



И. А. Кировская, Е. В. Миронова

ПОВЕРХНОСТЬ АДсорбентов. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ОКСИДНЫЕ АДсорбенты



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Омский государственный технический университет»

И. А. Кировская, Е. В. Миронова

ПОВЕРХНОСТЬ АДСОРБЕНТОВ. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ОКСИДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром
высшего профессионального образования для межвузовского использования
в качестве учебного пособия для студентов химических,
биотехнологических направлений подготовки*

Омск Издательство
ОмГТУ
2015

УДК 541.18(075)
ББК 24.58я73
К43

Рецензенты:

Г. И. Раздьяконова, канд. хим. наук,
ст. науч. сотр. ФГБУН РАН ИППУ СО РАН;

Ю. А. Стенькин, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ОНЦ СО РАН

Кировская, И. А.

К43 Поверхность адсорбентов. Полупроводниковые и оксидные адсорбенты : учеб. пособие / И. А. Кировская, Е. В. Миронова ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2015. – 156 с. : ил.
ISBN 978-5-8149-1949-6

Изложены теоретические основы по важнейшему разделу физической и коллоидной химии «Поверхностные явления», в том числе рассмотрены особенности межфазных слоев; реальной поверхности, структуры адсорбентов; поверхностных явлений, в частности адсорбции, как неизбежной их начальной стадии; особенности и преимущества типичных полупроводниковых адсорбентов перед оксидными при практическом использовании. Приведены тестовые задания, контрольные вопросы для проверки знаний.

Предназначено для студентов вузов химических и экологических специальностей и направлений, а также может быть рекомендовано для магистрантов, аспирантов, преподавателей, инженеров, исследователей и специалистов различного профиля.

УДК 541.18(075)
ББК 24.58я73

ISBN 978-5-8149-1949-6

© ОмГТУ, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшие физико-химические свойства твердых тел, особенно представленных в виде тонких кристаллов и пленок, зависят не только от степени совершенства кристаллической решетки, содержания в ней тех или иных примесей, но и от структуры, состояния поверхности (физического, химического, физико-химического).

В большинстве случаев при изучении поверхностных явлений используется так называемая реальная поверхность, т. е. поверхность, приготовленная травлением с последующим экспонированием в атмосфере или в других газах, в лучшем случае в вакууме $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. Такая поверхность всегда содержит следы контакта с внешней средой: адсорбированные примесные частицы, их островные скопления, а в ряде случаев даже фазы (сплошные или несплошные оксидные пленки, сульфиды и др.). Поэтому совершенно очевидно, что управление поверхностью твердых тел, тем более «работающих» в тех или иных приборах в качестве адсорбентов, катализаторов, и соответственно детализация механизма адсорбционно-каталитических процессов на них немыслимы без проникновения в тайны реальной поверхности и, в частности, без выявления природы тех молекул и функциональных групп, которые в определенных условиях на ней присутствуют.

Что касается химической стороны вопроса, на наш взгляд, заслуживают внимания работы, в которых рассматриваются возможные нарушения стехиометрии, поведение изучаемых твердых объектов при нагревании в вакууме, а также в окислительной и восстановительной средах, т. е. в условиях, в которые неизбежно попадает объект уже в процессе приготовления на воздухе и при дальнейших операциях, связанных с физико-химическим исследованием поверхности. К сожалению, в большинстве случаев имеющиеся такого рода сведения позволяют лишь косвенно судить о химическом состоянии поверхности изучаемых материалов, адсорбентов, катализаторов. Этим объясняется все нарастающий интерес к поверхности.

Глава I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

1.1. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Каждое тело ограничено поверхностью, на которой могут развиваться поверхностные явления. К поверхностным явлениям относятся процессы, происходящие на границе раздела фаз, в межфазном поверхностном слое. Они обусловлены тем, что в поверхностных слоях на межфазных границах вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и соответственно из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул со стороны одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил. Таким образом, особенности поверхностных слоев определяются наличием избытка поверхностной энергии, и свойства их тем сильнее влияют на поведение системы в целом, чем больше удельная поверхность системы. По этой причине атомы и молекулы в поверхностных слоях образуют особую структуру, а вещество принимает особое состояние, отличающееся по свойствам от его состояния в объемах фаз: удельной энергией, плотностью, вязкостью, электрической проводимостью, температурой плавления, кипения, реакционной способностью и другими свойствами.

Поверхностные явления сильнее всего проявляются в телах с высокоразвитой поверхностью (в раздробленных телах, ибо при дроблении объем тела уменьшается пропорционально кубу размеров, а поверхность – пропорционально только квадрату этих размеров), которая придает им новые важные свойства. К телам с высокоразвитой поверхностью относятся пленки, нити, капилляры, мелкие частицы.

Изучение физических и химических взаимодействий в поверхностных слоях совершенно необходимо для развития многих областей науки и техники, начиная от механизма атмосферных явлений и кончая техноло-

гией различных материалов, адсорбентов, катализаторов, моющих, клеящих, косметических и других средств.

Особое внимание специалистов самых различных профилей привлекает к себе поверхность раздела «твердое тело – среда». С развитием таких важных областей, как катализ, микро-, опто-, эмиссионная электроника, вакуумная техника, производство тонких слоев различного назначения, нанотехника, химическая технология, рекуперация и разделение газов, газовая хроматография, полиграфия и другие, пересекаются интересы к различным аспектам поверхности и нарастает потребность в детальном сведениях о ее физико-химических свойствах. Физико-химические свойства поверхности определяются взаимосвязанными атомно-молекулярными и электронными процессами, неизбежной начальной стадией которых является адсорбция.

1.2. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ

Поверхность твердого тела редко бывает эквипотенциальной. Очевидно, что межфазную поверхность «твердое тело – жидкость» определяет профиль поверхности твердого тела. Поверхностный слой на межфазных границах имеет одну часть в первой фазе, другую – во второй.

Поверхностную энергию можно представить в виде произведения *поверхностного натяжения* и площади поверхности, т. е. в виде произведения соответственно фактора интенсивности и фактора емкости:

$$G^S = \sigma s. \quad (1.1)$$

Рассмотрим несколько подробнее геометрические параметры поверхности. *Удельная поверхность* тела определяется отношением площади поверхности s_{12} между фазами 1 и 2 к объему тела V :

$$S_{уд} = s_{12}/V. \quad (1.2)$$

Это соотношение будет определять и удельную поверхность дисперсной системы с частицами разных и одинаковых размеров.

Общая поверхность между фазами может быть отнесена к дисперсной фазе или к дисперсионной среде. Обычно при определении $S_{уд}$ дисперсной системы ее относят к объему дисперсной фазы.

Если общие поверхность и объем дисперсной фазы монодисперсной системы выразить через поверхность и объем отдельных частиц (средние значения), то число частиц будет входить и в числитель, и в знаменатель уравнения (1.2). Поэтому удельную поверхность монодисперсной системы можно определить, зная только размер отдельной частицы.

Например, для систем из кубических частиц с размером ребра l и сферическим диаметром d имеем:

$$\begin{aligned} S_{уд} &= S_{12}/V = 6l^2/l^3 = 6/l; \\ S_{уд} &= S_{12}/V = \pi d^2/(1/6\pi d^3) = 6/d \end{aligned} \quad (1.3)$$

или в общем виде можно записать

$$S_{уд} = K/a = KD, \quad (1.4)$$

где K – коэффициент формы частиц; a – размер частиц.

Из уравнения (1.4) следует, что удельная поверхность дисперсной системы обратно пропорциональна размеру частиц a и прямо пропорциональна дисперсности D (рис. 1.1).

Часто удельную поверхность относят к массе m дисперсной фазы (или дисперсионной среды), и тогда необходимо учитывать плотность вещества ρ .

$$S_{уд} = s_{12}/m = s_{12}/(V \cdot \rho).$$

Для сферических частиц

$$S_{\text{уд}} = 6/d\rho.$$

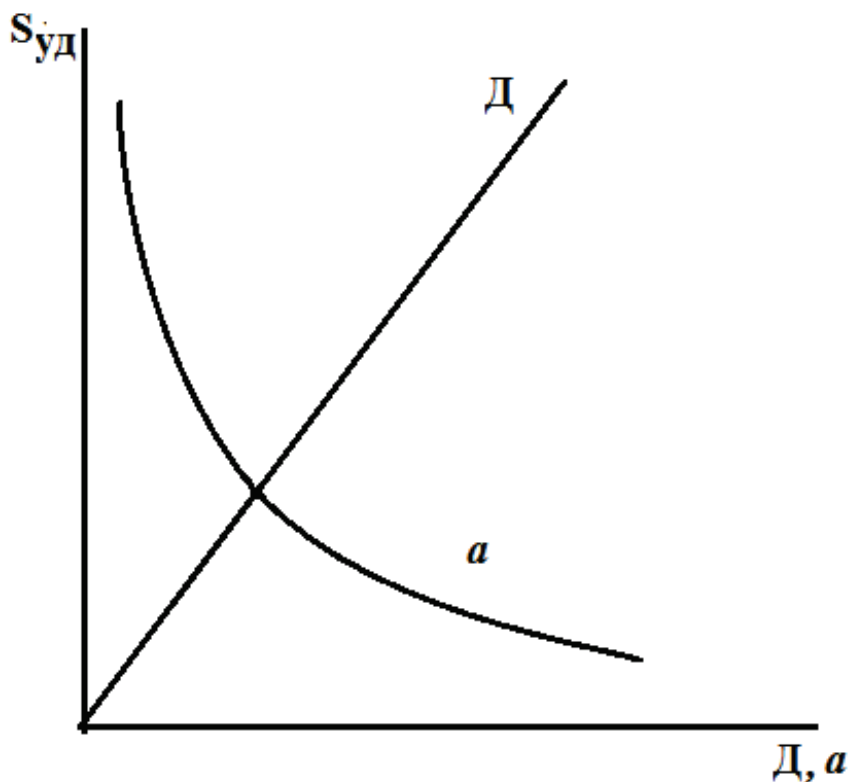


Рис. 1.1. Зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ дисперсных систем от размера частиц a и дисперсности D

Изменение удельной поверхности с изменением дисперсности (размера частиц) существенно зависит от формы частиц. Из примеров, приведенных на рис. 1.1, при $D \gg a$ следует:

для пленки	$S_{\text{уд}} = s_{12}/V = 2D^2/(D^2 \cdot a) = 2/a;$
для бруска	$S_{\text{уд}} = s_{12}/V = 4D^2/(D^2 \cdot a^2) = 4/a;$
для куба	$S_{\text{уд}} = s_{12}/V = 6a^2/a^3 = 6/a.$

В этом ряду указанная зависимость увеличивается: возрастает коэффициент формы.

Более конкретной характеристикой дисперсности является *кривизна поверхности*, определяемая производной площади поверхности по объему:

$$H = 1/2ds/dV. \quad (1.5)$$

Ее удобно применять для характеристики поверхности неправильной формы.

Найдем эту производную для сферической частицы радиусом r :

$$\begin{aligned}s &= 4\pi r^2; ds = 8\pi r dr; \\ V &= 4/3\pi r^3; dV = 4\pi r^2 dr;\end{aligned}\tag{1.6}$$

$$\frac{ds}{dV} = \frac{2\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2}{r}; \quad H = 1/r.$$

Для нити цилиндрической формы длиной l имеем:

$$s = 2\pi r l; ds = 2\pi l dr; V = \frac{\pi r^2}{l}; dV = 2\pi l r dr;\tag{1.7}$$

$$\frac{dS}{dV} = \frac{2\pi l dr}{2\pi l r dr} = \frac{l}{r}; \quad H = 1/2r.$$

Если частица имеет неправильную форму, то для определения кривизны ее поверхности в данной точке пользуются уравнением

$$H = \frac{1}{2}(l/r_1 + l/r_2),\tag{1.8}$$

где r_1 и r_2 – радиусы окружностей, полученных при прохождении через поверхность и нормаль к ней в данной точке двух перпендикулярных плоскостей.

Кривизна может быть положительной и отрицательной. Если центр окружности находится внутри твердого тела, кривизна которого определяется, то она *положительна*, если центр окружности вне этого тела, то кривизна *отрицательна*.

При дроблении и измельчении тел увеличивается их удельная поверхность, которая может достигать значительных величин (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Удельная поверхность кубических тел
в зависимости от степени измельчения**

Размер ребра, см	Число частиц	Удельная поверхность, см ² / см ³
1	1	6
10 ⁻¹ (1 мм)	10 ³	6·10
10 ⁻⁴ (1 мкм)	10 ¹²	6·10 ⁴ (6 м ² /см ³)
10 ⁻⁷ (1 нм)	10 ²¹	6·10 ⁷ (6000 м ² /см ³)

Если учесть, что размеры молекул обычно составляют доли нанометра, а размеры частиц гетерогенных дисперсных систем достигают единиц нанометра, тогда становится очевидным, что удельная поверхность может иметь значения, достигающие тысячи квадратных метров на кубический сантиметр (или грамм) (см. прил. 1, 4) дисперсной фазы.

1.3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Физический смысл поверхностного натяжения

Твердые тела и жидкости имеют поверхности раздела с соседними фазами. Как уже было отмечено, состояние молекул вещества в объеме фазы и в поверхностном слое неодинаково. Это связано с тем, что молекулы в объеме фаз равномерно окружены такими же молекулами, и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы же, находящиеся на поверхности раздела фаз, взаимодействуют как с молекулами одной, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в приповерхностном слое не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше. Особенно велика равнодействующая сила, если одной из фаз является газ (собственный пар): молекулы в газе чрезвычайно удалены друг от друга, интенсивность

молекулярных сил со стороны газа мала. Схематично действие молекулярных сил на молекулу в глубине (А) и на поверхности (Б) жидкости двухфазной системы «жидкость – воздух» изображено на рис. 1.2. В данном случае притяжением со стороны молекул воздуха можно пренебречь и считать, что сила притяжения поверхностных молекул жидкости, занимающих площадь в 1 м^2 , молекулами глубинных слоев равна внутреннему давлению данной жидкости.

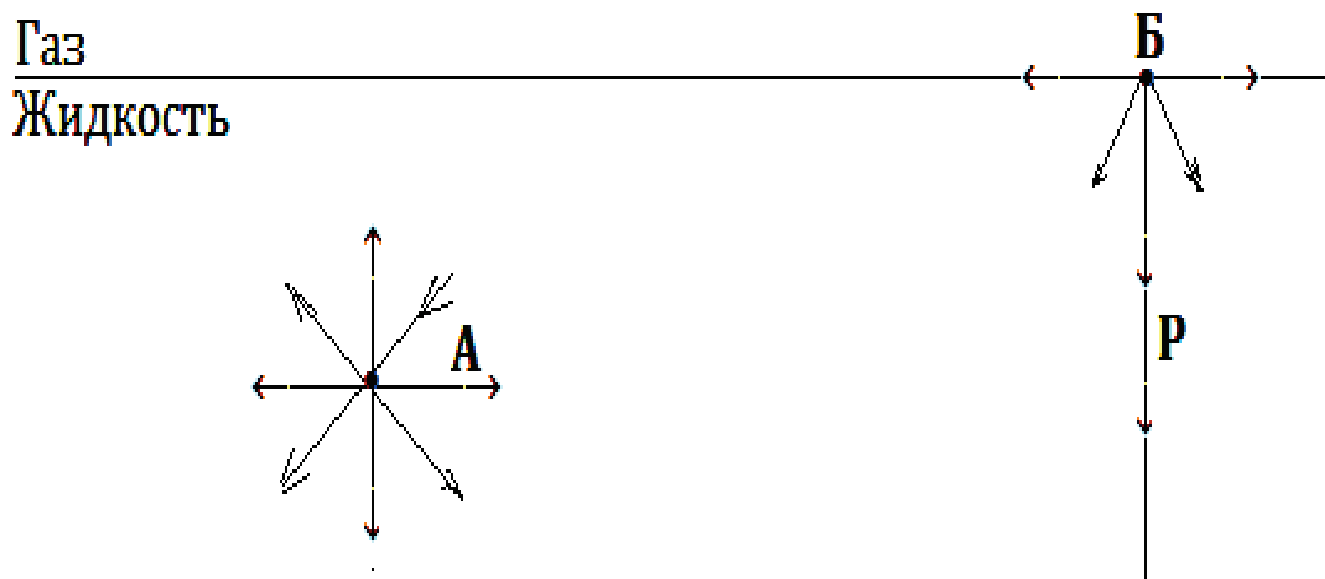


Рис. 1.2. Силы, действующие на молекулу жидкости в объеме и на поверхности

Под внутренним давлением жидкости понимают силу притяжения между молекулами жидкости в ее объеме. Величина внутреннего давления жидкостей, особенно полярных, очень велика, порядка 10^8 Па .

Силы притяжения, равные внутреннему давлению, втягивают молекулы жидкости с поверхности в глубь объема, уменьшая площадь поверхности до минимально возможной при данных условиях. Этим объясняется шарообразная форма мелких капель жидкости, находящихся в свободном состоянии в аэрозолях, туманах, эмульсиях.

Нескомпенсированность молекулярных сил приводит к тому, что поверхностные молекулы обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри фаз. Следовательно, чтобы переместить молекулы

из глубины фазы на поверхность, необходимо совершить работу против равнодействующей силы. Другими словами, для увеличения или образования новой поверхности раздела фаз нужно преодолеть силу внутреннего давления и совершить определенную работу.

Образуем обратимо (бесконечно медленно, непрерывно через состояние равновесия) и изотермически поверхность раздела фаз площадью dS . Работа, которую необходимо совершить для этого:

$$\delta W' = \sigma ds. \quad (1.9)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение. Оно является мерой нескомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном (межфазном) слое. Интегрируя (1.9) для случая образования конечной поверхности Δs , получаем

$$W' = \sigma \Delta s. \quad (1.10)$$

При $\Delta s = 1$ $\sigma = W'$. Таким образом, *поверхностное натяжение численно равно работе обратимого изотермического образования единицы поверхности.*

В термодинамическом аспекте такая работа является полезной (в термодинамике всякая работа, кроме работы против сил внешнего давления, считается полезной), и поэтому мы должны рассматривать ее как вклад в поверхностную энергию системы. Следовательно, для системы с меняющейся поверхностью известные из курса физической химии уравнения для dU , dH , dF , dG необходимо дополнять членом, учитывающим это изменение.

Запишем объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для гетерогенной системы относительно изменения внутренней энергии U :

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq. \quad (1.11)$$

При постоянных S , V , n_i , q имеем

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i,q}, \quad (1.12)$$

то есть поверхностное натяжение есть частная производная от внутренней энергии по площади поверхности раздела фаз при постоянных энтропии, объеме, числе молей компонентов и заряде.

Так как объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, а именно энергии Гиббса G , энергии Гельмгольца F и энтальпии H , то при соответствующих постоянных параметрах получим

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i,q} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,p,n_i,q} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i,q} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,p,n_i,q}. \quad (1.13)$$

Таким образом, *по термодинамическому определению*, вытекающему из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики, *поверхностное натяжение есть* частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, ибо условия $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ легко осуществимы экспериментально. Так как поверхностное натяжение относится к характеристикам конденсированных систем, для которых изменение объема от давления мало, то без больших погрешностей можно пользоваться производной от энергии Гельмгольца.

Обращает на себя внимание тот факт, что термодинамическое определение поверхностного натяжения аналогично определению химического потенциала, только поверхностное натяжение характеризует межфазную поверхность, а химический потенциал – растворенное вещество. Обе величины – это частные производные от любого термодинамического по-

тенциала, но в одном случае – по площади поверхности, в другом – по числу молей вещества.

При постоянных P, T, n_i, q имеем

$$dG = \sigma ds. \quad (1.14)$$

Это означает, что можно достигнуть более низкого значения G системы, если уменьшить поверхность раздела. Условие самопроизвольности процессов $dG \leq 0$ означает, что $ds < 0$, то есть система стремится уменьшить свою поверхность¹. Так, жидкость в отсутствие силы тяжести принимает форму сферы, поскольку из всех мыслимых фигур у сферы наименьшая при заданном объеме поверхность.

Для чистой жидкости при $s = 1$ $\sigma = G_s$. Отсюда следует: *поверхностное натяжение равно поверхностной энергии Гиббса единицы раздела фаз G_s .*

Величина G_s показывает, насколько энергия Гиббса молекул поверхностного слоя единицы поверхности больше, чем энергия Гиббса молекул такого же слоя, но внутри фазы.

Следует обратить внимание и на другой физический смысл поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение можно выразить силой, направленной тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящейся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность. Физическая сущность поверхностного натяжения в этом случае проявляется в том, что поверхностные молекулы, обладая избыточной (нескомпенсированной) энергией, приобретают тенденцию уйти в глубь конденсированной фазы и тем самым снижают поверхность, стремясь сократить ее до наименьших возможных пределов при данном объеме. Некоторой аналогией поверхностного натяжения может служить действие устройства типа блока, показанного на рис. 1.3.

¹ Стремление систем к уменьшению поверхностной энергии Гиббса, кроме уменьшения S системы, достигается и уменьшением σ вследствие процессов адсорбции, адгезии, смачивания и др.

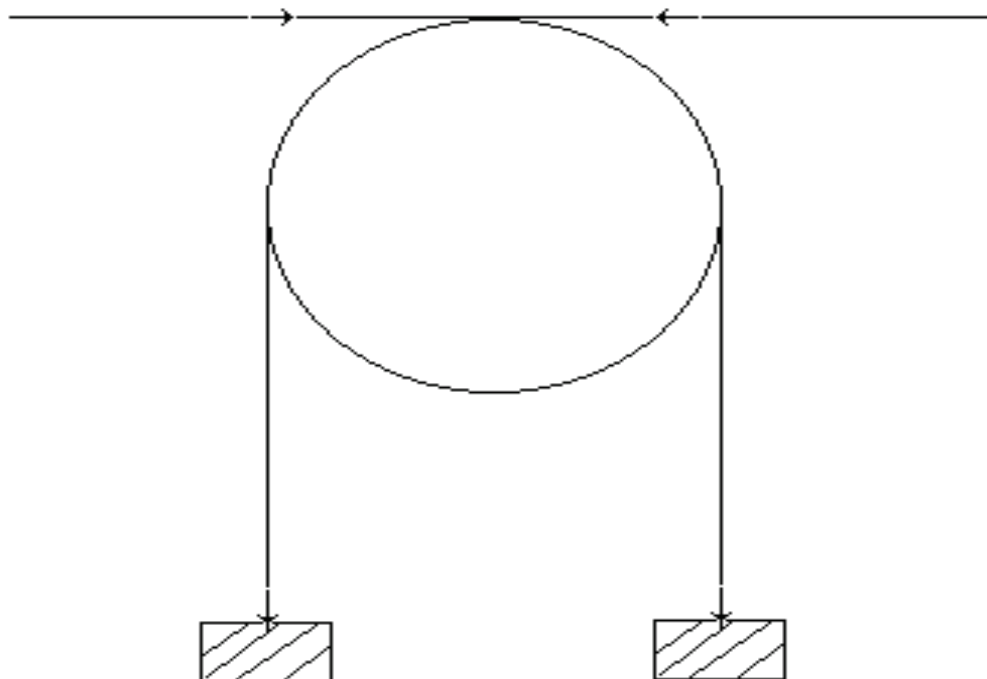


Рис. 1.3. Механический аналог сжатия поверхности под действием поверхностного натяжения

Однако такое представление о поверхностном натяжении применимо только к жидкостям, так как одновременно с образованием поверхности молекулы и атомы жидкости ориентируются на ней, переходя в равновесное состояние и вызывая тем самым тангенциальное натяжение поверхности.

В твердых телах переход поверхностных атомов и молекул в равновесное состояние вследствие их малой подвижности может продолжаться очень долго. В связи с этим для твердых тел правильней говорить об удельной поверхностной энергии. В то же время, если предположить возможность достижения равновесия между поверхностным слоем и объемом, то и для твердых тел будет справедливо понятие поверхностного натяжения.

У тел в твердом состоянии, по сравнению с жидким, силы межмолекулярного и межатомного взаимодействия больше на величину, определяемую энтальпией плавления (затвердевания). Соответственно они имеют и большее поверхностное натяжение или большую удельную поверхностную энергию (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия)
некоторых веществ на границе с воздухом**

Вещество	T, K	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	Вещество	T, K	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
Гелий (ж)	3	0,22	B_2O_3 (ж)	117,3	80
Азот (ж)	80	8,27	Al_2O_3 (ж)	2353	700
Аммиак (ж)	283	24,26	Al_2O_3 (тв)	2123	905
Гексан	298	17,9	Кварцевое стекло (тв)	298	740
Этанол	298	21,1	MgO (тв)	298	1000
Тетрахлорид углерода	298	25,02	$NaCl$ (ж)	1074	114
Бензол	298	28,2	Na_2SO_4 (ж)	1157	196
Сероуглерод	298	31,5	Свинец (ж)	623	442
Муравьиная кислота	298	36,6	Серебро (ж)	1273	920
Анилин	298	43,2	Серебро (тв)	1023	1140
Вода	298	71,95	Медь (ж)	1393	1270
Лед	270	120,0	Медь (тв)	1373	1430
Ртуть	298	473,5	Алюминий (тв)	298	1909
			Вольфрам (тв)	298	3959
			Железо	298	6814
			Алмаз (грань 111)	298	11400

Превышение указанных характеристик может вносить вклад в составляющую, обусловленную известной неравновесностью при определении удельной поверхностной энергии твердых тел. Обычно эта разница составляет 10–15 % от поверхностного натяжения жидкости (расплава). Такой же величиной характеризуется межфазное натяжение на границе твердого тела с его расплавом.

Итак, *физический смысл поверхностного натяжения имеет энергетическое и силовое выражение²*.

В первом случае единицами измерения σ являются:

- в системе СИ – джоуль на метр квадратный (Дж/м²);
- в системе СГС – эрг на сантиметр квадратный (эрг/см²).

Во втором случае:

- в системе СИ – ньютон на метр (Н/м);
- в системе СГС – дин на сантиметр (дин/см).

Энергетическое и силовое выражения σ эквивалентны, и численная величина совпадает в обоих размерностях. Так, для воды при 298 К

$$\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}.$$

При этом одна размерность легко выводится из другой:

$$\text{Дж/м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м/м}^2 = \text{Н/м}; \text{ эрг/см}^2 = \text{дин} \cdot \text{см/см}^2 = \text{дин/см}.$$

Зависимость поверхностного натяжения от различных факторов

Поверхностное натяжение как мера нескомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое *зависит* от следующих факторов.

1. От природы жидкости.

Чем больше силы взаимодействия между молекулами жидкости, по сравнению с силами взаимодействия этих молекул с молекулами контактирующей жидкости или газа, тем больше нескомпенсированность межмолекулярных сил в поверхностном слое и больше поверхностное (межфазное) натяжение σ рассматриваемой жидкости (табл. 1.3).

² Наиболее общим и четким по физическому смыслу представлением о поверхностном натяжении является представление как о работе образования единицы поверхности.

**Поверхностное натяжение некоторых жидкостей
на границе с воздухом при 20 °С**

Жидкость	вода	бензол	н-гексан	этанол	ртуть
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	28,80	18,43	22,30	470

Между молекулами воды действуют все составляющие сил Ван-дер-Ваальса: ориентационные, индукционные и дисперсионные, а также и водородные связи. Отсюда сильные межмолекулярные взаимодействия и большое значение σ^0 .

Между молекулами н-гексана действуют лишь дисперсионные силы, небольшие из-за слабой способности молекул насыщенных углеводородов поляризоваться. Следствием этого является сравнительно низкое значение σ .

2. От природы контактирующей фазы.

На границе раздела двух жидкостей поверхностное натяжение (межфазное натяжение) меньше, чем на границе раздела «жидкость – газ». Так, поверхностное натяжение воды на границе с воздухом при 20 °С равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а на границе с бензолом – $34,40 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Молекулы соприкасающихся жидкостей взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами газа. Поэтому нескомпенсированность сил в поверхностном слое при их контакте друг с другом значительно меньше, чем при их контакте с газом. Отсюда и меньшие значения межфазного натяжения. Причем при близкой полярности соприкасающихся жидкостей они становятся незначительными, а в пределе, при полной растворимости жидкостей друг в друге, $\sigma = 0$, так как исчезает поверхность раздела.

Связь межфазного натяжения σ_{12} с поверхностными натяжениями жидкостей на их границе с газом (собственным паром) σ_1 и σ_2 передается правилом Антонова:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \quad (1.15)$$

Для повышения точности расчетов по уравнению необходимо учитывать взаимную растворимость жидкостей друг в друге.

3. *От температуры.*

С повышением температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей всегда уменьшается. Это происходит по двум причинам. Во-первых, с повышением температуры усиливается тепловое движение молекул, увеличивается среднее расстояние между молекулами, что приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, к уменьшению σ . Во-вторых, с повышением температуры увеличивается давление насыщенного пара жидкости, т. е. концентрация молекул в газовой среде, вследствие чего силовое поле со стороны газа становится интенсивнее, нескомпенсированность молекулярных сил в поверхностном слое уменьшается, соответственно уменьшается и σ . В пределе, при достижении критической температуры $T_{кр}$, исчезает различие в физико-химических свойствах пара и жидкости и $\sigma = 0$.

Эксперименты показали, что поверхностное натяжение жидкостей при температурах, далеких от критической, линейно уменьшается с повышением температуры. При этом для неполярных (неассоциированных) жидкостей линейность сохраняется вплоть до $T_{кр}$, т. е. температурный коэффициент поверхностного натяжения жидкостей практически не зависит от температуры:

$$A = \left(d\sigma / dT \right) = \text{const.} \quad (1.16)$$

Если известно σ_1 при какой-то одной температуре T_1 (обычно при комнатной), можно рассчитать σ_2 при любой другой температуре T_2 по уравнению

$$\sigma_2 = \sigma_1 + A (T_2 - T_1). \quad (1.17)$$

В литературе известны и другие эмпирические уравнения, связывающие σ и T , например уравнение Этвеша

$$\sigma \cdot V^{2/3} = K(T_{кр} - T), \quad (1.18)$$

где V – молярный объем жидкости; K – константа, практически одинаковая для всех жидкостей и равная 2,1 эрг/К или $2,1 \cdot 10^{-7}$ Дж/К.

4. От присутствия посторонних веществ.

Поверхностное натяжение в сильной степени зависит от присутствия посторонних веществ (их природы и концентрации). По своему действию они подразделяются на вещества, снижающие поверхностное натяжение, – *поверхностно-активные вещества* (ПАВ), и вещества, повышающие поверхностное натяжение, – *поверхностно-инактивные вещества* (ПИАВ).

Полная поверхностная энергия и поверхностное натяжение

В теоретических моделях, наряду с поверхностным натяжением, часто используют *полную поверхностную энергию* – внутреннюю энергию или энтальпию молекул поверхностного слоя в расчете на единицу площади поверхности (U_s, H_s).

Величины U_s и H_s (как и другие поверхностные функции – G_s, F_s и т. д.) показывают, насколько внутренняя энергия или энтальпия молекул поверхностного слоя больше названных характеристик молекул такого же слоя, но внутри фазы.

Ограничимся одной из них – поверхностной энтальпией H_s . Она связана с поверхностным натяжением уравнением Гиббса – Гельмгольца

$$H_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \quad (1.19)$$

или

$$H_s = \sigma + q_s, \quad (1.20)$$

где q_s – теплота образования единицы поверхности. Так как $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) < 0$, то всегда $H_s > \sigma$, т. е. поверхностное натяжение является лишь частью полной поверхностной энергии.

Установим зависимость H_s от температуры. В соответствии с уравнениями (1.19) и (1.20) полная поверхностная энергия H_s содержит две составляющие q_s и σ . С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, а теплота образования единицы поверхности q_s увеличивается. Это объясняется тем, что с повышением температуры увеличивается расстояние между молекулами в жидких телах и соответственно уменьшается равнодействующая межмолекулярных сил (а следовательно, и поверхностное натяжение). Вместе с тем, с ростом температуры и соответственно разрыхленности поверхностного слоя увеличивается его энтропия. При линейной зависимости σ от T , что обычно наблюдается для большинства жидкостей, поверхностное натяжение уменьшается на величину $T \partial \sigma / \partial T$, тогда как энтропийная составляющая q_s увеличивается. Таким образом, *полная поверхностная энергия* для таких систем не зависит от температуры, т. е. является температурным инвариантом.

Наглядно это можно продемонстрировать, продифференцировав уравнение (1.19) по T :

$$\left(\frac{\partial H_s}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_P.$$

$$\text{Так как } \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) = \text{const, то } \left(\frac{\partial H_s}{\partial T}\right) = 0.$$

Согласно (1.19), при $T = 0$ К $\sigma = H_s$, при критической температуре исчезает поверхность раздела фаз и $H_s = 0$. Зависимости σ и H_s от температуры представлены на рис. 1.4.

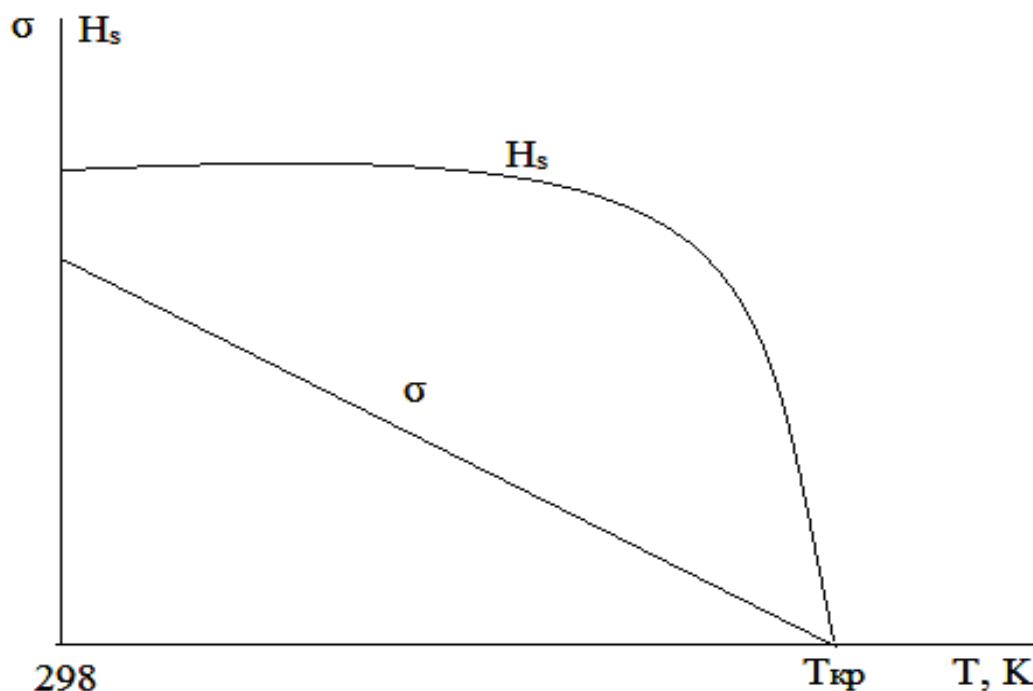


Рис. 1.4. Зависимости σ и H_s чистой жидкости от температуры

Постоянство H_s делает ее удобной величиной для характеристики и сравнения свойств различных жидкостей.

Чтобы определить полную поверхностную энергию, необходимо знать поверхностное натяжение и его температурный коэффициент.

Методы определения поверхностного натяжения

В основе многих методов определения поверхностного натяжения тел лежит измерение энергии и силы разрыва межмолекулярных связей.

Наиболее доступными для экспериментального измерения поверхностного натяжения являются системы «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость». *Существующие методы* дают возможность измерять при неподвижной межфазной поверхности (*статические*) и при движущейся поверхности раздела (*динамические*). Недостатком динамических методов является сложность их аппаратного оформления. Кроме того, для надежного измерения поверхностного натяжения растворов, в частности растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), необходимо их выдерживать определенное время для установления равновесия в поверхностном слое.

На практике наиболее часто используют статические или полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей. *К статическим относятся* методы капиллярного поднятия жидкости и висячей (лежащей) капли или взвешивания (отрыва) капель.

Полустатическими являются методы максимального давления в капле (пузырьке), отрыва кольца, отрыва пластины Вильгельма и сталагмометрический метод.

Определение удельной поверхности энергии Гиббса и поверхностного натяжения твердых тел представляет значительно более трудную задачу, их методы измерения, как правило, менее точны, чем для жидкостей. Прямые методы (например, расщепление) дают очень приблизительные значения поверхностной энергии. Возможен расчет σ на основе теории элементарной решетки, но он также не является точным.

1.4. ДВЕ ГРУППЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностное натяжение на границе двух конденсированных тел (фаз) называют межфазовым. Оно образуется на поверхности раздела двух нерастворимых жидкостей, твердого тела с жидкостью, двух твердых тел и обозначается соответственно $\sigma_{ж-ж}$, $\sigma_{т-ж}$, $\sigma_{т-т}$.

Рассмотрим на примере границы раздела «жидкость – газ» те закономерности изменения величины свободной поверхностной энергии (будем и в дальнейшем выражать ее через G), которые носят общий характер и применимы в определенных условиях к другим границам раздела.

$$\text{Дифференцируя равенство } \sigma = G/s = G_s, \quad (1.21)$$

$$\text{получим} \quad dG \leq \sigma ds + s d\sigma \quad (1.22)$$

$$\text{или} \quad \Delta G \leq \sigma \Delta s + s \Delta \sigma. \quad (1.23)$$

Знак «меньше» относится к самопроизвольному процессу, а «равенство» – к равновесному.

Из уравнений (1.22) и (1.23) следует: снижение поверхностной энергии (энергии Гиббса) в дисперсной системе при самопроизвольном ее изменении может идти двумя путями: за счет уменьшения поверхности раздела фаз ΔS и поверхностного натяжения $\Delta \sigma$ (или удельной свободной поверхностной энергии)³.

³ Разумеется, возможны и весьма распространены более сложные процессы, характеризующиеся одновременным изменением обеих величин.

В чистой жидкости, состоящей из одинаковых молекул, поле молекулярных сил (при данной температуре) является постоянным, а следовательно величина σ имеет вполне определенное значение. Она представляет собой равновесную величину, устанавливающуюся в результате ориентации молекул жидкости в поверхностном слое (в случае асимметричных молекул). Поэтому чистая жидкость может уменьшить величину G только за счет уменьшения площади поверхности путем изменения ее формы. Такие процессы, приводящие к образованию кривизны поверхности, лежат в основе капиллярных явлений и явлений смачивания. Последние имеют большое значение в коллоидной химии, поскольку поверхность раздела в дисперсных системах обычно обладает значительной кривизной.

Для растворов, состоящих из двух и более веществ, молекулы которых отличаются интенсивностью силовых полей межмолекулярного взаимодействия (полярностью), существует также и другой путь понижения G , а именно путь перераспределения молекул в растворе, приводящий к изменению состава поверхностного слоя по сравнению с объемом. Действительно, менее полярный компонент будет переходить из объема в поверхностный слой (а более полярный, наоборот, в объем), поскольку накопление менее полярного компонента приведет к уменьшению напряженности молекулярно-силового поля, т. е. свободной энергии в поверхностном слое.

В соответствии с двумя названными путями снижения поверхностной энергии *все поверхностные процессы (явления) можно разделить на две группы*: первая связана с уменьшением поверхности раздела фаз, вторая обусловлена снижением поверхностного натяжения (рис. 1.5).

Поверхностные явления как результат самопроизвольного уменьшения поверхности раздела фаз

Рассмотрим более подробно *первую группу поверхностных явлений*. Поверхностное натяжение может быть постоянным, тогда снижение поверхностной энергии G будет обусловлено уменьшением площади раздела фаз s за счет образования сферической и идеально гладкой поверхности, укрупнения частиц и механических процессов (рис. 1.5).

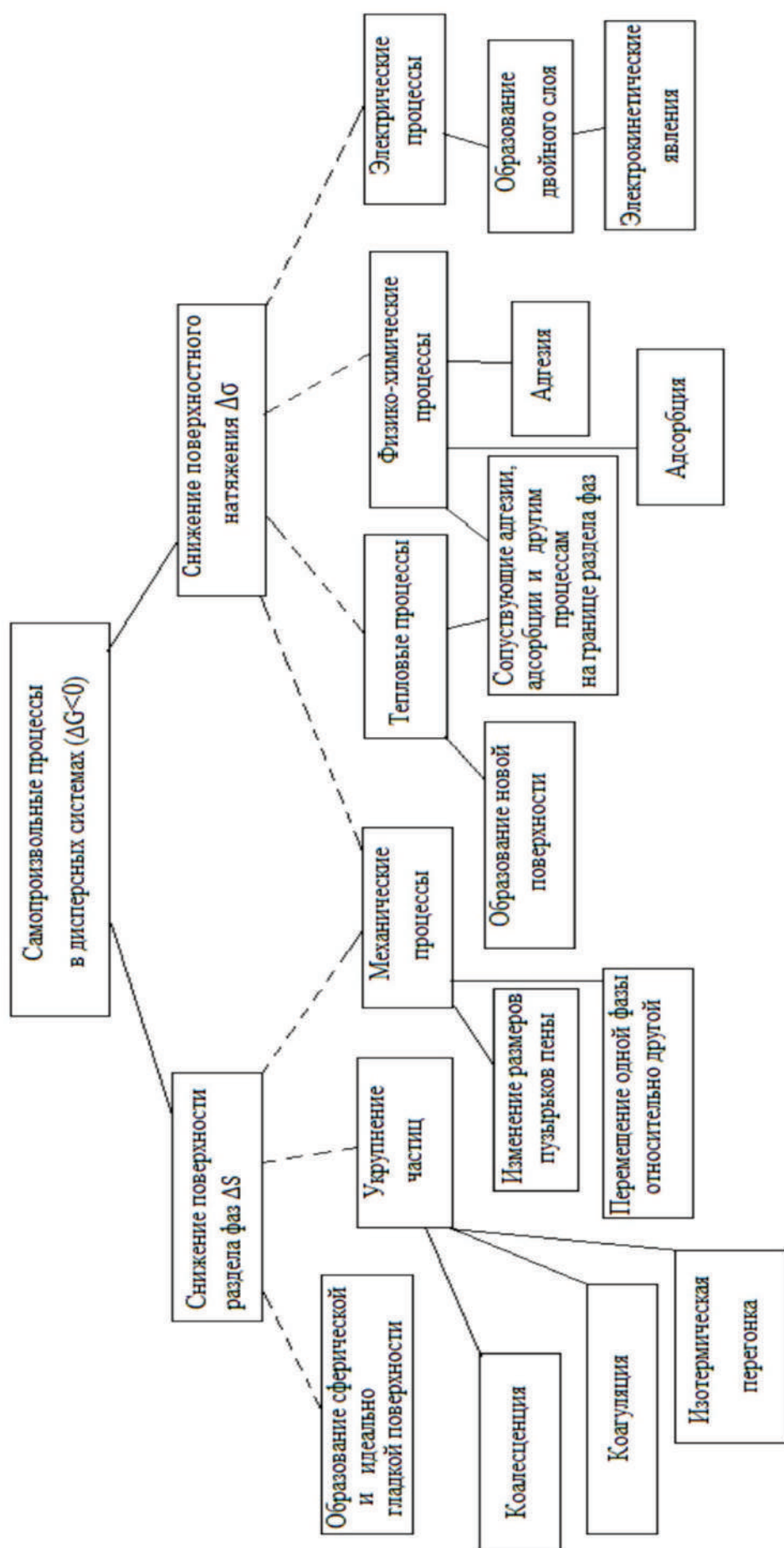


Рис. 1.5. Поверхностные явления и их классификация (пунктирными линиями показаны процессы, за счет которых реализуются поверхностные явления)

Сферические частицы, по сравнению с частицами другой формы, обладают минимальной поверхностью. Образование сферических частиц в результате самопроизвольного уменьшения площади раздела фаз наблюдается для систем с жидкой дисперсной фазой. Капли жидкости, в том числе и воды, в отсутствие гравитации (например, в кабине космического корабля) принимают сферическую форму. Такая форма является следствием самопроизвольного процесса. Капли ртути, которые обладают значительным поверхностным натяжением в земных условиях, свертываются в сферу.

В эмульсиях, т. е. в дисперсных системах типа ж/ж, капли дисперсной фазы, особенно небольших размеров, самопроизвольно образуют сферы. Если плотности жидкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды одинаковы, то образуются сферы из крупных капель, которые находятся во взвешенном состоянии. Подобные явления наблюдаются в опытах Плато, когда, например, анилин по каплям вводят в теплую воду. Даже крупные капли анилина принимают сферическую форму за счет того, что внутреннее давление стремится уменьшить поверхность пузырьков пен.

Идеально гладкая поверхность жидкости образуется на границе раздела с газовой средой. Поверхность воды в стакане всегда идеально гладкая. Подобный процесс является следствием самопроизвольного снижения поверхностной энергии в результате сокращения до минимальных размеров поверхности раздела фаз.

Стремление к уменьшению поверхности раздела фаз проявляется в самопроизвольном укрупнении частиц дисперсной фазы. Происходит процесс, обратный дроблению частиц. Если частички сахарной пудры диаметром 10 мкм укрупняются и образуют агрегаты диаметром 1 мм, то удельная поверхность таких частиц снижается от 500 до 5 м²/кг. Процесс укрупнения идет самопроизвольно, а причиной, вызывающей его, служит избыточная поверхностная энергия, которая стремится к минимальному значению.

Укрупнение частиц твердой фазы ведет к их слипанию и образованию более крупных агрегатов. Этот процесс называют *коагуляцией*. Капли эмульсий после коагуляции слипаются и образуют более крупные капли.

Этот процесс называют *коалесценцией*. Исчезновение более мелких капель и рост более крупных происходит в результате изотермической перегонки.

Избыток поверхностной энергии существует на любой межфазовой поверхности. В дисперсных системах самопроизвольное уменьшение раздела фаз порождает новые качества, которые обусловлены раздробленностью и очень большой межфазовой поверхностью. Подобные обстоятельства вызывают ряд явлений, которые характерны лишь для дисперсных систем.

Поверхностные явления как результат уменьшения поверхностного натяжения

Вторая группа поверхностных явлений обусловлена стремлением системы к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения в результате процессов, которые протекают на поверхности раздела фаз. Для пояснения особенностей таких поверхностных явлений обратимся еще раз к уравнениям (1.13, 1.14) и (1.23). Из этих уравнений следует: самопроизвольное снижение поверхностной энергии происходит за счет снижения поверхностного натяжения и может быть вызвано следующими процессами (рис 1.6): механическими, тепловыми, физико-химическими и электрическими.

Таким образом, можно разграничить четыре вида вероятных преобразований поверхностной энергии и соответственно четыре различных вида поверхностных явлений. Общность этих различных явлений заключается в том, что они происходят самопроизвольно за счет погашения избытка поверхностной энергии.

Самопроизвольное снижение поверхностного натяжения, как и самопроизвольное изменение поверхности раздела фаз, может быть вызвано перемещением жидкости. Типичным перемещением является изменение профиля жидкости у твердой поверхности (рис. 1.6). В отсутствие самопроизвольного уменьшения поверхностного натяжения положение жидкости оставалось бы без изменения и характеризовалось бы линией I. Фактически профиль жидкости определяется кривой 2. В этом случае твердое

тело граничит не с газовой средой, а с жидкостью (см. рис. 1.6, *а*), между тем как межфазовое поверхностное натяжение соотносится следующим образом (поверхностным натяжением $\sigma_{m-ж}$ пренебрегаем):

$$\sigma_{m-г} > \sigma_{m-ж}; \Delta\sigma = \sigma_{m-г} - \sigma_{m-ж}; \Delta\sigma > 0, \quad (1.24)$$

т. е. снижение поверхностного натяжения уравнивается за счет поднятия части жидкости у твердой стенки. Во втором случае, когда $\sigma_{m-г} > \sigma_{m-ж}$ и $\Delta\sigma > 0$ (рис 1.6, *б*), наблюдается противоположное изменение профиля жидкости – ее опускание у твердой стенки (в сторону большего поверхностного натяжения). Несмотря на различие конечных профилей жидкости, они обусловлены одной причиной – самопроизвольным снижением поверхностного натяжения.

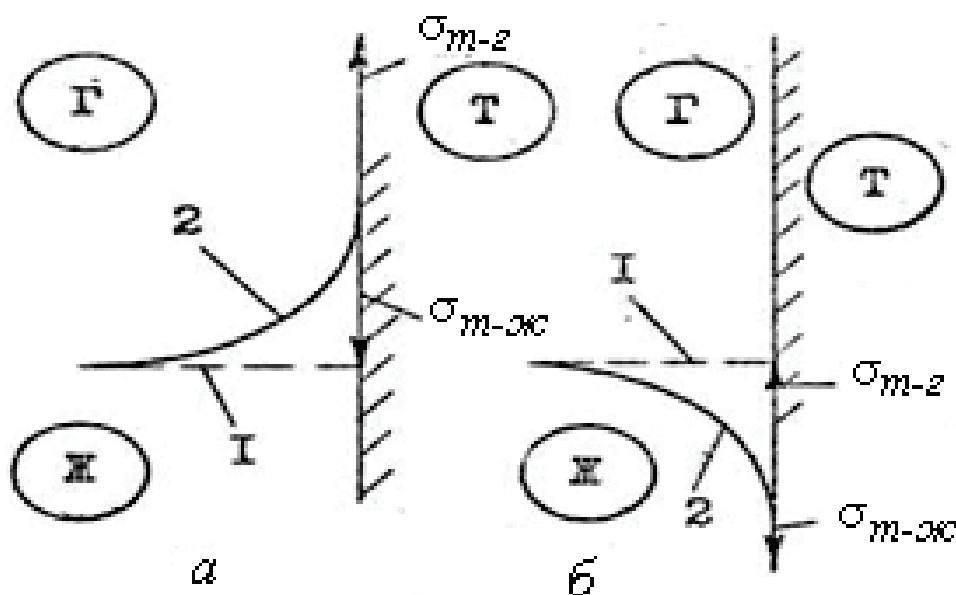


Рис. 1.6. Профиль жидкости у твердой поверхности:


$$a - \sigma_{m-г} > \sigma_{m-ж}; \quad б - \sigma_{m-ж} > \sigma_{m-г}$$

Тепловые эффекты, которые вызывают изменение поверхностного натяжения (рис. 1.5), связаны с образованием новой поверхности раздела фаз или сопутствуют другим поверхностным явлениям.

Остановимся более подробно на одном из поверхностных явлений, обусловленных снижением поверхностного натяжения, – адсорбции.

1.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергий. Для любой равновесной гетерогенной системы при заданных P и T его можно записать в следующем виде:

$$dG = -SdT + VdP + (\sigma ds) + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (1.25)$$


где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; P – давление; s – площадь поверхности; μ_i – химический потенциал компонента i ; n_i – число молей компонента i ; φ – электрический потенциал; q – количество электричества.

Уравнение (1.25) выражает приращение энергии Гиббса системы через алгебраическую сумму приращений других видов энергии. Стрелки указывают на пять возможных процессов превращения поверхностной энергии: а) в энергию Гиббса; б) теплоту; в) химическую энергию; г) механическую энергию; д) электрическую энергию.

Превращение поверхностной энергии в один из представленных видов *отвечает определенным поверхностным явлениям*, таким как изменение реакционной способности с изменением дисперсности, адгезия и смачивание, капиллярность, адсорбция, электрические явления.

Адсорбция – самопроизвольный и экзотермический процесс

Как следует из уравнения (1.13), в частности, $G = \sigma \cdot s$. Соответственно, чем больше поверхность раздела между фазами (или поверхность единицы объема системы), тем больше ее избыточная свободная энергия. Термодинамическим условием устойчивого равновесия системы является минимум свободной энергии [3]. *Процессы*, сопровождающиеся уменьшением запаса свободной энергии системы, всегда *самопроизвольны*. За счет каких самопроизвольных процессов может быть уменьшена свободная поверхностная энергия? Как следует из соотношения (1.13) и как было отме-

чено выше, таковыми могут быть два процесса: 1 – *уменьшение поверхности раздела фаз* ($s \rightarrow \min$) и 2 – *уменьшение поверхностного натяжения* ($\sigma \rightarrow \min$). Первый процесс можно описать скорее гипотетически, что и было сделано впервые Вольмером. В результате получено уравнение работы адсорбции. Следует заметить, что в настоящее время накоплены также экспериментальные факты, свидетельствующие об изменении размеров адсорбента в процессе адсорбции различных молекул [2, 3–7].

Наиболее ощутимым является второй процесс – уменьшение поверхностного натяжения. И достигается это за счет адсорбции. Действительно, адсорбированные атомы или молекулы насыщают некоторую часть неуравновешенных сил свободных валентностей на поверхности и таким образом понижают поверхностное натяжение и соответственно запас свободной энергии системы ($\Delta G < 0$). Вследствие этого *все адсорбционные процессы – физические или химические – самопроизвольны*.

В методе Гиббса количественная связь между адсорбцией и изменением поверхностного натяжения описывается уравнением

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T, \quad (1.26)$$

где Γ – величина адсорбции; c – равновесная концентрация; σ – поверхностное натяжение; T – температура).

Подтвержденное экспериментально первоначально для жидких поверхностей раздела, оно оказалось полезным и для характеристики адсорбции газов твердым телом.

Продолжая в рамках термодинамического метода анализ адсорбционных процессов, нетрудно показать, что они являются также *экзотермическими*. Локализация атома или молекулы адсорбирующегося вещества на поверхности сопровождается потерей числа их степеней свободы по сравнению с объемом, а следовательно, уменьшением энтропии системы ($\Delta S < 0$). Обратимся к известным термодинамическим уравнениям:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S; \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

справедливым для процессов, протекающих при постоянных V и T , P и T соответственно. Применительно к адсорбционным процессам, когда

$\Delta F < 0$, $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$, имеем $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$. Отсюда тепловой эффект, выраженный как $q = -\Delta U$ или $q = -\Delta H$, должен быть положительным, а сами адсорбционные процессы – экзотермическими.

Теплота и энтропия адсорбции являются ее важнейшими термодинамическими характеристиками.

Адсорбция, как процесс сгущения, концентрирования вещества (молекул, атомов, ионов) на границе раздела соприкасающихся фаз, может протекать на любой пограничной поверхности: твердое тело – газ, твердое тело – пар, твердое тело – жидкость, твердое тело – твердое; жидкость – газ, жидкость – пар, жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Особенностью дисперсных систем является:

- а) гомогенность;
- б) гетерогенность и избыток свободной поверхностной энергии;
- в) минимальное значение свободной энергии;
- г) нулевое значение свободной энергии.

2. Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии. Для любой равновесной гетерогенной системы относительно изменения свободной энергии Гиббса G его можно записать в следующем виде:

- а) $dG = -SdT + Vdp$; б) $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$;
- в) $dG = -SdT + Vdp + \sigma dS$; г) $dG = -SdT + Vdp + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \gamma dq$.

3. По термодинамическому определению, вытекающему из объединенного уравнения первого и второго начал термодинамики, поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала при постоянстве соответствующих параметров:

а) по количеству (числу молей) вещества; б) площади межфазной поверхности; в) массе вещества; г) количеству электричества.

4. Согласно силовому выражению физического смысла поверхностного натяжения оно представляет собой силу, направленную:

а) тангенциально (параллельно) к поверхности s и приходящуюся на единицу s ; б) тангенциально к поверхности и приходящуюся на единицу длины периметра, ограничивающего поверхность; в) перпендикулярно к поверхности и приходящуюся на единицу этой поверхности; г) параллельно к поверхности и приходящуюся на единицу площади стенок сосуда.

5. Наиболее общим и четким по физическому смыслу представлением о поверхностном натяжении является представление как о работе:

а) сжатия жидкости; б) обратимого изотермического процесса образования единицы поверхности раздела; в) расширения жидкости; г) поднятия жидкости.

6. Численные значения поверхностного натяжения, найденные с использованием термодинамического и силового выражений:

а) не совпадают при одинаковых размерностях; б) совпадают при различных размерностях; в) не совпадают при различных размерностях; г) совпадают при одинаковых размерностях.

7. Поверхностное натяжение зависит:

а) от природы жидкости; б) природы контактирующей фазы; в) присутствия посторонних веществ; г) совокупности факторов – природы жидкости и контактирующей фазы, присутствия посторонних веществ и температуры.

8. Как мера нескомпенсированности молекулярных сил в поверхностном слое, поверхностное натяжение будет наибольшим на границе раздела:

а) жидкость – жидкость; б) жидкость – газ; в) жидкость – твердое тело; г) газ – твердое тело.

9. Поверхностное натяжение в сильной степени зависит от присутствия посторонних веществ. Действие поверхностно-активных веществ (ПАВ), снижающих поверхностное натяжение, можно охарактеризовать (оценить), используя уравнение:

- а) Лэнгмюра; б) Гиббса; в) Фрейндлиха – Бедекера;
- в) Шлыгина – Фрумкина – Темкина.

10. Сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения основан на измерении:

- а) высоты поднятия жидкости h в узком капилляре;
- б) объема или веса капли жидкости, медленно отрывающейся от кончика капилляра;
- в) давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр;
- г) изменения радиуса кривизны поверхности пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр.

Глава II. АДСОРБЕНТЫ

При выборе адсорбента для тех или иных практических целей следует учитывать как его геометрическую структуру, так и химическую природу. Геометрическую структуру определяют удельная поверхность, характер ее неоднородности, степень пористости, диаметр пор, степень дисперсности; химическую природу – химическая структура и химическая активность поверхности адсорбента, тип решетки и др.

2.1. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ [8–13]

Большое влияние на адсорбцию, а также на избирательные свойства адсорбентов оказывают размеры их пор. *По признаку размера* поры адсорбентов целесообразно разделить на три основные разновидности: *макропоры, переходные поры и микропоры*.

У *макропор* кривизна поверхности пренебрежимо мала, соответственно верхний радиус кривизны поверхности таких пор весьма велик. В качестве нижнего предела кривизны условно принимают $(1...2) \cdot 10^{-1}$ мкм. Такой выбор нижней границы означает, что объемное заполнение подобных пор по механизму капиллярной конденсации пара может происходить лишь при относительных давлениях, весьма близких к единице. Но при этих условиях она обычно не наблюдается. Поэтому в обычной адсорбционной аппаратуре это явление практически не отличается от нормальной объемной конденсации, соответствующей плоскому мениску. Поверхность макропор в адсорбционном отношении равноценна поверхности непористых адсорбентов с близкой химической природой. Следовательно, технически не осуществимо заполнение всего объема макропор в результате капиллярной конденсации и получение информации об их пористой структуре. Однако опыты вдавливания ртути позволяют легко составить представление о распределении объема макропор по размерам и об их поверхности для интервала радиусов 10^{-2} – 10^{-1} мкм. Удельная по-

верхность $S_{\text{уд}}$ макропор составляет 0,5–2 м²/г. При таких малых значениях $S_{\text{уд}}$ они не играют заметной роли в общей величине адсорбции, а выступают только транспортными каналами, по которым адсорбируемые молекулы проникают в глубь гранул адсорбента.

Радиусы кривизны поверхности (эффективные радиусы) *переходных* пор укладываются в интервале $(1,5-1,6) \cdot 10^{-3} \dots (1-2) \cdot 10^{-1}$ мкм и значительно превышают размеры обычных адсорбируемых молекул. Удельные поверхности переходных пор могут достигать 400 м². Таким образом, здесь, кроме величины удельной поверхности, необходимо учитывать ее кривизну. На поверхности этой разновидности пор протекает моно- и полимолекулярная адсорбция, т. е. образуются последовательные адсорбционные слои. Кроме того, в легко реализуемом на опыте интервале относительных давлений происходит объемное заполнение переходных пор по механизму капиллярной конденсации: переходные поры заполняются полностью при достаточно высоких парциальных давлениях пара сорбируемого компонента. Поэтому в данном случае исследование капиллярной конденсации паров и вдавливания ртути позволяют получить информацию о распределении объема переходных пор по размерам и об их удельной поверхности.

Средние радиусы *микропор* находятся в области $(1,5-1,6) \cdot 10^{-3}$ мкм. То есть по своим линейным размерам они соизмеримы с адсорбируемыми молекулами. Поскольку энергия адсорбции, а следовательно, и адсорбционные потенциалы в микропорах вследствие наложения полей дисперсионных сил противоположных стенок значительно выше по сравнению с соответствующими значениями для адсорбции в переходных и макропорах, а также на непористых адсорбентах одинаковой химической природы, и, таким образом, в отличие от переходных пор, во всем объеме микропор существует адсорбционное поле. Адсорбция в микропорах приводит к их объемному заполнению, т. е. она характеризуется и объемным заполнением адсорбционного поля сил. Поэтому теряют химический смысл представления о послойном заполнении и поверхности микропор. То же относится и к удельной поверхности микропористых адсорбентов. Удельный объем микропор (объем, отнесенный к единице массы адсорбента) состав-

ляет примерно $0,2\text{--}0,6\text{ мм}^3/\text{г}$. При адсорбции компонента в малых концентрациях основная роль принадлежит микропорам, предельный объем которых отражает предельный объем адсорбционного пространства – одного из основных параметров пористой структуры адсорбента.

Таким образом, некоторые адсорбенты благодаря малым размерам пор могут оказаться недоступными для крупных молекул. В порах с небольшим диаметром легче проявляются процессы капиллярной конденсации. Все это свидетельствует о необходимости классифицировать адсорбенты по их геометрической структуре. Такая классификация была предложена в 1949 г. А. В. Киселевым, выделившим четыре типа адсорбентов [11].

1-й тип – *непористые адсорбенты*: моно- и поликристаллические вещества (например, графитированная сажа, хлорид натрия), а также аморфные непористые вещества. Удельная поверхность подобных адсорбентов может колебаться в широких пределах – от сотых долей до сотен квадратных метров на грамм. Для этого типа адсорбентов характерна независимость адсорбционных свойств единицы поверхности от удельной поверхности.

2-й тип – *однородно-широкопористые адсорбенты*: широкопористые ксерогели, крупнопористые стекла и спрессованные в таблетки порошки непористых адсорбентов. Для этого типа характерна высокая удельная поверхность (порядка сотен единиц) и значительные размеры пор $(1\ldots 2) \cdot 10^{-2}$ мкм. Капиллярная конденсация может происходить достаточно легко, зачастую сопровождаясь капиллярно-конденсационным гистерезисом.

3-й тип – *однородно-тонкопористые адсорбенты*: тонкопористые ксерогели, тонкопористые стекла, активные угли, а также пористые кристаллы, в том числе цеолиты типа АХ. Последние ведут себя как молекулярные сита.

4-й тип – *неоднородно-пористые адсорбенты*: ксерогели, получаемые осаждением гидрогелей из растворов силикатов солями сильных кислот. Они содержат много сильно адсорбирующих тонких пор различного диаметра.

В научных исследованиях, в частности в хроматографии, наибольшее применение находят адсорбенты 1–3-го типов.

Поскольку приведенная классификация пор адсорбентов по размерам в основном связана с механизмом протекающих в них адсорбционных и каталитических процессов, можно считать целесообразной классификацию по этому признаку собственно пористых адсорбентов. С такой точки зрения предельными в смысле индивидуальности структурными типами пористых адсорбентов являются *макропористые*, *переходно-пористые* и *микропористые*. К ним практически можно отнести многие адсорбенты (и катализаторы).

Например, к *макропористому типу* принадлежит ряд катализаторов органического синтеза с $S_{уд}$ в несколько квадратных метров на грамм и размерами пор порядка десятка тысяч микрометров. Естественно, что чисто макропористые адсорбенты не имеют технического значения, так как даже при значительном развитии объема макропор, скажем, типичном для активных углей, их удельная поверхность обычно не превышает несколько квадратных метров на грамм.

К *типу переходно-пористых* адсорбентов принадлежат относительно крупно- и однопористые стекловидные силикагели, алюмогели и некоторые алюмосиликатные катализаторы.

Микропористыми адсорбентами являются дегидратированные кристаллические цеолиты и некоторые активные угли, например полученные термическим разложением поливинилиденхлорида, у которых объемы переходных пор и макропор развиты весьма незначительно.

На практике часто приходится иметь дело с адсорбентами *смешанных структурных типов*, которые содержат по две или все три разновидности пор. Примерами таких адсорбентов являются многие активированные угли, силикагели, алюмогели и др.

В настоящее время на основе механизмов адсорбционных и каталитических процессов, протекающих в твердых телах, принято их поры классифицировать по линейным размерам на *микропоры* ($x < 0,6-0,7$ нм), *супермикропоры* ($0,6-0,7$ нм $< x < 1,5-1,6$ нм), *мезопоры* ($1,5-1,6$ нм $< x < 100-200$ нм) и *макропоры* ($x > 100-200$ нм)⁴ [12,13].

⁴ При классификации пор по линейным размерам под таковыми понимают полуширину для щелевидной модели микропор или эквивалентный радиус, равный удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру, для цилиндрической модели пор.

При этом, при сохранении описанных выше характеристик микро- и макропор, подразумевается, что сорбция в *мезопорах* сводится к образованию последовательных адсорбционных слоев на стенках этих пор и завершается их заполнением по механизму капиллярной конденсации. *Супермикропоры* образуют промежуточную область пористости между микро- и мезопорами. На ее протяжении свойства микропор постепенно вырождаются, а свойства мезопор проявляются.

Основными параметрами пористой структуры адсорбентов в общем случае являются объем пор, удельная поверхность и распределение пор по размерам. Для их определения обычно используют методы адсорбции, капиллярной конденсации и вдавливания ртути. При этом для макропористых адсорбентов удастся получить надежную информацию об объеме макропор из порометрических измерений и $S_{уд}$ по адсорбционным данным. Вычисляемое из опытов по вдавливанию ртути распределение объема макропор по размерам представляет собой условную характеристику пористой структуры. Для адсорбентов, относящихся к *переходно-пористому типу*, можно располагать на основе адсорбционно-структурных методов при условии $S_{уд.скелета} > S_{уд.адс.пленки}$ достаточно достоверными сведениями об объеме пор и их удельной поверхности.

Вычисляемое из опытов по капиллярной конденсации или вдавливанию ртути распределение объема переходных пор по их эффективным радиусам представляет собой только условную характеристику пористой структуры. В лучшем случае она позволяет качественно судить о характере распределения, т. е. об однородной или неоднородной пористости адсорбента и о значении эффективного радиуса входов в преобладающие поры. *Параметрами структуры микропористых* адсорбентов обычно являются объем микропор v и константа B , косвенно характеризующая размер преобладающих микропор. В общем случае микропористые адсорбенты могут обладать несколькими независимыми микропористыми структурами. Задача их описания решена для частного случая двух сосуществующих микропористых структур.

Еще сложнее обстоит дело при определении параметров структуры адсорбентов смешанных типов.

2.2. ПОВЕРХНОСТЬ АДсорбентов

Неоднородность поверхности [2, 14–22]

Идеальный кристалл может быть представлен как бесконечно протяженная трехмерная система точек, для однородности которой необходимо, чтобы элементарные ячейки пространственной решетки были расположены строго упорядоченно. При описании отклонений неидеального кристалла различают *микродофекты* (преимущественно вакансии – дофекты Шоттки, положения в междоузлиях – дофекты Френкеля) и *макродофекты* (дислокации – наклоны или смещения одной области кристалла относительно другой).

Учитывая, что между поверхностью⁵ и внутрикристаллической фазой устанавливается равновесие, которое по Гиббсу определяется минимумом поверхностной энергии, следует ожидать наличия таких дофектов и на поверхности кристалла. Обрыв периодичности решетки приводит к изменению координационной сферы поверхностных атомов и регибридизации их связей. В результате этого должны измениться порядок в расположении атомов и межатомные расстояния. Соответственно кристаллографическая структура поверхности отлична от структуры кристалла. Как показали Бертон, Кабрера и Франк, даже поверхность идеального кристалла может быть шероховатой: на ней образуются ступеньки вследствие теплового движения. Они нашли, что при температурах ниже точки плавления плоскости с низкими индексами становятся шероховатыми. Согласно Косселю, Странскому и др., возможны следующие характерные положения атомов на поверхности кубической решетки: на полностью заполненном крае, в вершине угла, на целиком заполненной поверхности, на незаполненном крае, в вершине незаполненного угла, на ступеньке и на поверхности.

Особенно важным является полукристаллическое положение, наиболее часто встречающееся при постепенном выращивании кристалла.

⁵ Под поверхностью, как правило, понимают часть объема материала толщиной 1–10 атомных слоев, лежащую под поверхностным монослоем.

Силы связи, которые налагаются на данную частицу соседями, естественно, очень сильно зависят от ее положения. Можно допустить, в согласии с Страуманисом и Мюлером, что для гомеополярных, а также металлических кристаллов такие силы складываются приблизительно линейно.

Атомы поверхностных слоев атомарно-чистой поверхности периодически смещаются из своих нормальных положений, обычно занимаемых в объемной кристаллической решетке, и перегруппировываются в некоторые поверхностные структуры с другой симметрией и иными размерами элементарной ячейки, образуя сверхструктуры [2, 20]. Ситуация еще более усложняется при переходе к реальной поверхности, которая всегда неоднородна, что обусловлено рядом взаимосвязанных факторов [2, 14, 23].

В настоящее время различают физическую (геометрическую), химическую, индукционную и электронную неоднородности поверхности.

Физическая неоднородность

К физической неоднородности поверхности относят не только участки, ранее перечисленные Тейлором и Констеблем (энергетическая неоднородность, атомы, расположенные на ребрах, вершинах углов, выступах, обладающие большим запасом энергии), но и различные кристаллографические грани на поверхности, обладающие неодинаковой работой выхода, адсорбционной и каталитической активностью, неизменно присутствующие на поверхности макроскопические дефекты структуры – места, где появляются винтовая и краевая дислокации, ямки травления, ступеньки роста, двойниковые границы, деформированные плоскости и др., а также различные микроскопические нарушения структуры: микродефекты Шоттки, Френкеля, атомы внедрения или замещения и т. д. Рассматриваются также «ансамбли Кобозева» из простых дефектов или группировок отдельных атомов.

Микродефекты способны перемещаться на поверхности, возникать и исчезать. Их концентрация изменяется с температурой при взаимодействии друг с другом и с адсорбированным веществом, при дроблении кри-

сталла. Так, концентрация некоторых типов дефектов стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ К. Это *тепловые дефекты*. Другие типы дефектов остаются в равновесии с кристаллом и при 0 К – *биографические дефекты* [2, 21].

Рельеф реальной поверхности еще более усложняется присутствием на ней примесей, а при дроблении кристаллов также неизбежной аморфизацией. Ребиндер и Ходаков связывают причину аморфизации поверхности с пластическими деформациями частиц. Последние могут возникнуть в тонких поверхностных слоях, в которых при разрушении частицы сосредоточены наибольшие сдвиговые напряжения. Аморфизация существенно зависит не только от способа продолжительного измельчения, но и от среды и других воздействий. Она в ряде случаев не ограничивается одним слоем решетки, а характеризуется определенной толщиной, исчисляемой десятками и сотнями межатомных расстояний [15].

Химическая неоднородность

Под *химической неоднородностью* подразумевают дефекты, обусловленные наличием координационно- или валентно-ненасыщенных атомов, а также включениями (преднамеренными или случайными) металлических и неметаллических примесей отдельных атомов и их скоплений. Эти дефекты даже в очень малых количествах на поверхности решетки могут служить «активными центрами». При взаимодействии их с молекулами внешней среды образуется широкий набор различных прочносвязанных поверхностных химических соединений.

Индукционная неоднородность

Под *индукционной неоднородностью* понимают неоднородность, вызываемую процессом адсорбции, когда поверхность покрывается посторонними атомами из окружающей среды. Такая неоднородность особенно заметно влияет на величину теплот адсорбции, если адсорбционная связь является преимущественно ковалентной.

Электронная неоднородность

Электронная неоднородность определяется распределением и неодинаковой плотностью электронов в разных участках поверхности.

Нарушение хода периодического потенциала на поверхности, вызванное обрывом и нарушением периодичности решетки, присутствие разнообразных макро- и микродефектов, а также различных поверхностных химических соединений приводят к появлению широкого спектра поверхностных состояний, которые могут играть роль центров захвата или прилипания электронов и дырок полупроводника. В энергетическом спектре кристалла им соответствует система локальных уровней неадсорбционного происхождения, заселенность которых определяется положением уровня Ферми на поверхности [2]. При высокой плотности состояний такие уровни могут расцепиться в поверхностную зону. Таким образом, поверхность неоднородна и в электронном смысле.

Все электрофизические свойства поверхности, например поверхностный потенциал, поверхностная электропроводность, скорость поверхностной рекомбинации и др., определяются концентрацией и параметрами этих поверхностных состояний.

Следует помнить, что поверхность, обладая неоднородным характером по отношению к физической адсорбции (по отношению к силам Ван-дер-Ваальса, электростатической поляризации), может оказаться однородной по отношению к химической адсорбции. Например, трещины и изломы на поверхности, придавая ей резко выраженный неоднородный характер по отношению к физической адсорбции, слабо влияют на хемоадсорбционные связи.

Разные виды неоднородности поверхности, приводящие к различиям поверхностных электронных уровней и к отличающимся друг от друга значениям работы выхода электрона участков поверхности, являются причинами *энергетической неоднородности* поверхности. Вследствие этого величины энергии адсорбции должны изменяться при переходе от одних участков поверхности к другим.

Не исключено, что энергетическая неоднородность дополнительно возникает и в ходе адсорбционного процесса в результате воздействия адсорбирующихся частиц на электронные уровни соседних мест поверхности. Такой вид неоднородности рассматривается как взаимодействие адсорбированных частиц. Анализ многочисленных экспериментальных данных о неоднородности поверхности твердых тел приведен в монографии С. З. Рогинского [23].

Эффектом неоднородности могут быть объяснены все основные закономерности реального адсорбционного слоя: характер адсорбционного равновесия (уравнения изотерм адсорбции), кинетика адсорбционных процессов (уравнения скорости адсорбции и десорбции), характер изменений величин теплот и энергии активации адсорбции. Кроме того, в рамки тех же позиций укладываются наблюдаемые на опыте закономерности кинетики каталитических процессов, а также явления спекания и отравления катализаторов. Развитие некоторых представлений об энергетической неоднородности поверхности катализаторов нашло отражение в работе [14].

Детальную трактовку закономерностей адсорбционных и каталитических процессов в реальном адсорбированном слое дает *теория процессов на неоднородных поверхностях*.

2.3. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Данная теория исходит из предположения о преобладающей роли эффекта неоднородности и, таким образом, не учитывает другие возможные эффекты. Основой рассмотрения энергетической неоднородности является статистический подход, т. е. учет и суммирование закономерностей на очень большом числе разных участков поверхности. При этом поверхность твердого тела рассматривается как состоящая из конечного числа элементарных участков, адсорбционная способность которых в общем случае различна. Для данной системы «поверхность – адсорбированное

вещество» каждое место может быть охарактеризовано соответствующей величиной свободной энергии адсорбции, которая, как правило, изменяется при переходе от одного места к другому. При этом предполагается, что энтропия адсорбции одинакова на разных участках поверхности, т. е. на них сохраняется одно и то же число степеней свободы адсорбированного слоя (это положение оправдывается не всегда, но в первом приближении не вызывает сомнений). В таком случае изменения свободной энергии эквивалентны изменениям энергии (теплоты) адсорбции.

Таким образом, теория предполагает, что различные элементарные места неоднородной поверхности характеризуются конечными значениями теплот адсорбции от $q_0 = q_{max}$ до $q_i = q_{min}$. Этому соответствует изменение величины адсорбционных коэффициентов от $Ka_0 = Ka_{max}$ до $Ka_i = Ka_{min}$, а также обратных им величин упругости десорбции от $Kq_0 = Kq_{min}$ до $Kq_i = Kq_{max}$.

Число элементарных мест на поверхности очень велико (порядка 10^{15} на 1 см^2); среди них можно выделить группы мест, на которых величины K_q изменяются не более чем на бесконечно малую величину. Эти i -места или группы мест характеризуются значениями теплоты адсорбции от $q_i + dq$, а также величинами Ka_i и Kq_i .

$$Ka_i = A_0 + e^{+q_i/RT}; \quad (2.1)$$

$$Kq_i = B_0 + e^{-q_i/RT}. \quad (2.2)$$

Величины A_0 и B_0 , в соответствии со сказанным выше, рассматриваются постоянными на всех местах поверхности.

Поскольку предполагается отсутствие какого-либо взаимного влияния адсорбированных частиц, адсорбционное равновесие на данной группе мест должно отвечать закону Лэгмюра. Следовательно, вероятность σ_i

заполнения данного места или степень покрытия данной группы мест при определенном P выразится уравнениями:

$$\sigma_i = \frac{K_{a_i} \cdot P}{1 + K_{a_i} P} - \text{для адсорбции без диссоциации}; \quad (2.3)$$

$$\sigma_i = \frac{(K_{a_i} \cdot P)^{1/r}}{(1 + K_{a_i} P)^{1/r}} - \text{для адсорбции с диссоциацией}. \quad (2.4)$$

Для однородной поверхности величины σ и Θ равнозначны.

Статистический подход к процессам на неоднородных поверхностях оказывается необходимым при достаточно больших изменениях адсорбционной способности. Тогда на поверхности твердого тела всегда должны быть участки, характеризующиеся теплотой адсорбции q_i :

$$q_0 > q_i > q_1;$$

$$K_{a_0} \gg K_{a_i} \gg K_{a_1}; \quad (2.5)$$

$$K_{q_0} \gg K_{q_i} \gg K_{q_1}.$$

Первое статистическое рассмотрение адсорбционного равновесия на неоднородных поверхностях в общем виде было дано И. Лэнгмюром [24], а более детальное – С. З. Рогинским и С. Л. Киперманом [14, 23].

Одна неоднородная поверхность может отличаться от другой граничными значениями характеристических теплот адсорбции⁶ q_0 и q_1 , а также видом функциональных зависимостей⁷

$$s = S(q) dS = \psi(q) dq. \quad (2.6)$$

⁶ Они характеризуют не определенное заполнение поверхности (как изостерные теплоты адсорбции), а энергию адсорбции на определенных местах поверхности.

⁷ Физическая природа функциональных зависимостей и разные виды распределений на неоднородной поверхности рассмотрены в [23].

Характер этих функций определяет суммарную степень покрытия поверхности в соответствии с уравнениями:

$$\Theta = \int_0^1 \frac{K_a(S) \cdot P}{1 + K_a(S) \cdot P} dS \quad (2.7)$$

или

$$\Theta = \int_{q_0}^{q_i} \frac{K_a(q) P \psi(q) dq}{1 + K_a(q) \cdot P}. \quad (2.8)$$

Уравнения (2.7) или (2.8) являются общим выражением изотерм адсорбции (рассматривается случай адсорбции без диссоциации) на неоднородной поверхности. Подстановка значений разных функций $S(q)$ или $a(S)$ должна вести к конкретным изотермам адсорбции. Они охватывают весь интервал адсорбции от $\Theta = 0$ до $\Theta = 1$, поскольку исходные выражения (2.3), (2.4) справедливы для всего интервала, а пределы интегрирования охватывают всю поверхность.

Как показал подробный анализ уравнений (2.7), (2.3), выполненный в работе [14], форма зависимости адсорбционного равновесия в *областях малых и больших заполнений поверхности* не должна различаться в идеальном адсорбированном слое и на неоднородной поверхности, независимо от характера изотерм адсорбции. Таким образом, критерием выполнимости уравнений изотерм адсорбции во всем интервале степеней покрытия поверхности может служить переход этих уравнений в аналогичные (для разных случаев) выражения, соответственно для больших и малых величин Θ .

Иная ситуация в *области средних заполнений поверхности*. Если неоднородность поверхности достаточно велика, то всегда можно выделить область равновесных давлений, для которой будут выполнены условия

$$K_{a_0} P \gg 1, K_{a_1} P \ll 1 \quad (2.9)$$

или, что то же,

$$K_{q_0} \ll P \ll K_{q_i}. \quad (2.10)$$

Эти условия и характеризуют область средних заполнений поверхности. Они означают: места, характеризующиеся малой адсорбционной способностью, остаются практически пустыми, а места с большой адсорбционной способностью практически полностью заняты.

Для данной области заполнений поверхности ограничимся простейшим видом распределения, когда на поверхности имеется одинаковое число участков разных сортов. Такое распределение обычно называют равномерным, а характеризующую им поверхность – равномерно-неоднородной [23]. Являясь практически аппроксимацией более сложных соотношений различных мест поверхности, оно, тем не менее, хорошо отражает опытные зависимости.

Рассмотрение основных закономерностей адсорбции газов на неоднородных поверхностях в области средних заполнений позволило объединить их в зависимости от вида распределения в соответствующие схемы [14].

Согласно этим схемам адсорбция на равномерно-неоднородной поверхности должна характеризоваться следующей совокупностью закономерностей:

- логарифмической изотермой адсорбции;
- кинетическим уравнением Рогинского – Зельдовича – Еловича;
- уравнением Ленгмюра для кинетики десорбции;
- линейным изменением величин E_a и E_d с Θ .

На экспоненциально-неоднородной поверхности:

- степенной изотермой адсорбции;
- степенными уравнениями кинетики адсорбции и десорбции;
- логарифмическим изменением q_d с Θ .

Действительно, при анализе закономерностей реального адсорбционного слоя, приводящих к логарифмической изотерме адсорбции,

М. И. Темкиным [25] было показано: наблюдаемое на опыте линейное уменьшение дифференциальных (изостерных) теплот адсорбции с заполнением поверхности должно иметь место, если адсорбционное равновесие характеризуется логарифмической изотермой. Другими словами, равномерному распределению неоднородной поверхности по теплотам адсорбции должны отвечать логарифмическая изотерма и линейное падение величин дифференциальных теплот адсорбции с заполнением.

При малых покрытиях поверхности уравнение логарифмической изотермы переходит в уравнение для области Генри.

Я. Б. Зельдович [26], анализируя зависимости, ведущие к степенной изотерме адсорбции Фрейндлиха, пришел к выводу: степенной изотерме адсорбции отвечает логарифмическое изменение дифференциальных (изостерных) теплот адсорбции с заполнением. Выполнимость уравнений степенной изотермы адсорбции и логарифмический закон уменьшения дифференциальных теплот адсорбции с заполнением должны указывать на протекание процесса в области средних заполнений поверхности с экспоненциальным распределением по теплотам адсорбции. При малых покрытиях поверхности должна выполняться зависимость, отвечающая законам Генри.

Однако, надо заметить, что для многих реальных адсорбционных систем такие схемы строго не соблюдаются (см., например, работы [15, 27]).

2.4. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Вводные замечания

Современное исследование адсорбционных и каталитических свойств высокодисперсных тел немыслимо без знания площади их поверхности. Наряду с химической природой поверхности, этот показатель является наиболее важной характеристикой адсорбентов и катализаторов.

Во-первых, величина удельной поверхности $S_{уд}$ определяет количество вещества, поглощаемого единицей массы адсорбента, дает необходимые сведения о характере адсорбционного процесса, о величине моно- и полимолекулярно-адсорбированных слоев, позволяет сравнить результаты теоретических расчетов величины адсорбции, поверхностной энергии, работы и теплоты адсорбции с экспериментальными данными и целым рядом других факторов, тесно связанных с применением адсорбентов (катализаторов) в различных отраслях промышленности и народного хозяйства.

Во-вторых, знание удельной поверхности адсорбентов позволяет глубже понять механизм адсорбции и гетерогенных каталитических реакций, судить о количестве и протяженности активных центров, а также о кинетике и избирательности адсорбционных и каталитических процессов.

В настоящее время известно большое количество методов, когда-либо применявшихся и применяющихся сейчас для определения $S_{уд}$ твердых тел. Подробное описание этих методов можно найти в монографиях и обзорных статьях [8, 28–33]. Развитию современных методов исследования поверхности адсорбентов и катализаторов в значительной мере способствовали работы Брунауэра, Эммета, Теллера, Хюттига, Грегга, Гаркинса и Юра, М. М. Дубинина, А. В. Киселева, Б. П. Беринга, В. В. Серпинского и др. По ряду принципиальных соображений наиболее достоверные сведения о величинах поверхности дают адсорбционные методы [31–33]. Из них самым распространенным остается метод, основанный на снятии низкотемпературных изотерм адсорбции газов (азота, аргона и др.). Этот метод был разработан и теоретически обоснован во второй половине тридцатых годов Брунауэром, Эмметом и Теллером.

Теория БЭТ [1, 8, 9, 12, 13, 28–30, 33, 34]

По классификации Брунауэра, Деминга, Теллера можно выделить пять основных типов изотерм [13]. Они описывают адсорбцию, начиная от самых низких давлений и кончая давлением насыщенного пара P_s .

Первая попытка количественного описания изотерм различных типов посредством одного уравнения была предпринята в работах Брунауэра, Эммета и Теллера, которые построили теорию изотерм второго типа, как наиболее распространенных в случае адсорбции паров. Поскольку такие изотермы относятся к полимолекулярной адсорбции, было отброшено предположение Лэнгмюра об ограничении адсорбции образованием мономолекулярного слоя и принято, что молекулы паров могут адсорбироваться поверх уже адсорбированных молекул. Сохранив остальную часть лэнгмюровской концепции адсорбции, авторы предположили, что каждый адсорбционный слой в отдельности подчиняется уравнению Лэнгмюра. Таким образом, теория БЭТ по своим исходным положениям близка к теории Поляни, по методу – к теории Лэнгмюра. Эти исходные положения следующие:

- адсорбция многослойна;
- первый слой адсорбата образуется в результате действия вандерваальсовых сил между адсорбатом и адсорбентом, последующие – в результате конденсации наиболее «холодных» молекул пара, обладающих кинетической энергией, меньшей, чем Q_L ;
- возможно построение последующих слоев при незаконченном первом. Соответственно картину равновесной структуры поверхностного слоя можно представить схемой (рис. 2.1).

Таким образом, *главная идея теории БЭТ* состояла в том, что при адсорбции на поверхности твердого тела образуются полимолекулярные слои даже в самом начале адсорбции. Причем с поверхностью адсорбента прочно связан только первый слой адсорбированного вещества. Вторым слоем адсорбируется уже не поверхностью твердого тела, а первым адсорбированным слоем, третий – вторым и т. д. Соответственно поверхность представляется как сумма площадок с различным числом слоев. Теплота адсорбции во всех слоях, кроме первого, равна теплоте конденсации адсорбируемого вещества.

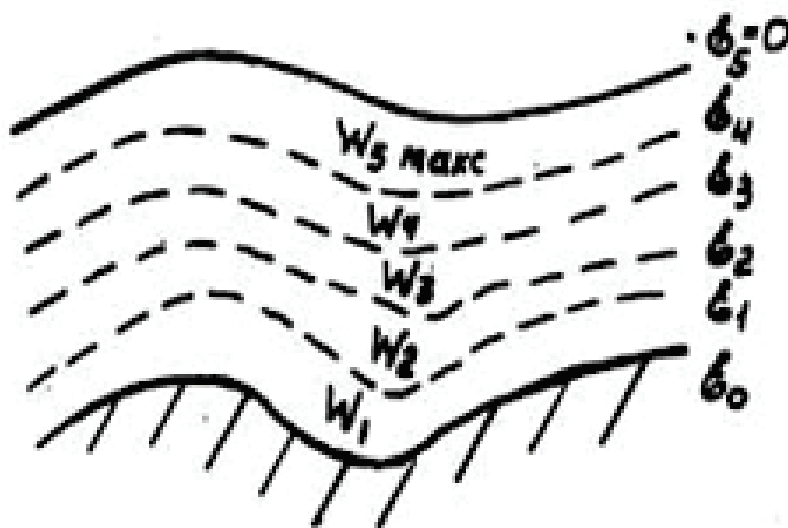


Рис. 2.1. Расположение адсорбированных слоев на адсорбенте по представлениям потенциальной теории

С учетом высказанных предположений авторы кинетическим путем получили уравнение изотермы адсорбции (уравнение БЭТ)⁸

$$\frac{V}{V_x} = \frac{C_x}{(1-x)(1+x+C)}, \quad (2.11)$$

где $x = \left(\frac{P}{P_s}\right) e^{E_L/RT}$; q – константа; E_L – теплота конденсаций пара в жидкость.

Для адсорбции на плоской поверхности $x = P/P_s$ и уравнение (2.11) принимает вид

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P / P_s}{(1 - P / P_s)(1 + C P / P_s - P / P_s)}, \quad (2.12)$$

а в более общей форме

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_s - P)[1 + (C - 1) \cdot P / P_s]} \quad (2.13)$$

⁸ Существует и статистический вывод уравнения БЭТ

или

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P}{(P_s - P)[1 + (C - 1)P/P_s]} \quad (2.14)$$

где a_m – величина адсорбции, отвечающая мономолекулярному покрытию; C – константа, непосредственно связанная с чистой мольной теплотой адсорбции, равной разности теплоты адсорбции в монослое E_a и мольной теплоты конденсации адсорбата E_L .

$$C = e^{(E_a - E_L)/RT} \quad (2.15)$$

Уравнение (2.14) можно привести к линейному виду

$$\frac{P}{a} \cdot \frac{P_s}{P_s - P} = \frac{P_s}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot P. \quad (2.16)$$

Наиболее удовлетворительное спрямление изотерм адсорбции в координатах данного уравнения $P \cdot P_s/a \cdot (P_s - P) - P$ отмечается на различных адсорбентах при $P/P_s = 0,05-0,35$. Это позволяет определить удельную поверхность $S_{уд}$.

При решении вопроса о применимости теории и уравнения БЭТ указанное условие необходимо, но недостаточно. Авторы предложили еще три дополнительных критерия, с учетом которых проведем проверку уравнения.

Обратимся к рис. 2.2. Из угла наклона φ и величины отрезка по оси ординат OA легко вычислить значения констант a_m и C :

$$tg\varphi = \frac{C-1}{a_m \cdot C}, OA = \frac{1}{a_m \cdot C}.$$

Для проверки по второму критерию эти константы, найденные графически, следует сопоставить с их значениями, вычисленными независимым способом. Так, из представления о плотном монослое следует

⁹Это уравнение используют для вычисления чистой теплоты адсорбции из экспериментальных данных.

$$a_m = \frac{22400 \cdot S_{уд}}{A_0 N} \cdot \beta, \quad (2.17)$$

где β – геометрический фактор, учитывающий способ упаковки молекул и мало отличающийся от единицы для гексагональной упаковки.

Для оценки энергетической константы C можно в первом приближении принять, что $q = b_2/a_2 = b_3/a_3 \approx b_1/a_1$. Подстановка в уравнение

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} \cdot q e^{E_a - E_L/RT} \quad (2.18)$$

дает

$$C = e^{\frac{E_a - E_L}{RT}}.$$

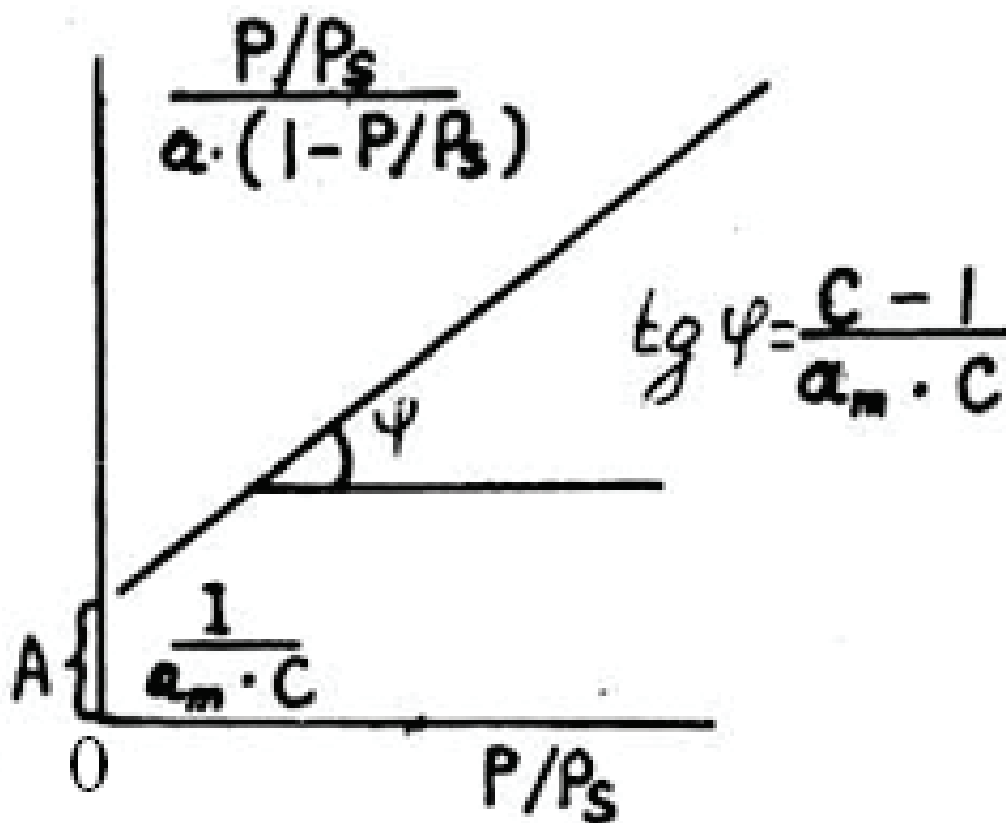


Рис. 2.2. Проверка выполнимости уравнения БЭТ

В большинстве случаев для указанного интервала значений P/P_s экспериментальные (найденные графически) значения a_m хорошо согласуются с вычисленными по уравнению (2.17) для адсорбентов с известной $S_{уд}$. Удовлетворительное согласие показывает также сопоставление найден-

ных значений C и вычисленных по уравнению (2.15) на основании измеренных q_x . Выполняется и третий критерий, поскольку найденные a_m почти не зависят от температуры.

Многие рассматривают теории БЭТ и Лэнгмюра как теории, которые основаны на «грубых» предположениях об однородности поверхности и отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом. Фактически применимость уравнения БЭТ основана на постоянстве C , как и применимость уравнения Лэнгмюра – на постоянстве адсорбционного коэффициента b :

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{P}{V_m}, \quad (2.19)$$

$$b = \frac{\alpha_0 \cdot \exp(q/KT)}{K_0(2\pi m \cdot KT)^{1/2}} \quad (2.20)$$

(α_0 – для упругих столкновений с чистой поверхностью $\simeq 1$).

По Брунауэру, соотношения теплоты адсорбции в первом слое E_a и теплоты конденсации адсорбата E_L , а соответственно значения константы C определяют форму кривой изотермы адсорбции. Если $E_a < E_L$ ($C < 1$), имеем кривые типа III, V. Если $E_a > E_L$ ($C > 1$), – кривые типа II, IV. Отсюда следует, что теория БЭТ может обосновать все виды изотерм адсорбции, охватывая ее от низких P до P_s . Для убедительности проанализируем уравнение (2.14).

При малых относительных давлениях ($P/P_s \ll 1$) оно превращается в уравнение

$$a = \frac{a_m \cdot \frac{C}{P_s} \cdot P}{1 + \frac{C}{P_s} \cdot P}, \quad (2.21)$$

полностью совпадает с уравнением Лэнгмюра при подстановке $C/P_s = K$. Это равенство можно получить и прямым путем, исходя из значений

$$C = e^{\frac{E_a - E_L}{RT}} \quad \text{и} \quad K = \frac{\bar{r}N}{v_\infty \sqrt{2\pi m RT}}$$

(v – количество адсорбированного вещества, молекул/см², $\frac{v}{v_\infty} = 0$).

Таким образом, частным случаем уравнения БЭТ является уравнение кривой типа I.

С дальнейшим ростом P/P_s в уравнении (2.14) числитель растет, знаменатель сначала также растет за счет второй скобки, если $C > 1$, а затем уменьшается за счет первой скобки (при $P/P_s \simeq 1$), что и приводит к s-образной изотерме типа II. Если же $C < 1$, то знаменатель с ростом P/P_s монотонно уменьшается и прогрессирующий рост a дает кривую типа III.

Трехпараметрическое уравнение. Дальнейшее развитие теории привело к учету ограниченного числа слоев n , поскольку в случае адсорбции паров в порах адсорбента при достижении насыщения пар на поверхности может образовать лишь ограниченное число слоев.

Соответственно для реальных тонких пор суммирование в уравнении

$$a = \frac{a_m C \sum_{i=1}^{\infty} i x_i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x_i} \quad (2.22)$$

следует проводить не до ∞ , а до n . Тогда

$$a = \frac{a_m C x}{1-x} \cdot \frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(C-1)-C \cdot x^{n+1}}. \quad (2.23)$$

При $n \rightarrow \infty$ уравнение (2.23) переходит в двухпараметрическое, при $n = 1$ – в уравнение Лэнгмюра.

$$a = \frac{a_m \cdot (C/P_s)P}{1+(C/P_s)P}; \quad (2.24)$$

$$b = C/P_s.$$

Уравнение (2.23) – более сложное, трехпараметрическое уравнение БЭТ: содержит 3 неизвестных константы a_m , C и n . За счет последней, до-

полнительно регулируемой, оно при более высоких относительных давлениях описывает изотермы адсорбции как на пористых, так и непористых адсорбентах лучше, чем уравнение (2.11).

Основное затруднение при использовании трехпараметрического уравнения связано с невозможностью получить полное заполнение пор даже при P_s .

Четырехпараметрическое уравнение. На изотермах IV и V типов адсорбционного насыщения достигается ниже P_s . Брунауэр и другие объяснили это капиллярной конденсацией. На основе довольно разных предположений о природе заполнения капилляров они получили три четырехпараметрических уравнения, в которых 3 параметра имеют тот же смысл, что и в (2.23), а четвертый представляет собой величину, зависящую от теплоты конденсации пара. Это сложные уравнения, и они редко используются.

Так, авторы сделали попытку учесть капиллярную конденсацию посредством добавления к E_L величины 2σ , отвечающей исчезновению поверхности ж-г при смыкании двух жидких пленок, растущих на противоположных сторонах щелевой поры. При этом авторы учли вероятность перемещения этого смыкания в ту или иную сторону от середины щели.

Таким образом, теория БЭТ интерпретирует различные типы изотерм на основе единых исходных представлений. Но при этом необходимо обратить внимание на те ограничения, которые ей свойственны.

1. Теория не учитывает энергетическую неоднородность поверхности, принимая на всей ее протяженности $E_a = \text{const}$. Существующая в действительности неоднородность приводит к тому, что энергия адсорбции первых порций адсорбата (при $P \ll P_s$) значительно превышает среднее для первого слоя значение E_a . Этим обстоятельством объясняется отклонение от линейности в координатах уравнения БЭТ при очень малых P , ограничивающее пределы применимости теории условием $P > 0,05P_s$.

2. В области высоких значений P основная теория (без учета капиллярной конденсации) неприменима при $P > 0,5P_s$. Таким образом, она применима лишь в области $0,05 < P/P_s < 0,5$.

3. Основанная на представлениях о конденсации, теория БЭТ пригодна только для описания адсорбции паров и неприменима к адсорбции газов.

4. В теории молчаливо предполагается постоянство общей площади для каждого слоя. Однако для реальной поры, обладающей кривизной, доступная площадь уменьшается по мере увеличения числа слоев. Попытки авторов устранить этот недостаток, особенно существенный для тонких пор, реального успеха не имели.

5. Теория предполагает постоянство площади, приходящейся на молекулу в поверхностном слое ($A=A_0 = \text{const}$ в выражении адсорбционного коэффициента при вычислении S_{yd}), и не учитывает возможных изменений агрегатного состояния поверхностного слоя, т. е. не включает фазовых переходов, изменяющих величину A .

Таким образом, теория БЭТ имеет немало слабых сторон. Ее исходные предпосылки, являющиеся лишь идеализированным приближением к действительности, неоднократно ставились под сомнение. Это постулаты об однородности поверхности, об отсутствии латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами, о локализованной адсорбции без учета подвижности адсорбированных молекул, о приравнивании свойств второго, третьего и последующих адсорбированных слоев к свойствам массы жидкости, это неучет фазовых переходов в адсорбированном слое, допущения при вычислении молекулярной площадки ω . Согласно многочисленным исследованиям при рассмотрении адсорбционного слоя более правильно говорить не об истинной ее величине ω , а об эффективной $\omega_{эф}$, зависящей не только от свойств адсорбата, но и характера адсорбента.

Несмотря на сомнительность предпосылок, положенных в основу теории, принципиальные ее основы до настоящего времени сохраняют значение. Роль теории БЭТ в развитии учения о физической адсорбции чрезвычайно велика. Она, в сущности, стимулировала все последующие работы по адсорбции.

Уравнение БЭТ в конкретных условиях оправдывается удивительным образом и находит широкое применение, в частности, для нахождения важнейшей характеристики адсорбента – $S_{уд}$.

Следует отметить, что еще до построения теории авторы пытались найти на изотермах типа II (рис. 2.3) точку, отвечающую предельному заполнению монослоя a_m , для вычисления $S_{уд}$.

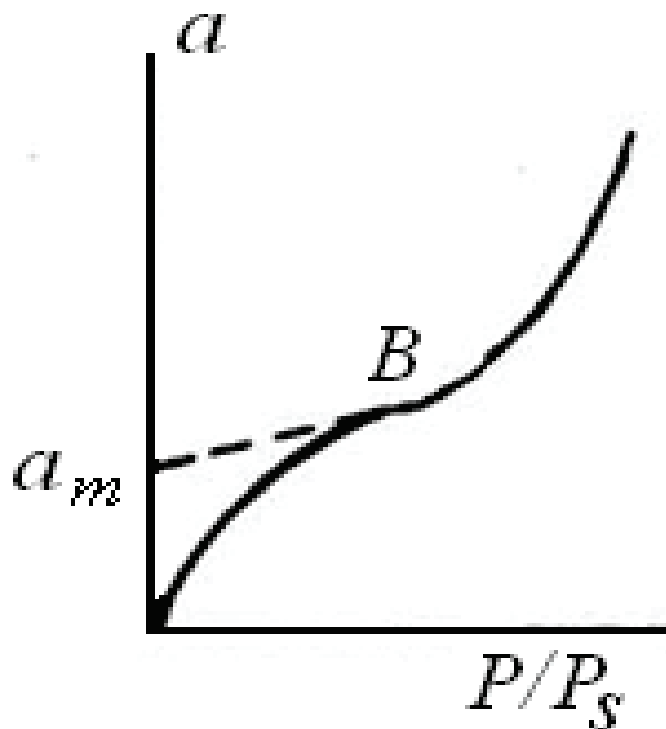


Рис. 2.3. Обоснование точки B

Согласно постулатам теории БЭТ, такой точки существовать не должно, так как построение последующих слоев начинается при незаконченном первом. Однако авторам удалось для ряда изотерм найти исходную точку, позволяющую вычислить $S_{уд}$ по уравнению

$$S_{уд} = a_m \cdot \omega \cdot N_A \cdot 10^{-23}, \quad (2.25)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г; a_m – емкость мономолекулярного слоя, т. е. количество адсорбированного вещества (в моль/г), достаточное для покрытия поверхности твердого тела плотным монослоем; ω – площадь в Å², занимаемая одной молекулой адсорбата в плотном мономолекулярном слое на поверхности адсорбента.

Эта точка, названная авторами «точкой B », находится на месте выхода s -образной кривой на линейный участок (рис. 2.3). Аргументами для выбора служили:

- одинаковые величины $S_{уд}$ для различных веществ на одном адсорбенте, полученные из значений a_m , отвечающих именно точке B ;
 - перегиб кривых q_a при значениях P , соответствующих точке B .
- В терминах теории БЭТ он означает завершение адсорбции первого слоя, идущей с выделением энергии E_a .

В настоящее время описанный эмпирический метод определения a_m и $S_{уд}$ по точке B уступает графическому [1]. И все же в некоторых случаях, например, когда кривая в координатах БЭТ нелинейна, но имеет линейный участок в координатах $V - P$, находит практическое применение.

Вычисление удельной поверхности адсорбента в методе БЭТ

В методе БЭТ удельную поверхность вычисляют по уравнению

$$S_{уд} = a_m \cdot \omega \cdot N_A \cdot 10^{-23}, \quad (2.25)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; a_m – емкость мономолекулярного слоя, т. е. количество адсорбированного вещества (в моль/г), достаточное для покрытия поверхности твердого тела плотным монослоем; ω – площадь в \AA^2 , занимаемая одной молекулой адсорбата в плотном мономолекулярном слое на поверхности адсорбента.

При разработке способа определения двух основных величин a_m и ω авторами сделан ряд допущений. Первоначально они предложили выделять на изотерме адсорбции так называемую «точку B », означающую переход от преимущественной адсорбции в первом слое к преимущественной адсорбции во втором и соответствующую, по мнению авторов, искомой величине a_m . Позднее ими была разработана теория полимолекулярной адсорбции, в основу которой положены постулаты Лэнгмюра и Поляни, и выведено уравнение изотермы адсорбции (2.14).

Напомним, что теория БЭТ имеет немало слабых сторон (см. п. 2.4). Коснемся одной из них – допущения при вычислении ω . Последнее заключается в том, что элементарная площадка, занимаемая молекулой на поверхности адсорбента, является постоянной и может быть вычислена из предположения о сферической форме адсорбированных молекул и их плотной упаковке в монослое, подобно упаковке молекул в жидкости или твердом теле¹⁰.

То есть

$$\omega = 40,868 \frac{M}{4\sqrt{2}ND} \quad ^{11},$$

где M – молекулярная масса адсорбата; D – плотность адсорбата; N – число Авогадро.

Для плотной гексагональной упаковки

$$\omega = 1,09 \cdot \left(\frac{M}{ND}\right)^{2/3}.$$

Однако предположение о такого рода упаковке не может быть справедливым для молекул, форма которых далека от сферической. Предположение о сферической форме молекул с известными ограничениями можно априори считать справедливым лишь для простейших молекул типа азота, аргона, криптона¹², но оно неверно для более сложных молекул, например воды, метанола, бензола и т. п. На величину ω таких молекул может влиять структура, химическая природа поверхности адсорбента и, в частности, определяемая последней возможная предпочтительная ориентация адсорбированных молекул [34–37].¹³

¹⁰ Эммет и Брунауэр [34, 35] предположили, что плотность физически адсорбированного молекулярного слоя равна плотности жидкости при той же температуре.

¹¹ Для молекул азота рассчитанная таким образом величина $\omega = 16,2 \text{ \AA}^2$.

¹² И даже для таких простых молекул, как азот, представленная картина не всегда верна: при сильной адсорбции последние могут терять одну из своих вращательных степеней свободы и, следовательно, занимать иную площадь на поверхности [30]. Согласно опытам Гаркинса и Юра [95], а также Ливингстона [96] площадь ω , занимаемая одной молекулой азота в монослое, может изменяться от 14 до 17 \AA^2 .

¹³ Авторы [36] пришли к заключению, что ω является структурно-чувствительным параметром адсорбента-катализатора и представляет собой усредненную величину, зависящую от возможности различной ориентации адсорбированных молекул.

В настоящее время при определении $S_{уд}$ адсорбентов и катализаторов по методу БЭТ в качестве адсорбата чаще всего используют азот при температуре его кипения. Он легко доступен, на большинстве твердых тел адсорбируется физически, физическая адсорбция азота малочувствительна к изменению природы поверхности адсорбента [2, 38, 39] и описывается преимущественно изотермой типа II. Поэтому метод определения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота стал практически стандартным.

Правда, некоторые авторы [40, 41] указывают на наличие квадрупольного момента у азота, которое может привести к изменению формы начального участка изотермы адсорбции. Но эти искажения не должны повлиять на положение точки B , используемой еще в ряде случаев расчета $S_{уд}$ [38]. Пожалуй, единственным возражением против азота как стандартного адсорбата в методе определения $S_{уд}$ может явиться сравнительно большой диаметр его молекул. В случае тонкодисперсных образцов возможны искажения результатов измерения вследствие возмущающего действия пор или недоступности части поверхности для адсорбции молекул азота [28, 38, 42].

Обычно применение азота в качестве адсорбата для получения изотермы БЭТ объемным методом становится бесполезным, когда величина поверхности исследуемого тела составляет квадратные сантиметры. Для того, чтобы достичь значений P/P_s , которые требуются в этом случае для выполнения теории БЭТ, необходимо проводить адсорбцию при относительно высоких значениях давлений азота. В таких условиях даже при минимальном мертвом объеме установки измерение адсорбции становится или невозможным, или весьма затруднительным.

Для определения малых поверхностей часто используют инертные газы: криптон, ксенон, аргон [2, 28], отличающиеся более низкими значениями P_s и сферической симметрией молекул.

Для нахождения величины a_m уравнение БЭТ преобразовывают так, чтобы зависимость адсорбции от равновесного давления выражалась линейным уравнением (2.26)

$$\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} - \frac{C-1}{a_m \cdot C}. \quad (2.26)$$

Если экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (2.26), то в координатах $P/P_s - \frac{P/P_s}{a \cdot (1-P/P_s)}$ они лягут на прямую (рис. 2.4).

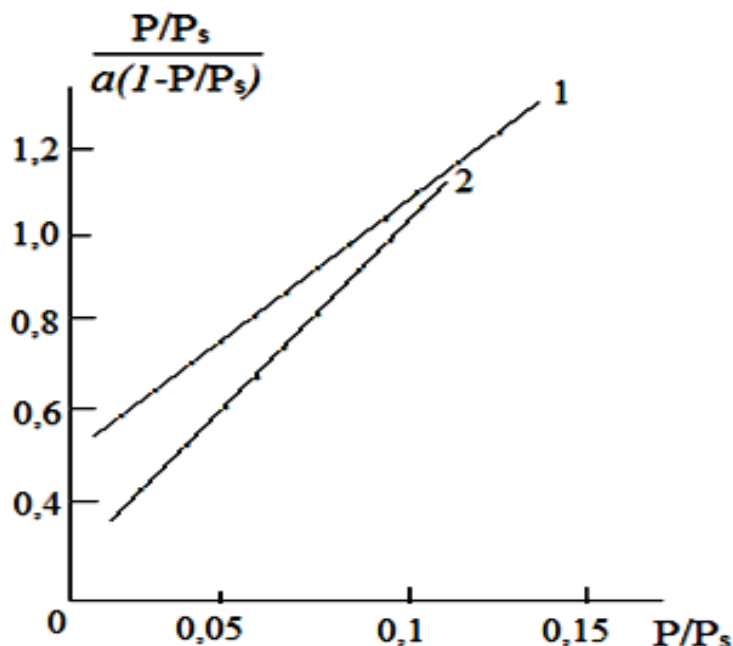


Рис. 2.4. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на ZnSe (1) и ZnTe (2) в координатах уравнения БЭТ, снятые на гравиметрической установке «Сарториус»

Тангенс угла наклона такой прямой к оси P/P_s выражает величину $\frac{C-1}{a_m \cdot C}$, а отрезок, отсекаемый ею на оси $\frac{P/P_s}{1-P/P_s}$, равен $\frac{1}{a_m \cdot C}$. Таким образом, получают два уравнения с двумя неизвестными. Решая их, находят a_m и C . Возвращаясь к формуле (2.25) и принимая во внимание, что $N_A = 6,023 \cdot 10^{17}$ молекул в одном микромоле (прил. 2, 4), $\omega_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$, a_m измеряется в микромолях на грамм (мкмоль/г), получаем

$$S_{\text{уд}} = 9,757 \cdot 10^{-2} \cdot a_m, \text{ м}^2/\text{г}.$$

Описанные вычисления $S_{\text{уд}}$ использованы при нахождении удельных величин адсорбции и каталитической активности алмазоподобных полупроводников (см., например, [15, 39, 43, 44, 45, 72, 94].

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. *Адсорбция есть:*

- а) сорбция, представляющая группу разнородных явлений;
- б) сгущение, концентрирование вещества (молекул, атомов, ионов) на границе раздела соприкасающихся фаз;
- в) сорбция газа (или растворенного вещества) за счет его проникновения в массу сорбента, приводящая, как правило, к образованию жидкого или твердого раствора;
- г) вторичное явление, происходящее под действием капиллярных сил.

2. *Адсорбционные процессы:*

- а) всегда эндотермичны; б) всегда экзотермичны;
- в) могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими, в зависимости от природы системы «адсорбент – адсорбат»;
- г) не сопровождаются тепловыми эффектами.

3. *Разные виды неоднородности поверхности, приводящие к различиям поверхностных электронных уровней и к отличающимся друг от друга значениям работы выхода электрона участков поверхности, являются причинами такой неоднородности поверхности, как:*

- а) химическая; б) индукционная; в) электронная;
- г) энергетическая.

4. *В известном методе определения удельной поверхности $S_{уд}$ твердых тел, основанном на измерении низкотемпературных изотерм адсорбции газов, используется формула $S_{уд} = \alpha_m \cdot \omega \cdot N_A \cdot 10^{-23}$ (α_m – емкость монослоя; ω – площадь в \AA^2 (см. прил. 3), занимаемая одной молекулой адсорбата в плотном мономолекулярном слое на поверхности адсорбента). Экспериментально определяется(ются) величина(ы):*

- а) α_m ; б) ω ; в) N_A ; г) α_m и ω .

5. Теория полимолекулярной адсорбции справедлива применительно:

- а) к химической адсорбции; б) физической адсорбции;
- в) комбинированной адсорбции; г) капиллярной конденсации.

6. Наиболее универсальным уравнением, с помощью которого можно описать все виды изотерм, является уравнение:

- а) Фрейндлиха – Бедекера; б) Лэнгмюра; в) БЭТ;
- г) Шлыгина – Фрумкина – Темкина.

7. Графики зависимости количества адсорбированного вещества от температуры при постоянном давлении называют:

- а) изопикнами; б) изобарами; в) изостерами; г) изотермами.

8. Как показывает термодинамический анализ адсорбционных систем, самопроизвольными являются:

- а) все адсорбционные процессы;
- б) только физические адсорбционные процессы;
- в) только химические адсорбционные процессы;
- г) физические или химические, в зависимости от природы системы «адсорбент – адсорбат»?

9. По ряду принципиальных соображений наиболее достоверные сведения о величинах поверхности твердых тел дают адсорбционные методы. Из них самым распространенным остается метод, разработанный и теоретически обоснованный во второй половине тридцатых годов XX в. Брунауэром, Эмметом и Теллером. Он базируется:

- а) на теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра;
- б) теории полимолекулярной адсорбции Поляни;
- в) теориях Лэнгмюра и Поляни; г) других представлениях.

10. При создании С. З. Рогинским математической теории адсорбции на неоднородной поверхности был использован математический закон:

- а) экспоненциальный; б) степенной; в) равномерный;
- г) все три закона.

Глава III. РЕАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ И РОЛЬ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ

3.1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Отмечая разрозненность, а в ряде случаев неоднозначность имеющихся сведений о реальной поверхности алмазоподобных полупроводников, можно выделить моменты, важные с точки зрения наших исследований [43–45].

1. На всех рассматриваемых объектах возможно нарушение стехиометрии в поверхностных слоях, особенно в условиях вакуума при повышенных температурах. Оно неизбежно при наличии в условиях нагревания кристалла процессов перестройки, диссоциации и испарения. В соответствии с этим необходимо учитывать роль дефектов их решеток в изучаемых процессах адсорбции и катализа. Преобладающим видом собственных дефектов являются анионные вакансии.

2. Возможно частичное окисление объектов в изучаемом температурном режиме: комнатная – 676 К. Так, на арсениде галлия толщина оксидного слоя при комнатной температуре достигает 15 Å. К сожалению, состав и структура оксидов, образующихся на поверхности GaAs и других бинарных полупроводников в этих условиях, в настоящее время непосредственно не установлены. Правда, в случае арсенида галлия высказываются предположения о возможности образования при комнатной температуре соединений типа GaAsO_4 (при окислении в кислороде), $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ и Ga_2O_3 (при окислении на воздухе). Образование GaAsO_4 при экспозиции образца на воздухе маловероятно из-за недостатка кислорода. Трудно представить и образование соединения $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, если учесть наибольшую активность по отношению к кислороду поверхностных атомов галлия (на этом сходятся большинство авторов), а также из-

вестную нестабильность и летучесть оксидов мышьяка, тем более на поверхности, по сравнению с оксидами галлия.

По-видимому, в таком случае можно говорить о преобладающем вкладе в оксидную фазу на поверхности GaAs при комнатной температуре устойчивой модификации оксида галлия $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. И это тем более вероятно на поверхности, подвергнутой выбранной стандартной обработке: сначала в кислотном травителе $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, а затем в вакууме $\sim 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па, при температуре 673 К. Действительно, если даже образуются на поверхности в атмосферных условиях в небольших количествах соединения типа GaAsO_4 и $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$, при указанной стандартной обработке они должны частично растворяться и разлагаться с выделением оксидов As в газовую фазу и образованием на поверхности $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

В случае остальных рассматриваемых алмазоподобных соединений на основе имеющихся работ трудно что-либо сказать о составе и структуре оксидов при комнатной температуре даже в таком приближении.

3. Что касается вклада примесей, оксидов и других фаз в поверхностные свойства полупроводников, эти сведения в литературе отсутствуют. Нам не встретились (лишь за некоторым исключением, см. в [43]) и работы, в которых бы систематически изучалась природа функциональных групп, присутствующих на поверхности данных соединений, в том или ином режиме ее обработки.

Разумеется, приступая к исследованиям адсорбционно-каталитических свойств рассматриваемых полупроводников, необходимо было по-возможности пополнить, а в ряде случаев уточнить сведения о поверхностных оксидных фазах, а затем определить влияние последних и гидратного покрова, наряду с примесным составом, на адсорбционно-каталитические свойства и зарядовое состояние их реальной поверхности.

В этом плане проводились систематические исследования на GaAs, ZnSe и частичные (в силу их меньшей доступности к использованным методам и большей неопределенности состава оксидной фазы) на других упомянутых полупроводниках [43].

3.2. ПОВЕРХНОСТЬ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

На основе термодесорбционных, оптических и оже-спектроскопических исследований [43] можно заключить: основными примесными компонентами, присутствующими на нетренированной, «работающей» при комнатной температуре поверхности GaAs, являются адсорбированные молекулы H_2O , CO , N_2 , CO_2 , H_2 , адсорбированный и связанный кислород, следы углерода и его водородных соединений. Интересно, что состав поверхностной пленки после выдержки GaAs в воде качественно совпадает с примесным и фазовым составом рассматриваемой реальной поверхности (см. рис. 3.1). По-видимому, вода в значительной мере способствует образованию основных примесей и фаз на поверхности полупроводника.

Обработка в щелочном травителе (2 ч 9 % KOH – 1 ч 30 % H_2O_2) с промывкой в деионизованной воде и сушкой в центрифуге приводят к устранению наиболее интенсивных полос поглощения (прежде всего, воды, СН-групп, см. рис. 3.1). Соответственно на электронограмме зафиксированы лишь четкие рефлексy монокристалла GaAs, реплика отображает гладкую картину поверхностного слоя. При эвакуации образца в вакууме $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па и температуре 673 К адсорбированные молекулы, углерод и его водородные соединения практически полностью удаляются с поверхности¹⁴. Содержание оксидной пленки на поверхности относительно невелико, и потому незначительна степень гидратации поверхности.

В пользу слабой гидратации поверхности говорят и выполненные исследования кислотно-основных свойств по адсорбции аммиака из газовой фазы, а также методами ИКС, измерения pH изоэлектрического состояния, потенциометрического титрования, термодесорбции и ЭПР [46–48].

¹⁴ Известно, что присутствующий на атомарно-чистой поверхности углерод трудно удаляется с поверхности даже после длительного прогрева в ультравысоком вакууме и ионной бомбардировки. В случае реальной поверхности, с которой здесь имели дело, углерод преимущественно связан в С–Н-группы, которые слабо удерживаются на поверхности и поэтому легче удаляются.

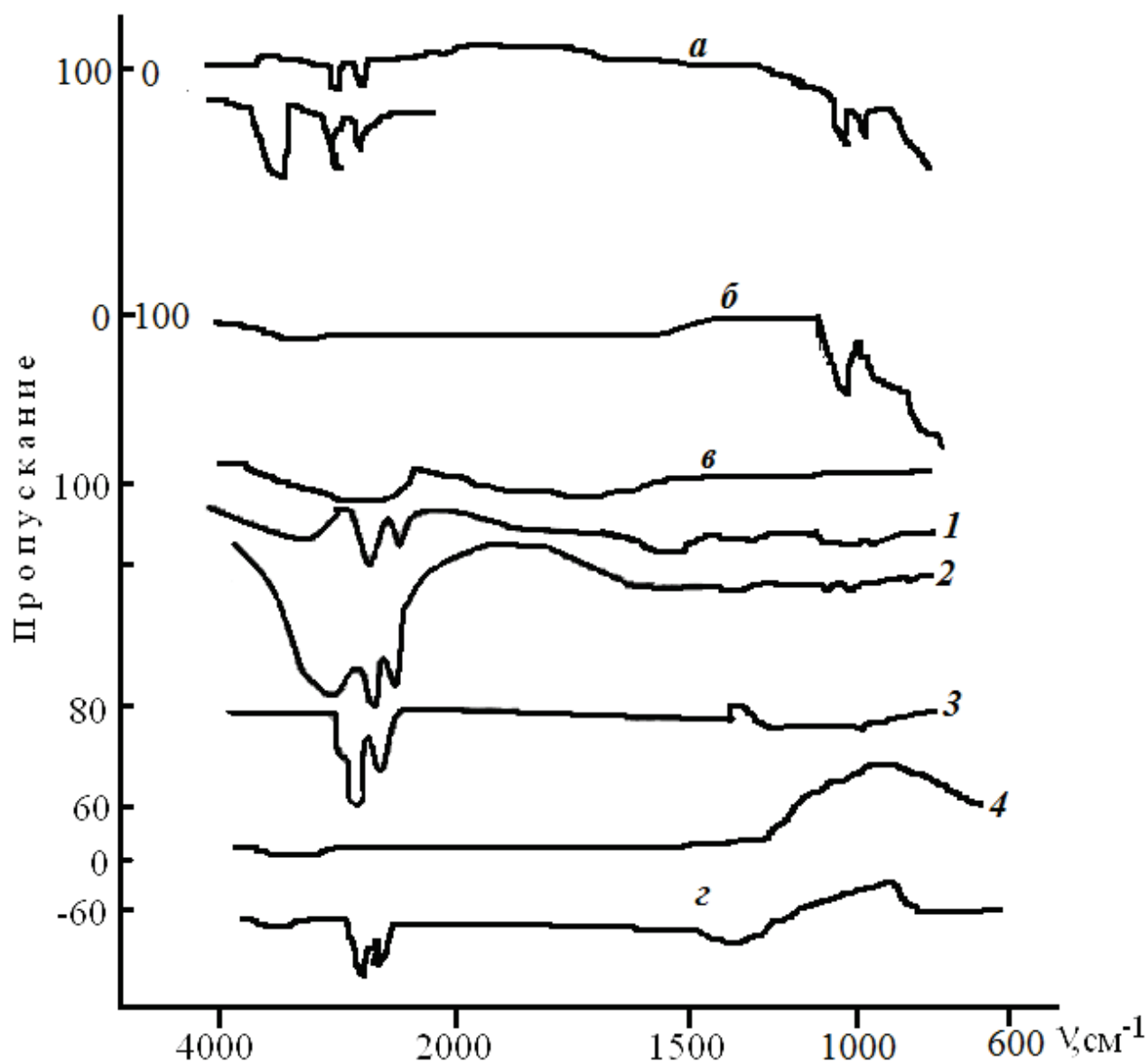


Рис. 3.1. ИК-спектры МНПВО (110) GaAs: *а* – шлифованного;
б – протравленного в смеси 2 ч 9 % KOH + 1 ч 30 % H₂O₂;
в – выдержанного в воде (16 ч) и прогретого в гелии: 1, 2 – от 573 до 723 К;
 3 – от 323 до 573 К; 4 – при 773 К;
 2 – после прогрева в кислороде при 773 К (45 мин), d~200 Å

Они показали, что в ряду GaAs → ZnSe → CuBr свойства поверхности изменяются от слабокислых через амфотерные к слабоосновным: рН_{изо} принимает соответственно значения 6,4; 8,3; 8,7, в обратном направлении изменяются величины адсорбции (рис. 3.2), теплоты адсорбции: (33,5–42), (25,1–33,5), (12,6–21) кДж/моль и такие характеристики акцепторных

свойств катионов, как потенциал ионизации, отношение заряда к радиусу: $\frac{e}{r}Cu < \frac{e}{r}Zn < \frac{e}{r}Ga$ (рис. 3.3, 3.4). Согласно эллипсометрическим измерениям, толщина оксидной пленки при отсутствии предварительной вакуумно-температурной обработки образцов, действительно, оказалась относительно небольшой. Она составляет на шлифованной поверхности (100) GaAs $\sim 13 \text{ \AA}$. Одновременно замечаем, что при обработке поверхности полирующим кислотным травителем толщина оксидного слоя заметно уменьшается (с ~ 13 до 8 \AA). При прокаливании образцов в вакууме $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па начиная с 573 K , в масс-спектрах обнаруживается галлий, являющийся, скорее всего, продуктом разложения поверхностного оксидного слоя. На частичное удаление оксидного слоя при длительном прогреве образцов при $T = 573 \text{ K}$ и $P \sim 1,33 \cdot 10^{-7}$ Па указывают и авторы [49].

После стандартной обработки образцов, а потом некоторого пребывания их в атмосферных условиях толщина оксидной пленки заметно увеличивается, примерно в 2 раза за 3–4 мин после вскрытия ампулы, что возможно при повышенной чувствительности очищенной поверхности.

Все эти факты позволяют считать, что поверхность арсенида галлия, работающая в условиях адсорбции и катализа, после стандартной обработки (травление, эвакуация при $P \sim 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па, $T = 673 \text{ K}$) если не полностью, то в значительной мере освобождается от оксидной фазы. Выполненные нами исследования [43] позволяют также высказать соображения и о ее составе на реальной поверхности GaAs. Мы считаем, что оксидная пленка, присутствующая на поверхности GaAs в атмосферных условиях и полученная окислением монокристаллических пластин (100) GaAs при температуре 1073 K , представляет собой преимущественно $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ¹⁵.

¹⁵ Однако нельзя исключать и некоторого вклада оксидов мышьяка, которые практически полностью удаляются при прогреве в вакууме. На это указывают эллипсометрические измерения и спектры МНПВО: после щелочного травления образца показатель преломления $n = 1,9$, т.е. лежит между значениями $n_{\text{As}_2\text{O}_3} = 2,01$ и $n_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 1,8$. ИК-спектры (см. рис. 3.8) содержат полосу поглощения с максимумом при 700 см^{-1} , которая может быть отнесена, наряду с Ga–O, к колебаниям связи As–O, различить которые трудно из-за близости и малой интенсивности полос поглощения.

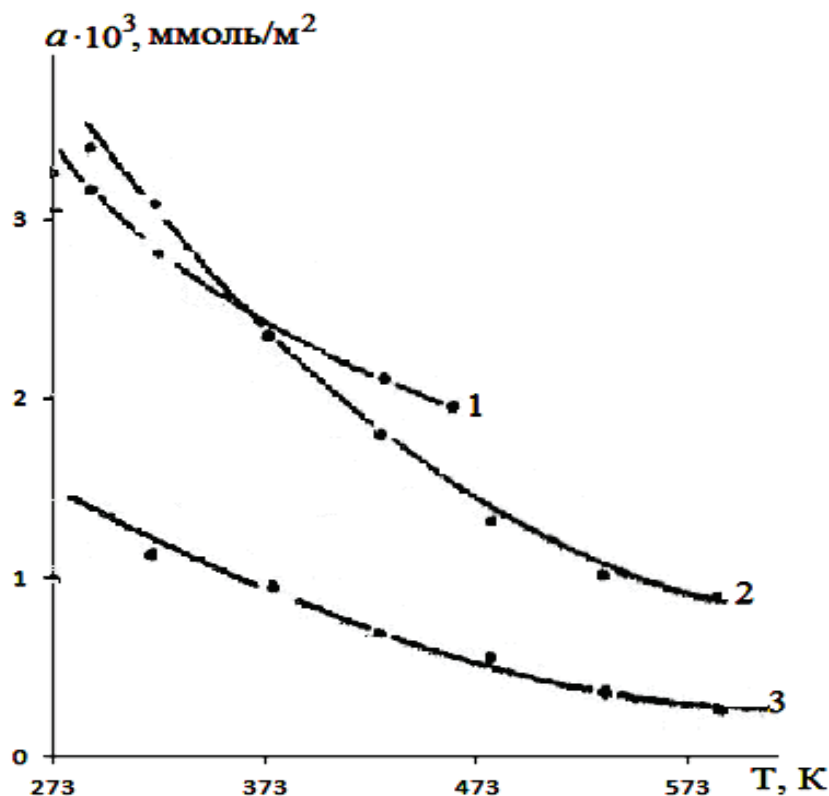


Рис. 3.2. Температурные зависимости величин адсорбции аммиака при $P = 56\text{--}66,7$ Па: GaAs (1); ZnSe (2); CuBr (3)

Во-первых, в согласии с рядом работ [50–53], устойчива именно эта модификация оксида. Она стабильна от комнатной температуры до температуры плавления. Во-вторых, основные адсорбционные характеристики на препаративной Ga_2O_3 и оксидной пленке практически совпали (см., например, рис. 3.5). В-третьих, за это говорят электронно-графические и электронно-микроскопические исследования в сочетании с МНПВО (рис. 3.6, 3.7, табл. 3.1). Согласно таковым окисление GaAs на воздухе при $T = 673\text{--}1073$ К сопровождается образованием пленки сложной структуры. Ее основной фазой является $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. А тот факт, что найденные оптическим поляризационным методом показатели преломления оксидных слоев на образцах GaAs, экспонированных в атмосферных условиях, отвечают показателю преломления $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [54–63], позволяет говорить об основном вкладе данной модификации в оксидную фазу на реальной поверхности GaAs и в этих условиях, а тем более после стандартной обработки.

Таблица 3.1

**Идентификация состава компонентов оксидного слоя на (100) GaAs
после прогрева его на воздухе при 1073 К**

Рефлексы на электронограмме оксидного слоя	Межплоскостные расстояния возможных компонентов оксидного слоя, Å		
	Квазикубический	Гексагональный	Орторомбический
5,6	5,60	—	5,44
3,64	3,66	—	—
3,5	—	3,55	3,48
3,00	2,97	—	—
2,79	2,81	—	—
2,73	2,67	—	2,74
2,59	—	2,60	—
2,55	2,55	—	—
2,41	2,40	2,34	—
2,27	—	2,26	—
2,21	—	—	—
2,16	—	2,16	—
2,09	2,10	—	—
2,02	2,02	—	—
1,97	1,98	1,97	—
1,87	1,87	—	1,88
1,83	1,83	1,83	1,84
1,79	1,79	1,81	1,81
1,72	1,74	1,72	1,73
1,68	1,68	1,66	1,69
1,63	1,63	—	1,62
1,60	1,60	1,60	—
1,55	1,56	—	1,55
1,50	1,52	1,51	1,52
1,45	1,45	1,44	1,44
1,41	1,44	—	1,42
1,35	1,35	1,33	1,36
1,31	1,30	1,31	—

Рефлексы на электронограмме оксидного слоя	Межплоскостные расстояния возможных компонентов оксидного слоя, Å		
	Квазикубический	Гексагональный	Орторомбический
1,28	1,28	1,29	1,26
1,23	1,22	—	—
1,21	1,21	—	1,21
1,17	1,17	—	1,20
1,15	1,15	—	1,15
1,13	1,13	—	—
1,11	1,10	—	1,11
1,09	1,09	—	—
1,06	—	—	—

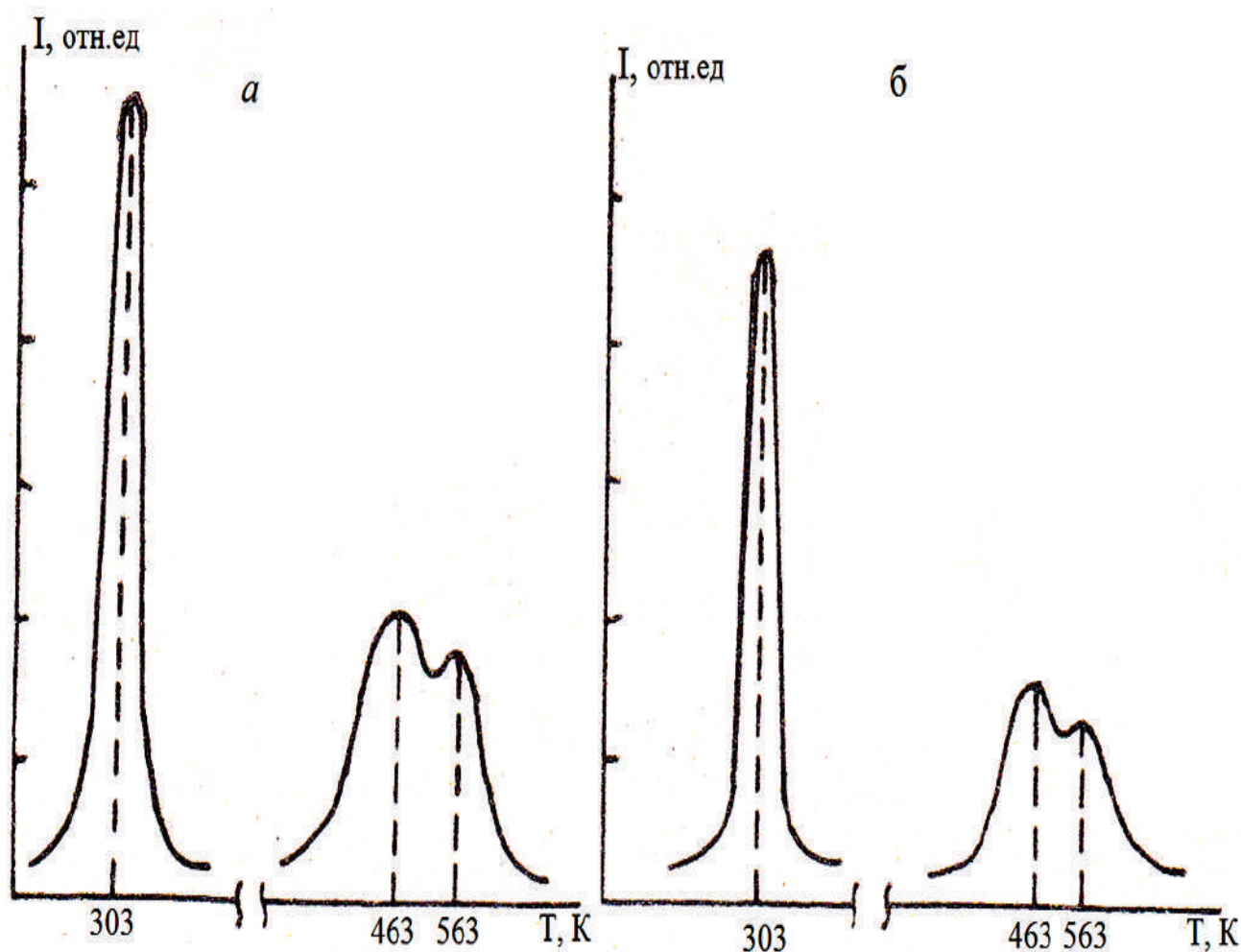


Рис. 3.3. Термохроматограммы термодесорбции NH_3 с поверхности:
а – GaAs; б – ZnSe

В связи с этим интерес представляют опыты по травлению термически окисленного GaAs в горячей соляной кислоте, растворяющей β -Ga₂O₃. Предварительное травление (до 100–200 Å) достигалось за 10 мин, после чего уменьшения толщины оставшегося (переходного слоя) не наблюдалось. Согласно электронограммам и репликам (рис. 3.9, 3.10), он состоит из β -Ga₂O₃, GaAsSO₄ и мышьяка. Сопоставление электронограмм и реплик переходного слоя с таковыми для кратковременно (в течение 15 мин) окисленного при 1073 К монокристалла (100) GaAs (см. рис. 3.6, 3.7) позволило проследить за самим процессом роста переходного слоя. Он начинается с фазы β -Ga₂O₃, уже имеющейся на поверхности в виде тонкой пленки. При достаточном количестве кислорода образуется GaAsSO₄, а при увеличении времени окисления до одного часа на поверхности переходного слоя нарастает аморфная пленка, состоящая преимущественно из β -Ga₂O₃¹⁶. Не исключено, что в эту пленку вкрапливаются также Ga и As, ибо она при небольшой толщине (не более 200 Å) обладает меньшей, по сравнению с арсенидом галлия, прозрачностью в широком спектральном диапазоне.

С точки зрения относительного вклада оксидной фазы в адсорбционные и зарядовые проявления реальной поверхности арсенида галлия необходимым дополнением явились исследования адсорбции воды и кислорода – наиболее активных и чувствительных к состоянию поверхности компонентов окружающей среды – на порошках GaAs, препаративной β -Ga₂O₃ и измельченной оксидной пленке, а также измерения поверхностной электропроводности и КРП различно обработанных образцов арсенида галлия и других полупроводников в условиях термодесорбции и адсорбции основных компонентов десорбированной фазы (H₂O, O₂, CO, CO₂, H₂).

¹⁶ Верхний слой пленки толщиной $d \sim 150\text{--}200$ Å состоит в основном из β -Ga₂O₃ с возможными включениями As₂O₃, Ga, As. Нижний слой пленки ($d \sim 150$), нарастание которого начинается с фазы β -Ga₂O₃, уже имеющейся на реальной поверхности GaAs, кристаллизован и состоит из β -Ga₂O₃, GaAsSO₄, As.

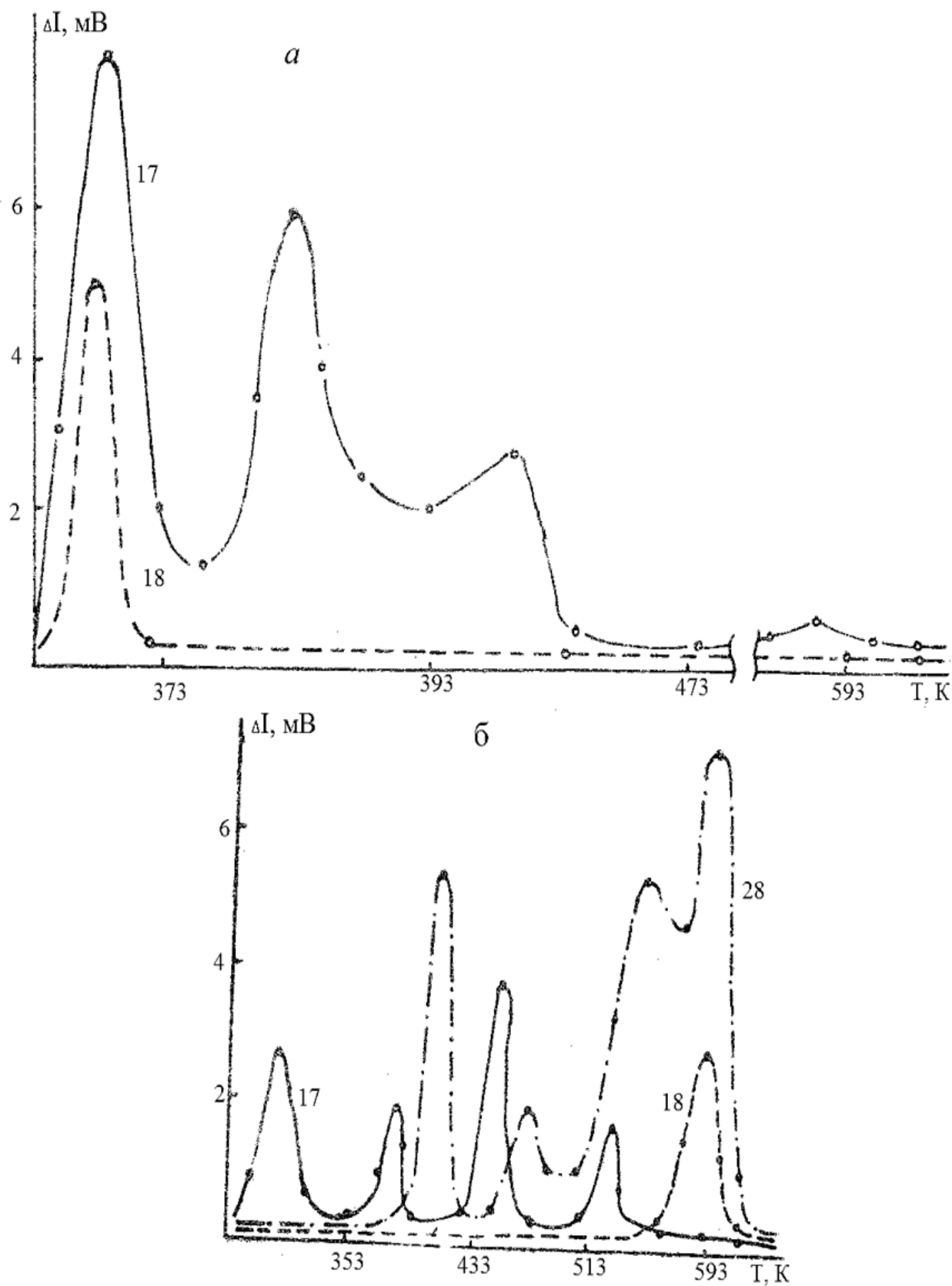


Рис. 3.4. Масс-спектры термодесорбции NH_3 с поверхности:
 а – GaAs; б – ZnSe

Адсорбционные характеристики арсенида галлия и его основного оксида

Адсорбционные измерения показали, что такие опытные зависимости, как $\alpha_p = f(T)$, $\alpha_t = f(p)$, $\alpha_t = f(t)$ (см., например, рис. 3.5, 3.11, 3.12), законы, которым они подчиняются, величины теплот адсорбции (последние определялись по уравнению, предложенному автором [15], и изменяются в общем пределе 4,2–46 кДж/моль), энергии активации адсорбции на поверхностях образцов арсенида галлия и его оксидов не совпадают.

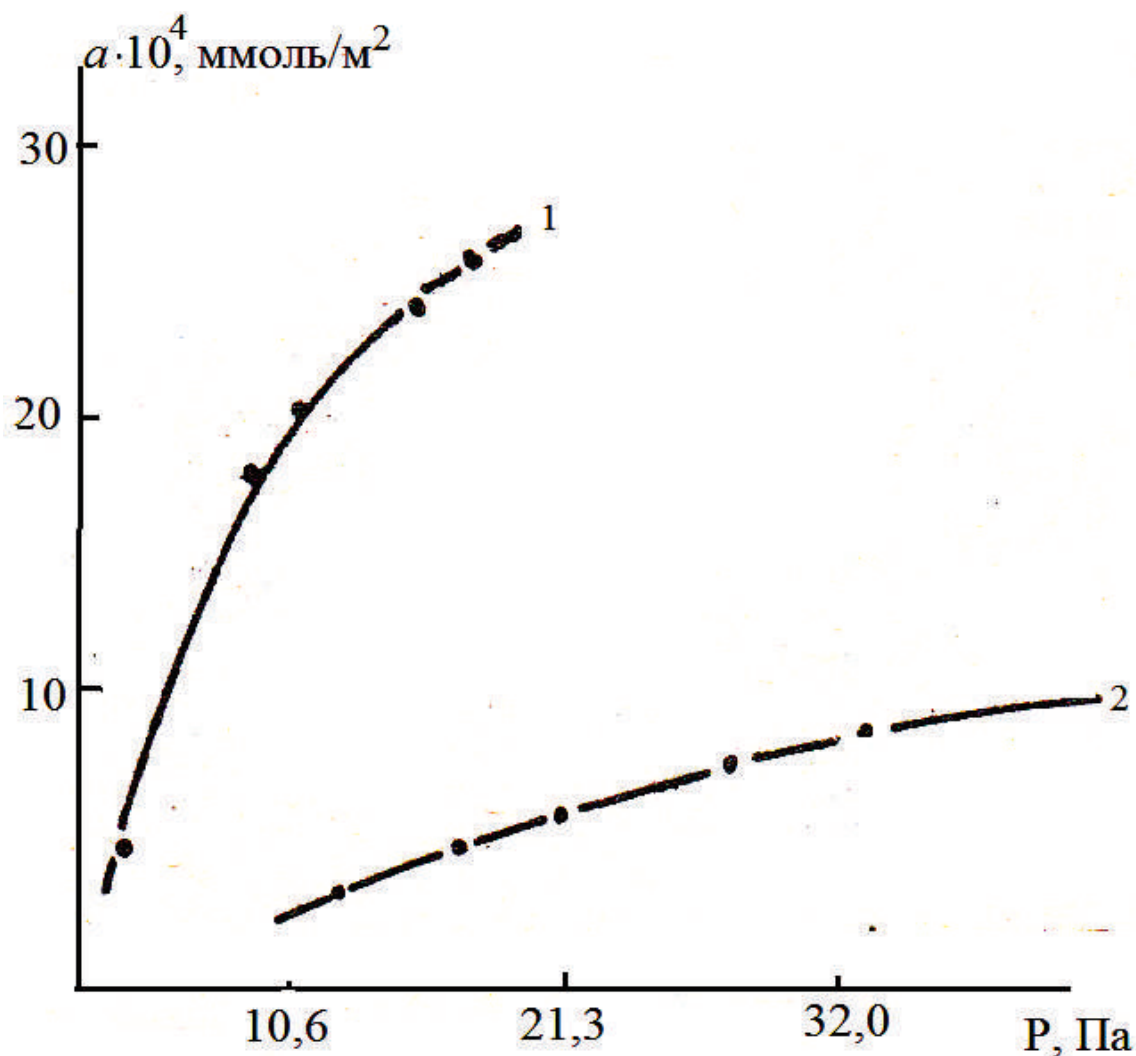


Рис.3.5. Изотермы адсорбции воды на порошках:

1 – препаративной Ga₂O₃; 2 – окисленного GaAs при температуре 373 К

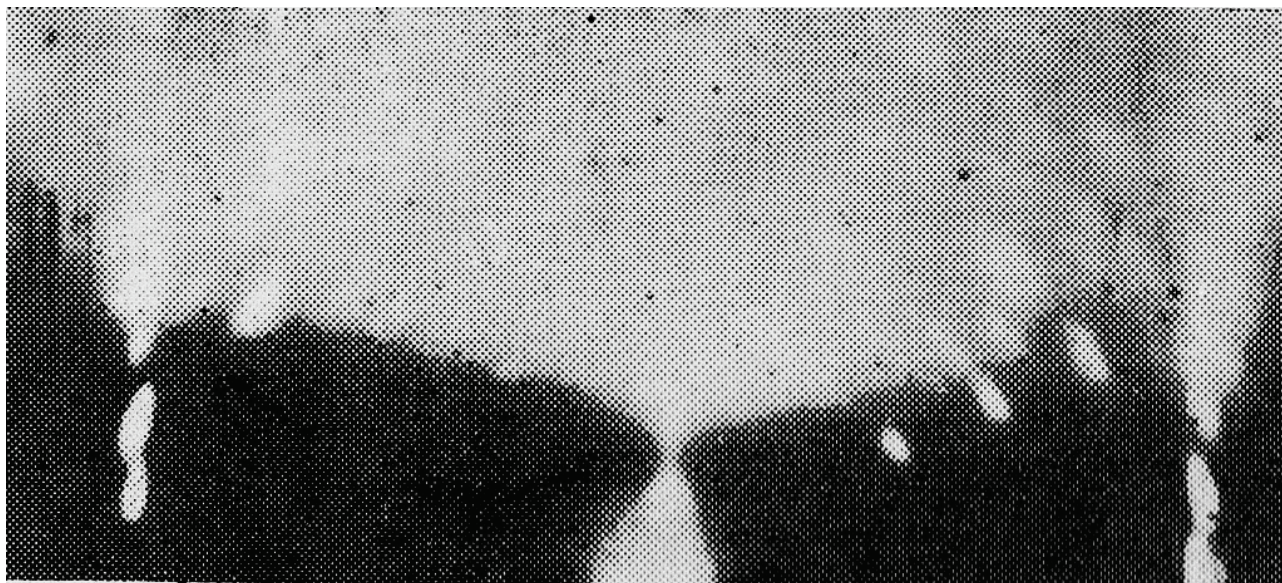


Рис. 3.6. Электронограмма с поверхности образца (100) GaAs, прогретого на воздухе при 1073 К (15 мин)

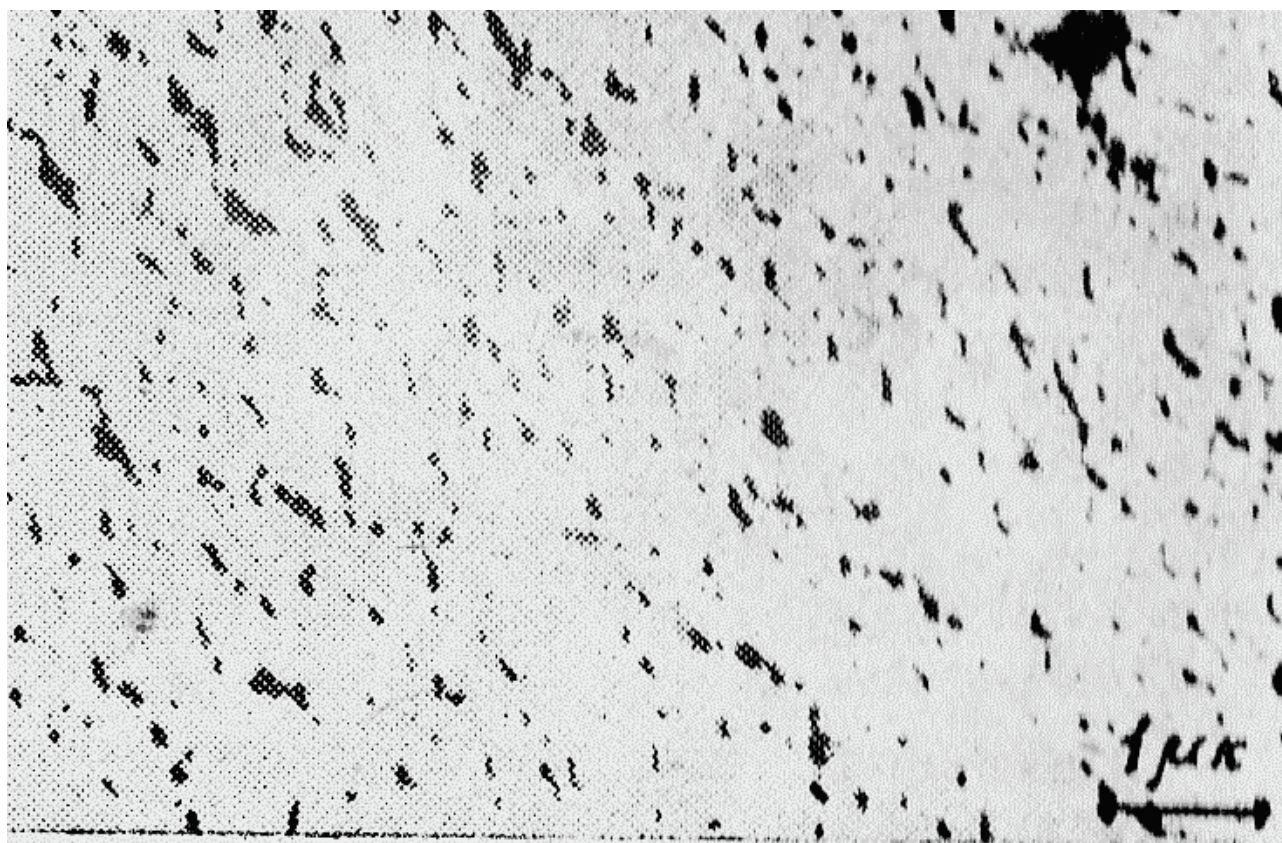


Рис. 3.7. Реплика с поверхности образца (100) GaAs, прогретого на воздухе при 1073 К (15 мин)

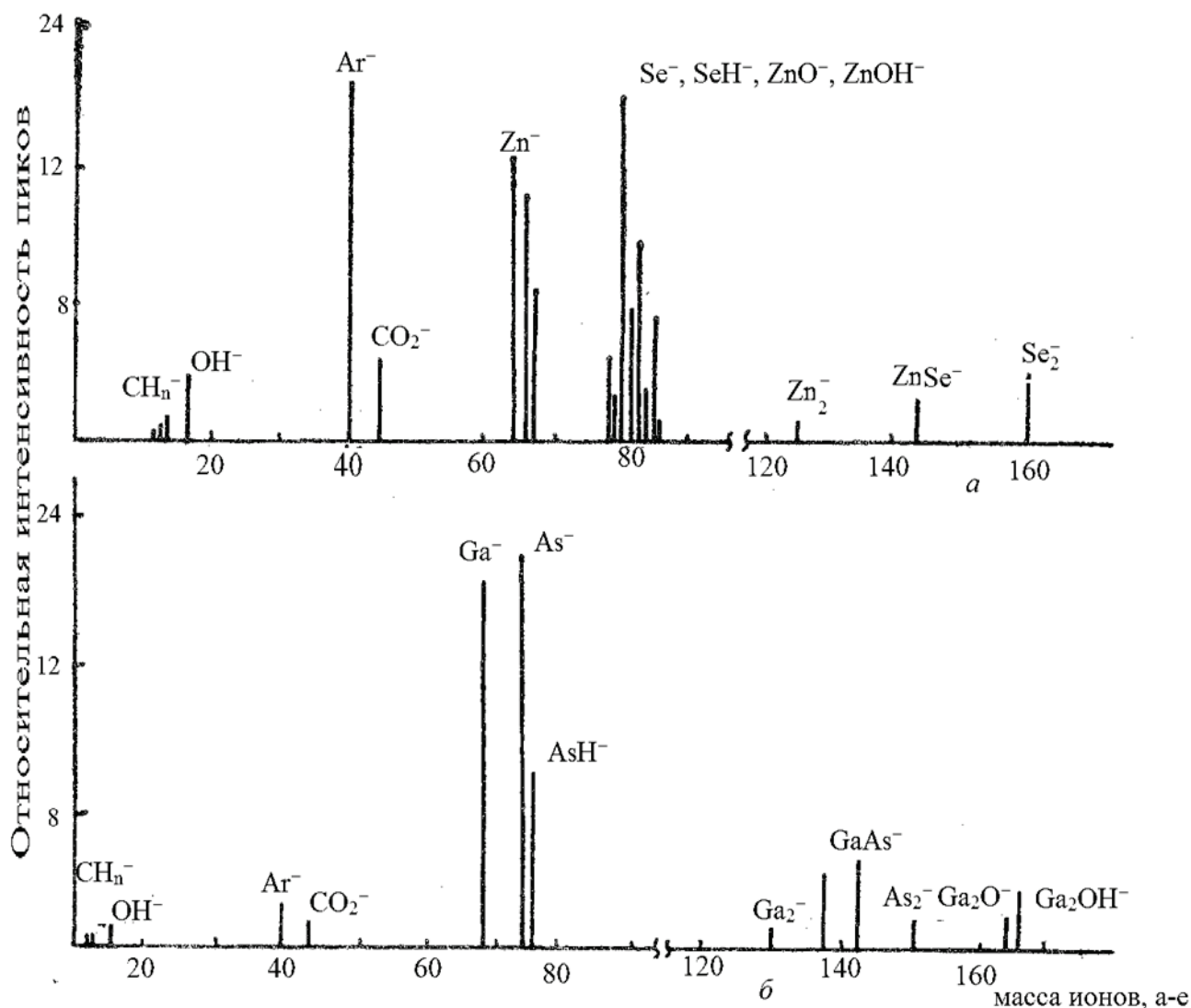


Рис. 3.8. ВИИЭ: а – граней {110} ZnSe; б – GaAs после очистки бомбардировкой ($I = 4 \text{ мкА/см}^2$, $E = 2 \text{ кэВ}$)

Так, согласно адсорбционным характеристикам, вода удерживается на поверхности GaAs относительно более прочными связями, нежели на его оксидной пленке (при одинаковых условиях теплота адсорбции воды на GaAs больше таковой на оксиде на 13–17 кДж/моль). Объяснение этому мы опять-таки усматриваем в неодинаковой степени гидратации данных поверхностей. Она наибольшая на оксиде, и здесь в роли активных центров выступают группы OH^- , с которыми молекулы воды образуют непрочные водородные связи. На поверхности арсенида галлия, как было показано в работе [15], в образовании адсорбционных связей H_2O преимущественную роль играют поверхностные координационно-ненасы-

щенные атомы и собственные дефекты типа вакансий, F-центров. При этом возможно образование донорно-акцепторных связей с последующей диссоциацией адсорбированных молекул.

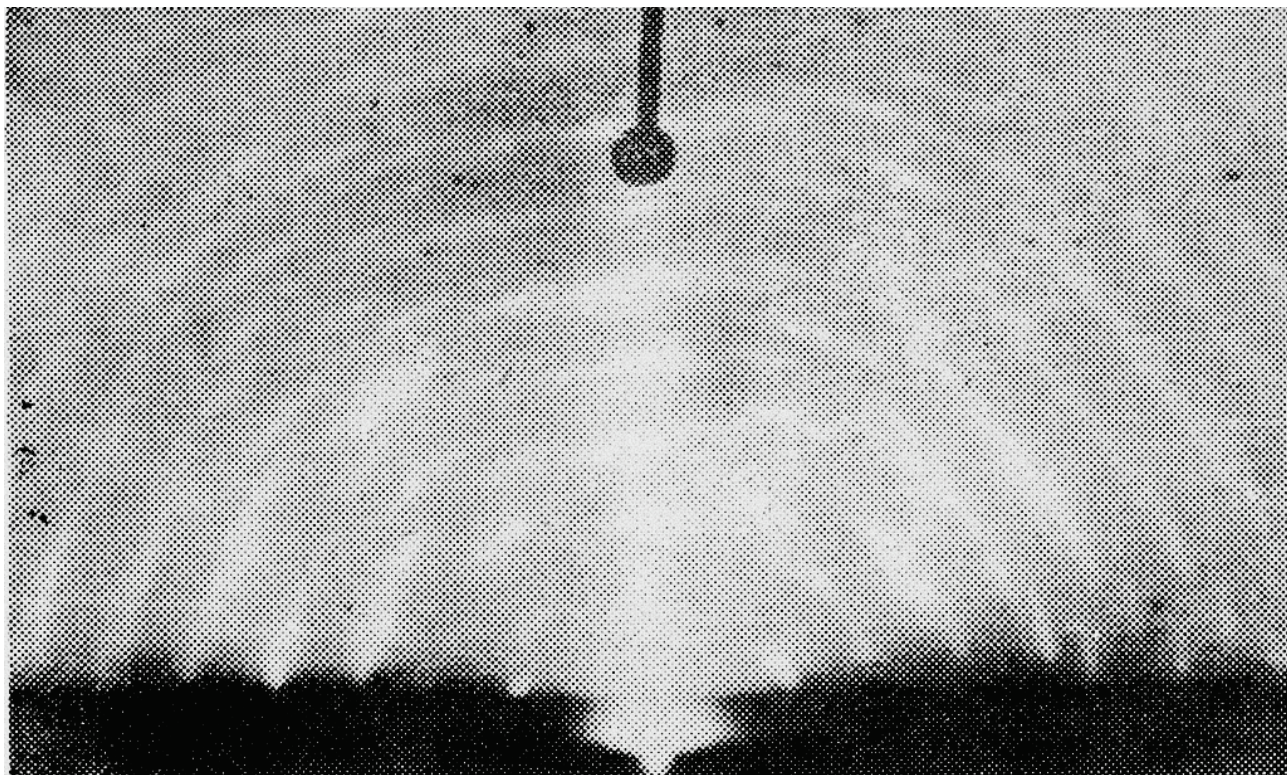


Рис. 3.9. Электронограмма с поверхности переходного слоя на (110) GaAs после прогрева образца в кислороде при 773 К (45 мин) и травления в HCl (10 мин)

Заслуживает внимания и кинетика адсорбции кислорода на указанных поверхностях. На арсениде галлия она подчиняется закону Рогинского – Зельдовича – Еловича [15], равновесие устанавливается за 60–90 мин. На оксиде для установления равновесия необходимо 3–4 ч. Анализ кинетических изотерм (см. 3.12) в координатах a — $\lg t$, $\lg a$ — $\lg t$ указывает на невыполнимость двух наиболее распространенных уравнений кинетики адсорбции на широко неоднородных поверхностях: $a = At^n + c$ и $a = A \ln t + c$.



Рис. 3.10. Реплика с поверхности переходного слоя на (110) GaAs после прогрева образца в кислороде при 773 К (45 мин) и травления в HCl (10 мин)

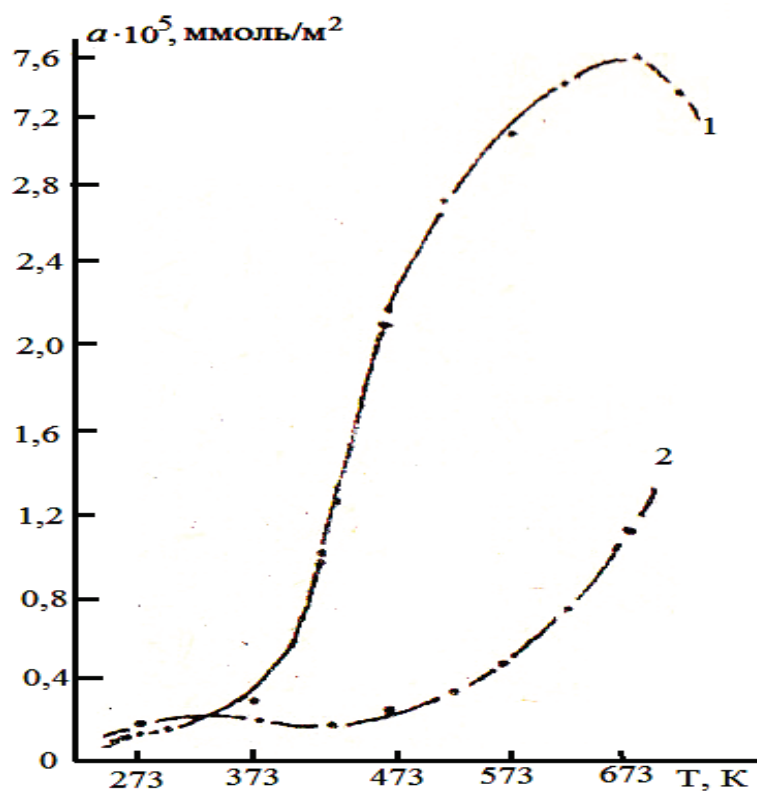


Рис. 3.11. Температурные зависимости величины адсорбции кислорода на порошках: 1 – GaAs и 2 – Ga₂O₃ ; $P_0 = 124\text{--}128$ Па

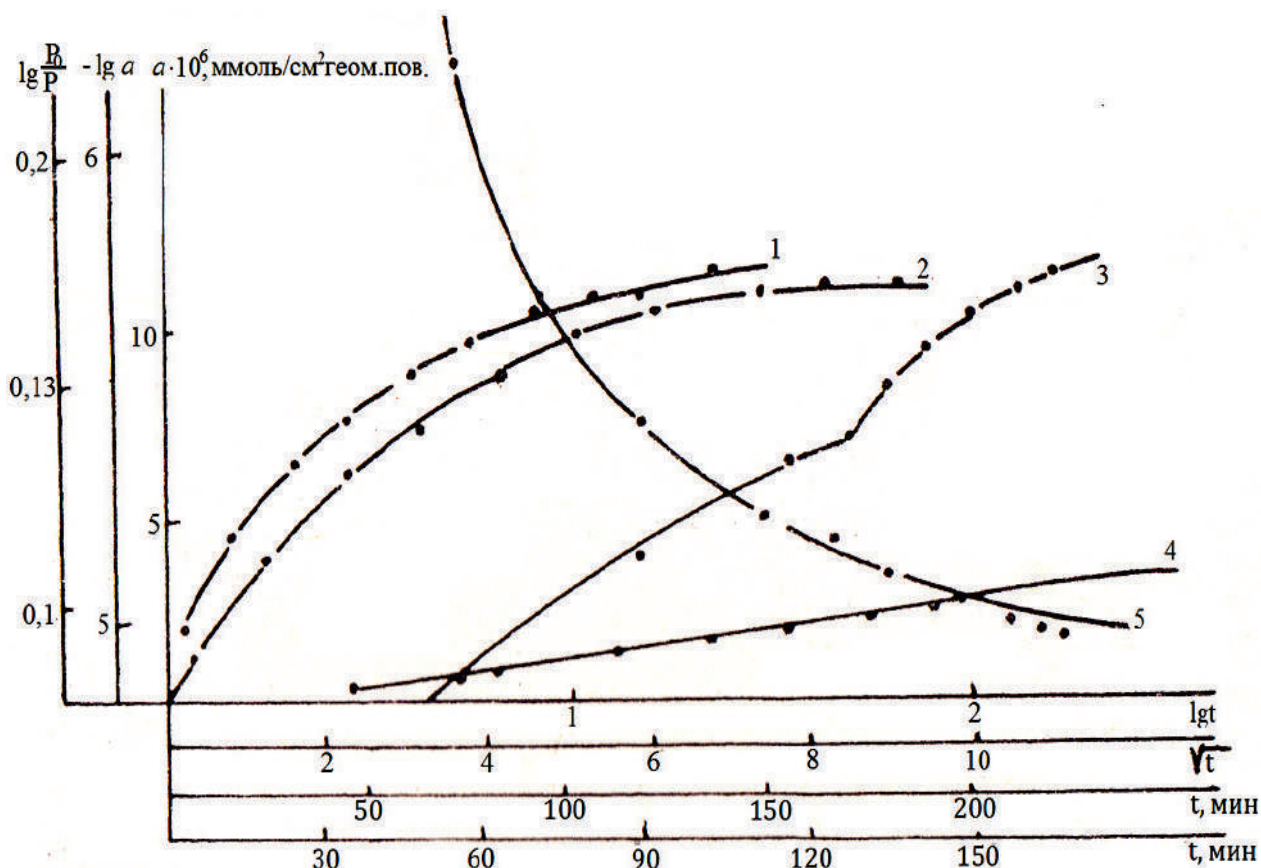


Рис. 3.12. Кинетическая изотерма адсорбции кислорода на оксидной пленке при $T = 573$ К, $P_0 = 66,7$ Па (2) и ее анализ в координатах:

1 – $(\lg P_0/P - t)$; 3 – логарифмических; 4 – $(a - \sqrt{t})$; 5 – билигарифмических

Допуская возможность в рассматриваемой системе «газ – твердое тело» таких явлений, как диффузия в поверхностных слоях адсорбента и химическое взаимодействие, кинетические изотермы были проанализированы также на выполнимость соответствующих уравнений:

а) диффузии:

$$\alpha = K C_0 \sqrt{Dt},$$

где K – константа; C_0 – начальная концентрация; D – коэффициент диффузии; t – время;

б) химической реакции 1-го порядка:

$$\ln \frac{P_0}{P} = Kt.$$

В координатах $\alpha - \sqrt{t}$ зависимость прямолинейна лишь в начальной области времени исследования. В координатах $\lg \frac{P_0}{P} - t$ удовлетворительная спрямляемость наблюдается в конце времени исследования.

Эти результаты позволяют считать, что адсорбция кислорода на оксиде, в отличие от GaAs, осложняется диффузией и химической реакцией. Средняя энергия активации адсорбционного процесса при различных заполнениях поверхности на GaAs составляет 25,1–79,6 кДж/моль, на оксиде – 83,7–134 кДж/моль.

Установленный факт несовпадения основных закономерностей и характеристик адсорбции на арсениде галлия и его оксидной пленке свидетельствует о неодинаковой природе активных центров на указанных поверхностях, различных механизмах адсорбционных процессов и соответственно об отсутствии экранировки активной поверхности данного полупроводника оксидным чехлом. Это может быть обусловлено несплошным, островковым покрытием поверхности оксидной фазой, в свою очередь, с рыхлой структурой¹⁷, через которую «просвечивает» поверхность образца.

В связи с этим особый интерес представляют спектры многократного отражения образцов GaAs в процессе окисления. При толщине оксида в 70–100 Å поглощение, по сравнению со шлифованным, специально неокисленным образцом, не меняется (см. рис. 3.1). Прозрачность образца начинает уменьшаться (примерно на порядок) при толщине оксида в 300 Å, и практически непрозрачным в широкой области он становится при $d = 400\text{--}600$ Å. По-видимому, оксидная пленка может расти, распространяясь фронтом от наиболее активных центров адсорбции. В таком случае даже при значительном покрытии поверхности кислородом и соответственно большой толщине пленки, фиксируемой эллипсометрически, будут оставаться участки «чистой» поверхности с линейными размерами, сравнимыми с когерентной длиной электронов. Полезными оказались также выполненные нами электронно-микроскопические и электронно-графические исследования [64], дополнительно подтвердившие островковое покрытие поверхности оксидной фазой и рыхлую структуру последней.

Зарядовое состояние поверхности арсенида галлия

в условиях термодесорбции и адсорбции воды, кислорода, аммиака

Одновременное рассмотрение кривых температурной зависимости десорбции $D = f(T)$ и поверхностной электропроводности $\sigma_s = f(T)$ (см. рис. 3.13) позволяет определить следующее. Поверхностная электро-

¹⁷ К выводу о рыхлой, пористой структуре оксидной фазы на поверхности GaAs, по крайней мере при 873 К, пришли многие цитированные выше авторы.

проводность шлифованных образцов GaAs с ростом величины десорбции уменьшается, при этом для образца, не подвергнутого травлению, — в пределах одного порядка, для подвергнутого травлению — более резко. Если принять во внимание состав десорбированной фазы в заданном температурном режиме, относительно большое содержание в ней воды, а также высказанные соображения о механизме адсорбции последней, тогда отмеченный характер изменения поверхностной электропроводности можно связать с образованием донорно-акцепторных комплексов типа: $\text{H}_2\text{O}^{+\delta} - \text{Me}^{-\delta}$ (Me — поверхностный атом Ga или As). При этом поверхность полупроводника должна заряжаться положительно, что, в свою очередь, обусловит появление приповерхностного отрицательного заряда и соответственно рост σ_s .

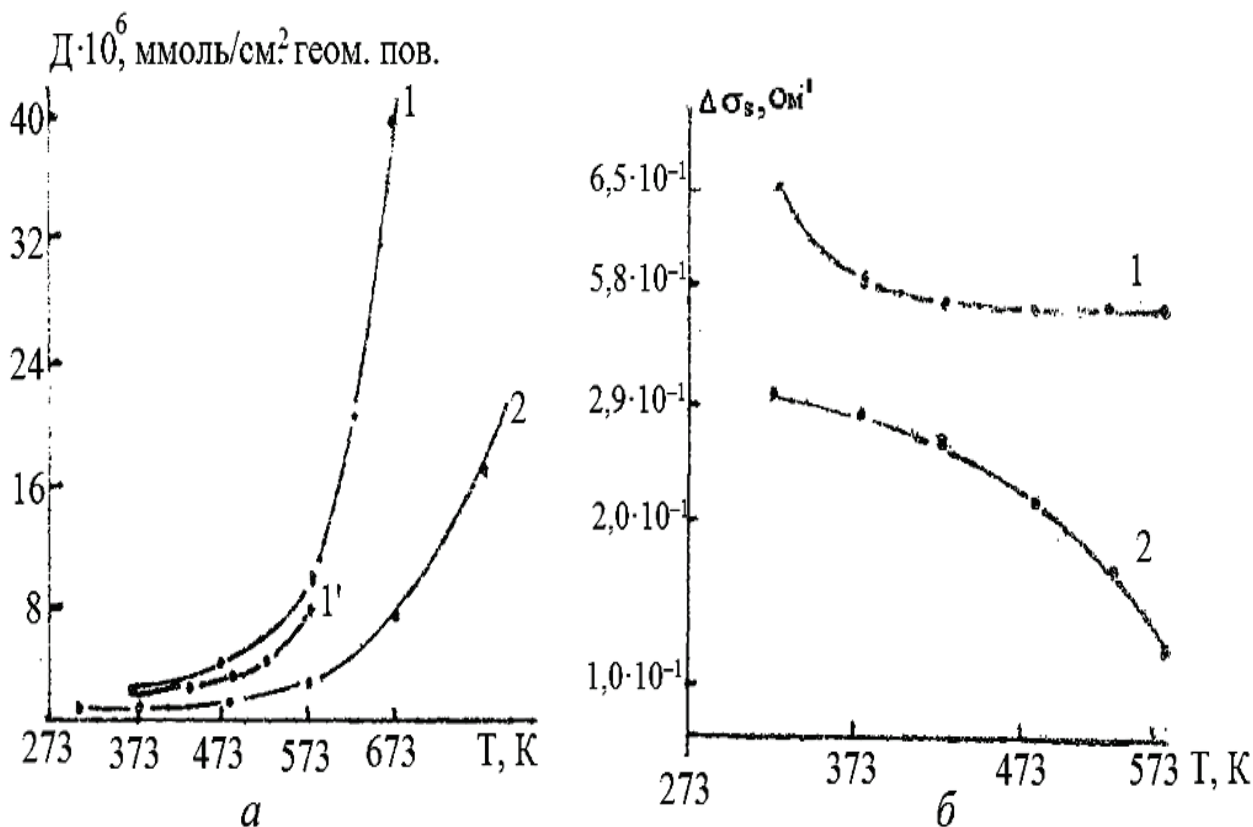


Рис. 3.13. Изменение химического и зарядного состояния различно обработанной поверхности арсенида галлия в условиях термодесорбции:

a — зависимость суммарной величины десорбции и вымерзающей воды от температуры: 1 — на механически полированном и подвергнутом травлению (100) GaAs; 2 — механически полированном, не подвергнутом травлению (100) GaAs; *б* — изменение поверхностной электропроводности образцов (100) GaAs в условиях термодесорбции: 1 — механически полированного, не подвергнутого травлению; 2 — механически полированного и подвергнутого травлению

В таком случае удаление воды с поверхности должно привести к обратному явлению – уменьшению поверхностной электропроводности, что мы и отмечаем. Большие изменения поверхностной электропроводности при прокаливании подвергнутого травлению образца должны быть обусловлены дополнительной на нем адсорбцией H_2O из смеси: $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$. О роли донорно-акцепторного взаимодействия H_2O в зарядении поверхности GaAs с участием координационно-ненасыщенных поверхностных атомов как активных центров свидетельствуют и спектры фотопроводимости. Так, прогрев образца (100) GaAs при температуре 373 К в вакууме приводит к снижению коротковолновой ветви спектра (рис. 3.14), что можно объяснить удалением доноров (в данном случае преимущественно воды).

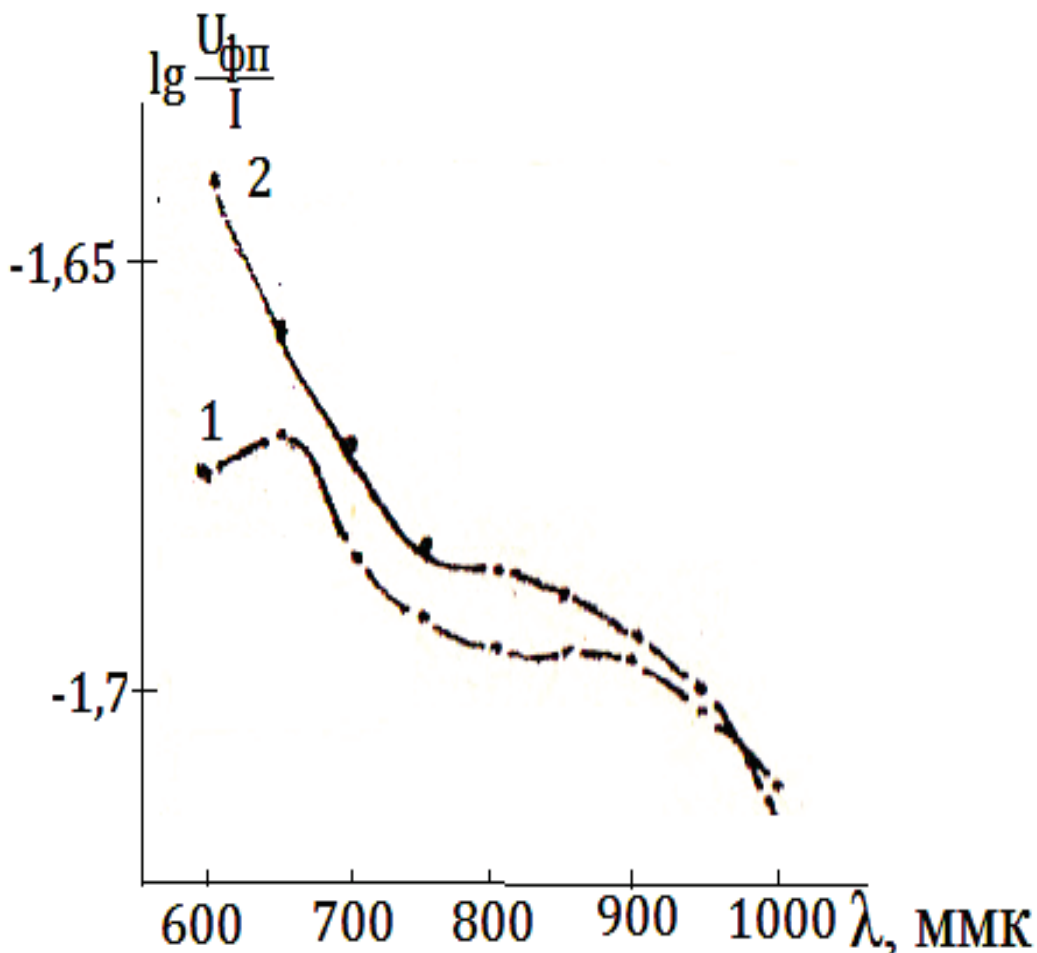


Рис. 3.14. Спектры фотопроводимости образцов (100) GaAs:
1 – после прогрева в вакууме $\sim 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па при $T = 373$ К; 2 – на воздухе

В условиях адсорбции NH_3 , родственного по своему поведению с H_2O , наблюдается загиб коротковолновой ветви кривой фотопроводимости вверх (рис. 3.15), т. е. явление, обратное таковому при удалении доноров с поверхности полупроводника.

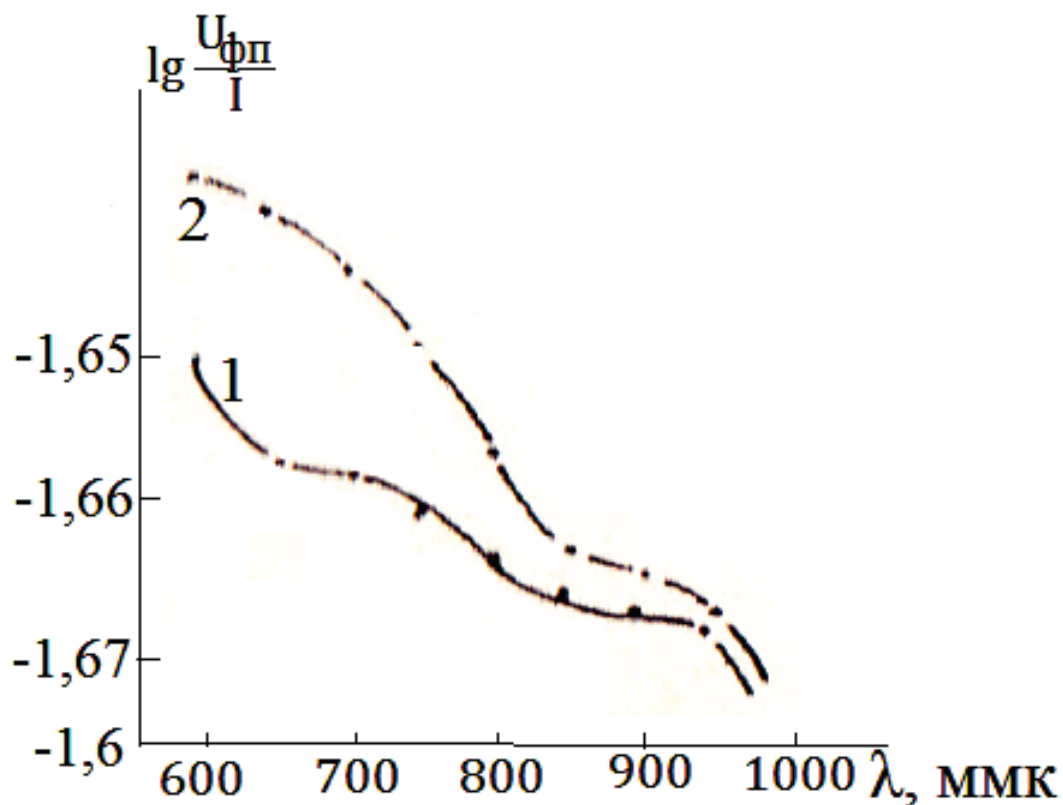


Рис. 3.15. Спектры фотопроводимости образцов (100) GaAs:

1 – после стандартной вакуумной обработки; 2 – после напуска аммиака

Прямым подтверждением этого вывода явились результаты измерения поверхностной электропроводности указанных образцов, предварительно прокаленных в вакууме, в условиях адсорбции воды и других компонентов десорбционной фазы (рис. 3.16). Они действительно показали, что под влиянием адсорбированной воды при каждой данной температуре выбранного интервала поверхностная электропроводность электронного арсенида галлия растет (в пределах одного порядка): вода выступает в роли донора электронов. Наблюдаемую при этом тенденцию к увеличению σ_s с ростом давления можно связать с постепенным увеличением концентрации доноров (молекул воды) в поверхностном слое адсорбента-проводника.

Адсорбированный в тех же условиях кислород приводит к понижению поверхностной электропроводности n -GaAs и, в отличие от воды, не может играть определяющей роли в зарядении его поверхности в условиях термодесорбции, когда результирующая σ_s растет. (С давлением кислорода поверхностная электропроводность практически не изменяется). Остальные компоненты (CO , CO_2 , H_2) оказывают относительно небольшое, а такие, как CO , CO_2 , к тому же двойственное влияние, в зависимости от температуры, давления и кристаллографической ориентации поверхности.

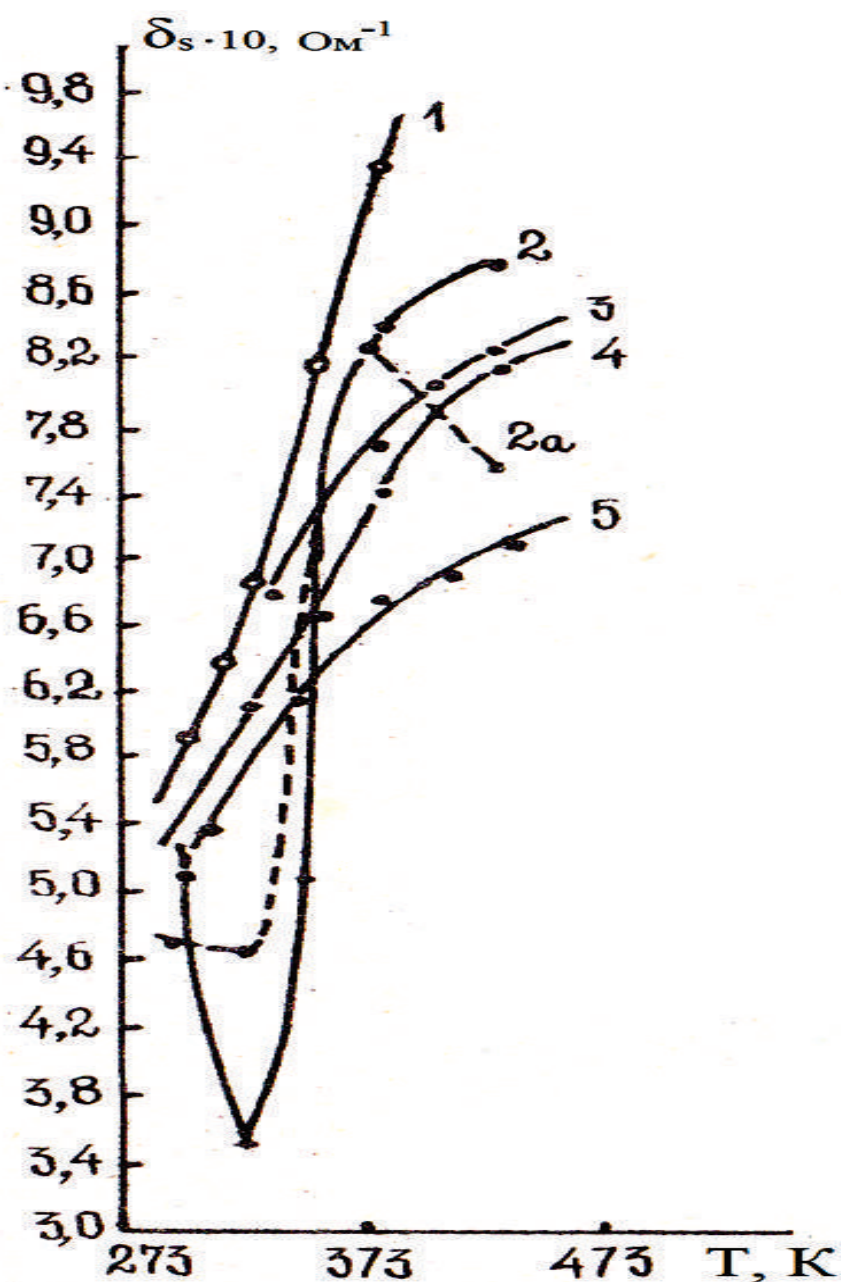


Рис. 3.16. Температурные зависимости электропроводности n -GaAs в вакууме (4) и в условиях адсорбции газов: 1 – H_2O ($P_0 = 0,4 \text{ Па}$); 2, 2а – CO_2 ($P_0 = 13,3$ и $39,9 \text{ Па}$); 3 – H_2 ($P_0 = 210,6 \text{ Па}$); 5 – кислорода

Особого внимания заслуживают кинетически кривые $\sigma_s = f(t)$, которые уместно рассмотреть одновременно с кинетическими кривыми адсорбции [15].

В полном согласии с измерениями поверхностной электропроводности GaAs находятся измерения контактной разности потенциалов (КРП) и соответственно работы выхода электрона (ϕ). Как в условиях термодесорбции, так и адсорбции газов мы отмечаем обратный, по сравнению с σ_s , ход изменения ϕ (рис. 3.16–3.18).

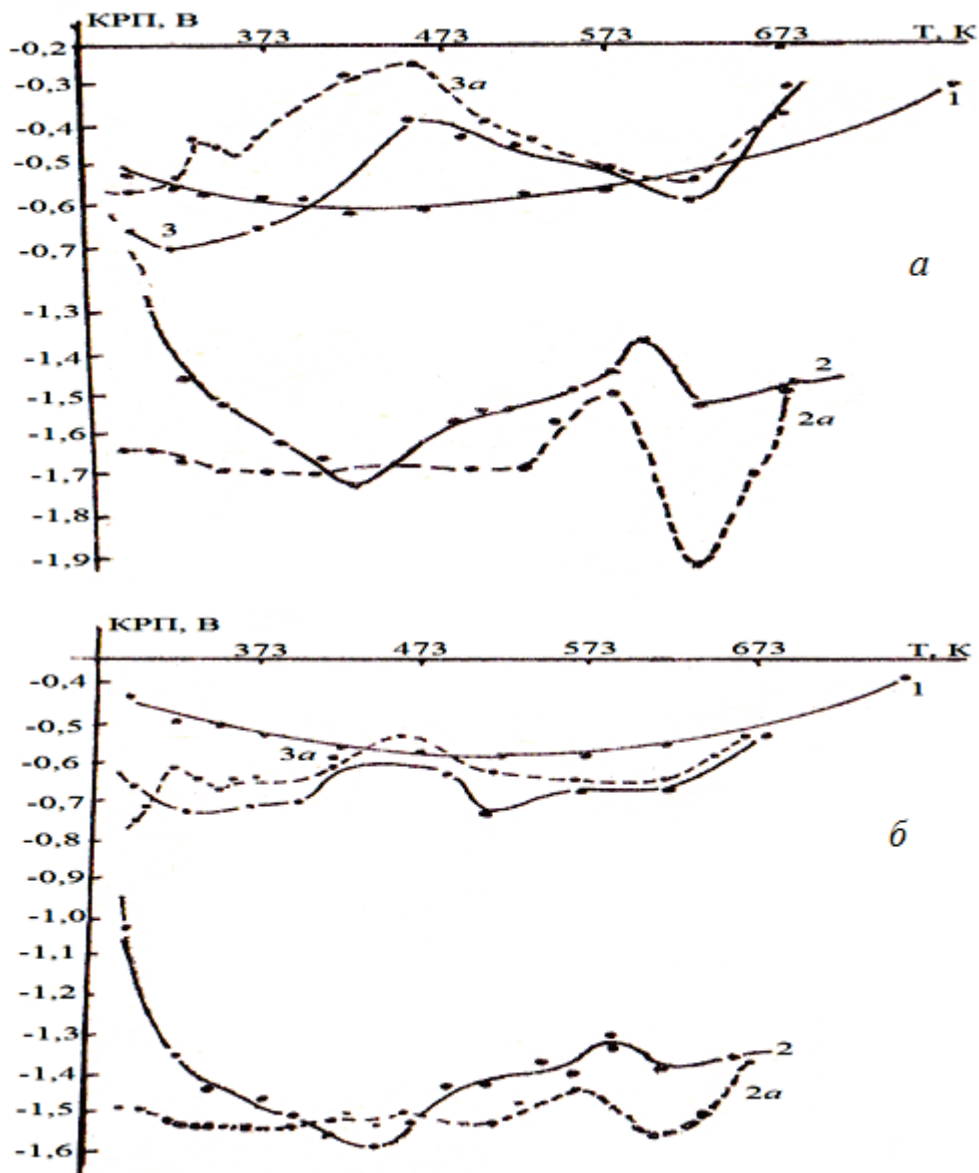


Рис. 3.17. Температурные зависимости КРП (110) – *a* и (111) GaAs – *б* в вакууме – *1*, в условиях адсорбции (сплошные кривые) и десорбции (---) кислорода – *2*, *2a*, CO – *3*, *3a*; $P_0 = 399,9$ Па

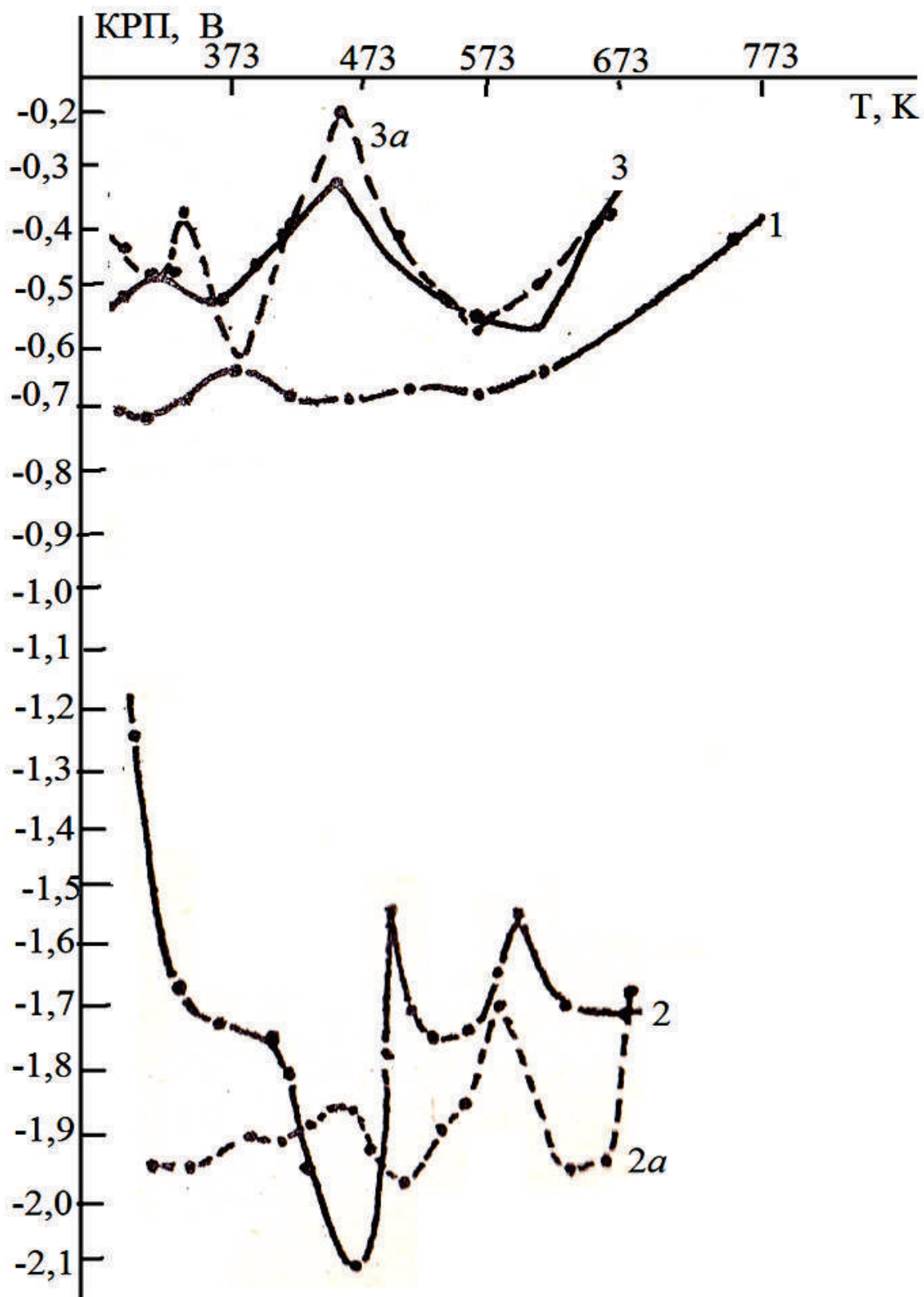


Рис. 3.18. Температурные зависимости КРП (100) GaAs: 1 – в вакууме; 2, 3 – в условиях адсорбции; 2а, 3а – десорбции; 2, 2а – кислорода; 3, 3а – CO; $P_0 = 399,9$ Па

Измерения КРП на дважды прокаленном образце GaAs в интервале температур от комнатной до 773 К в процессе термодесорбции позволили сделать также практически важный вывод о возможной стабилизации зарядового состояния GaAs после обычной стандартной обработки: травление в смеси $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$ и эвакуация в вакууме $\sim 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре 673 К в течение двух часов. Обращает на себя внимание и влияние кристаллографической ориентации поверхности на величины и температурную зависимость работы выхода электрона (рис. 3.19).

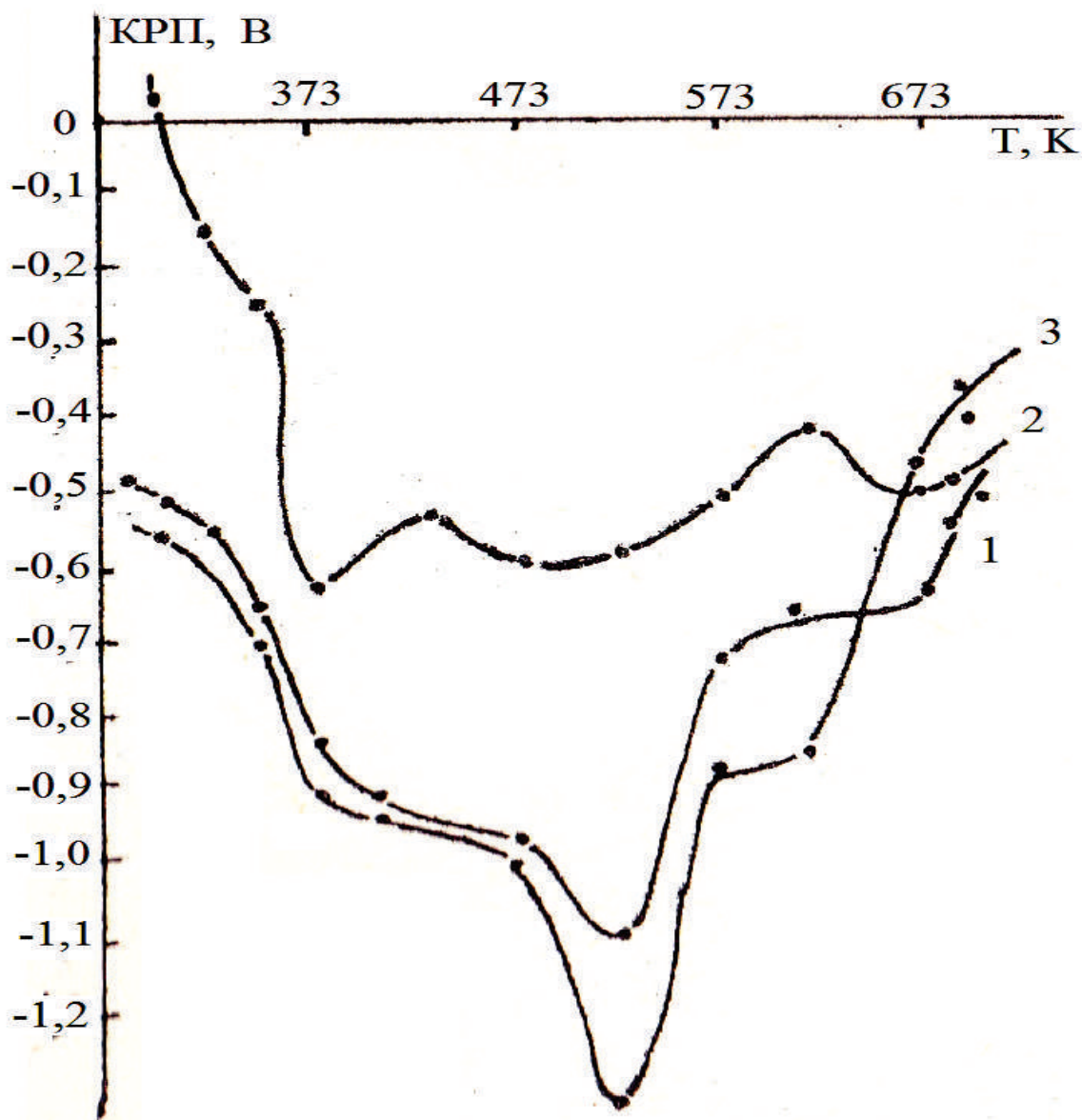


Рис. 3.19. Температурные зависимости КРП образцов с различной ориентацией граней в вакууме: 1 – (111); 2 – (100); 3 – (110)

Таким образом, измеряя поверхностную электропроводность и КРП в условиях термодесорбции и адсорбции воды, кислорода, а также других компонентов десорбированной фазы, мы отмечаем уменьшение σ_s и рост φ при термодесорбции и в процессе адсорбции кислорода, увеличение σ_s и падение φ при адсорбции воды, незначительные их изменения в остальных средах (CO , CO_2 , H_2). Отсюда можно заключить, что определяющую роль в изменении зарядового состояния поверхности арсенида галлия в обычных условиях играет адсорбированная вода, вклад кислорода и оксидной фазы (наряду с другими компонентами) невелик. Этот вывод справедлив и для остальных объектов (рис. 3.20, 3.21 и работы [65–67]).

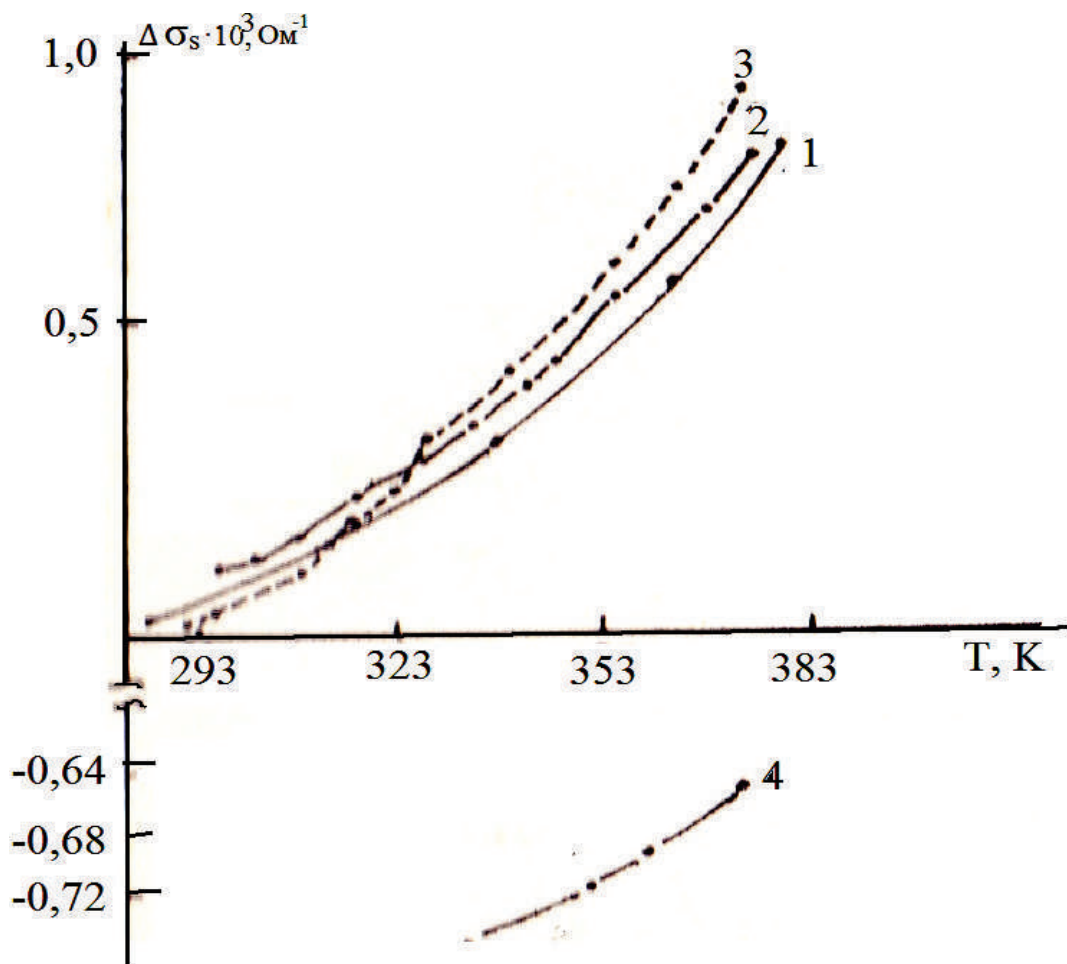


Рис. 3.20. Температурные зависимости поверхностной электропроводности селенида цинка, легированного Zn: 1 – в вакууме; 2 – водороде ($P = 7448 \text{ Па}$); 3 – кислороде ($P = 2394 \text{ Па}$); 4 – парах воды ($P = 46,66 \text{ Па}$)

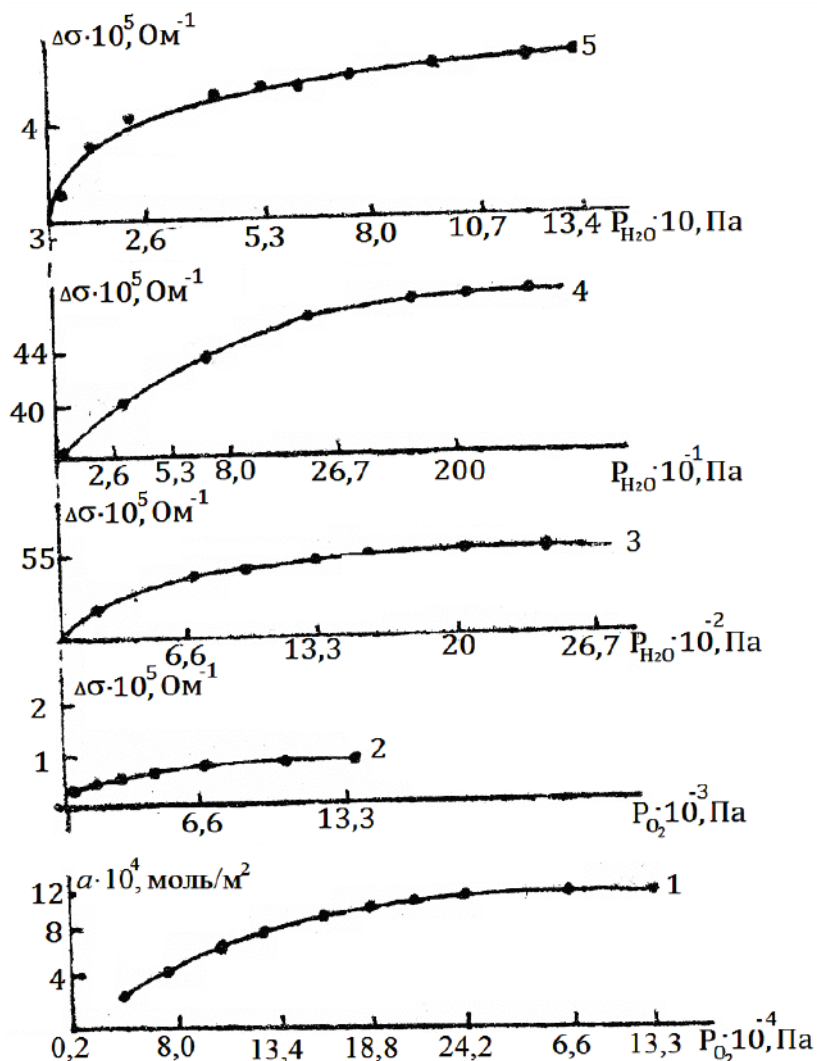


Рис. 3.21. Изотермы адсорбции (1) и электропроводности (2–5), снятые: 1, 2 – на CuBr; 3, 4 – ZnSe; 5 – GaAs при температурах: 1 – 473; 2, 5 – 373; 3, 4 – 293 К

Результаты измерений поверхностной электропроводности в условиях термодесорбции и адсорбции компонентов десорбированной фазы были использованы также при создании полупроводниковых сенсоров – датчиков [44, 45, 94].

3.3. ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{II}B^{VI}$

Масс-спектрометрические исследования десорбированной фазы

Как показали масс-спектрометрические исследования, основными компонентами десорбированной фазы с поверхности образцов ZnSe, ZnTe, CdSe являются H_2O (масса 18), CO_2 (масса 44), CO (масса 28), O_2 (масса 32)

(см. табл. 3.2; рис. 3.22). (В небольших количествах проявляется также H_2). Их относительное содержание на всех образцах можно охарактеризовать рядами: $H_2O > CO > CO_2$ (до 443–473 К) и $CO_2 > H_2O > CO$ (выше 443–473 К), т. е. количество десорбированной воды с повышением температуры уменьшается. По ходу кривых, характеризующих накопление десорбированной воды с температурой (рис. 3.22), можно говорить о стабилизации ее содержания на указанных образцах примерно при 573 К. По-видимому, удаляется вся адсорбированная вода.

Таблица 3.2

**Относительные суммарные количества десорбирующихся масс
с поверхности селенида цинка при нагреве до 573 К***

Массовое число, М/е	Интенсивность пиков, отн. ед		
	$ZnSe_{св}$	$ZnSe_x$	$ZnSe_{обл}$
18	2022	4150	1100
28	396	2200	—
32	248	2350	—
44	1095	9500	1801

Примечания: св – свежеприготовленные образцы; х – образцы после хранения в течение двух недель на воздухе; обл. – облученные γ -частицами от источника CO^{60} с мощностью 1,5 мРад/ч в течение двух часов; * – в таблице не приведены осколочные массы.

По относительному количеству воды, десорбированной при различных температурах, наиболее гидратированным является теллурид цинка, о чем свидетельствуют также ИК-спектры десорбированной фазы. Это можно объяснить его известной легкостью окисления уже при комнатной температуре (см. в [43]).

Анализ кинетики термодесорбции воды с поверхности халькогенидов цинка в координатах уравнений I и II порядка (см. рис. 3.23) позволил

идентифицировать по крайней мере две формы ее адсорбции: низкотемпературную, преимущественно молекулярную, и высокотемпературную, диссоциативную.

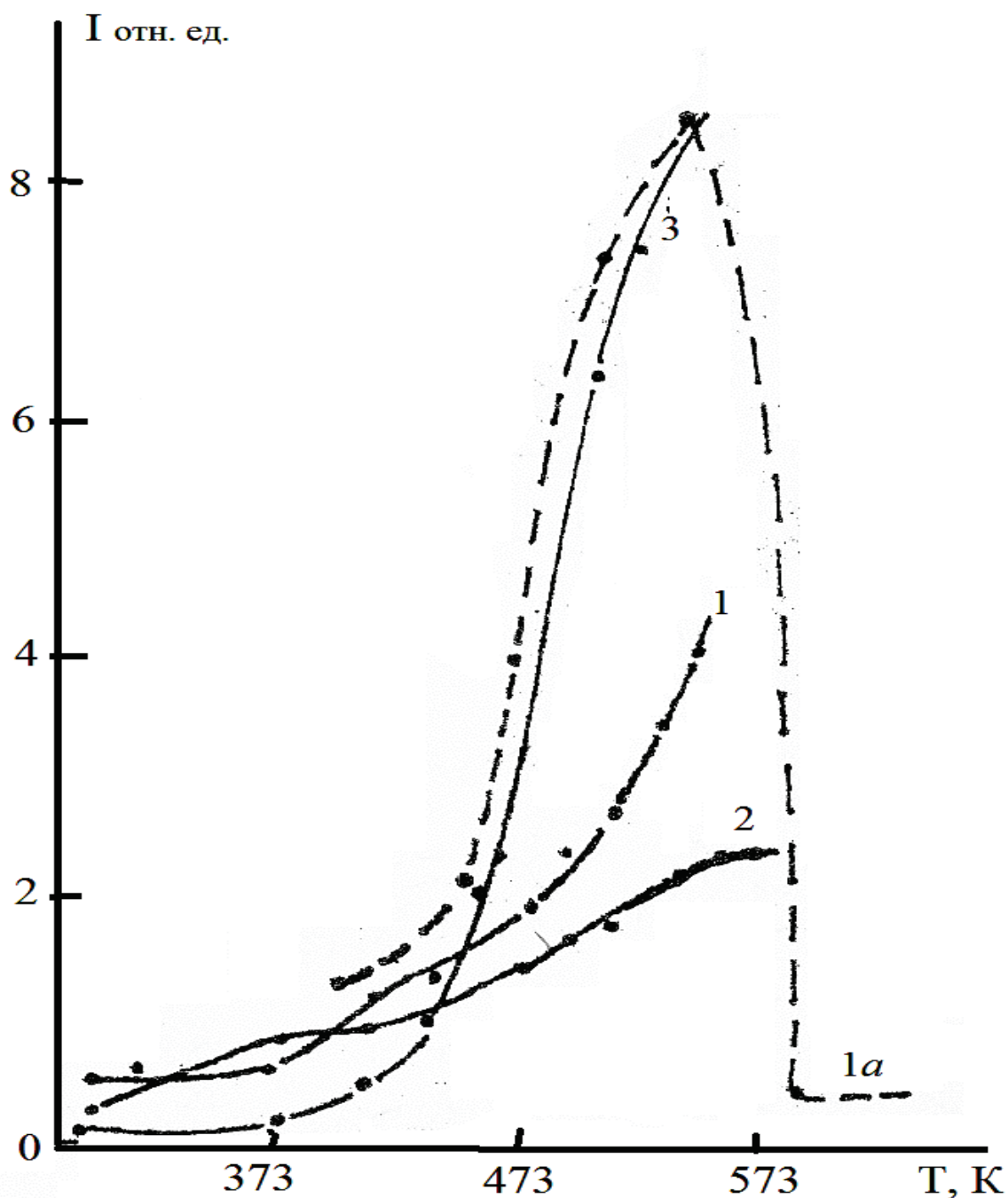


Рис. 3.22. Изменение ионного тока масс на ZnSe:
1, 1a – 18 (H_2O); 2 – 28 (CO); 3 – 44 (CO_2)

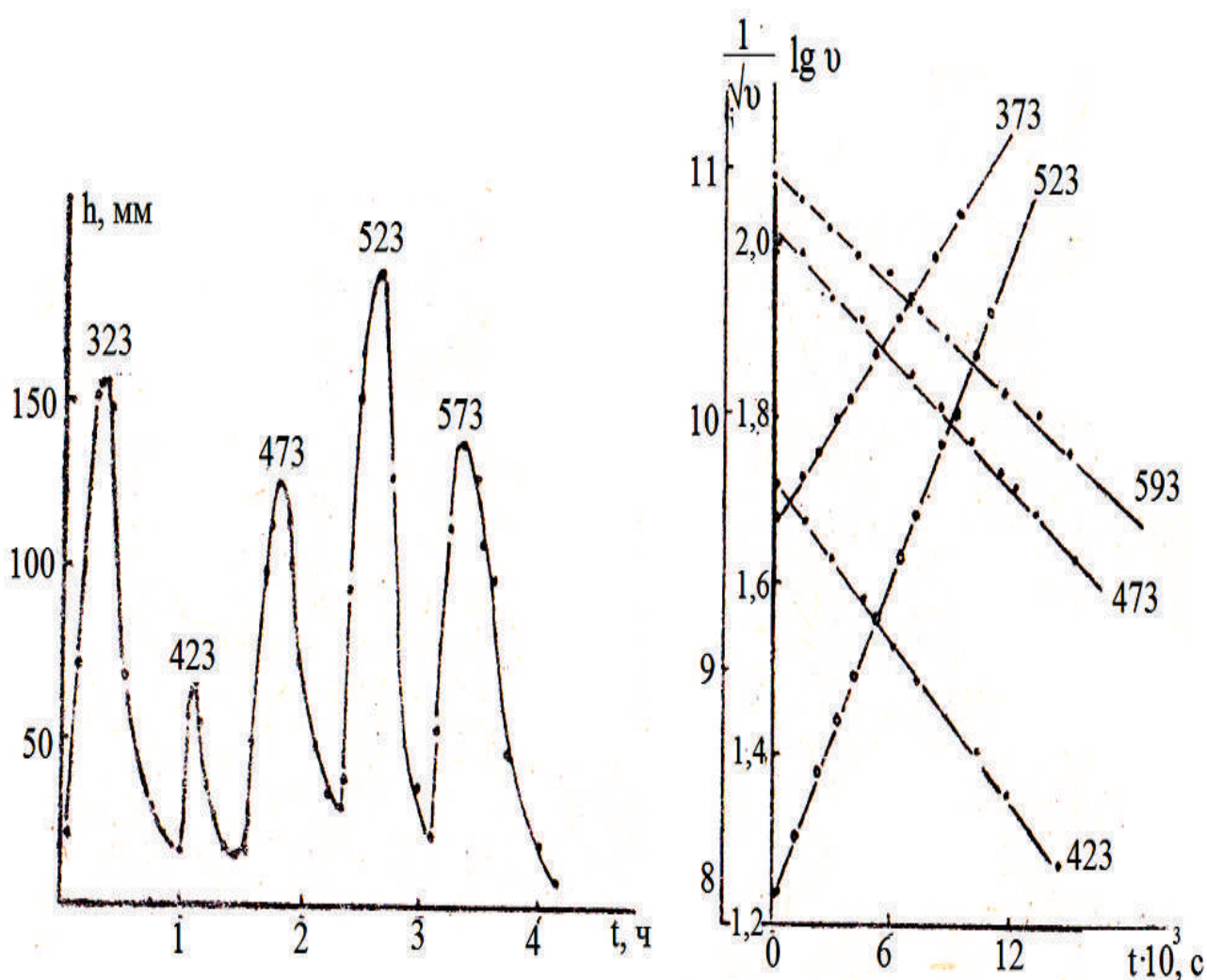


Рис. 3.23. Кинетика десорбции воды с поверхности селенида цинка при различных температурах по данным масс-спектрометрических исследований в ступенчатом режиме нагрева

В пользу диссоциации адсорбированных молекул H_2O на поверхности свидетельствуют масс-спектры вторичных ионов. Последние, например, на ZnSe содержат пики, отвечающие структурам: ZnO^+ , ZnOH^+ , SeH^+ (см. рис. 3.8 и работы [68, 69]).

Влияние оксидной фазы на адсорбционно-каталитические свойства

Ввиду многих сложностей, отмеченных выше, влияние оксидной фазы на адсорбционные, каталитические и зарядовые проявления поверхности остальных бинарных полупроводников подробно, как на GaAs , не изучалось. Однако на основе совокупности проведенных исследований

нам удалось показать, что оксидная фаза на них представлена преимущественно оксидами «металлических» атомов, которые могут изменять количественные характеристики поверхностных физико-химических процессов, практически не сказываясь на их закономерностях [65]. Такие соображения подкрепляются и некоторыми литературными данными, приведенными ниже.

В работах [70–74] указывается на возможное изменение фазового состава данных полупроводниковых катализаторов, обусловленное главным образом окислением поверхности в условиях реакции разложения изопропилового спирта (ZnSe), старения на воздухе (ZnTe), и связывается с этим изменение их активности и избирательности. Однако детально вклад предполагаемых образующихся оксидов TeO_2 , металлического Te не рассматривается.

В какой-то мере этот вопрос был разрешен в работах О. В. Крылова и др. [75–77]. Учитывая возможное окисление поверхности ZnSe в условиях реакции разложения изопропилового спирта, они изучили ее на заранее окисленном образце – прокаленном в течение трех часов на воздухе при температуре 373 К, и показали, что такой образец менее активен по сравнению с непрокаленным. По малой активности ZnO и прокаленного образца ZnSe авторы заключили, что каталитически активной фазой является ZnSe. К аналогичному выводу они пришли и в случае ZnTe.

В работах этих же авторов [75, 78] указывается на побочные химические изменения последнего члена рассматриваемого ряда бинарных полупроводников – CuBr в процессе каталитических реакций (разложения изопропилового спирта, гидразина), особенно при длительном воздействии большого количества реагента. В результате возможно образование в некоторых количествах меди. Такое обстоятельство мы учитывали в своих исследованиях, обращаясь с особой осторожностью и дополнительным контролем при работе с этим веществом. А при сравнительной характеристике исследуемых полупроводников использовали главным образом результаты по начальной активности, как наиболее надежные.

Итак, основными примесными компонентами, присутствующими на нетренированной, «работающей» при комнатной температуре поверхности исследуемых полупроводников, являются адсорбированные молекулы H_2O , CO , CO_2 , H_2 , следы углерода и его водородных соединений, адсорбированный и связанный кислород. Адсорбированные примеси практически полностью удаляются в процессе вакуумной термической обработки образцов ($T = 573\text{--}673\text{ K}$, $P \sim 1,33 \cdot 10^{-4}\text{ Па}$), поверхность стабилизируется по массам и потенциалу.

На примере арсенида галлия выяснена роль оксидной фазы в адсорбционно-каталитических и зарядовых проявлениях реальной поверхности. По своему составу оксидная фаза представлена преимущественно $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. В обычных атмосферных условиях при отсутствии предварительной вакуумной температурной обработки образцов толщина ее относительно невелика и составляет на шлифованной поверхности (100) $\text{GaAs} \sim 13\text{ \AA}$. После стандартной обработки образцов (травление в смеси: $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, эвакуация при $P \sim 1,33 \cdot 10^{-4}\text{ Па}$, $T = 673\text{ K}$) поверхность в значительной мере освобождается от оксидной фазы, и, таким образом, в условиях адсорбции и катализа последняя составляет незначительную долю ($d \ll 8\text{ \AA}$). А это, в свою очередь, указывает и на незначительную степень гидратации поверхности.

Одновременные исследования адсорбции таких чувствительных к состоянию поверхности компонентов, как H_2O , кислород на его основном оксиде, свидетельствуют об отсутствии экранировки активной поверхности данного полупроводника оксидным чехлом. Отсутствие влияния оксидной фазы на адсорбционные характеристики реальной поверхности полупроводника, скорее всего, связано с несплошным, островковым расположением ее на поверхности и, в свою очередь, рыхлой, прозрачной для молекул адсорбата структурой.

Таким образом, в адсорбционно-каталитических процессах участвуют поверхность самого полупроводника с регибридизированными связями¹⁸, а также фазовые границы ее с островками оксидной фазы, естественно, с иной гибридизацией. Наличие таких фазовых границ усиливает ко-

¹⁸ Здесь нельзя не считаться с процессами перестройки, диссоциации и испарения материала в поверхностных слоях при нагревании.

ординационную ненасыщенность поверхностных атомов, выступающих, наряду со структурными дефектами, в роли активных центров [15].

В заряджении поверхности GaAs из всех присутствующих в обычных условиях компонентов определяющую роль играет адсорбированная (по донорно-акцепторному механизму) вода. Она является важным источником основных примесей и фаз на поверхности. При этом адсорбированный и связанный кислород не может выполнять такой функции.

Сказанное о роли оксидной фазы в адсорбции (катализе) и заряджении на реальной поверхности арсенида галлия в значительной мере должно быть присущим и другим рассматриваемым бинарным полупроводникам. Об этом свидетельствуют наши экспериментальные [65, 66, 68, 70, 79–89] и литературные [73–75, 78, 90–93] факты, а также установленные в работе общие особенности и закономерности изученных процессов на их поверхности.

3.4. ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В отличие от существующих оптических, хроматографических и других инструментальных методов, одним из достоинств полупроводникового анализа является легкость миниатюризации его средств на базе современной полупроводниковой техники, где в последнее время особое место занимают полупроводниковые сенсоры-датчики [44, 45, 94]. Использование таковых позволяет экспрессно обнаруживать и анализировать вредные компоненты технологических и окружающей сред (CO , NO , NO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2S и др.).

Еще недавно наиболее чувствительными к окислительным и восстановительным средам считались датчики на основе тонких пленок оксидов металлов (ZnO , NiO , TiO_2 , SnO_2 и др.). Однако их широкое распространение сдерживают необходимость повышения рабочей температуры до 200–400 °C (при комнатных температурах они – диэлектрики) и недостаточная ясность принципов работы, когда основные параметры датчиков подби-

раются чисто эмпирической вариацией состава полупроводникового материала. Особого внимания заслуживают монокристаллы, пленки и пленочные структуры (в том числе наноразмерные) на основе алмазоподобных соединений полупроводников $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, представители которых в таком применении уже себя зарекомендовали [44, 45, 94]. Результаты комплексных исследований, выполненных на полупроводниках указанных типов, позволили получить информацию о взаимодействии различных по природе молекул с их поверхностью, избирательной чувствительности поверхности по отношению к различным средам, условиях ее максимального проявления, показать возможности и пути повышения чувствительности, в том числе за счет легирования, γ - и ИК-облучения, получения твердых растворов.

Аналитические характеристики сенсоров-датчиков (первичных полупроводниковых преобразователей) определяются природой, формой приготовления полупроводника, состоянием его поверхности, конкретной реализацией датчика в виде какого-либо устройства (резистора, диода или транзистора), а также выбором параметра – зонда на соответствующие микропримеси.

Созданные на основе алмазоподобных полупроводников сенсоры-датчики в качестве основных элементов включают полупроводниковое основание, выполненное в виде монокристалла, эпитаксальной или поликристаллической пленки с металлическими токопроводящими контактами или без них, и подложку, непроводящую или представляющую собой электродную площадку пьезокварцевого резонатора. При этом параметрами – зондами на примеси вредных компонентов сред являются изменения электрофизических характеристик (поверхностной электропроводности – σ_s , контактной разности потенциалов – КРП, вольт-амперных – ВАХ), либо массы композиции «пленка – кварцевый резонатор» и соответственно частоты колебания последнего – f , либо рН изоэлектрического состояния поверхности – $pH_{\text{изо}}$.

Сенсоры – датчики указанных устройств, работающие по указанным принципам, предназначены:

– для экспрессного обнаружения и анализа вредных компонентов газовых выбросов (CO , NO , NO_2 , SO_2 , NH_3 , Cl_2 и других) автотранспортом,

ГЭС, ГРЭС, предприятиями химического, нефтехимического и других профилей, прилегающих к ним загрязненных зон;

– экологического контроля в условиях наращивания полупроводниковых пленок и кристаллов, работы радио-, оптоэлектронной аппаратуры, ламп накаливания, параметрических термостатов, летательных аппаратов в космосе.

Они защищены авторскими свидетельствами, патентами (№ 1798772, 2125260, 2141639, 4829, 5652, 217858, 2178559, 2185615, 2206083, 2209423, 2212656, 2235315, 2235316, 2241982, 2161794, 2281485, 62244, 2274854, 2274853, 2274852, 2326371, 2350936, 2350937, 2395799, 2398219, 2400737, 2422811, 2423688, 2437087, 2454276, 2456073, 2458338, 2462704, 2464552, 2464553, 2469300, 2469301 и др.) и частично описаны в [44, 45, 94]).

Многие из них внедрены на предприятиях радио-, электронной, оборонной, химической промышленности (ТЭЛЗ, НИИ ПП – г. Томск, ОНИИП, ПО «Автоматика» – г. Омск, п/я Г-4447, п/я В-2132 и др.).

Обратимся к отдельным представителям. Так, один из датчиков влажности газов [94] состоит из полупроводникового основания, выполненного в виде поликристаллической пленки селенида цинка, легированного арсенидом галлия, металлических электродов и непроводящей подложки. Принцип работы датчика основан на изменении электропроводности полупроводниковой пленки при адсорбции паров воды, которая сопровождается образованием донорно-акцепторных комплексов и заряджением поверхности.

По такому же принципу работает датчик монооксида углерода, в котором полупроводниковое основание выполнено из поликристаллической пленки антимонида индия, легированного селенидом цинка, и другие [94]. То есть содержание микропримесей в исследуемой среде определяется по величине изменения электропроводности (с помощью градуировочной кривой).

К следующей серии датчиков необходимо отнести датчики на микропримеси аммиака, оксида углерода и других газов, содержащие в качестве подложки электродную площадку пьезокварцевого резонатора [94].

В этих случаях содержание микропримесей в исследуемых средах определяется по величине изменения электропроводности или частоты колебания пьезокварцевого резонатора под влиянием избирательно адсорбированных молекул соответствующего газа.

Арсенал полупроводниковых сенсоров-датчиков продолжает интенсивно пополняться. Это делает возможным создание нового метода оперативной диагностики и контроля, включающего в себя систему полупроводниковых сенсоров-датчиков. Как основные элементы метода, они характеризуются (среди многих других преимуществ) высокой избирательной чувствительностью (не хуже 10^{-6} См/Па), высокой температурной и временной стабильностью (постоянная по времени до $2 \cdot 10^{-1}$ с), повышенной технологичностью изготовления, простотой конструкции, компактностью, очень малой массой (0,02–0,03 г.), быстродействием, регенерируемостью, способностью работать не только в статическом, но и динамическом режиме.

Такие миниатюрные дешевые устройства можно производить и употреблять в массовом порядке и в необходимых сочетаниях, что важно для обеспечения экологического мониторинга и экологической безопасности, для разрешения наболевших проблем в аналитической химии, технологии, медицине.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Преобладающий вид собственных дефектов решеток алмазоподобных полупроводников.
2. Какой толщины достигает оксидный слой на арсениде галлия при комнатной температуре? Его преимущественный состав.
3. Какие основные примесные компоненты присутствуют на нетренированной, «работающей» при комнатной температуре поверхности алмазоподобных полупроводников?

4. Как изменяется примесный состав поверхности в процессе эвакуации полупроводников в вакууме порядка 10^{-4} Па и при температуре 673 К?

5. На основе каких исследований был подтвержден примесный и фазовый состав реальной поверхности алмазоподобных полупроводников (GaAs, типа $A^{II}B^{VI}$)?

6. Результаты каких исследований позволяют говорить об отсутствии экранировки активной поверхности полупроводника, в частности арсенида галлия, оксидным чехлом?

7. Какими особенностями арсенида галлия обусловлена экранировка активной поверхности оксидным чехлом?

8. В чем проявляется влияние газов-адсорбатов на зарядовое состояние поверхности полупроводника?

9. Какие электрофизические характеристики чаще всего используют для оценки изменения зарядового состояния поверхности полупроводника?

10. Какой адсорбат (он же примесный компонент) играет определяющую роль в изменении зарядового состояния поверхности алмазоподобного полупроводника?

11. Какие исследования предшествовали этому выводу?

12. Влияет ли оксидная фаза на основные закономерности физико-химических процессов (адсорбционно-каталитических), протекающих на алмазоподобных полупроводниках?

13. Если влияние оксидной фазы имеется, то как оно проявляется?

14. Какова роль поверхности самого полупроводника в адсорбционно-каталитических процессах при наличии на нем (преимущественно в атмосферных условиях) примесей и оксидной фазы?

15. В чем основное достоинство полупроводникового газового анализа по сравнению с существующими оптическими, хроматографическими и другими инструментальными методами?

16. Почему особое место при проведении газового анализа занимают полупроводниковые сенсоры-датчики?

17. В чем преимущества полупроводниковых сенсоров-датчиков перед датчиками на основе оксидов металлов?

18. От чего зависят аналитические характеристики сенсоров-датчиков – первичных полупроводниковых преобразователей?

19. Какое устройство преимущественно имеют уже зарекомендовавшие себя сенсоры-датчики на основе алмазоподобных полупроводников?

20. Какие параметры могут служить зондами на примеси вредных компонентов анализируемых сред при использовании полупроводниковых сенсоров-датчиков?

21. В качестве примера продемонстрируйте устройство и работу одного из известных сенсоров-датчиков на основе алмазоподобных полупроводников.

Глава IV. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ ОКСИДОВ

Среди различных адсорбентов и катализаторов оксиды занимают особое положение, являясь наиболее распространенными и устойчивыми соединениями земной коры. Кроме того, в обычных условиях поверхность большинства алмазоподобных полупроводников почти всегда частично покрыта оксидной пленкой, сильно влияющей на поверхностные свойства. Информация об объемных и поверхностных свойствах оксидов элементных составляющих полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ помогает учесть их влияние на физические и химические свойства последних.

Оксидные полупроводники – бинарные химические соединения, один из компонентов которых металл, а другой – кислород. К этому классу полупроводниковых материалов относятся такие вещества, как In_2O_3 , ZnO , CdO , NiO , Fe_2O_3 , MnO , Mn_3O_4 и др.[97].

Это соединения полярного типа с металлической и металлоидной компонентами, которые могут рассматриваться как ионные соединения. Полупроводниковыми свойствами в основном обладают оксиды металлов, в которых ион металла относится к элементам переходного ряда Периодической системы Д. И. Менделеева (Zn , Cu , Ni , Cd , Fe , Mn , V , Ti).

Электропроводность оксидных полупроводников обусловлена наличием у ионов одного и того же металла не менее двух разновалентных состояний и связана с обменом электронами между этими ионами. Величина удельного сопротивления оксидных полупроводников лежит в пределах от 10^5 до 10^9 Ом·м. Присутствие примесей существенно влияет на электрические свойства.

Оксидные полупроводниковые материалы находят достаточно широкое применение. Поликристаллические полупроводники, такие как SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , широко используются в качестве активных элементов

газовых сенсоров [98]. Технология получения оксидных полупроводниковых материалов относительно проста. Обычно эти материалы используют в виде поликристаллов или в виде тонких поликристаллических пленок.

4.1.1. Оксид цинка

Оксид цинка (ZnO) – это кристаллический материал, который является прямозонным полупроводником n-типа и входит в группу соединений $A^{II}B^{VI}$. Оксид цинка обладает интересным сочетанием разнообразных физических и химических свойств (высокие температура плавления и теплопроводность, способность эффективно поглощать ультрафиолетовое излучение, высокая фоточувствительность, весьма интенсивная люминесценция, во многом уникальный пьезо- и пирозэффект, каталитические и адсорбционные свойства и т. д.) и находит широкое применение в электронной и космической технике, химической промышленности, медицине, а также для создания сенсоров-датчиков на различные пары и газы [98, 99].

Данный материал обладает уникальными электрофизическими свойствами и высокой проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра, в связи с этим имеет большой потенциал применения при создании оптико-электронных устройств – солнечных батарей и жидкокристаллических дисплеев, фотодиодов и других электронных устройств. Цвет ZnO в зависимости от отклонения от стехиометрии и наличия различных примесей меняется от белого до желто-зеленого. Плотность соединения $5,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,001 \text{ кг/м}^3$ (табл. 4.1). Оксид цинка достаточно летуч, $T_{\text{возг}} = 2073 \text{ K}$, при этом заметная летучесть ZnO наблюдается уже при температурах порядка 1173 K [99].

Оксид цинка встречается в природе в виде минерала цинкита. Его получают обжигом цинкового концентрата, с последующей продувкой воздухом при температуре 1473 K, и улавливанием пылевидного оксида цинка в специальных фильтрах, а также сжиганием цинка на воздухе или прокаливанием гидроксида, нитрата или оксалата цинка. Оксид цинка обладает амфотерными свойствами, вследствие чего растворяется в кислотах и щелочах, взаимодействует с растворами солей с образованием простых

или двойных гидрокселей. При сплавлении ZnO с основаниями и с большинством оксидов металлов образуются цинкаты [100].

Таблица 4.1

Физические свойства оксида цинка

Характеристика	ZnO
Пространственная группа и структура	P63mc – вюрцит
Параметры решетки, А	$a = 3,2495 \pm 0,0442$, $c = 5,2069 \pm 0,031$
Молекулярная масса, г/моль	81,389
Плотность, г/см ³	$5,6 \pm 0,1$
Температура плавления, °С	1975
Теплопроводность, Вт/см·К	$0,6 \perp$ оси c $1-1,2 \parallel$ оси c
Коэффициент линейного термического расширения, 1/°С	$3,0 \cdot 10^{-6} \perp$ оси c $6,5 \cdot 10^{-6} \parallel$ оси c
Температура возгонки, °С	1800
Ширина запрещенной зоны, эВ (300 К)	3,2–3,4
Энергия связи экситона, мэВ	60
Степень ионности связи, %	63

Кристаллическая структура ZnO

Оксид цинка (ZnO) является полупроводником n-типа и кристаллизуется в структуру вюрцита пространственной группы P63mc (рис. 4.1). В этой структуре цинк и кислород имеют тетраэдрические координационные сферы. Периоды ячейки при нормальных условиях имеют значения $a = 3,2495 \pm 0,0442$ А; $c = 5,2069 \pm 0,031$ А и несколько зависят от стехиометрии состава. Следует отметить, что соотношение c/a для кристаллов оксида цинка составляет 1,60 вместо 1,633 для совершенной гексагональной плотноупакованной решетки.

Элементарная ячейка состоит из двух молекул ZnO. Ионы кислорода образуют гексагональную упаковку, а ионы цинка располагаются в центрах тетраэдров, созданных ионами кислорода. Кратчайшее расстояние между ионами кислорода и цинка составляет 1,992 А параллельно оси c

и 1,973 Å в трех других направлениях ближайшего тетраэдрического окружения [99].

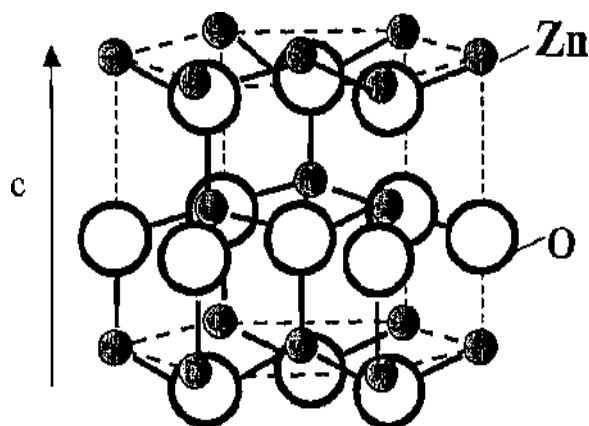


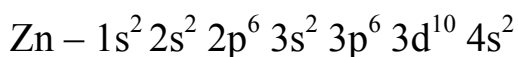
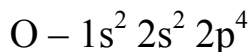
Рис.4.1. Кристаллическая структура
оксида цинка

В такой кристаллической структуре как ионы цинка, так и ионы кислорода связаны сильным взаимодействием ионного типа с четырьмя противоположно заряженными ионами.

Вследствие заметной разницы в размерах ионы цинка занимают только половину тетраэдрических пустот между кислородными слоями. Структура оксида цинка рыхлая, заполнено всего 45 % пространства вместо 75 % для плотнейшей упаковки.

Химическая связь в ZnO имеет смешанный характер, частично ионный, частично ковалентный. Процент ионной связи 63.

Электронные конфигурации изолированных атомов следующие:



Орбитали 2s и 2p кислородных ионов O^{2-} образуют занятую валентную зону, а 4s-уровни ионов Zn^{2+} создают зону проводимости. Оптическая ширина запрещенной зоны зависит от стехиометрии и составляет при 300 К 3,2–3,4 эВ.

Оксид цинка обладает высокой теплоемкостью и теплопроводностью. Высокая теплоемкость отражает сопротивление атомов к разделению, т. е. высокую прочность связей между этими атомами. Перенос тепла

осуществляется главным образом за счет колебаний атомов в кристаллической решетке.

Температура плавления (1975 °C) отражает способность кристаллов оксида цинка противостоять действию значительно более сильного атомного колебания при высоких температурах, что во многом обусловлено существованием прочных ионных связей между атомами в кристалле.

Оптические свойства оксида цинка

Порошок оксида цинка состоит из прозрачных бесцветных микрокристаллов, которые в видимом свете кажутся белыми из-за сильного отражения падающего на них света. Резкое превращение ZnO из отражающего материала в поглощающий происходит при длине волны, равной 385 нм, вблизи границы между ультрафиолетовой и видимой областями спектра [98].

В инфракрасной области (где длина волн превышает 800 нм) оксид цинка проявляет способность к поглощению в среднем диапазоне (17–24 мм) и отражает свет во всех других диапазонах.

Собственное поглощение и испускание ZnO обусловлено электронными переходами между зоной проводимости и тремя валентными подзонами (экситонные переходы А, В и С, рис. 4.2). Энергия связи экситона в ZnO (60 мэВ) в 2,4 раза превышает тепловую энергию при 300 К, что позволяет наблюдать экситонные эффекты в качественных монокристаллах и пленках оксида цинка при комнатной температуре.

Кроме свободных экситонов в ZnO присутствуют связанные экситонные состояния, обусловленные наличием дефектов и примесей, которые создают дискретные энергетические уровни в запрещенной зоне и таким образом оказывают сильнейшее влияние на оптические свойства оксида цинка. Оксид цинка обладает фото- и катодолюминесцентными свойствами.

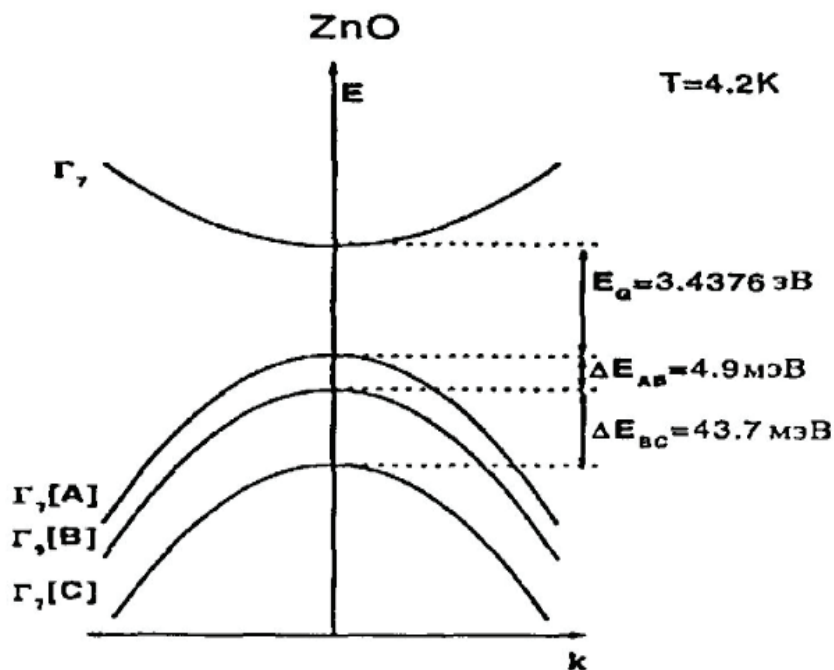


Рис. 4.2. Зонная структура ZnO

Люминесцентные свойства различных морфологических форм ZnO очень сильно зависят от способа и условий их получения, при этом ZnO люминесцирует или в видимой, ультрафиолетовой, или сразу в обеих указанных областях спектра [101].

Электропроводность оксида цинка

Нелегированный ZnO является полупроводником с электронным типом проводимости, причем в зависимости от стехиометрии может проявлять себя как изолятором, так и хорошо проводящим материалом с концентрацией свободных электронов до 10^{21} см^{-3} [99]. Стехиометрический оксид цинка является диэлектриком. Удельное сопротивление ZnO, рассчитанное из величины его запрещенной зоны, должно составлять около $10^{25} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Однако на практике сопротивление в зависимости от метода приготовления образцов ZnO меняется в пределах от 10^{10} до $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и в основном зависит от степени отклонения от стехиометрии. Концентрация электронов в оксиде цинка составляет 10^{16} – 10^{17} см^{-3} , что обуслов-

лено нестехиометрией в сторону избытка атомов цинка. Сверхстехиометрический цинк располагается в междоузлиях кристаллической решетки, и его концентрация в кристаллах ZnO составляет 10^{15} – 10^{19} см⁻³. Причем величина концентрации междоузельных атомов существенным образом зависит от температуры синтеза.

Точечные дефекты оказывают решающее влияние на электрические и оптические свойства ZnO. Наиболее стабильными дефектами в ZnO являются вакансии цинка или кислорода. В атмосфере, обогащенной Zn, кислородные вакансии оказываются более стабильными, чем Zn в междоузлиях [102].

Для повышения концентрации электронов в ZnO и, соответственно, его электронной проводимости используют легирование трехвалентными металлами в позицию цинка или, реже, элементами VII группы (F, Cl) в позицию кислорода.

Помимо электронно-дырочной составляющей проводимости, оксид цинка проявляет свойства твердого электролита и обладает ионной проводимостью по цинку.

4.1.2. Оксид индия (III)

Оксид индия (III) In₂O₃ – аморфный порошок или кристаллический материал, который является прямозонным полупроводником n-типа и входит в группу соединений A^{III}B^{VI}. Он – основа прозрачных электропроводящих пленок (обычно легированных SnO₂) на стекле, слюде, лавсане и других материалах, используемых для изготовления жидкокристаллических дисплеев, электродов фотопроводящих элементов, высокотемпературных топливных элементов, резисторов и др., в смеси с AgO – материал электрических контактов в радиотехнике и электронике; компонент шихты специальных стекол, поглощающих тепловые нейтроны; перспективный полупроводниковый материал [103].

Его плотность – $7,3 \text{ г/см}^3$, температура плавления – $1910 \text{ }^\circ\text{C}$; выше $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ начинает возгоняться с диссоциацией на In_2O и O_2 (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Физико-химические свойства оксида индия

Характеристика	In_2O_3
Пространственная группа и структура	Ia $\bar{3}$ – кубическая R $\bar{3}$ c – гексагональная
Параметры решетки, Å	$a = 10,1194$ $a = 5,487$, $c = 14,510$
Молекулярная масса, г/моль	277,64
Плотность, г/см 3	7,18; 7,31
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	1910
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	92
Температура возгонки, $^\circ\text{C}$	850
Ширина запрещенной зоны, эВ (300 К)	3,7 + 4,4
Степень ионности связи, %	80

При нагревании легко взаимодействует с минеральными кислотами, при $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ – с галогенами. При $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ восстанавливается до металлического индия водородом натрием, магнием или углем. Получают нагреванием металлического индия выше температуры плавления на воздухе или в кислороде или прокаливанием гидроксида, нитрата, сульфата или карбоната индия (III) [100].

Кристаллическая структура In_2O_3

In_2O_3 кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке, пространственная группа Ia $\bar{3}$, параметр элементарной ячейки оксида индия $a = 10,117 \pm 0,001 \text{ Å}$, плотность $7,18 \text{ г/см}^3$. На рис. 4.3 представлен координационный полиэдр структуры оксида индия In_2O_3 .

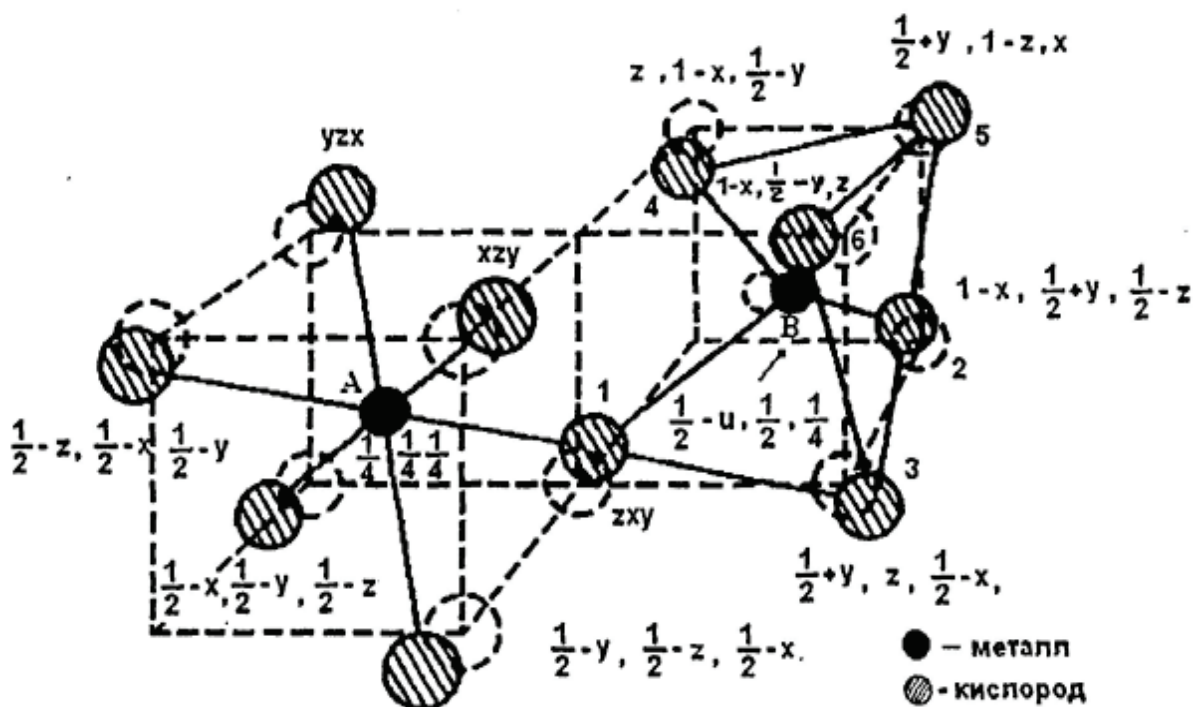


Рис. 4.3. Кристаллическая структура оксида индия

В данной структуре катионы и анионы размещены в узлах решетки типа флюорита; катионы занимают все катионные положения, а 25 % анионных позиций остаются незанятыми [104].

Существование этих вакансий приводит к деформации структуры, в результате чего три катиона из четырех смещаются относительно их идеальных положений. Параметр ячейки удвоен по сравнению с ячейкой флюорита.

Кроме обычной кубической модификации известна тригональная модификация (II) со структурой типа корунда ($a = \pm 0,5487$ А, $c = \pm 1,4510$ А, $z = 6$, пространственная группа $R3c$), с плотностью $7,31$ г/см³. Она образуется при $573-723$ К под давлением более $6,5$ ГПа и устойчива при снятии давления [97].

Исследования полиморфных переходов не показали каких-либо фазовых превращений в оксиде индия. Термогравиметрические исследования оксида индия, проводимые в атмосфере кислорода до 1673 К, показали незначительную потерю кислорода, в результате которой получается In_2O_{3-x} , причем x составляет приблизительно $0,01$ при температуре 1673 К.

Оптические свойства оксида индия (III)

In_2O_3 – полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,7 эВ. Сочетание большой ширины запрещенной зоны с высокой концентрацией носителей заряда определяет оптические свойства In_2O_3 – высокую прозрачность в видимой области электромагнитного спектра и высокую отражательную способность в ИК-области. В случае поликристаллических образцов оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается относительно значения оптической ширины запрещенной зоны для монокристаллического оксида индия.

Электрические свойства оксида индия (III)

In_2O_3 является полупроводником n-типа с удельным сопротивлением порядка 10^2 – 10^4 Ом·см при комнатной температуре и концентрацией носителей заряда $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Электропроводность образцов оксида индия (III) зависит от условий получения, температуры, парциального давления кислорода и наличия примесей [97].

При повышении температуры электропроводность сначала плавно уменьшается, а при 773 К наблюдается ее резкое увеличение, что связано с диссоциацией соединения: $\text{In}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{In}^{3+} + 6\text{e}^- + 3/2 \text{O}_2$.

Обнаружено, что проводимость оксида индия во многом определяется способом его получения. Величина проводимости In_2O_3 зависит от парциального давления кислорода во время синтеза образцов. При увеличении давления кислорода наблюдается скачкообразное уменьшение электропроводности.

4.1.3. Оксид кадмия (II)

Оксид кадмия (II) CdO – аморфное вещество или кристаллический материал, который является прямым полупроводником n-типа и входит в группу соединений $A^{II}B^{VI}$. Применяется как материал для электродов, как компонент катализаторов органического синтеза и шихты для получения специальных стекол, смазочных материалов. В природе встречается как минерал монтепонит.

Оксид кадмия образует кристаллы с кубической решеткой типа NaCl ($a = 0,46918$ нм, $z = 4$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$) [97]. Плотность оксида кадмия $\sim 8,2$ г/см³. Теплоемкость оксида кадмия равна 10,27 кал/моль·К при 298 К. Температура возгонки 1570 °С. При нагревании в вакууме до 700 °С оксид кадмия заметно возгоняется, а при 1000 °С разлагается с выделением кислорода. Температура сублимации при атмосферном давлении около 1813 К (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Физико-химические свойства оксида кадмия

Характеристика	CdO
Пространственная группа и структура	$Fm\bar{3}m$ – сфалерит
Параметры решетки, Å	$a = 4,6918$
Молекулярная масса, г/моль	128,41
Плотность, г/см ³	$8,2 \pm 0,1$
Температура плавления, °С	возгоняется
Теплоемкость, кал/моль · К	10,27
Температура возгонки, °С: при атмосферном давлении в вакууме	1570 700
Ширина запрещенной зоны, эВ (300 К)	точных данных нет
Степень ионности связи, %	79

Растворимость оксида кадмия в воде составляет 5,1 моль/л. Токсичен: ПДК 0,1 кг/м³. Для человека смертельной дозой является вдыхание в течение одной минуты воздуха, содержащего 2500 мг/м³.

Получают оксид кадмия окислением металлического кадмия на воздухе в присутствии водяных паров или окислением его сульфида, а также в результате термической диссоциации гидроксида, карбоната, нитрата или сульфата кадмия [105].

Оксид кадмия CdO – амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; он легко растворяется в разбавленных кислотах: соляной, серной, азотной, уксусной, а со щелочами реагирует только при сплавлении и образует соли – кадматы, поглощает CO₂ из воздуха с образованием карбо-

ната. Легко восстанавливается H_2 (при $300\text{ }^\circ\text{C}$), CO (выше $350\text{ }^\circ\text{C}$), C (выше $500\text{ }^\circ\text{C}$) [100].

Оптические свойства оксида кадмия

Цвет оксида кадмия зависит от способа его получения. При прокаливании гидроксида кадмия при 623 K образуется зеленовато-желтое вещество, а при увеличении температуры прокаливании до 1073 K – продукт темно-синего цвета. При прокаливании карбоната кадмия получается коричневатый порошок, а из нитрата – порошок черного цвета. Цветовое многообразие оксида кадмия объясняется размером образующихся в каждом случае частиц. Размеры частиц оксида, прокаленного при 623 K , составляют около 200 \AA , при 1073 K – 2500 \AA [105].

О ширине запрещенной зоны точных данных нет. Порошкообразная окись кадмия имеет черную окраску, однако очень тонкие кристаллы, выращенные посредством реакции в паровой фазе, слабо пропускают красный свет, что указывает на то, что ширина запрещенной зоны может быть равна приблизительно 2 эВ .

Электропроводность оксида кадмия

Оксид кадмия является полупроводником с электронным типом проводимости. Удельная электропроводность оксида кадмия равна $100\text{--}500\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и слабо зависит от температуры. Электронный газ в зоне проводимости вырожден из-за тенденции CdO сосуществовать со стехиометрическим избытком кадмия. Электропроводность оксида кадмия возрастает с повышением температуры и понижением парциального давления кислорода [105]. Возрастание электропроводности при повышении температуры и уменьшении парциального давления объясняется диссоциацией оксида кадмия и образованием твердого раствора металлического кадмия в его оксиде. Подвижность носителей в оксиде кадмия при комнатной температуре значительно уменьшается с ростом их концентрации.

Концентрация примесных доноров в среднем составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мол. %, что определяет значительное число свободных носителей заряда до $7 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$.

Это приводит к обменному вырождению электронов проводимости и, как следствие, к слабой зависимости концентрации носителей от температуры, что позволяет классифицировать оксид кадмия как вырожденный полупроводник с металлическим типом проводимости [106]. Следует отметить, что нет единого мнения относительно истинной природы примесных дефектов в CdO. Это либо междоузельные ионы Cd^{2+} , либо кислородные вакансии. При этом большинство исследователей высказываются в пользу существования междоузельного кадмия, но ряд свойств CdO позволяет говорить и о наличии вакансионного механизма. Это означает, что не исключено существование некоторого равновесия концентраций ионов Cd^{2+} и вакансий кислорода, которое может смещаться в одну из сторон в зависимости от условий предварительной термообработки.

Большинство работ по исследованию электрофизических свойств оксида кадмия выполнено до температуры 1073 К, что объясняется возможным разложением оксида при более высоких температурах.

Для снижения сопротивления оксид кадмия легируют различными добавками. Наиболее заметное снижение сопротивления наблюдается при введении оксида индия. Влияние легирующей добавки (In_2O_3) на уровень электрической проводимости оксида кадмия заключается во внедрении иона индия (III) в кристаллическую решетку CdO, что вызывает появление дополнительных электронов для зарядовой компенсации примеси и повышает электропроводность твердого раствора по сравнению с чистым оксидом кадмия.

4.2. ПОВЕРХНОСТЬ ОКСИДОВ ЭЛЕМЕНТНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Поверхность твердых оксидов в обычных условиях всегда покрыта гидроксильными группами. Если кристаллическая структура оксида сохраняется вплоть до его поверхности, а нарушенная координация атомов металла поверхности насыщается гидроксильными группами, то макси-

мально возможное число различных типов ОН-групп, отличающихся по количеству окружающих атомов металла, для данного оксида всегда меньше координационного числа кислорода в объеме.

В кристаллической структуре большинства оксидов координационное число кислорода четыре или шесть, что соответствует трем или пяти возможным типам ОН-групп, однако не все из них обязательно присутствуют на поверхности. Если поверхность представлена преимущественно гранью кристалла, пересекающей только одну связь в координационной сфере кислорода, то в результате насыщения оборванных связей фрагментами воды возникнут только два типа ОН-групп, с максимальным и минимальным числом окружающих атомов металла [107].

Важнейшей характеристикой поверхностных гидроксильных групп, в значительной мере влияющей на адсорбционные и каталитические свойства твердых оксидов, является их протонодонорная способность, проявляющаяся в образовании водородной связи с адсорбированными молекулами или в переносе протона на молекулы оснований. При этом протонодонорная способность поверхностных ОН-групп одного и того же оксида возрастает с увеличением числа окружающих катионов металла, когда положительный заряд на протоне повышается.

На поверхности оксидов донорные центры тесно связаны с основными центрами точно так же, как акцепторные центры – с кислотными центрами.

Концентрация и донорных и акцепторных центров на поверхности, участвующих в адсорбционных процессах, невелика (до 1–5 % от монослоя поверхности). Их обычно связывают с наличием на поверхности координационно-ненасыщенных анионов кислорода (донорные центры) или катионов металла оксида (акцепторные центры), локализованных на различных типах структурных дефектов поверхности.

Существует точка зрения, согласно которой доминирующую роль в качестве электронодонорных и электроноакцепторных центров играют дефекты, а не регулярные атомы решетки. Образование дефектов при нагревании кристалла или при его взаимодействии с различными газовыми средами начинается с поверхности, наиболее дефектного места решетки.

Если удалить атом кислорода решетки, то образовавшаяся анионная вакансия может быть нейтральной (нейтральность означает, что два электрона, которые были связаны с атомом кислорода, остались на вакансии) или положительно заряженной, когда вместе с атомом кислорода удаляется один или два электрона. С точки зрения зонной модели анионная вакансия обладает свойствами донора. Таким образом, для образования нейтральной вакансии путем удаления атома О необходимо, чтобы электрон валентной зоны был перемещен по энергии почти до уровня зоны проводимости, то есть до донорного уровня данной вакансии. Передачу такой энергии трудно обеспечить, поэтому затруднено и образование нейтральных вакансий. При таком положении уровня частично заполненные (положительно заряженные) уровни вакансий могут действовать как центры электронного обмена, поставляя электроны для восстановления газообразного кислорода и принимая электроны в стадии окисления.

Структура поверхности оксида цинка

Структура вюрцита в ZnO дает большое число плоскостей с низкими индексами. Поверхность (0001) можно рассматривать как плоскость, состоящую из атомов цинка с координационно-ненасыщенными связями, направленными нормально к поверхности, а грань ($10\bar{1}0$) целиком состоит из ионов кислорода. Это полярные поверхности, так как они составлены из ионов одного типа. Грани ($10\bar{1}0$) и ($11\bar{2}0$) состоят из равных количеств ионов цинка и кислорода, их называют неполярными. На поверхности ($10\bar{1}0$) ионы Zn^{2+} и O^{2-} связаны в пары, в то время как на грани ($11\bar{2}0$) они объединены в цепочки. Направления координационно-ненасыщенных связей отклоняются от нормали к поверхности под разными углами для рассматриваемых неполярных граней.

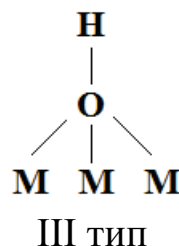
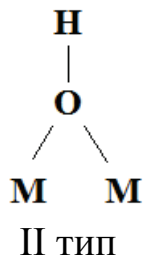
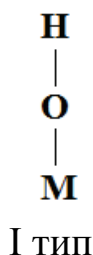
Оксид цинка, полученный разложением карбоната цинка и сжиганием металлического цинка, кристаллизуется в гексагональные призмы, которые ограничены с двух сторон шестиугольными полярными гранями (0001). Отношение площадей поверхности призматических и полярных граней составляет приблизительно 6:1 [108].

На поверхности ($00\bar{0}1$) ионы цинка релаксируют в тригональные полости, окруженные тетраэдрически координированными ионами кислорода, приблизительно на 0,03 нм. На грани ($10\bar{1}0$) ионы цинка релаксируют от поверхности внутрь кристалла на 0,045 нм и латерально, приблизительно на 0,01 нм при очень малом отклонении от своих положений ионов кислорода. Обе полярные грани имеют ступеньки высотой в одну постоянную решетки (два двойных слоя) вдоль оси C в направлении ($10\bar{1}0$), обнажающие неполярные плоскости [109].

Причиной реконструкции полярных поверхностей является стремление к нейтрализации избыточного поверхностного заряда. Количественные вычисления Носкера, Марка и Левина [110] для полярных поверхностей структуры вюрцита показали, что поверхность может стабилизироваться и поверхностный потенциал отсутствует, если возникает заряд противоположного знака, составляющий 0,25 заряда объемной кристаллической плотности. Требуемый поверхностный заряд может создаваться за счет реконструкции поверхности. Нейтрализация заряда на поверхности оксида цинка может происходить не только путем реконструкции, но также в результате появления заряженных поверхностных состояний либо за счет примесей – положительными или отрицательными ионами.

С энергетической точки зрения наиболее вероятно, что поверхность ионного твердого тела покрыта слоем полярных молекул, которые могут ориентироваться таким образом, чтобы нейтрализовать поверхностные электрические поля, возникающие в результате резко обрывающейся структуры кристалла, если ионы поверхностного слоя сохраняют свое обычное положение в решетке. Например, при контакте с водой поверхность оксида цинка гидратируется. Образующиеся при этом протонсодержащие группировки на поверхности являются протонодонорными или бренстедовскими кислотными центрами. Протонодонорные поверхностные центры определяют адсорбционные свойства поверхности оксидов по отношению к многочисленным молекулам, адсорбирующимся по механизму водородной связи.

На поверхности оксида цинка возможно существование трех основных типов групп ОН:



Возникновение разных типов гидроксильных групп объясняется следующим образом. Разорванные связи на поверхности насыщаются в результате диссоциации воды; к каждому атому кислорода присоединяется водород, а к атомам металла – гидроксильные группы [111]. Считается, что кислород группы ОН всегда стремится образовать связь с несколькими атомами металла, если их взаимное расположение этому не препятствует. В решетке вюрцита грани $(10\bar{1}0)$, $(00\bar{0}1)$ и (0001) ориентированы так, что для каждого поверхностного атома разорвана одна связь из четырех, поэтому присоединение водорода должно приводить к образованию групп ОН III типа, а присоединение ОН-групп к Zn дает гидроксильные группы I типа. Гидроксильные группы могут взаимодействовать между собой по механизму водородной связи [107].

Адсорбция газов на оксиде цинка

Важным источником информации о поверхности оксида цинка является исследование адсорбции водорода. Водород на оксиде цинка адсорбируется в нескольких формах. Одну из них впервые наблюдали Эйшенс, Плискин и Лоу, исследуя ИК-спектр оксида цинка с адсорбированным водородом при комнатной температуре. Обнаруженные полосы 3489 и 1709 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям групп ОН и ZnH диссоциативно адсорбированного водорода. Также авторами была показана независимость присутствия центров диссоциативной адсорбции от поверхностной стехиометрии. Поскольку рассматриваемые полосы поглощения

групп OH и ZnH никогда не наблюдались по отдельности, общепризнано, что диссоциация происходит на парных центрах Zn-O , которые для этого типа адсорбции занимают приблизительно 5–10 % поверхности [112].

На дегидроксилированном образце насыщение центров диссоциативной адсорбции происходит при давлениях выше 50 тор при комнатной температуре. При охлаждении в водороде от 300 до 77 К при давлении 1 атм. оксид цинка адсорбирует водорода больше, чем необходимо для насыщения центров диссоциативной адсорбции; в этих условиях происходит молекулярная адсорбция водорода.

Адсорбция водорода на оксидных адсорбентах происходит на тех же координационно-ненасыщенных катионах поверхности, которые обнаруживаются по спектрам адсорбированного CO , аммиака или пиридина, причем на ряде оксидов одновременно наблюдается несколько форм адсорбции на центрах разной силы.

Низкотемпературная адсорбция N_2 была исследована на оксиде цинка на разных стадиях дегидратации образцов. Полученные результаты показали, что адсорбция молекулярного азота на оксидах происходит на электроноакцепторных центрах и OH -группах поверхности, т. е. на тех же кислотных центрах, которые тестируются молекулами CO или другими донорами неподеленной пары электронов [112].

Латеральные взаимодействия на поверхности оксидов

Проявления латеральных взаимодействий координационно-связанных молекул обнаружены при адсорбции CO на ZnO с помощью ИК-спектров (рис. 4.4). По мере заполнения поверхности ранее наблюдавшиеся полосы CO ослабевают одновременно с ростом новых полос при более низких частотах, причем при промежуточных покрытиях хорошо видна тонкая структура спектра. С ростом покрытия полоса CO смещается от наиболее высоких значений λ до значений λ , соответствующих насыщению. Наблюдаемый сдвиг частоты является суммарным действием двух эффектов: динамического, обусловленного резонансным взаимодействием колеблющихся диполей, и статического – влияния окружающих молекул на прочность связи C-O [113].

Сопоставление данных расчета и эксперимента показало, что усиление статического сдвига в 3–8 раз больше по сравнению с динамическим. Это можно объяснить участием ионов твердого тела в передаче воздействия от молекулы к молекуле при релаксации поверхности, индуцированной адсорбцией CO.

Тонкая структура спектра, проявляющаяся в спектре CO на ZnO при промежуточных покрытиях (рис. 4.4), является следствием дискретного характера статического сдвига и несет информацию о взаимном расположении центров на поверхности микрористаллов образца. Отдельным максимумам можно сопоставить поверхностные структуры, в которых некоторая часть ближайших центров, окружающих молекулу, занята, а часть остается вакантной. Так, если наблюдается расщепление полосы на три максимума, это говорит о присутствии рядом с адсорбированной молекулой двух центров адсорбции [113].

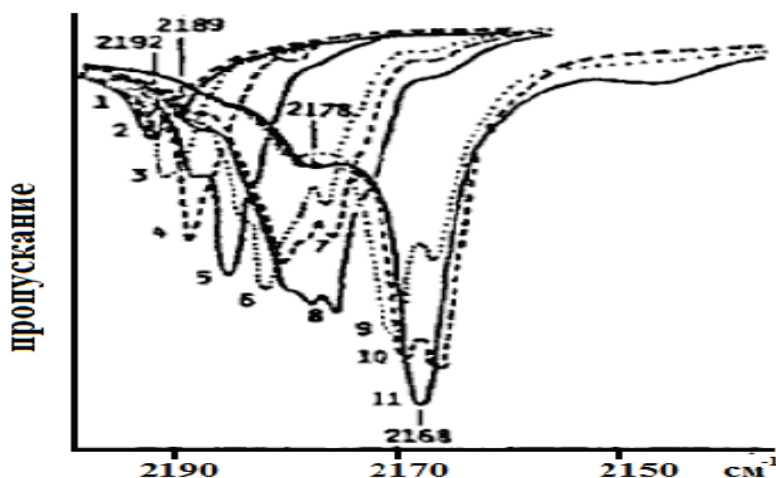


Рис. 4.4. Изменения в ИК-спектре ZnO по мере увеличения количества адсорбированного при 77 К CO. Покрытие поверхности составляет 0,11 (1); 0,22 (2); 0,43 (3); 0,54 (4); 0,60 (5); 0,86 (6); 1,0 (7); 1,36 (8); 1,60 (9); 1,97 (10); 1,99 (11) молек/нм²

Структуру спектра CO на ZnO можно объяснить в предположении, что поверхность образована преимущественно гранью (1010), где катионы

цинка образуют прямоугольную сетку с кратчайшими расстояниями между центрами 3,25 и 5,21 Å. Преобладание в спектре при максимальном покрытии одной полосы при 2168 см^{-1} означает, что большая часть адсорбированных молекул занимает кристаллографически идентичные центры и одинаково окружена такими же молекулами. Данные спектроскопии и адсорбционных измерений могут быть объяснены, если допустить, что при максимальном покрытии из-за сильного отталкивания молекулы образуют упорядоченную структуру, занимая только половину центров [113]. Такой структуре, где каждая молекула СО имеет почти на равном расстоянии шесть таких же молекул, можно сопоставить узкую полосу при 2168 см^{-1} , а возникновение тонкой структуры по мере десорбции объясняется последовательным освобождением окружающих центров.

Глава V. ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НА ОКСИДНЫХ АДсорбентах

5.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СЕНСОРОВ

Основные требования, предъявляемые к газовому сенсору, были сформулированы Земелем: малая цена, малые размеры, хорошее отношение сигнал/шум, простота и надежность конструкции, обратимость реакции на газы, селективность, быстродействие, температурная и временная стабильность.

Этим требованиям наилучшим образом отвечают сенсоры, в качестве газочувствительных элементов в которых используются полупроводники с электронной проводимостью на основе оксидов металлов. В последние 15–20 лет интенсивного исследования полупроводниковых оксидных химических сенсоров накоплен большой теоретический и экспериментальный материал. Выявлены преимущества и недостатки этого класса сенсоров, и показано, что для дальнейшего прогресса в этой области требуется расширить круг материалов, обладающих сенсорными свойствами [114].

Полупроводниковый тип оксидных сенсоров представляет наибольший интерес, так как при их изготовлении могут быть эффективно использованы традиционные технологии микроэлектроники. При кажущейся простоте технология создания оксидных сенсоров сконцентрировала в себе все последние достижения материаловедения и микроэлектронной технологии. Это связано с тем, что для обеспечения конкурентоспособности сенсор должен работать несколько лет, находясь периодически в «стрессовом» состоянии при разогреве до температуры 500 °С, сохраняя при этом высокие эксплуатационные характеристики, чувствительность, стабильность и селективность, потребляя возможно более низкую мощность.

Природа сенсорного сигнала в оксидных полупроводниках

Природа сенсорного сигнала в оксидных полупроводниках связана, прежде всего, с процессом химической адсорбции молекул, протекающим с участием свободных электронов в приповерхностном слое материала [115]. При обычных условиях на воздухе на поверхности оксидных полупроводниковых материалов формируется слой адсорбированного кислорода [116]. В случае если энергия сродства к электрону кислорода больше энергии выхода из полупроводника, электроны будут переходить из объема полупроводника к находящемуся на поверхности кислороду, это приводит к зарядке молекул кислорода.

Вследствие наличия заряда на поверхности электрический потенциал в поверхностном слое полупроводника изменяется, в результате происходит искривление зоны проводимости E_C , валентной зоны E_V , донорного E_D и акцепторного E_A уровней вблизи поверхности (рис. 5.1). Сдвиг зоны проводимости относительно уровня Ферми $\Delta(E_C - E_F)$, величина барьера Шоттки $e\Delta V_s$ и изменение величины сродства к электрону $\Delta\chi$ определяют изменение работы выхода электрона $\Delta\Phi$ в результате хемосорбции:

$$\Delta\Phi = e\Delta V_s + \Delta\chi + \Delta(E_C - E_F). \quad (5.1)$$

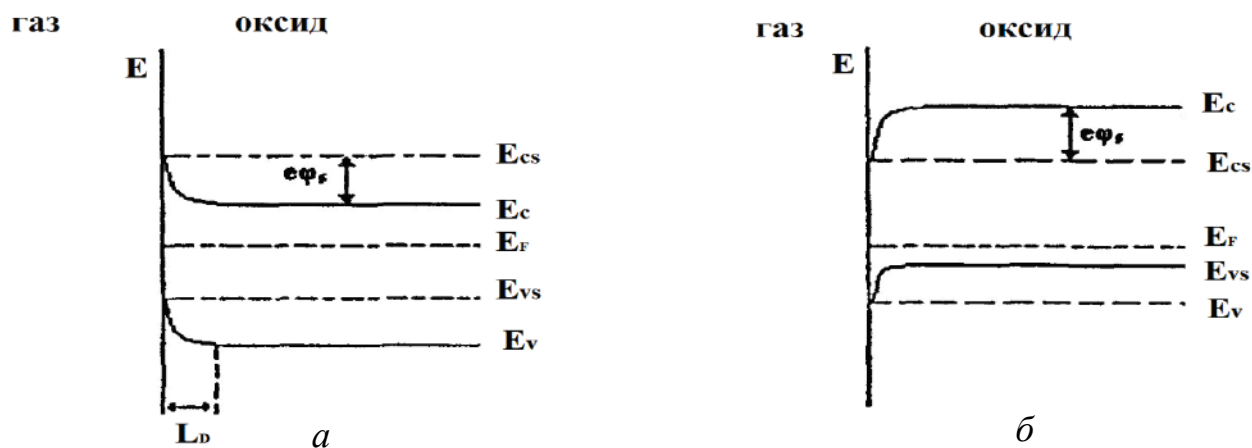
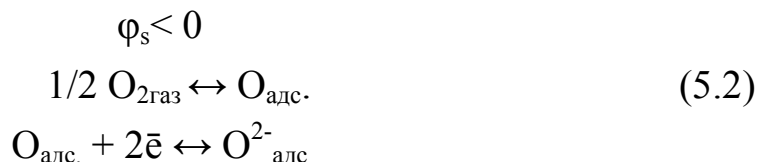


Рис. 5.1. Энергетическая диаграмма границы раздела газ – полупроводниковый оксид n-типа проводимости при химической адсорбции газа-окислителя (а) и газа-восстановителя (б)

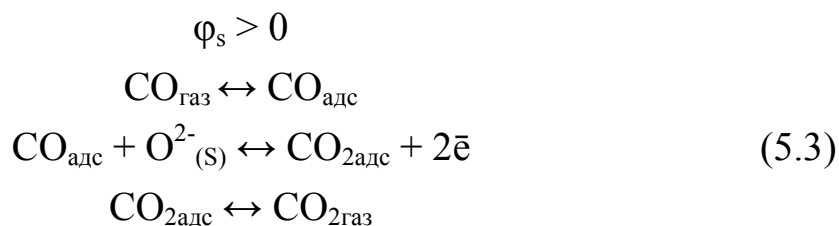
E_C и E_{CS} – положения дна зоны проводимости в объеме и на поверхности полупроводника; E_V и E_{VS} – потолок валентной зоны в объеме и на поверхности полупроводника; E_F – уровень Ферми; $e\phi_s$ – изменение поверхностного потенциала; L_D – Дебаевский радиус экранирования, определяющий глубину проникновения поля поверхностных зарядов в объеме полупроводника.

Адсорбированные на поверхности полупроводника молекулы газа могут либо отдавать электроны полупроводнику (доноры, например, CO), либо присоединять электроны полупроводника к себе (акцепторы, например, O_3).

Адсорбция молекул акцепторов на полупроводнике n-типа приводит к созданию приповерхностной области, обедненной электронами ($\phi_s < 0$, где ϕ_s – поверхностный потенциал), что в свою очередь вызывает уменьшение электропроводности. На рис. 5.1, а видно, что для этого случая энергетические зоны искривлены вверх, и уровни основных носителей заряда E_C удаляются от уровня Ферми E_F , что приводит к обеднению электронами поверхностного слоя. Данный процесс можно представить в виде квазихимической реакции:



Адсорбция частиц донорного типа ($\phi_s > 0$) на полупроводнике n-типа приводит к созданию приповерхностного слоя, обогащенного электронами. В этом случае энергетические зоны искривлены вниз, и край зоны проводимости E_C приближается к уровню Ферми E_F , что приводит к увеличению концентрации носителей заряда и электропроводности (рис. 5.1, б). Это можно представить схемой:



Изгиб энергетических зон зависит от исходного состояния поверхности, диполь-дипольного взаимодействия адсорбата и адсорбента, концентрации адсорбционных центров и степени заполнения их в зависимости от положения уровня Ферми.

Основными параметрами, которые определяют электрофизические свойства полупроводникового материала, используемого в качестве газовых сенсоров, являются: ширина запрещенной зоны (E_g), положение уровня Ферми (E_F), работа выхода электрона (ϕ), протяженность обедненного слоя (L). Однако следует отметить, что при выборе материала для газовых сенсоров важны не столько абсолютные значения этих параметров, сколько величина их изменения в результате химической адсорбции [117].

Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров основан на изменении электропроводности полупроводникового газочувствительного

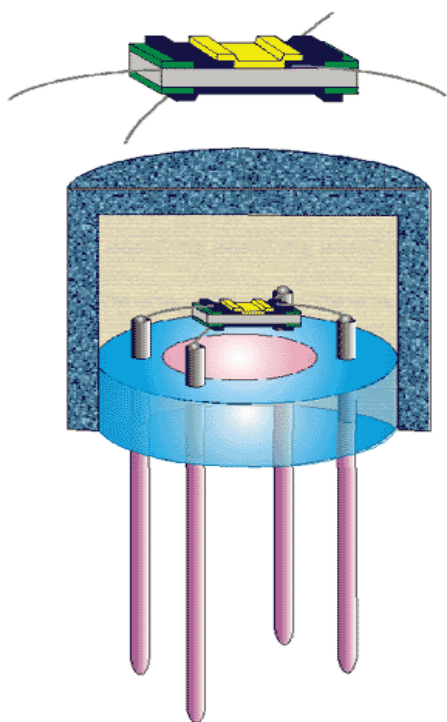


Рис. 5.2. Оксидный сенсор

слоя при химической адсорбции на его поверхности газов. Для того чтобы физико-химические процессы протекали на поверхности чувствительного слоя достаточно быстро, обеспечивая тем самым требуемое быстродействие на уровне нескольких секунд, сенсор периодически разогревают до температуры 450–500 °С, активизируя тем самым его поверхность. В качестве чувствительных полупроводниковых слоев обычно используют мелкодисперсные оксиды металлов (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и другие с легирующими добавками Pt , Pd и др.) с развитой удельной поверхностью около 30 м²/г благодаря структурной пористости формируемых материалов, достигаемой в результате применения некоторых технологических приемов. Нагревателем является резистивный слой, выполненный из инертных материалов (Pt , RuO_2 , Au и др.), электрически изолированный от полупроводникового слоя. В настоящее время оксидные сенсоры изготавливаются

по пленочной микроэлектронной технологии. В качестве подложки используются различные термостойкие материалы, на них с двух сторон наносятся нагреватель и металлооксидный газочувствительный слой (рис. 5.2). Чувствительный элемент помещен в корпус, защищенный проницаемой для газа оболочкой, удовлетворяющей требованиям взрывопожаробезопасности.

Факторы, влияющие на газочувствительные свойства металлооксидных сенсоров

Металлооксидные газовые сенсоры, применяемые на практике, должны обладать высокой адсорбционной *чувствительностью*, *селективностью* отклика по отношению к определенному газу, быстрым и *обратимым откликом*, а также высокой стабильностью, то есть *воспроизводимостью* сигнала в течение длительного времени работы прибора.

Под *чувствительностью* понимается производная отклика по концентрации анализируемого компонента (отношение отклика к концентрации). Чувствительность может быть выражена несколькими способами: через отношение разности проводимостей на воздухе и в атмосфере газа к проводимости на воздухе, через отношение сопротивления на воздухе к сопротивлению в атмосфере газа. Первое определение является наиболее информативным при анализе физических процессов, происходящих в пленке, так как непосредственно показывает изменение концентрации и подвижности носителей заряда в пленке:

$$S=(R_0-R_r)/R_0,$$

где R_0 – значение сопротивления сенсора на воздухе; R_r – значение сопротивления сенсора в атмосфере, содержащей пары детектируемого газа.

Селективность определяется отношением чувствительности одного газа к чувствительности другого газа при равных концентрациях обоих газов в смеси. Другими словами, под селективностью понимается способность сенсора определять конкретный газ в смеси различных газов в атмосфере.

Время отклика определяется как время, требующееся для достижения 90 % от конечного изменения сопротивления чувствительного слоя сенсора, вызываемого изменением концентрации детектируемого газа.

Также важной характеристикой работы полупроводниковых сенсорных систем является *температурный порог* чувствительности сенсора, определяемый как температура, при которой сенсор проявляет наблюдаемый отклик к присутствию в среде анализируемых веществ. Применяемые в настоящее время на практике сенсоры отличаются достаточно высоким значением температурного порога чувствительности (300 – 500 °С).

Несмотря на то что полупроводниковые металлооксидные сенсоры обладают рядом преимуществ по сравнению с другими типами газочувствительных сенсоров, существует ряд проблем, ограничивающих их применение, основными из которых являются низкие чувствительность и селективность металлооксидных сенсоров. Несмотря на значительные успехи в области синтеза новых полупроводниковых материалов, для которых удастся повысить чувствительность к парам и газам, на настоящий момент остается нерешенным ряд проблем, среди которых наиболее важной является низкая селективность газовых сенсоров, которая обусловлена неселективным характером адсорбции. На поверхности оксида могут адсорбироваться различные виды молекул, присутствующие одновременно в атмосфере, каждая из которых может вносить свой вклад в изменение электрофизических свойств материала, что приводит к сложности детектирования определенной компоненты активной газовой смеси.

Тем не менее, существуют приемы решения этих проблем, позволяющие получить сенсорные элементы, чувствительные лишь к определенным газам. К таким приемам могут быть отнесены:

а) выбор температурного интервала детектирования, позволяющего регистрировать определенные, активные именно в этом интервале частицы;

б) соответствующий выбор структуры и толщины оксидных слоев сенсора, а также размера зерна, что позволяет исключить действие ряда активных газовых частиц;

в) применение легирующих добавок, смещающих максимум чувствительности в сторону выбранного газа.

Увеличение вклада поверхности в электрофизические свойства полупроводника может быть достигнуто при переходе от монокристалла к поликристаллической системе или тонким пленкам.

При формировании реальной структуры оксида следует учитывать химическую природу анализируемого газа. Для молекул, обладающих восстановительными свойствами, оптимальный размер зерна должен быть меньше, чем для детектирования молекул газов-окислителей [118].

Улучшение сенсорных свойств оксидных полупроводников (чувствительности, селективности и стабильности) достигается также путем их легирования различными металлами или оксидами металлов или нанесением на их поверхность частиц благородных металлов. Легирующие добавки могут присутствовать на поверхности либо в виде атомов, концентрация которых меньше монослоя, располагаться на наиболее активных поверхностных центрах, либо образовывать тонкую поликристаллическую пленку другой фазы. Металлы образуют на поверхности оксидов кластеры, присутствие которых облегчает адсорбцию и диссоциацию газов-восстановителей. Наличие кластеров Pd, Pt и Au уменьшает работу выхода электрона, снижает энергию активации реакции на поверхности полупроводникового оксида. По аналогии с полевым транзистором металлические наночастицы играют роль затвора, управление которым происходит за счет адсорбции на нем анализируемых газов.

5.2. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ

Наибольший интерес представляют сенсоры на основе тонких пленок оксидов цинка и индия вследствие ряда их преимуществ при изготовлении по тонкопленочной технологии: низкие рабочие температуры, хорошая адгезия пленок на подложках, большие скорости осаждения, одно-

родность по толщине, стабильность во времени, более быстрый отклик и большая чувствительность, высокая воспроизводимость параметров.

ZnO и In_2O_3 привлекают внимание из-за простоты изготовления пленок (по сравнению с диоксидом олова) и возможности улучшения их рабочих характеристик при помощи легирующих добавок. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгенографии установлено, что газочувствительные характеристики пленок из ZnO и In_2O_3 зависят от толщины, которая влияет на структуру поверхности (шероховатость, форма и размер зерна) [119, 120]. Пленки на основе наноразмерных оксидов по сравнению с крупнозернистыми пленками имеют более низкие рабочие температуры сенсора и большую чувствительность по отношению к некоторым газам.

Среди известных наноматериалов оксид цинка имеет три основных преимущества: обладает как полупроводниковыми, так и пьезоэлектрическими свойствами, что может служить основой для электромеханически связанных датчиков и преобразователей; относительно биологически безопасен; обладает низкой токсичностью и биосовместимостью, поэтому может применяться в биомедицине.

Для получения тонких пленок оксидов цинка, индия и кадмия в настоящее время используют большое количество различных методов, основными из которых являются: метод химического осаждения из газовой фазы, золь-гель метод, электроосаждение, магнетронное распыление, метод осаждения из водных растворов, электронно-лучевое, импульсное лазерное и термическое испарение соединения или отдельных компонент в вакууме, молекулярно-лучевая эпитаксия и др. Каждый из указанных выше методов имеет как свои преимущества, так и недостатки.

В зависимости от вида подложек, на которые производится конденсация материала различными методами, образуются как поликристаллические, так и монокристаллические пленки. Эпитаксиальные слои ZnO, как правило, получают на ориентирующих монокристаллических подложках из слюды, сапфира, германия, кремния, соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и др.

Беспримесные пленки оксида цинка, полученные при максимальной температуре 773 К методом химического парового осаждения, отли-

чаются от слоев, полученных при температуре, меньшей 623 К. Они различаются как по внешнему виду, так по свойствам. Так, все конденсаты, полученные в диапазоне температур $T_s = 573\text{--}723$ К, матовые, белого цвета, проводят электрический ток. Конденсаты же, полученные при $T_s = 773$ К, имеют вид блестящей пленки коричневого цвета с диэлектрическими свойствами. Как показали дальнейшие рентгеновские исследования, они отличаются и по своей структуре. На рис. 5.3 представлены типичные электронно-микроскопические снимки поверхности пленок ZnO.

Пленки оксида цинка, полученные методом химического парофазного осаждения, имеют гранулообразную структуру. С увеличением температуры подложки размер зерен увеличивается [120].

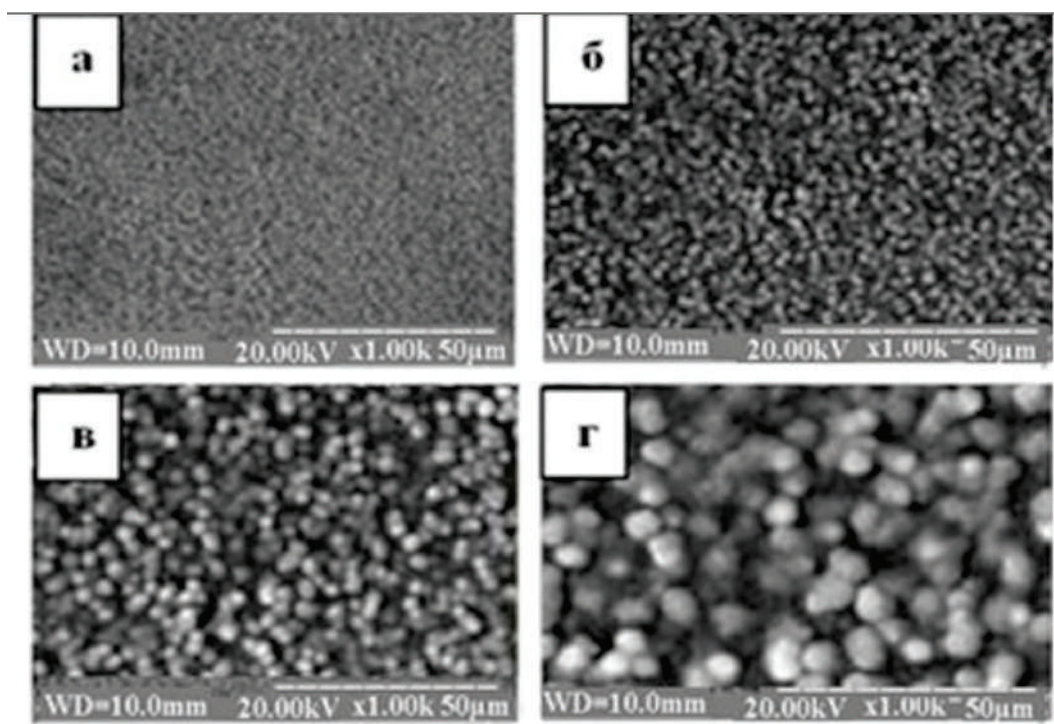


Рис. 5.3. Морфология поверхности пленок ZnO, полученных методом химического парофазного осаждения (при температурах подложки T_s , К: 573 (а); 623 (б); 673 (в); 723 (г))

Пленки In_2O_3 , полученные золь-гель методом, представляют собой несплошной слой, перерезанный множеством микротрещин, по-видимому образованных в процессе высыхания и спекания пленки. Эффективная

толщина образцов порядка 50–200 нм (рис. 5.4, б). Также этим методом можно получить нанокристаллический оксид индия. Если синтез проводить при 80 °С, то образец будет аморфным, при температуре выше 140 °С – кристаллическим. В зависимости от температуры отжига можно получить кристаллиты различного размера (30–60 нм) [119].

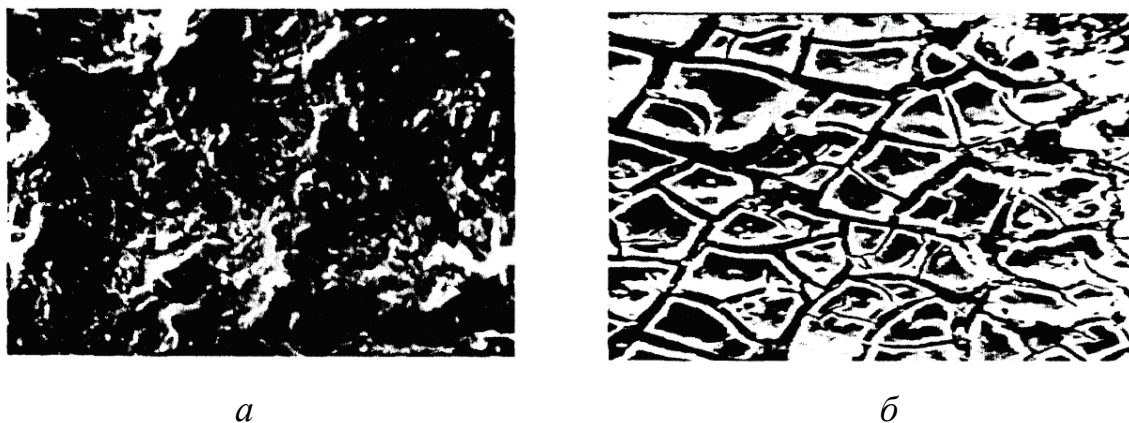


Рис. 5.4. Морфология поверхности пленок In_2O_3 , полученных методом гидролитического синтеза (а) и золь-гель методом (б)

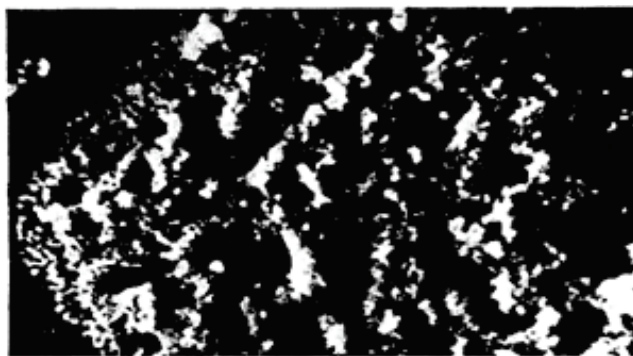


Рис. 5.5. Морфология поверхности пленок CdO , синтезированных гидролитическим методом

Пленки CdO и In_2O_3 , синтезированные гидролитическим методом, образованы из мелкокристаллических конгломератов [119]. Наблюдается хаотическая микроструктура. Как видно из микрофотографий, представленных на рис. 5.4–5.5, пленки обладают значительной пористостью, что может быть с успехом использовано при создании газовых сенсоров.

5.3. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИНКА, ИНДИЯ И КАДМИЯ

Интерес к сенсорам на основе оксида цинка связан с уникальными электрофизическими свойствами данного материала.

Электропроводность оксида цинка чувствительна к состоянию поверхности в области повышенных значений температур, при которых на поверхности оксидов протекают окислительно-восстановительные реакции. К другим свойствам относится высокая адсорбционная способность, обусловленная наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и кислородных вакансий, которые играют роль центров хемосорбции для атмосферного кислорода.

Оксид цинка проявляет чувствительность к различным парам и газам [121]. Впервые данные по газовой чувствительности и электрической проводимости ZnO были представлены Хейлмидом в 1959 году. В качестве газового сенсора оксид цинка способен определять наличие в атмосфере таких соединений, как водород, кислород, метан, алифатические спирты, аммиак, оксиды углерода, азота и т. д. (рис. 5.6).

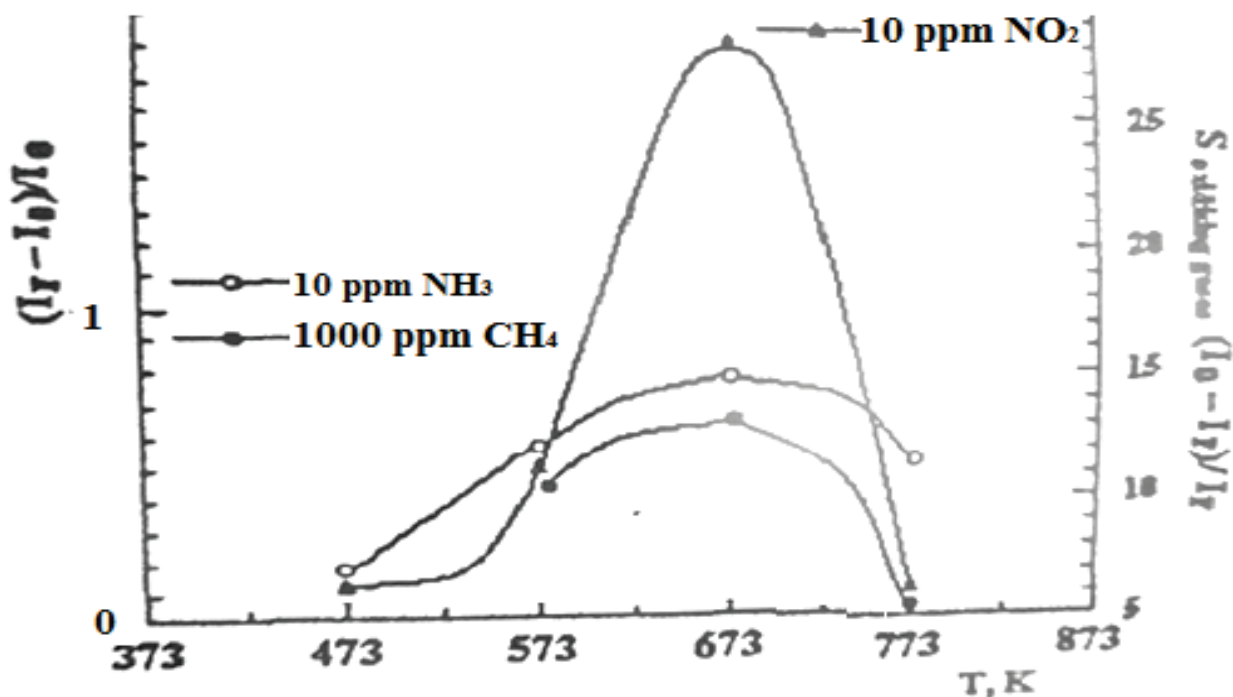


Рис. 5.6. Чувствительность пленок ZnO к различным газам

Тонкопленочные образцы ZnO проявляют чувствительность на воздухе к присутствию алифатических спиртов уже при комнатной температуре. При этом восстановление характеристик отклика происходит достаточно быстро. Сенсор может определять присутствие метанола, этанола и пропанола при низких концентрациях этих веществ, 1 ppm, 10 ppm, 0,5 ppm соответственно.

При более высоких температурах (150 °C) проявляется чувствительность к метану при концентрациях 0,4–1,6 % об. и водороду – от 3 % об. При рабочей температуре 300 °C проявляется избирательность к диметиламину в воздухе при содержании H₂.

Таким образом, газовая чувствительность сенсора на основе оксида цинка к различным газам зависит от температуры, и для каждого газа существует своя характерная температура.

На чувствительность влияют также легирующие добавки. Так, пленки ZnO, легированные индием, обладают более низким сопротивлением и значительно большей чувствительностью по отношению к летучим органическим соединениям по сравнению с исходными образцами в интервале температур 200–500 °C [122]. Это, вероятно, происходит в результате замещения цинка трехвалентным индием в кристаллической решетке и повышения концентрации свободных электронов. При легировании ZnO палладием чувствительность к аммиаку повышается (до 50 ppm), а рабочая температура снижается до комнатной.

Наиболее перспективным в ряду представленных оксидных материалов, обладающих сенсорными свойствами, является оксид индия. Свойство оксида индия изменять свою проводимость в присутствии в воздухе молекул газов восстановителей и окислителей лежит в основе работы сенсоров, в которых в качестве газочувствительного элемента используется данный оксид.

Изучению сенсорных свойств оксида индия посвящено большое количество работ [123]. Исследование чувствительности пленок оксида индия к различным парам и газам при 693 K представлено на рис. 5.7 [124].

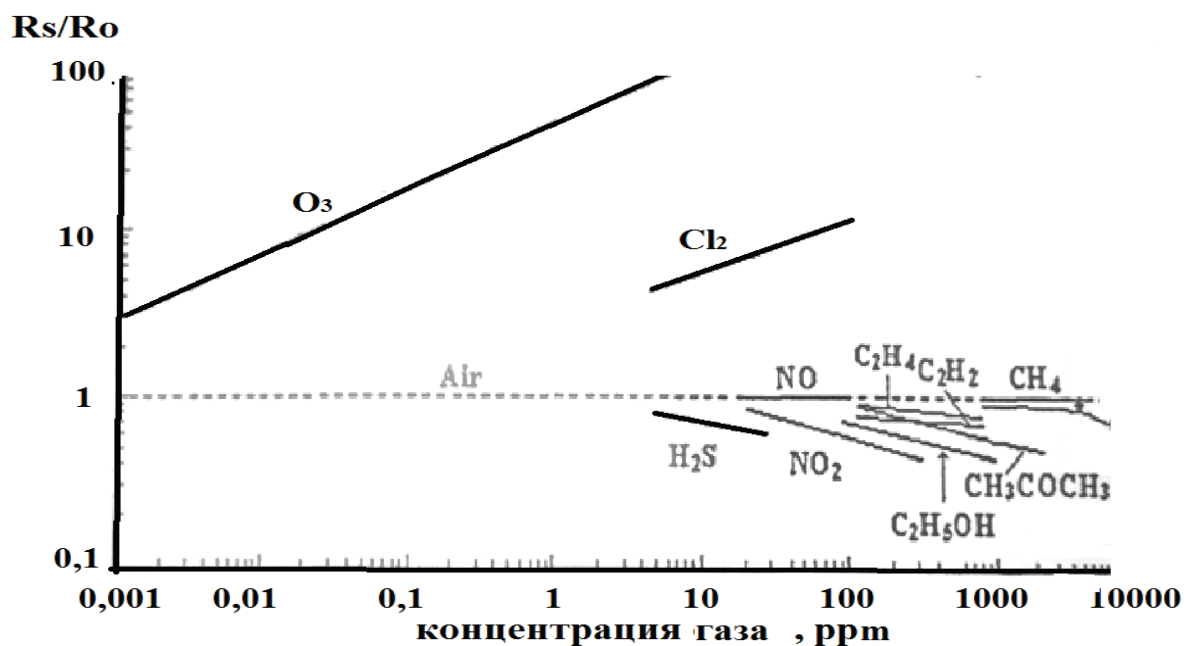


Рис. 5.7. Зависимость чувствительности пленки оксида индия от концентрации паров и газов при 693 К

Наибольшую чувствительность пленки In_2O_3 проявляют к среде озона уже при 291 К и концентрации озона в измерительной ячейке порядка 0,5 ppb (рис. 5.8). [124].

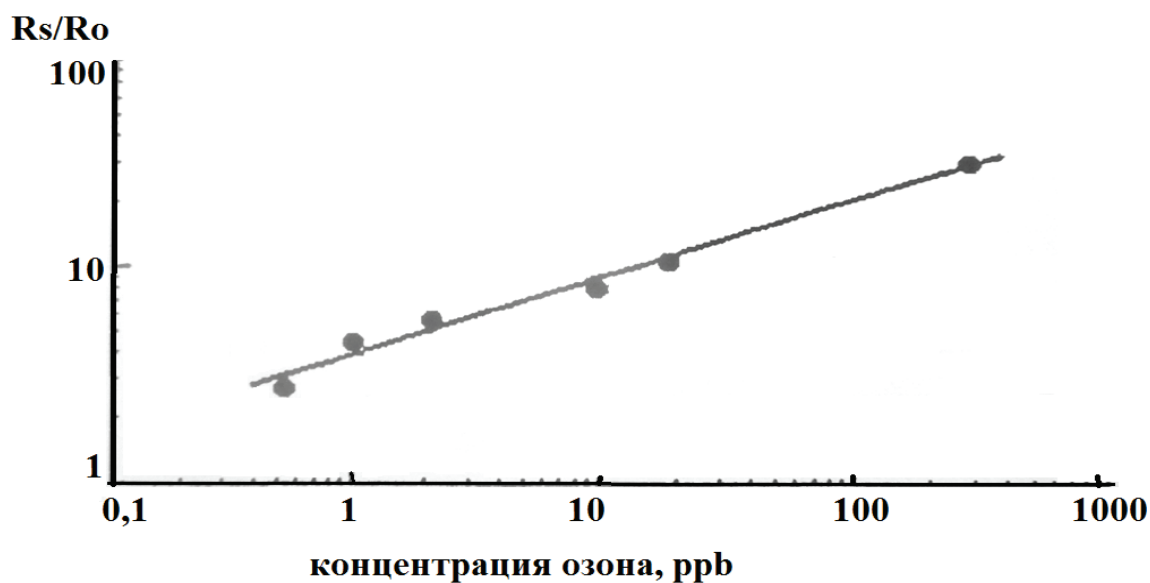


Рис. 5.8. Зависимость чувствительности пленки оксида индия от концентрации озона при 291 К

Повышение чувствительности к диоксиду азота наблюдается при прокаливании пленок In_2O_3 . Наиболее высокая чувствительность к NO_2 наблюдается для образца, прокаленного при 500°C и имеющего средний размер нанокристаллов (рис. 5.9) [125].

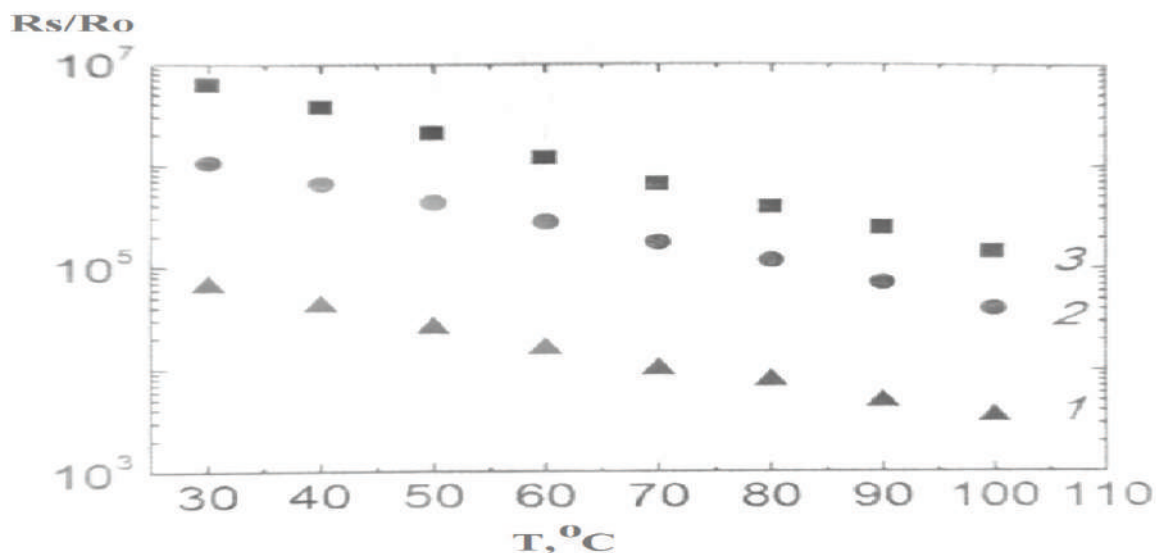


Рис. 5.9. Температурные зависимости чувствительности пленок In_2O_3 , прокаленных при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 700 (1), 300 (2), 500 (3) при концентрации диоксида азота 8 ppm

За счет введения в газочувствительный слой оксида индия соединений золота (III) появляется возможность получения химических сенсоров с высокой чувствительностью к CO [126].

В литературе отсутствуют данные об исследовании сенсорных свойств оксида кадмия в чистом виде. Существует только ряд работ, в которых оксид кадмия является одним из компонентов сложных оксидных систем, используемых как газовые датчики.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ К ГЛАВАМ IV и V

1. Какие соединения являются оксидами? Химическая связь в оксидах.
2. Оксидные полупроводники. Их отличие от типичных полупроводников.

3. Оксид цинка. Основные, типичные физико-химические свойства. Области применения.

4. Оксид индия. Основные, типичные физико-химические свойства. Области применения.

5. Оксид кадмия. Основные, типичные физико-химические свойства. Области применения.

6. Поверхность оксидов. Поверхностные гидроксильные группы.

7. Электронодонорные и электроноакцепторные центры на поверхности оксидов.

8. Структура поверхности оксидов на примере оксида цинка.

9. Адсорбция газов на поверхности оксида цинка. Особенности адсорбции водорода.

10. Проявления латеральных взаимодействий координационно-связанных молекул адсорбата на примере адсорбции СО на поверхности оксида цинка.

11. Особенности адсорбции молекул-доноров на поверхности оксидных адсорбентов.

12. Особенности адсорбции молекул-акцепторов на поверхности оксидных адсорбентов.

13. Природа сенсорного сигнала в оксидных полупроводниках.

14. Принцип действия полупроводниковых оксидных газовых сенсоров.

15. Факторы, влияющие на газочувствительные свойства оксидных сенсоров.

16. Пути повышения чувствительности и селективности оксидных сенсоров.

17. В чем преимущества применения тонких пленок оксидных материалов в газовом анализе?

18. Основные методы получения тонких пленок.

19. Особенности структуры пленок оксидов цинка, индия и кадмия.

20. Назовите примеры газовых сенсоров на основе оксидов цинка, индия и кадмия.

21. В чем недостатки оксидных сенсоров, в отличие от сенсоров на основе алмазоподобных полупроводников?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск : Изд-во ИГУ, 1995. – 300 с.
2. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. – М. : Наука, 1970. – 399 с.
3. Кировская И. А. Коллоидные растворы. – Омск : ОмГТУ, 2004. – 208 с.
4. Айвазов В. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. – М. : Высш. школа, 1973. – 206 с.
5. Елович С. Ю., Харохорин Ф. Ф. Адсорбция СО и СО₂ на MnO₂ при низких давлениях // Проблемы кинетики и катализа III. Адсорбция газов и паров твердыми телами. – Л. : ГОНТИ, 1987. – С. 222–250.
6. Low M.J.D. Kinetics of chemisorption of gases on solids // Chem Rev. – 1960. – Vol. 60, № 3. – P. 267–312.
7. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. – М. ; Л. : ГИТТЛ, 1950. – 492 с.
8. Грегг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М. : Мир, 1970. – 407 с.; 1984. – 310 с.
9. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. – М. : Изд-во ВАЗХ, 1972. – 127 с.
10. Дубинин М. М. Поверхность и пористость адсорбентов // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, вып. 7. – С. 1065–1074.
11. Киселев А. В. Удельная поверхность адсорбентов разной структуры, абсолютные изотермы и теплоты адсорбции // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М. : Изд-во АН СССР, 1953. – С. 86–113.
12. Черепов А. Г., Ворожбитова Л. Н., Колосенцев С. Д. Методы исследования пористой структуры высокодисперсных пористых тел. – Л. : ЛТИ, 1984. – 72 с.

13. Черепов А. Г., Ворожбитова Л. Н., Колосенцев С. Д. Методы исследования сорбционных свойств высокодисперсных пористых тел. – Л. : ЛТИ, 1988. – 64 с.; 1989. – 67 с.

14. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. – М. : Наука, 1964. – 607 с.

15. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 1984. – 186 с.

16. Кейер Н. П. Исследование поверхностных свойств катализаторов изотопными методами. – М. : Наука, 1984. – 289 с.

17. Электронные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников / под ред. чл.-кор. А. В. Ржанова. – Новосибирск : Наука, 1975. – 185 с.

18. Риз. А. Химия кристаллов с дефектами. – М. : Изд-во иностр. лит., 1956. – 135 с.

19. Павлюченко М. М., Гилевич М. П., Продан Е. А. Дефекты кристаллической решетки и реакционная способность твердых веществ // Гетерогенные химические реакции. – Минск : Изд-во МВ и ССО БССР, 1965. – С. 7–19.

20. Митягин А. Ю., Орлов В. П., Брылов В. М. Среднеквадратичные смещения атомов на поверхности (100) GaAs // Физика твердого тела. – 1970. – Т. 12, вып. 8. – С. 2321–2325.

21. Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. – М. : Физматгиз, 1960. – 462 с.

22. Проблемы кинетики и катализа. Том 10. Физика и физикохимия катализа. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 187 с.

23. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1948. – 289 с.

24. Langmuir T.J. Am.Chem.Soc. – 1918. – № 40. – P. 1361.

25. Темкин М. И. // Журн. физ. химии. – 1950. – Т. 15. – С. 296.

26. Зельдович Я. Б. Проблемы кинетики и катализа. Том 7. Статистические явления в гетерогенных системах. – М. : Изд-во АН СССР, 1949. – С. 238.

27. Кировская И. А. Физико-химическое состояние реальной поверхности группы алмазоподобных полупроводников : дис. ...д-ра хим. наук. – М. : МГУ, 1988. – 408 с.
28. Межфазовая граница газ – твердое тело / под ред. Э. Флада. – М. : Мир, 1970. – 434 с.
29. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М. : Мир, 1979. – 568 с.
30. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б. Г. Линсена. – М. : Мир, 1973. – 645 с.
31. Карнаухов А. П. Адсорбционные методы измерения удельной поверхности и структуры пор катализатора // Кинетика и катализ. – 1962. – Т. 3, вып. 4. – С. 583–598.
32. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Алабужев Ю. А. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск : Изд-во Ин-та катализа АН СССР, 1978. – 75 с.
33. Адсорбенты, их получение, свойства и применение : тр. V Всесоюз. совещ. по адсорбентам. – М. ; Л. : Наука, 1983. – 158 с.
34. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 674 с.
35. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. – Иркутск : ИГУ, 1995. – 300 с.
36. Вассерберг В. Э., Баландин А. А., Максимова М. А. Адсорбция низших алифатических спиртов на окисно-алюминиевых катализаторах и ориентация адсорбированных молекул // Журн. физ. хим. – 1961. – Т. 35, № 4. – С. 858–866.
37. Дубинин М. М. и др. // Изв. АН СССР.ОХН. – 1960. – С. 588, 1535, 1739.
38. Киселев В. Ф. Исследование природы поверхности твердых тел и ее взаимодействия с газами и жидкостями : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М. : МГУ, 1963. – 496 с.

39. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твёрдые растворы. – Томск : Изд-во Томск. ун-та, 1984. – 117 с.

40. Каганер М. Г. Адсорбция азота, аргона и криптона на различных поверхностях и определение площади поверхности // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 138, № 2. – С. 405–408.

41. Киселев А. В., Храпова Е. В. Влияние размеров пор и гидратации поверхности адсорбентов на адсорбцию паров азота // Коллоидный журн. – 1957. – Т. 19, вып. 5. – С. 572 – 583.

42. Киселев А. В. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. – М. : МГУ, 1957. – С. 90–199.

43. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. – Иркутск : ИГУ, 1988. – 220 с.

44. Кировская И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводников. – Омск : ОмГТУ, 2010. – 400 с.

45. Кировская И. А. Поверхностные свойства бинарных алмазоподобных полупроводников. – Омск : ОмГТУ, 2012. – 416 с.

46. Кировская И. А., Юрьева А. В., Данова И. В. Кислотно-основные свойства поверхности системы GaAs–ZnSe // Физикохимия поверхности. – Черкассы : СНИИТЭХИМ, 1979. – С. 46–50.

47. Кировская И. А., Штабнова В. Л., Юрьева А. В. Термодесорбционные исследования кислотно-основных свойств поверхности алмазоподобных полупроводников. – Омск, 1982. – 7 с. – Рук. представлена Омск. политехн. ин-том. – Деп. В ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 17.09.82, № 11010.XII–Д. 82.

48. Юрьева А. В., Ветров В. П., Кировская И. А. Исследование кислотно-основных свойств поверхности полупроводников изоэлектронного ряда германия // Материалы регион. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию Великого Октября. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1977. – С. 72–73.

49. Митягин А. Ю., Орлов В. П., Брылов В. М. Среднеквадратичные смещения атомов и поверхности GaAs методом дифракции медленных электронов // Кристаллография – 1973. – Т. 18, вып. 4. – С. 876–878.

50. Коттон Ф., Уилкинсон Ф. Современная неорганическая химия. – М. : Мир, 1969. – Ч.1. – 223 с.; Ч. 2. – 1969. – 487 с.; Ч. 3. – 1969. – 588 с.

51. Кировская И. А., Юрьева А. В., Даньшина В. В. Исследование поверхностей активности алмазоподобных полупроводниковых в процессе их диспергирования // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56, вып. 4. – С. 911–915.

52. Миронов К. Е., Брыгалина Г. П., Эйхе С. Н. Термическое окисление арсенида галлия // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1969. – Вып. 1, № 2. – С. 70–75.

53. Эйхе С. Н. Взаимодействие кислорода с арсенидом галлия : автореф. дис. ...канд. хим. наук. – Новосибирск : Ин-т неорганической химии СО АН СССР, 1971. – 23 с.

54. Верман В. И. Получение и исследование новых материалов полупроводниковой техники. – Кишинев : Штиинца, 1980. – С. 636–642.

55. Реми Г. Курс неорганической химии. – М. : Мир, 1972. – Т. 1. – 824 с.

56. Adams A.C. et. Al. Gallium arsenide surface film evaluation by ellipsometry and its effect on schottky barriers // J.Electrochem.Soc., 1973. – Vol. 120, №. 3. – P. 408–414.

57. Dorn R. et. al. Adsorption of oxygen on clean cleaved (110) gallium arsenide surfaces // Phys.Rev. B., 1974. – Vol. 10, № 112. – P. 5049–5056.

58. Pianetta P. et. al. Valence band studies of clean and oxygen exposed GaAs (110) surfaces // Surf. Sci., 1978. – Vol. 72, № 2. – P. 298–320.

59. Ranke W. et. al. Electron stimulated oxidation of GaAs studied by quantitative Auger Electron Spectroscopy // Surf. Sci., 1975. – Vol. 447, № 2 – P. 525–542.

60. Rosenberg A.J. et. al. Oxidation of intermetallic compounds. V. Adsorption of oxygen on III–V compounds and germanium at 78 K // Surf. Sci., 1966. – Vol. 5, № 1. – P. 1–16.

61. Ranke W. et. al. Electron stimulated oxidation of GaAs studied by quantitative Auger electron spectroscopy // Surf. Sci., 1975. – Vol. 47, № 2. – P. 525–542.

62. Ranke W. et. al. Composition, structure, surface states and O₂ sticking coefficient for differently prepared GaAs (111) As surfaces // Surf. Sci., 1977. – Vol. 63, № 1. – P. 33–44.

63. Stocker B.J. AES and LEED study of the activation of GaAs–Cs–O negative electron affinity surfaces // Surf. Sci., 1975. – Vol. 47, № 2. – P. 501–513.

64. Matsumoto Takashi. et. al. Refractive index of Ga₂O₃ // Jap. J. Appl. Phys., 1974. – Vol. 13, № 4. – P. 420–421.

65. Кировская И. А., Чернышев А. И. Электрофизические и масс-спектроскопические исследования реальной поверхности халькогенидов цинка // Расширенные тез. докл. на симпоз. «Электронные процессы на поверхности полупроводников и в тонких диэлектрических слоях». – Новосибирск : Изд-во СО АН СССР, 1980. – С. 278–279.

66. Кировская И. А., Лимберова В. В., Дроздова Н. Н. Изменение зарядового состояния поверхности GaAs в условиях термодесорбции // Изв. АН СССР. Серия «Неорган. материалы». – 1979. – С. 46–50.

67. A.J. Cho. Bonding direction and surface structure orientation on direction and GaAs (001) // J. Appl. Phys., 1–76, Vol. 47, № 7 – P. 2841–2843; A. Saxena. Use of an ellipsometer to determine surface and dielectric constants of InSb Appl.– Phys. Lett., 1965. – Vol. 7, № 5. – P. 113–114.

68. Пименова Л. Н., Чернышев А. И. и др. Влияние газовых сред на электропроводность монокристаллов селенида цинка. – Томск, 1980. – 7 с. – Рук. представлена Том. ун-том. – Деп. в ВИНТИ 15 сент. 1980 г., № 4038–80.

69. Чернышев А. И., Кировская И. А., Пучкарева Л. Н. О вторичной ионно-ионной эмиссии с граней 110 кристаллов сульфида и селенида цинка. – Томск, 1979. – Рук. представлена Том. ун-том. – Деп. В ОНИИТЭХИМ 22 июня 1979 г., № 2789/79.

70. Кировская И. А., Штабнова В. Л., Вотякова И. В. Исследование поверхности электролитически окисленного антимонида индия // Изв. АН СССР. Серия «Неорган. материалы». – 1983. – № 6. – С. 2065–2070.

71. Кировская И. А., Бугерко Л. Н. и др. Об электрофизических исследованиях образцов системы CuBr–CuI в разных средах // Изв. АН СССР. Серия «Неорган. материалы». – 1980. – Т. 16, № 4. – С. 758–760.

72. Кировская И. А. Поверхностные свойства твердых электролитов типа $A^I B^{VII}$. – Омск, 1982. – 9 с. – Рук. представлена Омск. политехн. ин-том. – Деп. в ВИНТИ 17 дек. 1982 г., № 6219.

73. Рубинштейн А. М., Куликов С. Г., Захаров Б. А. Сравнительная активность окисей, сульфидов и селенидов Ni, Zn и Cr в реакции каталитического разложения изопропилового спирта // Изв. АН СССР, отд-ние хим. наук, 1956. – № 5. – С. 587–595.

74. Рубинштейн А. М., Дулов А. А. и др. Об активности окисей сульфидов и селенидов Ni, Cr и в реакциях восстановления нитробензола и избирательного гидрирования диолефина в олефин // Изв. АН СССР, отд-ние хим. наук, 1956. – № 5. – С. 596–603.

75. Крылов О. В., Фокина Е. А. Каталитические свойства новых полупроводников со структурой цинковой обманки // Журн. физ. химии. – 1961. – Т. 35, вып. 3 – С. 651–659.

76. Крылов О. В., Фокина Е. А. Изучение связи между каталитической активностью некоторых полупроводников и шириной запрещенной зоны // Кинетика и катализ. – 1964. – Т. 5, вып. 2. – С. 284–292.

77. Крылов О. В., Рогинский С. З. Изучение зависимости каталитической активности бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами от положения элементов в Периодической системе Менделеева // Изв. АН СССР, отд-ние хим. наук, 1959. – № 1. – С. 17–24.

78. Марусяк Р. А. Синтез и исследование каталитических и электрических свойств сурьмянистого цинка : дис. ...канд. физ.-мат. наук. – Черновцы : Черновиц. ун-т, 1971. – 173 с.

79. Болтакс Б. И., Матвеев О. А., Савинов В. П. Электрические свойства теллурида цинка // Журн. техн. физики. – 1955. – Т. 25, вып. 12. – С. 2097–2103.

80. Бугерко Л. Н., Кировская И. А., Кащеев С. В. Электрофизические и эмиссионные исследования системы CuBr–CuI // Материалы 3-й регион. науч.-практ. конф., посвящ. 110-й годовщине со дня рождения В. И. Ленина // Химия, хим. технология, геология. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1980. – С. 26–28.

81. Вакуленко О. В., Лисица М. П. Поглощение ИК-излучения свободными носителями в n-GaAs // Физика твердого тела. – 1967. – Т. 9, вып. 4. – С. 979–982.

82. Вотякова И. А., Пименова Л. Н., Кировская И. А. Исследование состояния окисленной поверхности полупроводников A^3B^5 // Материалы 3-й регион. науч.-практ. конф., посвящ. 110-й годовщине со дня рождения В. И. Ленина // Химия, хим. технология, геология. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1980. – С. 28–30.

83. Кировская И. А., Меркушева Н. Н. и др. Влияние окисной пленки на адсорбционные и электрофизические свойства GaAs // Изв. АН СССР. Серия «Неорган. материалы». – 1977. – Т. 12, № 11. – С. 1953–1958.

84. Кировская И. А., Шакалов Ф. Е. Адсорбционные и зарядовые характеристики эпитаксального арсенида галлия // Журн. физ. хим. – 1980. – Т. 54, вып. 10. – С. 2493–2497.

85. Кировская И. А., Бугерко Л. Н., Дармограй Н. Р. Изучение свойств твердых растворов системы $SCuBrCuI$ // Изв. АН СССР. Серия «Неорган. материалы». – 1980. – Т. 16, № 4. – С. 756–758.

86. Кировская И. А., Юрьева А. В., Даньшина В. В. УФ- и ИК-спектроскопические исследования механизма адсорбции и каталитического разложения в системе: изопропанол – алмазоподобные полупроводники // Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе : реф. лекций и докл. 4-й Всесоюз. шк. сем. – Алма-Ата : Каз. НИИНТИ, 1980. – С. 49–50.

87. Кировская И. А., Белоусова Н. Н., Страковский Л. Г. Электрофизические, адсорбционные и фотолюминесцентные характеристики легированного арсенида галлия // Арсенид галлия. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1982. – С. 108–110.

88. Шакалов Ф. Е., Кировская И. А. Характеристики заряжения поверхности арсенида галлия в условиях адсорбции газов // Изв. АН СССР. Серия «Неорган. материалы». – 1982. – Т. 18, № 5. – С. 720–723.

89. Шакалов Ф. Е., Кировская И. А. О механизме взаимодействия в системе Ga–Ga₂O₃ // Тез. докл. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. – Новосибирск : Изд-во СО АН СССР, 1977. – Ч. II. – С. 133–135.

90. Крылов О. В., Кушнеров М. Я., Фокина Е. А. Изучение зависимости каталитической активности бинарных соединений металлов второй группы с неметаллами от положения элементов в периодической системе // Изв. АН СССР, отд-ние хим. наук. – 1958. – № 12. – С. 1413–1421.

91. Памфилов А. В., Мазуркевич Я. С., Муший Р. Я. К фотосинтезу перекиси водорода // Укр. хим. журн. – 1959. – Т. 25, вып. 4. – С. 453–457.

92. Проблемы кинетики и катализа: физика и физикохимия катализа. – М. : Наука, 1960. – Т. 10. – 462 с.

93. Stepher K. E. et.al. The efficiencies of some solids as catalysts for the photosynthesis of hydrogen peroxide // J.Phys. S Chem., 1955. – Vol. 59, № 9. – P. 966–969.

94. Кировская И. А. Поверхностные явления. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2001. – 175 с.

95. Harkins W.D., Hera G.J. Am. Chem. Soc. – 1944. – Vol. 77. – P. 919–1362.

96. Livingstone H.K. J. Colloid. Sci. 1949. – Vol. 4. – P. 447

97. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства окислов. – М. : Металлургия, 1978. – 471 с.

98. Кумина А. Н., Никитенко В. А. Окись цинка: получение и оптические свойства. – М. : Наука, 1984. – 166 с.

99. Браун Х. Окись цинка. Свойства и применение / пер. Д. А. Кондратьев. – М., 1979. – 130 с.
100. Князев Д. А., Смарыгин С. Н. Неорганическая химия. – М. : Дрофа, 2004. – 591 с.
101. Шалимова К. Б., Никитенко В. А. Параметры ловушек и видимая люминесценция монокристаллов окиси цинка // Оптика и спектроскопия. – 1975. – Т. 39. – С. 579–589.
102. Janotti, A., Van de Wall, C.G. Oxiden vacancies in ZnO // Appl. Phys. Lett. – 2005.
103. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. – Л. : Химия, 1977. – 375 с.
104. Marezio, M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths // Acta Cryst. – 1966. – V. 20. – P. 723–728.
105. Чижигов Д. М. Кадмий. – М. : Наука, 1967. – 242 с.
106. Морозова Л. В., Комаров А. В. Взаимодействие оксидов и фазовые соотношения в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ // ЖНХ. – 1991. – Т. 35, № 2. – С. 240–242.
107. Цыганенко А. А. ИК-спектры и строение гидроксильного покрова окислов. Сравнение со спектрами гидроокисей и силикатов // Журн. структур. хим. – 1975. – Т. 16, № 4. – С. 572–577.
108. Bowker M., Houghton H., Waugh K. - Mechanism and Kinetics of Methanol Synthesis on Zinc Oxide. // Journal of Chemical Society. – 1981. – V. 77, № 1. – P. 3023–3036.
109. Cheng W., Kung H. Chemical Properties of Anion Vacancies on Zinc Oxide // Surface Science. – 1981. – V. 102. – № 1. – С. 121–128.
110. Nosker R., Mark P., Levinw J. Pjlar Surfaces of wurzite and Zincblende Lattices // Surface Science. – 1970. – V. 19. – № 2. – С. 291–317.
111. Цыганенко А. А. ИК-спектроскопия поверхности оксидов : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – СПб., 2000. – 320 с.
112. Dent A., Kokes R. Hydrogenation of Ethylene by Zinc Oxide. Mechanism and Active Sites // Journal of Chemical Society. – 1969. – V. 73, № 11. – P. 3781–3790.

113. Цыганенко А. А. ИК-спектры и строение гидроксильного покрова окислов. Сравнение со спектрами гидроокисей и силикатов // Журн. структур. хим. – 1975. – Т. 16, № 4. – С. 572–577.

114. Мясников И. Л., Сухарев В. Я., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А. Полупроводниковые сенсоры для физико-химических исследований. – М. : Наука, 1991. – 187 с.

115. Васильев Р. Б., Рябова Л. И., Румянцева М. Н., Гаськов А. М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1019–1037.

116. Румянцева М. Н., Макеева Е. А., Гаськов А. М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // Журн. Рос. хим. общества. – 2008. – Т. LII. – С. 122–129.

117. Гаськов А. М., Румянцева М. Н. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров // Журн. неорг. хим. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 369 – 378.

118. Stupay P. Desing and performance criteria of a gas detection system // Semiconductor International. – 1997. – № 7. – P. 239–248.

119. Лугия В. Г. Тонкопленочные сенсорные структуры термоэлектрического типа на основе оксидов индия и олова и их физико-химические свойства : автореф. дис. ... канд. наук. – Минск : БГТУ, 2002. – 22 с.

120. Шайхов Д. А., Рабаданов Р. А. Зависимость скорости роста и дефектности пленок ZnO от условий осаждения и ориентации подложки // Кристаллография. – 1977. – Т. 22. – С. 210–212.

121. Карпова С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Том 47, № 3. – С. 369–372.

122. Zhu B.L., Ztng D.W., Wu J., Song W.L., Xie C.S. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles // Journal of Materials Science-Materials in Electronics. – 2003. – V. 14, № 8. – P. 521–526.

123. Беликов И. Б., Жерников К. В., Обвинцева Л. А., Шумский Р. А. Анализатор газовых примесей атмосферы на основе полупроводниковых сенсоров // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – № 6. – С. 139–140.

124. Takada T., Tanjou H., Saito T., Harada K. Aqueous ozone detector using In_2O_3 thin-film semiconductor gas sensor // Sensor and actuators. – 1995. – V. 25, № 3. – С. 548–551.

125. Форш Е. А. и др. Исследование чувствительности нанокристаллического оксида индия с различными размерами нанокристаллов к диоксиду азота // Российские нанотехнологии. – 2012. – Том 7, № 3–4. – С. 87–90.

126. Бельшева Т. В., Казачков Е. А., Гутман Э. Е. Газочувствительные свойства пленок In_2O_3 и AuIn_2O_3 для определения монооксида углерода в воздухе // Журн. аналит. хим. – 2001. – Т. 56, № 7. – С. 759–762.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Физико-химические величины и единицы СИ

Величина	Единица СИ
Атомная масса (относительная) A	атомная единица массы, а. е. м.
Вместимость см. Объем	
Внутренняя энергия U	джоуль, Дж
Волновое число ν	метр в минус первой степени, м^{-1}
Время τ	секунда, с
Давление P	паскаль, Па
Дипольный момент (электрический) μ	кулон-метр, Кл·м
Диэлектрическая проницаемость (относительная) ϵ	—
Длина ℓ	метр, м
Длина волны λ	метр, м
Импульс p	килограмм-метр в секунду, кг·м/с
Индуктивность L	генри, Гн
Количество вещества n	моль, моль
Количество движения см. Импульс	
Количество теплоты Q	джоуль, Дж
Количество электричества q	кулон, Кл
Константа (химического) равновесия K	—
Магнитный момент μ	ампер-квадратный метр, $\text{А} \cdot \text{м}^2$
Масса m	килограмм, кг
Массовая доля ω	—
Массовая концентрация ρ	килограмм на кубический метр, $\text{кг}/\text{м}^3$
Молекулярная масса (относительная) M_r	атомная единица массы, а. е. м
Мольная доля x	—
Моляльная концентрация C_m	Моль на килограмм, моль/кг
Молярная концентрация C	Моль на кубический метр, моль/м ³
Молярная масса M	килограмм на моль, кг/моль

Продолжение прил. 1

Величина	Единица СИ
Молярный объем V	Кубический метр на моль, $\text{м}^3/\text{моль}$
Объем V_m	Кубический метр, м^3
Объемная доля v	—
Окислительно-восстановительный потенциал E	вольт, В
Период T см. Время	—
Плотность ρ	килограмм на кубический метр, $\text{кг}/\text{м}^3$
Плотность относительная d	—
Площадь A (S)	Квадратный метр, м^2
Работа W (A)	джоуль, Дж
Разность потенциалов ΔU	вольт, В
Растворимости коэффициент R_s	—
Сила электрического тока J	ампер, А
Сродство к протону A_p	джоуль, Дж
Сродство к электрону A_e	джоуль, Дж
Температура термодинамическая T	кельвин, К
Температура Цельсия t	градус Цельсия, $^{\circ}\text{C}$
Тепловой эффект химической реакции Q	джоуль, Дж
Теплота см. Количество теплоты	
Угол плоский α (β , γ , θ , φ)	радиан, рад
Частота ν	герц, Гц
Электрическая емкость C	фарад, Ф
Электрическая проводимость λ	сименс, См
Электрический заряд (относительный) $v \pm (q \pm, Z \pm, \delta \pm)$	элементарный электрический заряд, э. э. з.
Электрический потенциал $V(\varphi)$	вольт, В
Электрическое напряжение U	вольт, В
Электрическое сопротивление R	ом, Ом

Величина	Единица СИ
Электродвижущая сила E	вольт, В
Энергия E	джоуль, Дж
Энергия Гиббса образования вещества ΔG	джоуль на моль, Дж/моль
Энергия Гиббса реакции ΔG	джоуль, Дж
Энергия ионизации I	джоуль, Дж
Энтальпия образования вещества ΔH	джоуль на моль, Дж/моль
Энтальпия реакции ΔH	джоуль, Дж
Энтропия вещества S	джоуль на кельвин-моль, Дж/(К·моль)
Энтропия реакции ΔS	джоуль на кельвин, Дж/К

Физико-химические постоянные

Скорость распространения электромагнитных колебаний в вакууме

$$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$$

Магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума)

$$\mu_0 = 1,256637061 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м.}$$

Электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума)

$$\epsilon_0 = 8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м.}$$

Постоянная Планка $h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/Гц}$, $h/2\pi = 1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/Гц}$.

Атомная единица массы (а.е. м.) $m_e \approx 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Масса покоя электрона $m_e = 9,109534 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Масса покоя протона $m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Масса покоя нейтрона $m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Элементарный электрический заряд $e = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$.

Радиус Бора $a_0 = 5,2917706 \cdot 10^{-11} \text{ м}$.

Масса атома изотопа $^1\text{H} = 1,673559 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Масса атома изотопа ^2H (D) $= 3,344548 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$.

Постоянная Авогадро $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Постоянная Фарадея $F = 9,648456 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$.

Универсальная газовая постоянная $R = 8,31441 \text{ Дж/(К·моль)}$.

Нормальные физические условия:

нормальное атмосферное давление $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$;

нормальная термодинамическая температура $T = 273,15 \text{ К}$ (или температура Цельсия $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$).

Молярный объем идеального газа при нормальных физических условиях

$$V_m = 2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 22,4 \text{ л/моль.}$$

Постоянная Больцмана $K = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

Магнетон Бора $\mu_B = 9,274048 \cdot 10^{-24} \text{ А·м}^2$.

Соотношение между единицами величин

Приведены соотношения между единицами СИ и внесистемными единицами, в том числе и устаревшими (уст.).

Единицы времени:

$$1 \text{ мин (минута)} = 60 \text{ с}$$

$$1 \text{ ч (час)} = 3,6 \cdot 10^3 \text{ с}$$

$$1 \text{ сут (сутки)} = 8,64 \cdot 10^4 \text{ с}$$

$$1 \text{ год (год)} = 365,242 \text{ сут} = 3,1557 \cdot 10^7 \text{ с}$$

Единицы давления:

$$1 \text{ атм (физическая атмосфера, уст.)} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм рт. ст. (миллиметр ртутного столба, уст.)} = 1,33322 \cdot 10^2 \text{ Па}$$

$$1 \text{ Торр (торр, уст.)} = 1,33322 \cdot 10^2 \text{ Па}$$

$$1 \text{ ат (техническая атмосфера, уст.)} = 9,80665 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$1 \text{ кгс/м}^2 \text{ (килограмм-сила на квадратный метр, уст.)} = 9,80665 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм вод. ст. (миллиметр водяного столба, уст.)} = 9,80665 \text{ Па}$$

Единицы дипольного момента:

$$1 \text{ Д (дебай)} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Единицы длины:

$$1 \text{ мк (микрон, уст.)} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

$$1 \text{ \AA (ангстрем, уст.)} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Единицы массы:

$$1 \text{ т (тонна)} = 1 \cdot 10^3 \text{ кг}$$

$$1 \text{ кар (карат)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$$

Единицы объема:

$$1 \text{ л (литр)} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

Единицы плоского угла:

$$1^\circ \text{ (градус)} = (\pi/180) \text{ рад} = 1,745329 \cdot 10^{-2} \text{ рад}$$

$$1' \text{ (минута)} = (\pi/10800) \text{ рад} = 2,908882 \cdot 10^{-4} \text{ рад}$$

$$1'' \text{ (секунда)} = (\pi/648000) \text{ рад} = 4,848137 \cdot 10^{-6} \text{ рад}$$

Единицы силы:

1 кгс (килограмм-сила, уст.) = 9,80665 Н

1 дин (дина, уст.) = $1 \cdot 10^{-8}$ Н

Единицы энергии:

1 эВ (электронвольт) $\approx 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж

1 кал_{тх} (термохимическая калория, уст.) = 4,1840 Дж

1 кал_{межд} (международная калория, уст.) = 4,1868 Дж

1 эрг (эрг, уст.) = $1 \cdot 10^{-7}$ Дж

1 кгс-м (килограмм-сила-метр, уст.) = 9,80665 Дж

1 л·атм (литр-атмосфера, уст.) = $1,01325 \cdot 10^2$ Дж

1 Вт·ч (ватт-час, уст.) = $3,60 \cdot 10^3$ Дж

Единицы энтропии:

1 э. е. (энтропийная единица, уст.) = 4,1840 Дж/К

Приложение 4

Приставки для образования кратных и дольных единиц

Приставка	Множитель	Приставка	Множитель
Тера, Т	10^{12}	Деци, д	10^{-1}
Гига, Г	10^9	Санتي, с	10^{-2}
Мега, М	10^6	Милли, м	10^{-3}
Кило, к	10^3	Микро, мк	10^{-6}
Гекто, г	10^2	Нано, н	10^{-9}
Дека, де	10^1	Пико, п	10^{-12}

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ	4
1.1. Специфические особенности межфазных поверхностных слоев	4
1.2. Геометрические параметры поверхности	5
1.3. Поверхностное натяжение	9
1.4. Две группы поверхностных явлений	22
1.5. Классификация поверхностных явлений	28
Тестовые задания	30
Глава II. АДсорбЕНТЫ	33
2.1. Пористая структура адсорбентов	33
2.2. Поверхность адсорбентов	38
2.3. Теория процессов на неоднородных поверхностях	42
2.4. Удельная поверхность	47
Тестовые задания	62
Глава III. РЕАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ И РОЛЬ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ	64
3.1. Вводные замечания	64
3.2. Поверхность арсенида галлия	66
3.3. Поверхность полупроводников $A^{II}B^{VI}$	89
3.4. Газовый анализ на алмазоподобных полупроводниках	95
Контрольные вопросы	98
Глава IV. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	101
4.1. Общие сведения о свойствах оксидов	101
4.1.1. Оксид цинка	102
4.1.2. Оксид индия (III)	107
4.1.3. Оксид кадмия (II)	110
4.2. Поверхность оксидов элементных составляющих алмазоподобных полупроводников	113

Глава V. ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НА ОКСИДНЫХ АДсорбентах.....	121
5.1. Основные характеристики металлооксидных сенсоров.....	121
5.2. Получение и свойства тонких пленок оксидов.....	127
5.3. Сенсоры на основе оксидов цинка, индия и кадмия.....	131
Контрольные вопросы к главам IV и V	134
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	136
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	148

Учебное издание

Кировская Ираида Алексеевна

Миронова Елена Валерьевна

**ПОВЕРХНОСТЬ АДСОРБЕНТОВ.
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ
И ОКСИДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ**

Учебное пособие

Редактор М. А. Болдырева

Компьютерная верстка О. Г. Белименко

Сводный темплан 2015 г.

Подписано в печать 16.03.15. Формат 60×84¹/₁₆. Отпечатано на дупликаторе.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,75. Уч.-изд. л. 9,75.

Тираж 100 экз. Заказ 157.

Издательство ОмГТУ. 644050, г. Омск, пр. Мира, 11; т. 23-02-12

Типография ОмГТУ