которая фиксируется величиной $\varepsilon_v^{\mp}$) и его адсорбционной способностью (определяемой величиной $\varepsilon_s^{\mp}$): при переходе *от образца к образцу адсорбционная способность по отношению к акцепторным молекулам изменяется симбатно с электронной проводимостью, а адсорбционная способность по отношению к донорным молекулам — симбатно с дырочной проводимостью.*

Заметим, однако, что условие (10) соблюдается, как это можно показать [6], лишь до тех пор, пока факторы, сдвигающие уровень Ферми $\varepsilon_v^{\mp}$ *внутри кристалла, оставляют неизменной систему поверхностных уровней.* Если же это не так, то условие (10) может оказаться нарушенным, и вместе с ним будет нарушена корреляция между электропроводностью и адсорбционной способностью.

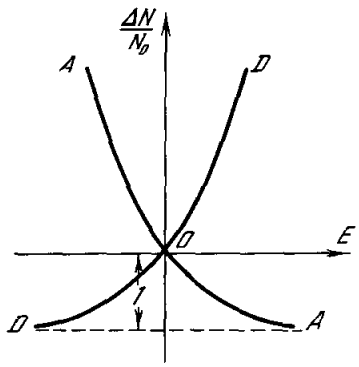

Рис. 7.

б) *Влияние внешнего электрического поля.* Если введение примеси — это пример фактора, влияющего на первое слагаемое в сумме (8) (член $\varepsilon_v^{\mp}$), то примером фактора, влияющего на второе слагаемое (член V_s), является внешнее электрическое поле. Действительно, с помощью внешнего поля можно управлять степенью загиба зон (так называемый «эффект поля»). Таким образом, можно ожидать изменения хемосорбционной способности поверхности полупроводника при наложении внешнего электрического поля, нормального к адсорбирующей поверхности.

Этот эффект для случая, когда полупроводник помещен между пластинами конденсатора и таким образом при наложении электрического поля сохраняет электрическую нейтральность, был рассчитан автором совместно с В. Б. Сандомирским [11]. Применительно к методике эффекта поля, когда исследуемый полупроводник служит одним из электродов и таким образом при наложении поля приобретает индуцированный заряд, этот эффект (мы назвали его «электроадсорбционным эффектом») был рассмотрен недавно нами совместно с В. Г. Бару [12].

На рис. 7 приведены теоретические кривые для этого последнего случая, дающие относительное изменение адсорбционной способности поверхности $\Delta N/N_0$ в зависимости от напряженности E приложенного поля. Здесь N_0 — адсорбционная способность при отсутствии поля, а ΔN — добавка (положительная или отрицательная), вызванная полем. На рис. 7 за положительное направление поля принято такое, при котором полупроводник заряжается положительно. Кривая AA относится к случаю, когда адсорбирующиеся частицы являются акцепторами; кривая DD соответствует донорным частицам.

В связи с этими теоретическими результатами следует упомянуть работу В. И. Ляшенко, О. А. Серба и И. П. Степко [13] и недавнюю работу Э. П. Михеевой и Н. П. Кейер [14], которые обнаружили электроадсорбционный эффект экспериментально. Авторы исследовали адсорбцию различных газов на германии. Наложение поля вызывало дополнительную адсорбцию или десорбцию.

в) *Влияние освещения.* Остановимся еще на одном факторе, способном вызывать изменение хемосорбционной способности поверхности. Таким фактором является освещение. Это — так называемый фотоадсорбцион-

ный эффект. Как правило, фотоадсорбционный эффект вызывается фотоэлектрически активными частотами, т. е. частотами, вызывающими внутренний фотоэффект в полупроводнике. Фотоадсорбционный эффект обычно обнаруживают по изменению давления в адсорбционном объеме, наблюдающемуся при включении и выключении освещения. В некоторых случаях включение освещения сопровождается падением давления (фотоадсорбция); в других случаях, наоборот, приростом давления (фотодесорбция). Таким образом, следует различать положительный и отрицательный фотоадсорбционные эффекты.

В настоящее время фотоадсорбционный эффект экспериментально уже достаточно хорошо изучен. Абсолютная величина и знак эффекта, согласно экспериментальным данным, зависят от выбора системы, условий опыта, а так же от предыстории образца, подвергаемого освещению. Механизм эффекта рассматривался автором совместно с Ш. М. Коганом [15], а затем совместно с И. В. Карпенко [16]. При освещении кристалла фотоэлектрически активным светом в нем генерируются свободные электроны и дырки, которые, диффундируя в глубь кристалла, затем рекомбинируют. При стационарных условиях в полупроводнике устанавливается определенный градиент концентрации неравновесных носителей и изменяется концентрация электронного и дырочного газа на поверхности кристалла. Тем самым изменяется содержание на поверхности заряженной формы хемосорбции.

Знак эффекта зависит от соотношения между концентрациями неравновесных электронов и неравновесных дырок в плоскости поверхности. Критерии, определяющие знак эффекта, были выведены в работе [16]. Было показано, что знак эффекта зависит при прочих равных условиях от положения уровня Ферми в исходном образце. В случае адсорбции акцепторного газа на n-полупроводнике смещение уровня Ферми снизу вверх в запрещенном участке между зонами может привести к перемене знака эффекта: фотоадсорбция сменяется фотодесорбцией.

В связи с этим теоретическим результатом интересно привести новые экспериментальные данные известного японского исследователя Квана [17]. Кван исследовал фотоадсорбционный эффект при адсорбции кислорода на окиси цинка. Образцы окиси цинка, содержащие в качестве примеси литий, давали положительный эффект, в то время как на образцах с примесью алюминия при прочих одинаковых условиях наблюдался отрицательный эффект. Эти результаты находятся в согласии с теоретическим прогнозом. Действительно, замена лития на алюминий, т. е. замена акцепторной примеси на донорную, всегда сопровождается смещением уровня Ферми вверх.

Заметим, что в фотоадсорбционном эффекте имеется ряд фактов, до сих пор не получивших теоретической интерпретации. Например, согласно данным многих исследователей, фотодесорбция всегда обратима, в то время как фотоадсорбция, как правило, необратима. Это значит, что то дополнительное адсорбированное количество, которое появляется на поверхности после включения освещения, после его выключения не уходит с поверхности, а сохраняется на ней. Этот факт пока что остается за рамками теории.

Заметим также, что экспериментальные данные различных авторов, работающих в области фотоадсорбционного эффекта, нередко находятся в противоречии друг с другом. Так, например, одновременное исследование фотопроводимости и фотосорбции приводит В. А. Котельникова [18] к выводу, что фотосорбция и фотопроводимость изменяются симбатно (кислород на сульфиде кадмия). Ю. П. Солоницын [19] такой связи, однако, не обнаруживает: по его данным нет никакой корреляции между

фотопроводимостью и фотосорбционной способностью (кислород на окиси цинка).

Дальнейшие исследования фотоадсорбционного эффекта (экспериментальные и теоретические) представляют большой интерес, поскольку здесь более ярко, чем в любом другом явлении, и в наименее завуалированном виде проявляется электронная природа хемосорбции.

§ 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение остановимся на той роли, которую хемосорбция играет в физике полупроводников и в полупроводниковом приборостроении. Всякий дефект в кристаллической решетке (в частности, и на ее поверхности), нарушающий строгую периодичность решетки и изображающийся локальным уровнем в энергетическом спектре, может играть роль центра рекомбинации, т. е. места встречи и аннигиляции свободного электрона со свободной дыркой. Сечения захвата таких центров лежат в широких пределах.

Молекулы, хемосорбированные на поверхности полупроводника, не являются исключением в этом отношении. Появление их на поверхности изменяет условия рекомбинации: возникают новые центры рекомбинации или блокируются старые. Это нарушает стабильность в работе полупроводниковых приборов и выводит их из-под контроля.

В связи с этим следует подчеркнуть, что энергетический спектр поверхности (положения и концентрации поверхностных локальных уровней) может служить характеристикой поверхности лишь при строго фиксированных условиях. Малейшие изменения в биографии поверхности, так же как соприкосновение поверхности с внешней средой (хемосорбция), способны совершенно исказить всю картину. Иначе говоря, энергетический спектр поверхности полупроводника является типичной так называемой «структурночувствительной» характеристикой образца.

Заметим, что, подобно хемосорбированной молекуле, молекула, находящаяся в состоянии физической адсорбции, также может выполнять функции центра рекомбинации. Неправильно думать (хотя такое мнение распространено), что поскольку волновые функции физически адсорбированной молекулы и решетки адсорбента не перекрываются (по самому определению физической адсорбции), то физически адсорбированная молекула не может иметь своего отражения в спектре кристалла. Если молекула поляризована, то своим электрическим полем она может создавать потенциальную яму на поверхности кристалла (хотя и не очень глубокую), в которую может попасть свободный электрон или свободная дырка. Это означает возникновение локального уровня (как правило, достаточно мелкого), соответственно акцепторного или донорного.

Следует иметь в виду, что физическая адсорбция и «слабая» форма хемосорбции экспериментально с трудом различимы, хотя и имеют совершенно различное происхождение. Различие в происхождении этих двух форм адсорбции может быть пояснено следующей аналогией. Аналогом в первом случае является атом H и ион H^+, разведенные на большое расстояние друг от друга, когда ион H^+ вызывает своим полем поляризацию атома H; во втором случае — те же атом H и ион H^+, достаточно сближенные и образующие единую квантовомеханическую систему — молекулярный ион H_2^+. При физической адсорбции и «слабой» хемосорбции энергии связи могут быть достаточно близки; различие, однако, может проявиться в величине дипольного момента молекулы: при физической адсорбции он никогда не достигает тех значений, которые он может иметь при «слабой» форме хемосорбции.

Из статьи должно быть ясно, какую роль играет хемосорбция в свойствах полупроводника и какую роль играют свободные электроны и дырки полупроводника в явлениях хемосорбции. Они являются здесь основными действующими лицами. В конечном счете именно они управляют процессом.

В заключение заметим еще раз, что задача о поверхности полупроводника ни в коей мере не может рассматриваться как двухмерная. Это — существенно трехмерная задача. Свойства поверхности определяются свойствами обеих фаз, границей между которыми она является. Поверхность полупроводника — это место встречи двух разных наук (физики и химии) и исследователей двух разных профилей. Только при их совместном усилии может быть разгадано ее поведение.

Институт физической химии
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., Физматгиз, 1960
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ **21**, 485 (1955).
3. Ф. Ф. Волькенштейн и О. Пешев, Кинетика и катализ **6**, 95 (1965).
4. C. G. B. Garret, J. Chem. Phys. **33**, 966 (1960).
5. J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 (1947).
6. Ф. Ф. Волькенштейн и Ш. Коган, ЖФХ **34**, 1996 (1960).
7. Е. Н. Фигуровская, В. Ф. Киселев и Ф. Ф. Волькенштейн, ДАН СССР **161**, 1142 (1965).
8. В. С. Кузнецов и В. Б. Сандомирский, Кинетика и катализ **3**, 724 (1962).
9. W. E. Garner, Adv. in. Catal. **9**, 169 (1957).
10. T. I. Barry and F. Stone, Proc. R. Soc. **A255**, 124 (1960).
11. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский, ДАН СССР **118**, 980 (1958).
12. В. Г. Бару и Ф. Ф. Волькенштейн, ДАН СССР **167**, 1314 (1966).
13. В. И. Лященко, О. А. Серба и И. И. Стенко, ДАН УССР **3**, 350 (1962).
14. Э. П. Михеева и Н. П. Кейер, Кинетика и катализ **5**, 748 (1964).
15. Ф. Ф. Волькенштейн и Ш. М. Коган, Изв. АН СССР, ОХН, 1536, 1959.
16. Ф. Ф. Волькенштейн и И. В. Карпенко, Кинетика и катализ **3**, 72 (1962).
17. Т. Кван, частное сообщение.
18. В. А. Котельников, ДАН СССР **155**, 654 (1964).
19. Ю. П. Солоницын, кандидатская диссертация, ЛГУ.