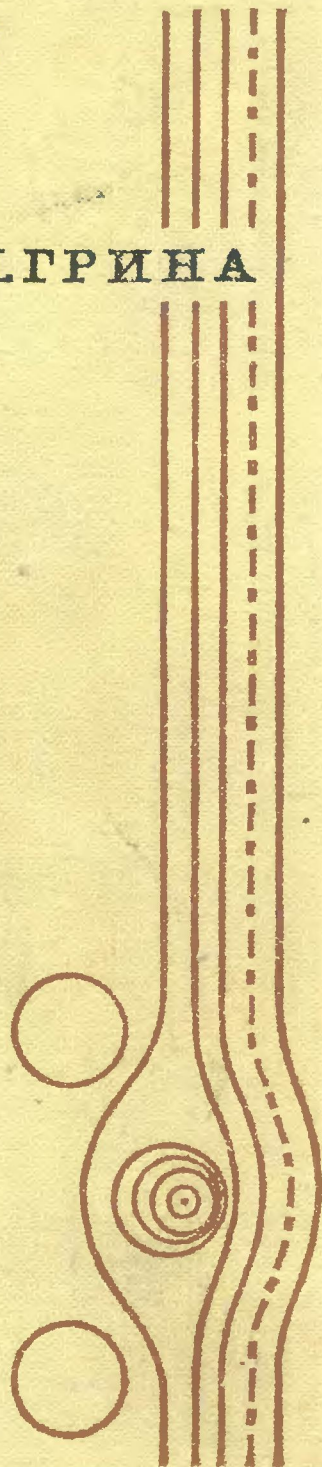


ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ М. ГРИНА



SOLID STATE
SURFACE SCIENCE

EDITED BY

MINO GREEN

*Zenith Radio Research
Corporation (U. K.) Ltd.
Stanmore, London, England*

VOLUME I

*MARCEL DEKKER
NEW YORK 1969*

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Под редакцией
М. ГРИНА

Перевод с английского
под редакцией
д-ра физ.-мат. наук, проф.
В. Ф. КИСЕЛЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1972

Книга состоит из пяти обзорных глав, написанных ведущими зарубежными специалистами по физике поверхности твердого тела. Детально рассмотрены современные теоретические представления в области хемосорбции на металлах и на атомарно чистых поверхностях полупроводников. Дан обширный критический обзор методов и результатов исследований работы выхода металлов и полупроводников. Большую ценность представляет обширный обзор физических свойств халькогенидов свинца, гальваномагнитных, магнитооптических и квантовых эффектов в пленках этих соединений. Весьма актуален обзор исследований размерных эффектов в полупроводниках и механизма поверхностного рассеяния свободных носителей заряда.

Книга под редакцией М. Грина представляет большой интерес для широкого круга физиков и инженеров, работающих в области физики полупроводников, катодной и полупроводниковой электроники. Ряд вопросов, затрагиваемых в ней, несомненно заинтересует специалистов в области хемосорбции и катализа. Книга содержит богатую (свыше 600 наименований) библиографию работ в рассматриваемых областях.

Редакция литературы по физике

Инд. 2-3-6

51-72

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Редактор *В. В. Рабин*
Художник *Л. Г. Ларский*
Художественный редактор *П. Ф. Некундэ*
Технический редактор *Л. П. Бирюкова*

Сдано в набор 5/Х 1971 г. Подписано к печати 14/III 1972 г. Бумага кн. журн. 60×90^{1/16} = 13,50 бум. л. 27 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 25,41. Изд. № 2/6348. Цена 2 р. 24 к. Заказ № 592
Издательство «Мир». Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8 Главполиграфпрома Комитета по печати при совете Министров СССР. Ленинград, Прачечный пер., д. 6

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Современная физика полупроводников все больше и больше интересуется сложными молекулярными и электронными процессами, протекающими на поверхности твердого тела. С раскрытием механизма этих процессов тесно связан ряд проблем физики тонких пленок и пленочной микроэлектроники. Большое число исследований последних лет указывает на превалирующую роль электронных процессов на поверхности в явлениях гетерогенного катализа и хемосорбции, что весьма интересует специалистов смежных областей — химиков и биофизиков. В связи с этим следует признать весьма актуальным начатое М. Грином издание серии книг по физике поверхности твердого тела. Настоящая книга является первой в этой серии. Этот том состоит из пяти обзорных глав, написанных ведущими исследователями в области физики поверхности, представляющими крупные научно-исследовательские школы в Англии, США и Японии.

Книга начинается с обширной теоретической главы Хориути и Тоя (Япония) «Хемосорбция водорода». В ней изложены общие сведения о волновых функциях и энергетическом спектре электронов на поверхности кристалла, рассмотрена природа таммовских и шоклиевских состояний, а также состояний, создаваемых адсорбированными частицами. Основное внимание авторы сосредоточили на рассмотрении механизма хемосорбции водорода на металлах. Обсуждается характер волновых функций для этой системы и делается вывод о существовании двух форм адсорбированного водорода. Этот вывод авторы подтверждают известными из литературы данными по влиянию адсорбции водорода на электропроводность и работу выхода металлических пленок (Ni, Pt, Fe, W), а также инфракрасными спектрами хемосорбированного водорода. Вторая часть главы посвящена статистико-термодинамическому рассмотрению адсорбции

водорода на металлах. Исходя из двух состояний адсорбированных атомов водорода, авторы, используя разные аппроксимации, рассчитали функции состояний хемосорбированных частиц и исследовали зависимость адсорбции, дифференциальной теплоты и энтропии адсорбции от степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами. Специально обсуждается вопрос о латеральных взаимодействиях между адсорбированными частицами и роль неоднородной поверхности.

Вторая глава, также теоретическая, написана Р. Ф. Грином (США). Автор широко известен своими работами по теории поверхностного рассеяния. В главе дается наиболее полное и последовательное изложение идей и расчетов, относящихся к размерным эффектам, главным образом в полупроводниках. Автор детально излагает постановку задачи о размерных эффектах вблизи поверхности кристалла, историю вопроса и знакомит читателя с физической картиной явления. Подробно рассматриваются механизмы поверхностного рассеяния свободных носителей заряда, специально обсуждается вопрос о природе зеркального отражения. Большой раздел посвящен квантовым эффектам в металлах и полупроводниках. Автор значительное место уделяет изложению математических методов рассмотрения указанных выше эффектов, он подробно излагает метод Больцмана—Фукса. Учитывая все возрастающий поток исследований квантовых эффектов в полупроводниках и металлах, надо признать последовательное изложение теории этих эффектов весьма своевременным.

Третья глава (авторы М. Грин и М. Дж. Ли, Англия) посвящена обзору исследований механизма хемосорбции на атомарно чистых поверхностях полупроводников; рассмотрена природа образующихся поверхностных комплексов. Весомый вклад в это направление исследований внесли работы авторов. Они рассматривают простейшие поверхностные комплексы на поверхностях германия, кремния и интерметаллидов и анализируют природу адсорбционных связей, ответственных за образование тех или иных комплексов. На основании ряда упрощающих предположений авторы проводят оценку энергии связей простейших комплексов с поверхностью и силовых постоянных этих связей. Обсуждается влияние на эти расчеты нарушения в порядке располо-

жения атомов на поверхности. Имеется ряд полезных справочных данных о межатомных расстояниях, энергии изолированных связей и др.

В четвертой главе (Х. С. Ривьере, Англия) дан критический обзор методов и результатов исследования работы выхода металлов, некоторых полупроводников и бинарных соединений. Автор хорошо известен своими исследованиями работы выхода металлов. В главе подробно рассмотрены различные методы определения работы выхода: термоэлектронная эмиссия, фотоэлектрические измерения, холодная эмиссия, разные варианты измерений контактной разности потенциалов и, наконец, измерения поверхностной ионизации. Приводятся довольно подробно отдельные детали конструкций для тех или других экспериментальных методик. В главе имеется весьма обширный фактический материал по величинам работы выхода (свыше 40 металлов, элементарные полупроводники, около сотни бинарных соединений: оксиды, нитриды, сульфиды, бориды, фториды и интерметаллиды). Автор широко дискутирует вопрос о надежности и точности тех или иных методов и проводит сопоставление результатов, полученных разными методами. Следует особо отметить, что обзор Ривьере достаточно полно отражает исследования советских авторов.

Последняя глава, написанная Дж. Н. Земелом (США), большим специалистом в области физики тонких пленок, является по существу одним из первых детальнейших обзоров физических свойств пленок халькогенидов свинца. Дан подробный критический анализ многочисленных исследований эпитаксиального роста пленок на подложках из каменной соли, выяснено влияние режима напыления на механизм роста пленки. Специально анализируется роль азимутальной разориентации блоков пленки в рассеянии свободных носителей на границах зерен. В обзоре приведен обширный фактический материал по объемным свойствам пленок, результаты исследований гальваномангнитных, оптических и квантовых эффектов в пленках указанных соединений. Дано описание основных экспериментальных методов исследования пленок. Отдельный раздел посвящен исследованию поверхностных эффектов в пленках. Весьма интересен анализ данных по взаимодействию пленок с электромагнитным излучением и

по магнитооптическим эффектам. Обсуждаются возможности использования эффекта поля в тонких пленках для создания тонкопленочных полевых транзисторов. Обзор Земела содержит богатую библиографию.

Книга М. Грина безусловно представляет большой интерес для широкого круга физиков и инженеров, работающих в областях физики полупроводников, катодной и полупроводниковой электроники и физики тонких пленок. Ряд вопросов, рассматриваемых в книге, интересует физиков и физико-химиков, занимающихся вопросами гетерогенного катализа, хемосорбции и некоторыми аспектами электрохимии. Книга содержит богатую библиографию работ в рассматриваемых направлениях, их свыше 600.

Редактор и переводчики стремились по возможности сохранить оригинальный язык авторов, исправляя только обнаруженные опечатки. Они выражают глубокую благодарность М. Грину за ценные дополнения к русскому изданию его книги.

Перевод выполнен В. Д. Козловым (гл. 1, 3 и 4), Ю. Ф. Новотцким-Власовым (гл. 2) и Ю. А. Зарифьянцем (гл. 5).

В. Ф. Киселев

ПРЕДИСЛОВИЕ

Существует необходимость в критической и стимулирующей дальнейшие исследования литературе об основных взглядах на свойства поверхностей твердых тел. Можно надеяться, что недостаток в такой литературе будет восполнен серией книг, первая из которых предлагается читателю.

Эта серия книг предназначена для тех, кто занимается поверхностями, начиная от студентов старших курсов и кончая опытными работниками в этой области. Для одних особый интерес будет иметь лишь одна глава, связанная с их непосредственной исследовательской работой. Для других эти книги продемонстрируют широту и стройность той области исследования, которая является источником их научных интересов, а возможно, и вдохновения. Большинство из нас в значительной степени находится во власти своего первоначального научного образования, и, я надеюсь, что эта серия в большой мере сможет содействовать нашему раскрепощению, показывая, как много требуется знаний из физики и химии, теоретических и экспериментальных, чтобы проникнуть в суть поведения фазовой границы.

Главы 1 и 2 в основном теоретические. Первая глава, «Хемосорбция водорода», написана учеными известной японской школы, возглавляемой Д. Хориути. Представляется весьма удачным, что настоящая серия начинается с этой темы, поскольку адсорбция водорода на металлах с самого начала находилась в центре исследований взаимодействий твердое тело—газ. Важность адсорбции водорода на металлах для изучения катализа газофазных и электрохимических реакций хорошо известна. Строгий подход, принятый авторами, может оказаться полезным для тех, кто возьмется за дальнейшую работу в этой области.

В главе 2, «Перенос и рассеяние у поверхности кристалла», Р. Ф. Грина подробно описывается применение метода Больцмана—Фукса для изучения влияния границ твердого тела на кинетические свойства свободных носителей. Эта глава, представляя существенный интерес для теоретиков в области физики твердого тела, важна также и для экспериментаторов, которые хотят разумно интерпретировать свои данные, касающиеся тонких пленочных структур и пространственно заряженных областей полупроводников.

В главе 3, «Простые комплексы на поверхностях полупроводников», изучается поведение поверхностей полупроводников, используемых в приборах и полупроводниковых катализаторах. Глава 4, «Работа выхода. Измерения и результаты», дает критический обзор измерений работы выхода. Работа выхода является важным, хотя и не всегда верно измеряемым и используемым параметром при исследовании поверхности. Глава 5, «Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственных соединений», включена в эту серию, поскольку редактор считает, что изучение тонких пленок сыграет важную роль в будущих исследованиях физики поверхностей.

Помимо технических новшеств, науку о поверхностях стимулируют достижения в физике твердого тела и в химической теории валентности (упомянем только эти две области). Это естественно, но должна ли она так сильно отставать? Если мне удалось хотя немного ускорить развитие этой области, то можно считать эту книгу удачной.

М. Грин

Лондон, май 1969 г.

Хемосорбция водорода

Д. Хориути * и Т. Тоя *

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Данная глава рассказывает о современном состоянии исследований свойств хемосорбированного водорода. Эта область науки в значительной мере обязана своими успехами последним достижениям техники получения ультравысокого вакуума, способной обеспечить чистоту поверхностей адсорбентов, а также квантовомеханическим и статистико-термодинамическим методам получения надежной информации о хемосорбированном состоянии. Обзор теоретических исследований хемосорбированного состояния начинается с традиционного рассмотрения электронной структуры неограниченного кристалла. Нарушение конфигурации электронов кристалла, связанное с созданием поверхности, принимается во внимание при описании поверхностных состояний и распределения электронов на поверхности металлов (см. § 2, п. 1). Хемосорбция водорода на собственных полупроводниках, таких, как Ge и Si, или на примесных полупроводниках, таких, как ZnO, обсуждается в § 3 с учетом поверхностных состояний. В случае металлов на основе квантовомеханического рассмотрения делается вывод о существовании двух видов хемосорбированного состояния — *r*-состояний и *s*-состояний хемосорбированного водорода, условно называемых *r*- и *s*-атомами (§ 4).

r-Атомы и *s*-атомы, вообще говоря, не строго нейтральны. *r*-Атом — это атом водорода, хемосорбированный в условном смысле: он расположен над атомом поверхности металла вне электронного облака металла. *s*-Атом локализован в зазоре между внешней границей двойного электрического слоя и слоем самых внешних атомов металла; он почти внедрен в электронное облако. Два сорта адсорбированных атомов рассматриваются на поверхности идеального металлического кристалла, ограниченного различными гранями. Каждая внешняя грань решетки соответствует конгруэнтной плоскости расположения центров хемосорбции для *r*-атомов над этой плоскостью и для *s*-атомов под ней. Число центров адсорбции для *r*- и *s*-атомов равно числу

* J. Horiuti, T. Toya, Research Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

атомов металла на базисной плоскости решетки. Пространственное распределение r -атомов или s -атомов, определенное таким образом, с необходимостью ведет в теоретическом плане к рассмотрению отталкивания между адсорбированными атомами одного сорта и разных сортов; силы отталкивания между r -атомами — наибольшие среди трех видов отталкивания.

Модель идеального кристалла адсорбента далее модифицируется путем введения дефектов решетки, таких, как дислокации, вакансии и границы зерен, что, согласно квантовомеханической теории хемосорбции, приводит к появлению новых центров адсорбции, способных адсорбировать s -атомы с существенно меньшей энергией, чем нормальные центры. В дальнейшем модифицированная модель называется моделью кристаллической плоскости.

Существование двух видов адсорбированных атомов в модели кристаллической плоскости экспериментально доказано данными по влиянию хемосорбции водорода на электропроводность напыленной пленки, инфракрасному поглощению адсорбированного водорода, ширине полос поглощения и т. д. (см. § 4). Дальнейшее обоснование существования двух видов адсорбированных атомов получается из статистико-термодинамического анализа непосредственно наблюдаемых макроскопических эффектов, таких, как изотермы адсорбции, дифференциальные теплоты адсорбции, изменение энтропии с заполнением поверхности (см. § 5).

Установлено [1], что ион H^+ не возникает на металлических адсорбентах, но, возможно, появляется на окисных или галоидных адсорбентах, в то время как на металлах может возникнуть адсорбированный ион H_2^+ . Проводимый в настоящей работе анализ говорит в пользу возникновения H_2^+ на вольфраме.

Противоположная модель, именуемая здесь моделью распределения, кладет в основу метод функции распределения, в которой центры адсорбции распределены непрерывно по энергии адсорбции.

Последняя зависит исключительно от свойств центров адсорбции, занимаемых данными молекулами, и не зависит от распределения остальных молекул (§ 5). В том же параграфе представлены дополнительные соображения в пользу модели кристаллической плоскости, не подтверждающие модель распределения. Перераспределение атомов поверхности металла под влиянием хемосорбции водорода обсуждается в § 6 на основе модели кристаллической плоскости.

В дополнение к указанным вопросам весьма важно было бы проанализировать связь хемосорбции с кинетикой реакции. Однако этот вопрос в настоящей главе не обсуждается.

§ 2. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Волновые функции и энергии электронов в бесконечно протяженном кубическом кристалле сначала обсуждаются на основе элементарной квантовой механики, чтобы показать, что уровни энергии электронов в кристалле образуют зоны. Вслед за этим учитывается возмущение, накладываемое введением поверхности; в случае полупроводника возникают поверхностные состояния, способные локализовать электроны на поверхности с образованием хемосорбционных связей; в случае металла происходит соответствующее перераспределение электронов на поверхности металлов, что и определяет природу хемосорбированного состояния.

1. Волновые функции в твердом теле: структуры зон

Рассмотрим бесконечный во всех направлениях простой кубический кристалл с постоянной решеткой a . Положения атомов задаются векторами

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

где l_1, l_2, l_3 — целые числа; индекс l у \mathbf{R}_l обозначает (l_1, l_2, l_3) ; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — векторы $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$ и $(0, 0, a)$ соответственно.

Потенциал $V(\mathbf{r})$ электрона в кристалле обладает трансляционной симметрией с периодами $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, т. е.

$$V(\mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) = V(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона.

Волновое уравнение имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ ищется в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_l c(l_1, l_2, l_3) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l), \quad (2.4)$$

где $c(l_1, l_2, l_3)$ — коэффициент, $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ — атомная волновая функция электрона с потенциалом $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$, относящаяся к изолированному атомному остову с координатами \mathbf{R}_l и удовлетворяющая волновому уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \right] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (2.5)$$

Потенциал $V(\mathbf{r})$ равен $\sum_l v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ плюс потенциал, обуслов-

ленный остальными электронами, с точностью до изменения $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ в кристалле. Мы полагаем далее, что

$$\int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}) d\mathbf{r} = \delta_{ll'} \quad (2.6)$$

с точностью до перекрывания функций $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ и $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'})$ при $l \neq l'$.

Подставляя $\psi(\mathbf{r})$ вида (2.4) в (2.3), умножая обе части на $\varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ и интегрируя по \mathbf{r} , получаем обычное разностное уравнение

$$(E - \varepsilon - \alpha) c(l_1, l_2, l_3) = \beta [c(l_1 + 1, l_2, l_3) + c(l_1 - 1, l_2, l_3) + c(l_1, l_2 + 1, l_3) + c(l_1, l_2 - 1, l_3) + c(l_1, l_2, l_3 + 1) + c(l_1, l_2, l_3 - 1)], \quad (2.7)$$

где α — кулоновский интеграл, т. е.

$$\alpha = \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \{V(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)\} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) d\mathbf{r}, \quad (2.8)$$

а β — обменный интеграл, т. е.

$$\beta = \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \{V(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'})\} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

и $\mathbf{R}_{l'} = \mathbf{R}_l + \mathbf{a}_i$ или $\mathbf{R}_{l'} = \mathbf{R}_l - \mathbf{a}_i$, где $i = 1, 2, 3$. Таким образом, учитываются обменные интегралы только между ближайшими соседями.

Разностное уравнение (2.7) теперь решается с привлечением обычных граничных условий Борна—Кармана¹⁾. Бесконечный кристалл делится на конечные кубы с N атомами ($N \gg 1$) вдоль каждого ребра в предположении, что $c(l_1, l_2, l_3)$ обладает трансляционной симметрией с периодами Na_1, Na_2, Na_3 , т. е.

$$c(l_1, l_2, l_3) = c(l_1 \pm N, l_2, l_3) = c(l_1, l_2 \pm N, l_3) = c(l_1, l_2, l_3 \pm N). \quad (2.10)$$

Решение уравнения (2.7) с граничными условиями (2.10) таково:

$$c(l_1, l_2, l_3) = \exp \{i(k_1 l_1 + k_2 l_2 + k_3 l_3) a\}, \quad (2.11)$$

где k_1, k_2, k_3 — целые кратные $2\pi/Na$, т. е.

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{Na}, \quad 0 \leq n_i < N \quad (n_i \text{ — целые, } i = 1, 2, 3). \quad (2.12)$$

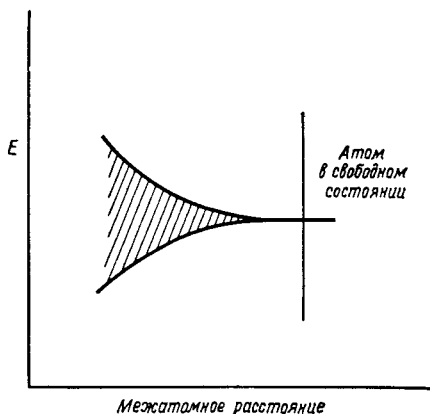
Из (2.4) и (2.11) имеем

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i \exp \{i(k_1 l_1 + k_2 l_2 + k_3 l_3) a\} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l), \quad (2.13)$$

¹⁾ См., например, Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.

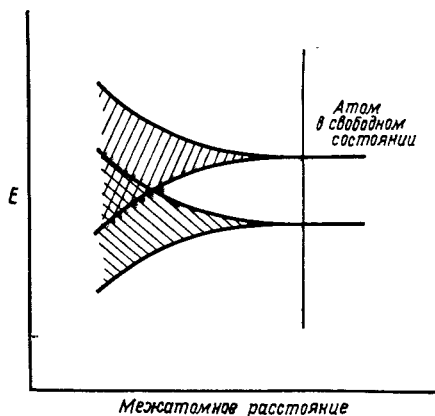
а соответствующие энергетические уровни получаются подстановкой c (l_1, l_2, l_3) из (2.11) в (2.7):

$$E = \varepsilon + \alpha + 2\beta (\cos k_1 a + \cos k_2 a + \cos k_3 a). \quad (2.14)$$



Фиг. 1.1а. Уровни энергии изолированного атома расщепляются в зону в твердом теле.

Энергетический уровень E лежит, таким образом, между $\varepsilon + \alpha + 6\beta$ и $\varepsilon + \alpha - 6\beta$ и образует квазинепрерывную зону при $N \rightarrow \infty$. На фиг. 1.1а показано, как атомные уровни расщепляются в зону.



Фиг. 1.1б. Перекрывание энергетических зон, получившихся при расщеплении уровней энергии изолированных атомов.

Ширина зоны растет с уменьшением постоянной решетки a , так как при этом возрастает обменный интеграл. Энергетические уровни любых двух атомных орбиталей могут быть настолько близки, что соответствующие зоны перекрываются, как показано на фиг. 1.1б.

2. Поверхностные состояния

При определенных условиях электроны локализируются вблизи поверхности, образуя так называемые поверхностные состояния. Рассмотрим этот вопрос подробно.

а. Таммовские состояния

Предположим, что простой кубический кристалл ограничен поверхностями (001) при $l_3=0$ и $l_3=N$ и не ограничен по остальным двум направлениям. Вектор \mathbf{a}_3 перпендикулярен названным поверхностям, векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 параллельны им. Положение произвольного атома на поверхности $l_3=0$ задается вектором $\mathbf{R}_s = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2$. Методом, аналогичным тому, который применялся при решении уравнения (2.7), получим похожее разностное уравнение

$$(E - \varepsilon - \alpha') c(l_1, l_2, 0) = \beta [c(l_1 + 1, l_2, 0) + c(l_1 - 1, l_2, 0) + c(l_1, l_2 + 1, 0) + c(l_1, l_2 - 1, 0) + c(l_1, l_2, 1)] \quad (2.15)$$

для $l_3=0$ и точно такое же уравнение для $l_3=N$. В этом решении один и тот же обменный интеграл относится к паре внутренних соседних атомов, паре соседних атомов на поверхности и к паре соседних атомов, один из которых на поверхности, другой внутри [представлен последним членом в квадратных скобках уравнения (2.15)]. Для поверхностных атомов кулоновский интеграл α' отличается от α :

$$\alpha' = \int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) [V(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)] \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Граничные условия в направлениях \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 таковы:

$$c(l_1, l_2, l_3) = c(l_1 \pm N, l_2, l_3) = c(l_1, l_2 \pm N, l_3), \quad (2.17)$$

в то время как граничное условие на поверхности $l_3=0$ задается уравнением (2.15). Граничное условие на поверхности $l_3=N$ задается так:

$$c(l_1, l_2, N) = 0, \quad (2.18)$$

чтобы определяемая им волновая функция поверхностного состояния, локализованного на поверхности $l_3=0$, быстро убывала по направлению внутрь кристалла.

Уравнение (2.7) решается теперь при граничных условиях (2.15), (2.17) и (2.18),

$$c(l_1, l_2, l_3) = \exp\{i(l_1 k_1 + l_2 k_2) a\} \sin(N - l_3) k_3 a, \quad (2.19)$$

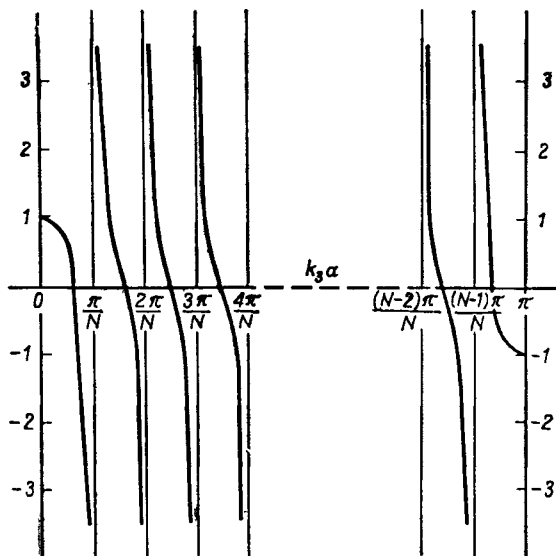
где k_1 и k_2 удовлетворяют (2.12), а k_3 — один из N корней уравнения

$$\cos k_3 a + \sin k_3 a \operatorname{ctg} N k_3 a = \frac{\alpha' - \alpha}{\beta}. \quad (2.20)$$

Это получается подстановкой $c(l_1, l_2, l_3)$ из (2.19) в (2.7) и (2.15) и исключением $(\cos k_1 a + \cos k_2 a)$ из найденных двух уравнений. Можно заметить, что решение (2.19), как и требовалось, удовлетворяет граничному условию (2.18).

График левой части (2.20) в зависимости от $k_3 a$ изображен на фиг. 1.2, которая показывает, что N действительных корней имеется в случае, когда

$$\left| \frac{a' - a}{\beta} \right| < 1. \quad (2.21)$$



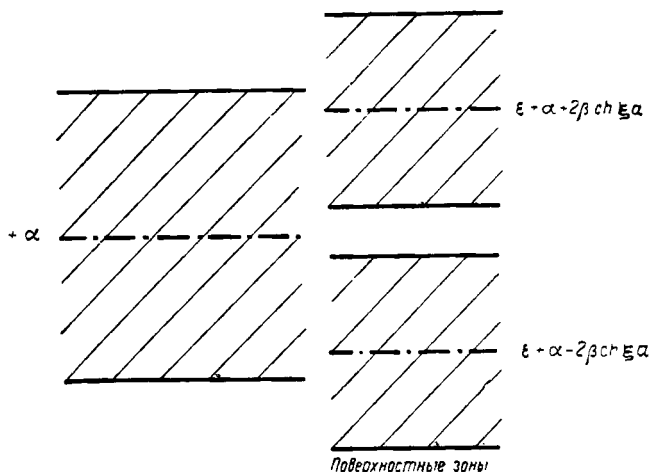
Ф и г. 1.2. Зависимость $\cos k_3 a + \sin k_3 a \operatorname{ctg} N k_3 a$ от $k_3 a$.

Для каждого корня уравнения (2.20) существует N^2 состояний, соответствующих значениям k_1 и k_2 из (2.12). Таким образом, в случае выполнения (2.21) мы имеем N^3 состояний, причем ни одно из них не локализовано на поверхности. Энергия каждого состояния дается тем же выражением (2.14), так что эти N^3 состояний лежат в той же области энергии, что и в случае бесконечного кристалла, рассмотренном в п. 1, хотя каждый энергетический уровень слабо отличается от энергетического уровня в последнем случае в силу различных граничных условий в направлении a_3 .

Если же

$$\left| \frac{a' - a}{\beta} \right| > 1, \quad (2.22)$$

то имеем $N - 1$ действительных корней и один мнимый. Из $N - 1$ действительных корней получаем $N^2 (N - 1)$ состояний, не локализованных на поверхности, с энергиями, лежащими в той же области, что и в предыдущем случае. Мнимый корень равен $i\xi a$ или $\pi + i\xi a$ соответственно в случаях $(\alpha' - \alpha)/\beta > 1$ или $(\alpha' - \alpha)/\beta < -1$; значение $\xi a = \lg |(\alpha' - \alpha)/\beta|$ действительно и положительно. Для каждого из этих значений корней существуют N^2 состояний, соответствующих величинам k_1 и k_2 , волновые



Фиг. 1.3. Поверхностные зоны таммовских состояний.

функции которых периодичны в направлениях \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , неперiodичны в направлении \mathbf{a}_3 и убывают как $\exp(-l_3 \xi a)$ внутрь кристалла. N^2 уровней этого типа образуют полосу поверхностных состояний, называемую уровнями или состояниями Тамма [2—5]. Энергии состояний Тамма даются выражениями

$$E = \epsilon + \alpha + 2\beta (\cos k_1 a + \cos k_2 a) + 2\beta \operatorname{ch} \xi a$$

для $k_3 a = i\xi a$

(2.23)

или

$$E = \epsilon + \alpha + 2\beta (\cos k_1 a + \cos k_2 a) - 2\beta \operatorname{ch} \xi a$$

для $k_3 a = \pi + i\xi a$.

(2.24)

Ширина зоны равна 8β , центр ее находится в точке $\epsilon + \alpha + 2\beta \operatorname{ch} \xi a$ или в точке $\epsilon + \alpha - 2\beta \operatorname{ch} \xi a$ соответственно. Зонная структура изображена на фиг. 1.3.

Если предположить, что кулоновские интегралы для поверхностных и внутренних атомов совпадают, т. е. $\alpha' = \alpha$, а соответ-

вующие обменные интегралы различны, то могут получаться другие поверхностные состояния, также именуемые состояниями Тамма.

б. «Индукцированные» поверхностные состояния

Гримли [3] и Коутецкий [4] независимо обнаружили, что, даже если нет поверхностных состояний для свободной поверхности, локализованное состояние может быть индуцировано хемосорбцией постороннего водородоподобного атома¹⁾. Предположим, что атом адсорбирован на $(0, 0, 0)$ -атоме решетки в положении $(0, 0, -fa)$, где fa — расстояние между адсорбированным атомом и $(0, 0, 0)$ -атомом кристалла, причем f не обязательно целое. Полагаем

$$\psi(\mathbf{r}) = c(0, 0, -f) \varphi'(\mathbf{r} + f\mathbf{a}_3) + \sum_l c(l_1, l_2, l_3) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l), \quad (2.25)$$

где φ' — атомная орбиталь адсорбированного атома с энергией ϵ' ; разностные уравнения получаем так же, как и раньше. Для $c(l_1, l_2, l_3)$ имеем уравнение (2.7) при $1 \leq l_3 \leq N-1$, уравнение (2.15) для $l_3=0$, $|l_1| + |l_2| \neq 0$ и

$$(E - \epsilon - \alpha'') c(0, 0, 0) = \beta' c(0, 0, -f) + \beta \{c(1, 0, 0) + c(-1, 0, 0) + c(0, 1, 0) + c(0, -1, 0) + c(0, 0, 1)\}$$

$$\text{для } l_1 = l_2 = l_3 = 0; \quad (2.26)$$

$$(E - \epsilon - \alpha_f) c(0, 0, -f) = \beta' c(0, 0, 0), \quad (2.27)$$

где α'' — кулоновский интеграл, относящийся к атому, адсорбированному на $(0, 0, 0)$ -атоме кристалла; β — обменный интеграл между соседними атомами, определенный выше; β' — обменный интеграл между адсорбированным атомом и $(0, 0, 0)$ -атомом; α_f — кулоновский интеграл адсорбированного атома.

Уравнения (2.7) решаются теперь с новыми граничными условиями (2.15), (2.26), (2.27) методом функции Грина [6] или методом, предложенным Хори и Асахи [7]. Решение показывает, что «индуцированные» поверхностные состояния могут появиться, даже если в отсутствие адсорбированных атомов нет поверхностных состояний. Полученные таким образом функции не являются периодическими ни в одном направлении, даже вдоль поверхности, и быстро убывают с ростом расстояния от адсорбированного атома или от того атома кристалла, на котором

¹⁾ Возможность возникновения поверхностного состояния при адсорбции атома водорода на идеальной поверхности кристалла была показана в 1947 г. Ф. Ф. Волькенштейном [87].

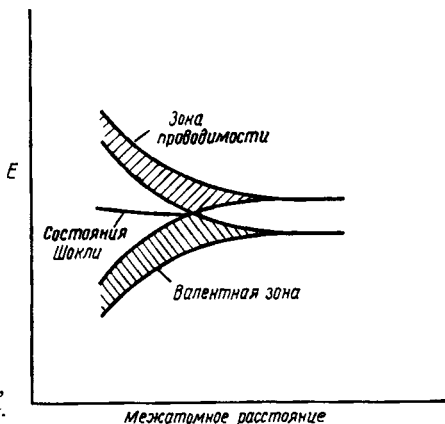
адсорбирован атом. Соответствующие энергетические уровни лежат выше нормальной зоны, описанной в п. 1.

Другой важный факт, о котором будет сказано ниже, — это то, что может появиться сильное взаимодействие между двумя адсорбированными атомами посредством электронов кристалла [3]. Если есть два адсорбированных атома, то волновые функции индуцированных локализованных состояний либо четны, либо нечетны относительно инверсии в середине отрезка, соединяющего эти два атома. Когда они бесконечно удалены друг от друга, четные и нечетные локализованные состояния образуют дважды вырожденное состояние; при любом же конечном расстоянии между адсорбированными атомами каждый уровень распадается на четный уровень и нечетный, причем оба лежат над объемной зоной энергии, как указывалось выше. Величина расщепления больше, когда два адсорбированных атома близки. Существует критическое значение для расстояний между адсорбированными атомами, после которого нижнее локализованное состояние попадает в объемную зону. Когда это случается, состояние уже больше не является локализованным. Это не относится к верхнему состоянию.

в. Состояния Шокли

Для существования состояний Тамма важно, что или кулоновский интеграл, или обменный интеграл между парой соседних атомов поверхности отличен от соответствующего интеграла внутри кристалла. Шокли [8] и другие авторы [4, 9—11] показали, что поверхностное состояние может появиться в германии, кремнии, алмазе, даже если значения кулоновского и обменного интегралов одинаковы внутри и на поверхности кристалла. Валентные орбитали атомов, образующих кристалл, являются *s*- и *p*-орбиталями в их изолированных состояниях; они имеют различную симметрию, но близкие друг к другу энергии. При уменьшении параметра решетки каждый уровень расщепляется в зону, и при определенном значении параметра решетки верхняя граница нижней зоны и нижняя граница верхней зоны пересекаются и затем расходятся, образуя при дальнейшем уменьшении параметра решетки зону проводимости и валентную зону (см. [4, 8—11]). Зона проводимости лежит выше валентной зоны. Каждая зона содержит два состояния на атом или четыре на атом, если учитывать спин. Четыре электрона каждого атома целиком заполняют валентную зону, оставляя зону проводимости пустой при низких температурах. В случае германия и кремния запрещенная полоса между зонами довольно узка и при достаточно высоких температурах часть электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости (собственный полупровод-

ник). В случае алмаза ширина запрещенной зоны столь велика, что кристалл можно рассматривать как диэлектрик. Шокли первым показал методами квантовой механики, что поверхностные состояния появляются в запрещенной полосе [8], т. е. в промежутке между отдельными зонами при параметре решетки, меньшем, чем значение, соответствующее точке пересечения зон (см. выше); это показано на фиг. 1.4.



Фиг. 1.4. Шоклиевские состояния, появляющиеся в запрещенной зоне.

Состояния Шокли представляют собой в обычном смысле свободные валентности на поверхности. Четыре валентных электрона элементов группы IV распределены по четырем атомным орбиталям, если атом изолирован, — одна s -орбиталь и три p -орбитали. В случае связи с другими атомами обычно рассматривается тетраэдрическая sp^3 -гибридизация валентных электронов. С учетом спина имеется восемь состояний, четыре из которых заняты в связи, у четырех остальных энергия гораздо выше. Если они составляют кристалл структуры алмаза, дискретные энергетические уровни уширяются, образуя валентную зону и зону проводимости, как было описано выше. Рассмотрим атом на поверхности (111). Три орбитали необходимы для того, чтобы встроить атом в кристалл, четвертая орбиталь остается свободной. Свободная орбиталь, локализованная, таким образом, на поверхности, является состоянием Шокли. Состояния Шокли могут затем расщепляться в поверхностную зону.

3. Распределение электронов на поверхности металла

Отдельные уровни энергии, представленные для различных граничных условий, как это делалось в п. 2, а и в совокупностью (k_1, k_2, k_3), сдвигаются при возникновении поверхности. Общее изменение энергии достигает нескольких электронвольт на

каждый атом поверхности и составляет поверхностную энергию кристалла. С другой стороны, образование поверхности металла влияет на распределение подвижных электронов металла, что чрезвычайно важно для хемосорбции.

Поверхность существенно влияет на распределение электронов в металле; это приводит к двум эффектам: эффекту эмиссии электронов и эффекту сглаживания электронной плотности; детальное обсуждение их проведено в [12—16]. Электроны должны покидать поверхность, так как иначе градиент плотности их распределения заставлял бы возрастать кинетическую энергию на поверхности до бесконечности [это видно из (2.33)]. Уход электронов с поверхности наружу повышает положительный заряд внутри поверхности и отрицательный заряд вне ее, т. е. образуется двойной электрический слой, который увеличивает работу выхода металла.

Плотность $\rho(z)$ распределения электронов может быть приближенно представлена в виде [15]

$$\rho(z) = \rho_0 - \frac{1}{2} \rho_0 \exp(\beta z) \quad \text{при } z < 0 \quad (2.28a)$$

и

$$\rho(z) = \frac{1}{2} \rho_0 \exp(-\beta z) \quad \text{при } z > 0; \quad (2.28б)$$

z — расстояние от границы двойного электрического слоя, β — константа. Плотность электронов на этой границе, таким образом, достигает половины величины ρ_0 для металла (фиг. 1.5).

Из (2.28a) и (2.28б) следует, что плотность заряда $-e\rho_s(z)$ равна $^{1/2}e\rho_0 \exp(\beta z)$ при $z < 0$ и $-^{1/2}e\rho_0 \exp(-\beta z)$ при $z > 0$, где $\rho_s(z)$ — избыточная плотность электронов, возникшая в результате эмиссии. Потенциал $V_{\rho_s}(z)$ электрона внутри двойного слоя с плотностью зарядов $-e\rho_s(z)$ получается путем интегрирования уравнения Пуассона $d^2V_{\rho_s}/dz^2 = -4\pi e^2/\rho_s(z)$ с граничным условием: $V_{\rho_s}(z) = 0$ при $z = -\infty$, $dV_{\rho_s}(z)/dz = 0$ при $z = \pm\infty$ и $V_{\rho_s}(z)$ непрерывна при $z = 0$. Отсюда

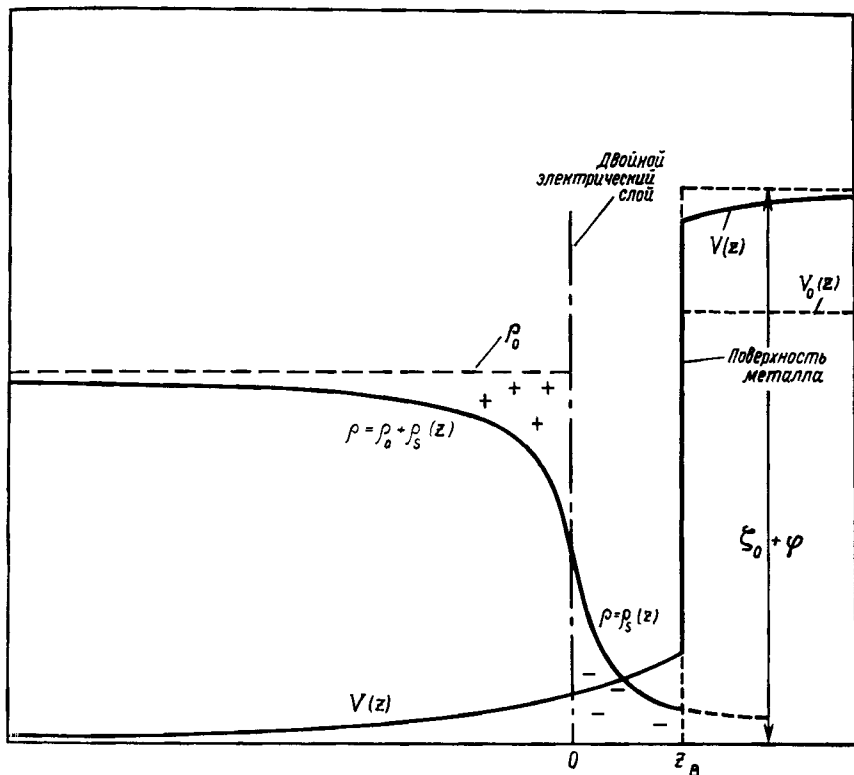
$$V_{\rho_s}(z) = \frac{2\pi e^2}{\beta^2 \rho_0} \exp(-\beta z) \quad \text{для } z < 0, \quad (2.29a)$$

$$V_{\rho_s}(z) = -\frac{2\pi e^2}{\beta^2 \rho_0} \exp(-\beta z) + \frac{4\pi e^2}{\beta^2 \rho_0} \quad \text{для } z > 0. \quad (2.29б)$$

Исходный потенциал электрона металла до эмиссии выражается так:

$$V_0(z) = 0 \quad \text{для } z < z_B, \quad (2.30a)$$

$$V_0(z) = V_0', \quad V_0' = (\zeta_0 + \varphi) - \frac{4\pi e^2 \rho_0}{\beta^2} \quad \text{для } z > z_B, \quad (2.30б)$$



Ф и г. 1.5. Распределение плотности электронов и потенциала по нормали к поверхности металла.

Показан результирующий двойной электрический слой, увеличивающий работу выхода.

где ζ_0 — кинетическая энергия электрона на уровне Ферми; ϕ — работа выхода металла; z_B — ширина двойного электрического слоя на поверхности, которая зависит от ζ_0 , ϕ и волнового числа k_F электрона на уровне Ферми [16],

$$z_B k_F = \frac{3}{4} \left[\frac{\pi}{2} + \left(\frac{\phi}{\zeta_0} - 1 \right) \arcsin \sqrt{\frac{\zeta_0}{\zeta_0 + \phi}} - \sqrt{\frac{\phi}{\zeta_0}} \right]. \quad (2.31)$$

Для одновалентных металлов $k_F = 1,92/r_s$, где r_s — радиус сферы, приходящейся на один атом в объеме металла; в дальнейшем r_s будем называть радиусом атомной сферы.

Согласно (2.31), $z_B = 0,29 \text{ \AA}$ для никеля, у которого $\phi = 4,5 \text{ эВ}$, $\zeta_0 = 7,0 \text{ эВ}$, $r_s = 1,40 \text{ \AA}$, и $z_B = 0,35 \text{ \AA}$ для платины, у которой $\phi = 5,0 \text{ эВ}$, $\zeta_0 = 5,0 \text{ эВ}$ и $r_s = 1,58 \text{ \AA}$.

Результирующий потенциал $V(z)$, таким образом, задан суммой $V_0(z)$ и $V_{\rho_s}(z)$, что и представлено на фиг. 1.5.

Энергия $E_s(\beta)$, необходимая для образования единицы площади поверхности, или поверхностная энергия, получается теперь как функция β . Согласно Смолуховскому [15]¹⁾,

$$E_s(\beta) = A \frac{\rho_0^{5/3}}{\beta} \left(\frac{1,2}{2^{2/3}} - 1,585 \right) + 0,6B\rho_0\beta \cdot 2 \ln 2 + \\ + \frac{\rho_0 V_0'}{2\beta} \exp(-\beta z_B) + \frac{\pi B^2 \rho_0^2}{2\beta^3}, \quad (2.32)$$

где

$$A = \frac{4\pi\hbar^2}{5m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{5/3},$$

$$B = \frac{\hbar^2}{32\pi^2 m}.$$

Первый и второй члены в выражении (2.32) представляют собой соответственно приближенные значения первого и второго члена кинетической энергии электронов проводимости KE , которая, согласно Томасу—Ферми [17] и Вейцзекеру [18], равна

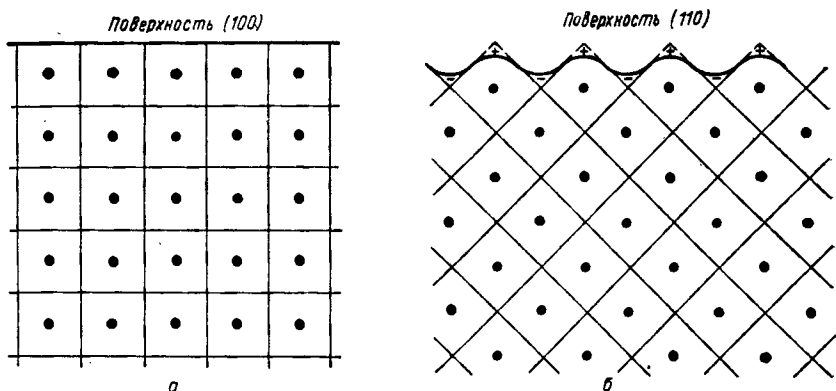
$$KE = A \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + 0,6B \int \frac{|\text{grad } \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

тогда как последние два члена — аналогичные оценки для потенциальной энергии, т. е. $\int \overline{V_0'} \rho_s(z) dz$ и $1/2 \int V_{\rho_s}(z) \rho_s(z) dz$ соответственно. Величина $1/\beta$ порядка $0,7 \text{ \AA} \approx r_s/2$ для минимума $E_s(\beta)$, который в случае никеля примерно равен 2,5 эВ на поверхностный атом металла.

Другой эффект — это сглаживание распределения электронов на поверхности [19]. Он объясняется следствием электронной теории металлов, согласно которому энергия электронов тем ниже, чем глаже заключающая их поверхность [15]. На фиг. 1.6 показаны (100)- и (110)-поверхности простой кубической решетки. На фиг. 1.6, а изображено исходное гладкое распределение электронов на (100)-поверхности, где дальнейшее сглаживание невозможно, в то время как на фиг. 1.6, б показано исходное распределение на (110)-поверхности (пунктир), которое подвергается сглаживанию (непрерывная линия).

¹⁾ См. также [37], стр. 222.

Сглаживание, таким образом, приводит к образованию двойного электрического слоя, который уменьшает работу выхода на величину, определенно зависящую от исходной структуры поверхности. Это отличается от явления эмиссии, которая довольно



Фиг. 1.6. Сглаживание плотности электронов и результирующий двойной электрический слой [15].

а — на плоскости (100) сглаживания нет; *б* — заметное сглаживание на плоскости (110).

слабо зависит от исходной структуры и создает двойной электрический слой, увеличивающий работу выхода.

§ 3. ПРИРОДА ХЕМОСОРБЦИОННОЙ СВЯЗИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1. Адсорбция водорода на германии и кремнии

Был произведен ряд экспериментов [20—23] по адсорбции водорода на германии. Чистые поверхности германия получались ионной бомбардировкой с последующим отжигом образца при высокой температуре [20], помолом германия в вакууме [21], а также восстановлением двуокиси германия водородом [23]. Было обнаружено, что молекулы водорода не адсорбируются германием ни при комнатной температуре, ни при 100°C ($< 10^{-4}$ монослоя), однако атомарный водород адсорбируется в виде монослоя. Эти факты приводят к выводу о том, что молекулярные состояния отделены от адсорбированных состояний водорода высоким потенциальным барьером.

Этот высокий потенциальный барьер может быть обусловлен деструкцией поверхности германия. Эта деструкция вызвана

спариванием разорванных связей соседних атомов поверхности и возникновением системы двойных связей. Такой вывод сделали Фарнsworth и др. [20] на основе исследования поверхности германия методом дифракции медленных электронов. Высокий потенциальный барьер, таким образом, связан с энергией, необходимой для разрушения связей между атомами поверхности, что приводит к увеличению неоднородности. Этот факт говорит о том, что атомы водорода адсорбируются непосредственно на поверхностных состояниях германия.

Максвелл и Грин [21] отвергли такую точку зрения на основании того экспериментального факта, что кислород адсорбировался на поверхности германия, уже покрытой монослоем водорода, без перехода адсорбированного водорода в газовое состояние и без заметного образования воды. Они высказали мысль, что атомы водорода, возможно, «скрываются» в объеме германия, а не удерживаются на поверхности простой ковалентной связью ¹⁾.

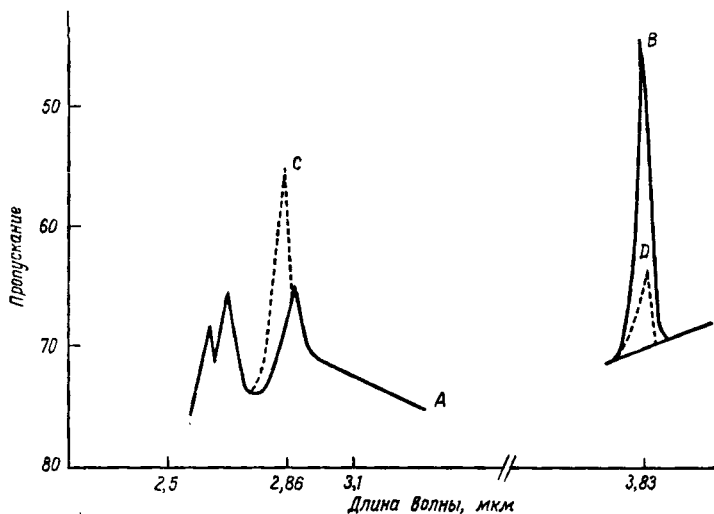
На напыленных пленках германия адсорбция водорода сопровождается увеличением проводимости *p*-типа [24, 25], пара-ортоводородной конверсией и H₂—D₂-обменом [26]. Так же как и германий, чистые кремниевые поверхности адсорбируют атомарный водород (но не молекулярный) с образованием монослоя, увеличивая его работу выхода до 0,4 эВ [28].

2. Адсорбция водорода на окиси цинка

Для окиси цинка без дефектов решетки характерна зонная структура изолятора [29]. 2*s*- и 2*p*-орбитали кислородных ионов O²⁻ образуют полностью занятую валентную зону, а 4*s*-уровни ионов Zn²⁺ создают пустую зону проводимости. Запрещенная полоса шире чем 10 эВ. Если имеются избыточные, внедренные атомы цинка в решетке или если некоторые ионы цинка в регулярных местах решетки заменены примесными ионами более высокой валентности (такими, как ионы алюминия Al³⁺), то примесные уровни появляются много ниже зоны проводимости. В первом случае они возникают из 4*s*-уровней внедренных атомов цинка, а во втором — из уровней валентных электронов ионов примеси. Электроны с примесных уровней термически переходят в зону проводимости, что приводит к появлению электропроводности кристалла. Если эти примеси присутствуют в самом наружном слое, они могут создать состояния Тамма.

¹⁾ Д-р Грин допускает и другую альтернативную возможность, что адсорбированный атом водорода образует комплекс с адсорбированным кислородом. — *Прим. ред.*

Интересно, играют ли такие состояния Тамма существенную роль в хемосорбции водорода на окиси цинка; последние эксперименты по инфракрасным спектрам поглощения адсорбированного на окиси цинка водорода говорят против этого. Предложена гипотеза [30], что адсорбция водорода приводит к переходу электронов с поверхностных кислородных ионов на 4s-уровни регулярных ионов цинка в том же слое. В результате происходит



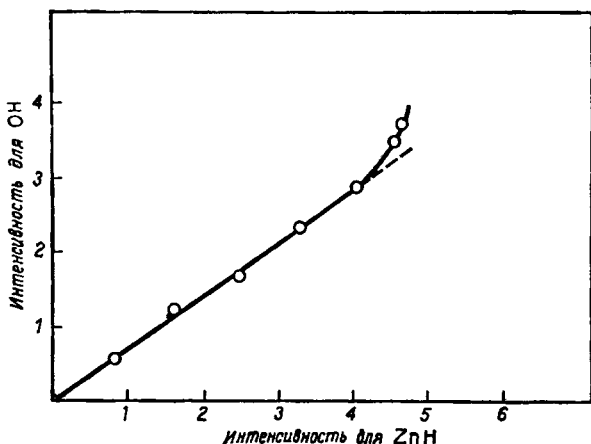
Фиг. 1.7. Инфракрасные спектры водорода и дейтерия, адсорбированных на окиси цинка при 30° С.

A — фон чистого адсорбента, находившегося в течение 3 ч при давлении 10^{-4} тор и температуре 350° С; *B* — спектр того же образца в дейтерии, $\frac{1}{2}$ атм; *C* — спектр образца, использованного в случае *B*, а затем помещенного в водород, $\frac{1}{2}$ атм; *D* — другой максимум спектра образца в случае *C* (Эйшенс и др. [30]).

формирование двух электронных связей OH и ZnH , которые могут быть рассмотрены как «индуцированные» поверхностные состояния. К рассмотрению последних мы еще раз возвратимся, обсуждая экспериментальные данные Эйшенса и др.

Эйшенс и др. [30] успешно наблюдали инфракрасный спектр водорода, адсорбированного на окиси цинка. Окись цинка в том образце, который они использовали, имела чистоту 99,7% и содержала 0,27% воды. Средний диаметр частиц ~ 1100 А, величина удельной поверхности ~ 10 м²/г. Образцы были приготовлены в виде дисков весом $\sim 0,70$ и 0,75 г. Перед адсорбцией водорода диски откачивались до давления 10^{-4} тор при температуре 350° С в течение 3 ч. Фоновые полосы, которые оставались постоянными в течение экспериментов, наблюдались в области, близкой к 2,8 мкм, как показано на фиг. 1.7 сплошной кривой.

Адсорбция водорода при температуре 30°C и давлении 400 тор приводит к появлению полос поглощения с максимумами при 2,86 и 5,85 мкм (фиг. 1.7 и 1.10). Полосу вблизи 2,86 мкм приписывают валентным колебаниям группы OH , а полосу вблизи 5,85 мкм — валентным колебаниям ZnH или $(\text{ZnH})^+$. В газообразной фазе валентным колебаниям OH и ZnH отвечают полосы вблизи 2,8 и 6,2 мкм соответственно.



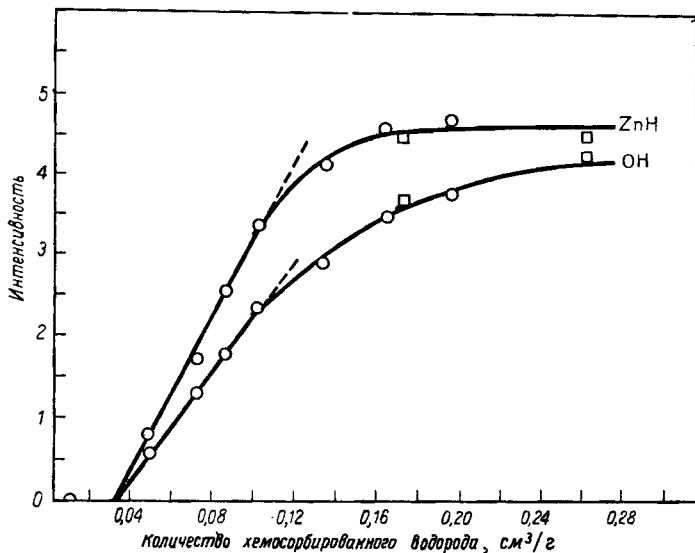
Фиг. 1.8. Интенсивность полосы поглощения OH в зависимости от интенсивности полосы поглощения ZnH водорода, адсорбированного при 30°C на окис цинка (Эйшенс и др. [30]).

При добавлении дейтерия (при давлении 0,5 атм) в образце появляются новые линии при 3,83 и 8,12 мкм, причем фон A остается неизменным. Первоначальная полоса на фиг. 1.7 обозначена символом B . Отношение изотопных сдвигов для полос при 3,83 и 2,86 мкм равно 1,34, а для полос при 8,12 и 5,85 мкм — 1,39. При уменьшении давления дейтерия до нескольких тор и добавлении водорода при давлении 0,5 атм полоса B уменьшается так, как показано пунктирной кривой D , в то время как полоса при 2,86 мкм, обозначенная на фиг. 1.7 пунктирной кривой C , оказывается наложенной на A . Полосы при 2,86 и 5,85 мкм, таким образом, естественно приписать группам OH и ZnH соответственно.

Эйшенс и др. [30] рассмотрели альтернативную возможность приписать полосу при 5,85 мкм деформационным колебаниям OH -групп, хотя маловероятно одновременное появление интенсивной полосы деформационных колебаний при 5,85 мкм и узкой полосы валентных колебаний при 2,86 мкм.

Интенсивность полос вблизи 2,86 и 5,85 мкм исследовалась в случае чистого образца, помещенного в водород при давлении

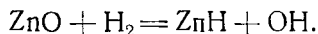
100 тор, куда затем был добавлен дейтерий при давлении 400 тор (температура водорода была 30°C). Интенсивность полосы при 2,86 мкм примерно через 1 ч упала до конечного значения, в то время как интенсивность полосы при 5,85 мкм убывала значительно медленнее: через 18 ч она уменьшилась лишь наполовину. Эта разница в скорости изменения интенсивности говорит о том, что нельзя приписывать обе полосы одной атомной группе. Следовательно, надо сделать вывод, что полоса при 5,85 мкм обусловлена валентными колебаниями группы ZnH .



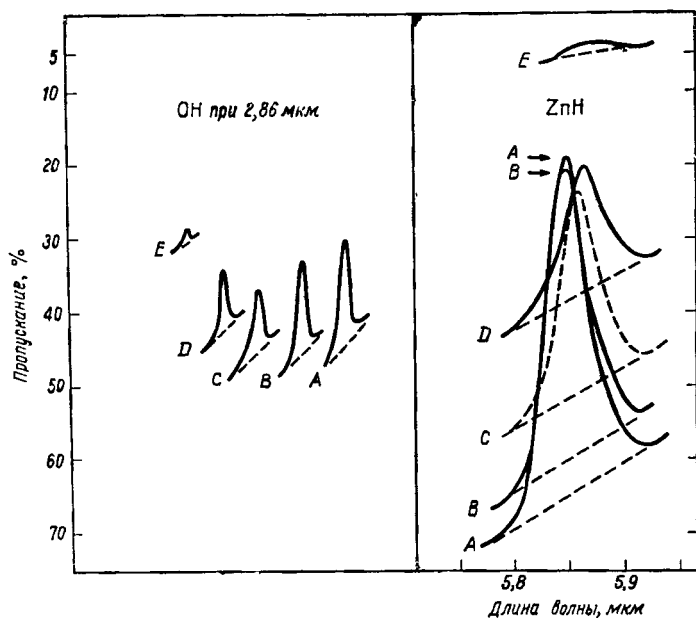
Фиг. 1.9. Интенсивности полос OH и ZnH в зависимости от количества водорода, адсорбированного при 30°C на окиси цинка (Эйшенс и др. [30]).

На фиг. 1.8 сопоставляются интенсивности OH - и ZnH -полос; обе они изменяются с ростом давления водорода при 30°C . Кружками обозначены наблюдения при давлениях 0; 0,1; 0,35; 2,3; 5,2; 13,0; 38,7 тор. Каждое измерение интенсивности заканчивалось не позднее чем через 15 мин после достижения данного давления; таким образом исключалось влияние последующей стадии медленной адсорбции. В этом случае адсорбция была полностью обратимой, полосы полностью исчезали после откачки при 30°C . На фиг. 1.8 показана линейная зависимость между интенсивностями OH - и ZnH -полос. Прямая линейной зависимости проходит через начало координат. Большая часть экспериментальных точек хорошо укладывается на прямую, чем подтверждается постоянное отношение между концентрациями групп OH

и ZnH , образующихся в процессе адсорбции. Эйшенс и др. предположили, что это отношение равно единице в соответствии с реакцией



На фиг. 1.9 показана зависимость интенсивности OH - и ZnH -полос на одном и том же образце ZnO от количества водорода,



Фиг. 1.10. Полосы OH и ZnH адсорбированного на окиси цинка при давлении 400 тор водорода при различных температурах.

$A - 30, 40, 60^\circ C$; $B - 80^\circ C$; $C - 100^\circ C$; $D - 120^\circ C$; $E - 130^\circ C$. Полосы OH при 2,86 мкм, наблюдающиеся при этих температурах, показаны сдвинутыми друг относительно друга по оси абсцисс. Как полосы OH , так и полоса ZnH показывают убывание фонового пропускания с повышением температуры сверх $60^\circ C$ (Эйшенс и др. [30]).

адсорбированного при $30^\circ C$. Точки нулевой интенсивности для обеих кривых при экстраполяции приходятся на одно и то же значение адсорбции, $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$. Далее Эйшенс и др. проводили десорбцию водорода, откачивая образец при $350^\circ C$. Образец затем выдерживался при давлении водорода ~ 500 тор при $30^\circ C$ в течение 16 ч, при этом количество адсорбированного водорода возросло от $0,17$ до $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$. Интенсивности полос, наблюдавшиеся в начале и в конце этого процесса, обозначены на фиг. 1.9 квадратиками. Эйшенс и др. разделили кривую изменения интенсивности на 3 участка: первый участок, где не обнаружива-

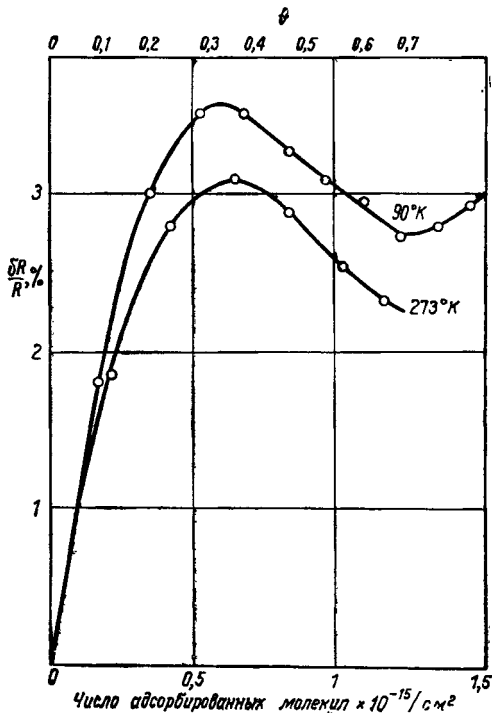
лись ни OH -, ни ZnH -полосы, хотя адсорбция водорода наблюдалась; второй участок, где интенсивности полос OH и ZnH возростали линейно, и третий участок, где хемосорбция протекала с небольшим возрастанием интенсивности полос.

Они связали [30] третий участок с адсорбцией нейтрального водорода и возникновением ионов H^+ благодаря переходу электрона с нейтрального атома H на межузельный ион с образованием иона Zn^+ . При температуре выше 60°C слабо захваченные электроны забрасываются в зону проводимости, что подтверждается наблюдаемым убыванием (фиг. 1.10) фонового пропускания на свободных носителях. Электропроводность при этом повышается.

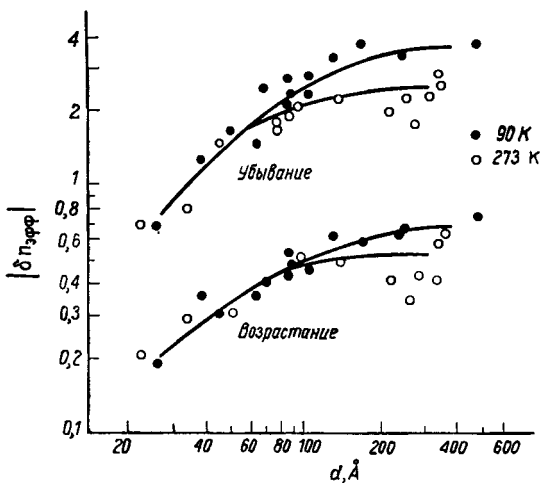
Оценка показывает, что на поверхности цинка (концентрация поверхностных атомов $1,1 \cdot 10^{19}$ атом/ м^2 [30]) по реакции $\text{ZnO} + \text{H}_2 = \text{ZnH} + \text{OH}$ может адсорбироваться около $4 \text{ см}^3/\text{г}$ водорода. Согласно фиг. 1.9, количество хемосорбированного водорода составляет только 7% этой величины.

§ 4. ПРИРОДА ХЕМОСОРБЦИОННОЙ СВЯЗИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Поверхностные состояния играют важную роль в хемосорбции водорода на полупроводниках, образуя двухэлектронную связь с помощью локализованного электрона и $1s$ -электрона водорода. Поверхностное состояние мало влияет, однако, на адсорбцию водорода на металле. Это следует из рассмотрения влияния адсорбции водорода на электрическое сопротивление металлической пленки. Адсорбция водорода на чистую тонкую никелевую пленку (толщиной $100\text{--}500 \text{ \AA}$), напыленную в сверхвысоком вакууме, увеличивает ее сопротивление при возрастании степени покрытия θ от 0 до 0,35, а затем уменьшает его при дальнейшем росте покрытия вплоть до 0,70 [31—35], как видно на фиг. 1.11. Если поверхностное состояние захватывает электрон проводимости, то и в этом случае возникает двухэлектронная связь с участием $1s$ -электрона атома водорода. Энергия поверхностного состояния электрона лежит выше уровня Ферми из-за значительной величины отталкивания со стороны валентных электронов [36]. Однако из упоминавшихся выше надежных экспериментальных данных [35] об изменении сопротивления в области θ от 0 до 0,35 вытекает, что число электронов проводимости убывает до 2 или 3 на каждый адсорбированный атом (фиг. 1.12). Это противоречит предположению о захвате поверхностным состоянием одного электрона проводимости на адсорбированный атом. Приписывание изменения сопротивления поверхностным состояниям противоречит, кроме того, обнаруженной зависимости относительного приращения сопротивления от



Фиг. 1.11. Относительное изменение $\delta R/R$ сопротивления в зависимости от количества водорода, адсорбированного на напыленной никелевой пленке (Зурман и др. [32]).



Фиг. 1.12. Возрастание на s -атом или убывание на r -атом, $|\delta n_{\text{эфф}}|$, эффективного числа электронов проводимости в зависимости от толщины d напыленной никелевой пленки (Мицусима [35]).

температуры. Если бы это приращение вызывалось поверхностным состоянием, оно было бы пропорционально относительному убыванию числа электронов проводимости (см. § 4, п. 3, а) независимо от температуры. Замеченное убывание сопротивления при $0,35 \leq \theta \leq 0,70$, с другой стороны, можно приписать добавлению одного электрона проводимости на каждый новый адсорбированный атом, но это также не годится, если считать поверхностные состояния виновниками замеченного изменения.

Обратимся теперь к рассмотрению $(N+1)$ -электронной задачи (металлический адсорбент плюс один адсорбированный атом водорода), где N — число валентных электронов в адсорбенте. Этот подход важен для получения любых практических выводов, так как самосогласованный потенциал возмущения любого электрона проводимости оказывается величиной того же порядка, что и исходный потенциал возмущения, в пренебрежении всеми остальными электронами проводимости. Другими словами, каждый валентный электрон одинаково подвержен воздействию адсорбированного атома. Об определении энергии системы адсорбент-металл плюс единственный атом водорода будет сказано в п. 1 и 2 в рамках $(N+1)$ -электронной задачи [36—38].

1. Связь r -атома на поверхности металла [37]

Волновая функция Ψ_r для $N+1$ электрона может быть записана в виде

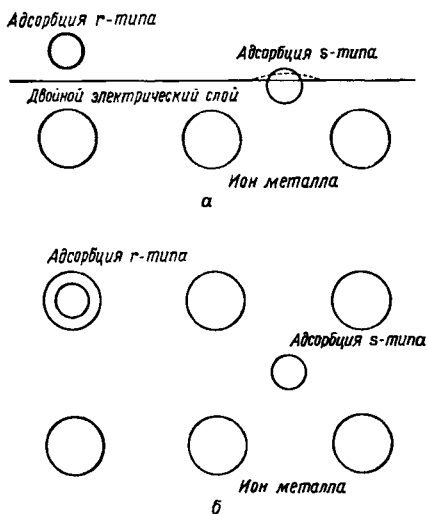
$$\begin{aligned} \Psi_r = & a_0 \omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N, 1s) + \\ & + \sum_{\alpha, i} a_{\alpha s, si} \omega(\mathbf{k}_1, \dots, \underset{(i)}{\mathbf{k}}_{\alpha}, \dots, \mathbf{k}_N, 1s) + \\ & + \sum_{\alpha} b_{\alpha s} \omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N, \mathbf{k}_{\alpha}) + \\ & + \sum_i c_{si} \omega(\mathbf{k}_1, \dots, \underset{(i)}{1s}, \dots, \mathbf{k}_N, 1s); \quad (4.1) \end{aligned}$$

здесь $\omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N, 1s)$ — детерминант Слэтера основного состояния, образованный N блоховскими волновыми функциями с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$ и волновой $1s$ -функцией атома водорода. Второй член $\sum_{\alpha, i} a_{\alpha s, si} \omega(\mathbf{k}_1, \dots, \underset{(i)}{\mathbf{k}}_{\alpha}, \dots, \mathbf{k}_N, 1s)$ относится аналогично к возбужденному нейтральному состоянию адсорбированного атома ($M-N$), третий член — к положительно заряженному состоянию ($M^- - N^+$), а четвертый член — к отрицательно заряженному состоянию ($M^+ - N^-$). Символы $\underset{(i)}{\mathbf{k}}_{\alpha}$ или $\underset{(i)}{1s}$ обозначают электрон, перемещенный с \mathbf{k}_i -уровня металла на \mathbf{k}_{α} -или $1s$ -уровень и оказывающийся в возбужденном состоянии;

суммирование производится по всем возбужденным состояниям. Коэффициенты a_0 , $a_{\alpha s, si}$, $b_{\alpha s}$, c_{si} — постоянные, удовлетворяющие условию нормировки:

$$a_0^2 + \sum |a_{\alpha s, si}|^2 + \sum |b_{\alpha s}|^2 + \sum |c_{si}|^2 = 1.$$

Энергия основного состояния, которая дается первым членом, становится выше, когда атом водорода приближается к поверхности металла в результате обменного эффекта отталкивания между $1s$ -электроном и электронами металла. Энергия, соответствующая Ψ_r , оказывается заметно ниже энергии основного состояния и имеет минимум при определенном равновесном рас-



Фиг. 1.13. Равновесие над ионом металла r -атома, находящегося вне двойного электрического слоя металла, в ~ 1 Å от него; справа — то же самое для s -атома в промежуточном положении, находящегося на $\sim 0,5$ Å в глубине двойного слоя.

a — вид сбоку; b — вид сверху.

стоянии атома водорода от поверхности металла. Минимум появляется вследствие резонанса между основным состоянием и остальными состояниями, представленными вторым, третьим и четвертым членами выражения (4.1). Таким образом было определено равновесное положение для никеля и меди: ~ 1 Å от внешней границы двойного электрического слоя или $\sim 2,5$ Å от поверхности металла. Энергия атома водорода в положении равновесия оценивается как $-3,0$ эВ/ад. атом, что соответствует энергии свободного атома водорода, находящегося в покое на бесконечности. Атомы рассмотренного типа называются r -атомами. Поскольку природа такой связи аналогична обычной ковалентной связи в теории молекулярных орбиталей, положение равновесия r -атома, возможно, находится непосредственно над атомом металла, и он совершает три типа колебаний около положения равновесия: одно перпендикулярно и два параллельно поверхности (фиг. 1.13). r -Атом всегда слегка поляризован вслед-

ствие значительного вклада четвертого члена в (4.1), соответствующего состоянию $(M^+ - H^-)$. Отрицательная поляризация r -атома имеет величину порядка $\sim 0,02$ единицы элементарного заряда, поэтому адсорбция r -типа увеличивает работу выхода металла. Теория показывает, что поляризация r -атома убывает, в то время как работа выхода адсорбента возрастает, поскольку увеличивается энергия $(M^+ - H^-)$ -состояния, тем самым уменьшается его вклад в резонанс. В случае адсорбентов с одной и той же структурой решетки и структурой зон энергия ϵ^r адсорбированного состояния тем ниже, чем выше уровень Ферми. Другими словами, чем выше удельная электронная теплоемкость и чем меньше работа выхода, тем меньше вклад $(M^+ - H^-)$ -состояния в энергию резонанса. Следовательно, для никеля значение ϵ^r меньше, чем для платины, так как у него выше электронная удельная теплоемкость и меньше работа выхода.

Благодаря значительному резонансу между основным состоянием $(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_i, \dots, \mathbf{k}_N, 1s)$ и состоянием $(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_i, \dots, \mathbf{k}_N, 1s)$ ⁽ⁱ⁾

или $(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_i, \dots, \mathbf{k}_N, \mathbf{k}_\alpha)$, в котором стабилизируется r -атом, электрон \mathbf{k}_i металла легко может быть захвачен на $1s$ -уровень r -атома и $1s$ -электрон r -атома, в свою очередь, легко может быть эмиттирован в металл; при этом электроны проводимости рассеиваются и возрастает электрическое сопротивление. Эффективное сечение этого рассеяния приблизительно [37] равно $(3 \div 4)\pi r_s^2$, где r_s — радиус атомной сферы (см. § 2, п. 3).

Описанное выше взаимодействие r -атомов с электронами металла приводит к ярко выраженному отталкиванию между ними, так как два r -атома ослабляют связи друг друга, конкурируя при захвате электронов металла, когда их эффективные сечения перекрываются.

2. Связь s -атома на металле

s -Атом можно себе представить как атом, растворенный в металле [39] и диссоциировавший на протон и электрон в зоне проводимости, который достигает, как будет показано ниже, более или менее стабильного положения равновесия на плоскости, параллельной границе двойного электрического слоя, расположенной на $\sim 0,5$ Å внутри решетки [37]. Электроны металла и растворенного атома описываются линейной комбинацией слэтеровских детерминантов из $N+1$ бловховской волновой функции $N+1$ электрона:

$$\Psi_s = b_0 \omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N, \mathbf{k}_{N+1}) + \sum_{i, \alpha} b_{\alpha i} \omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_\alpha, \dots, \mathbf{k}_{N+1}) \quad (4.2)$$

с условием нормировки

$$|b_0|^2 + \sum_{i, \alpha} |b_{\alpha i}|^2 = 1.$$

Детерминант Слэтера $\omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N, \mathbf{k}_{N+1})$ в первом члене (4.2) соответствует основному состоянию системы с атомом водорода, растворенным в металле, что переводит $(N+1)$ -й электрон в зону проводимости. Член суммы в (4.2)

$$\omega(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{\alpha}, \dots, \mathbf{k}_{N+1})$$

представляет возбужденное состояние, при котором электрон с i -го уровня, расположенного ниже уровня Ферми, возбуждается на α -й уровень, что обозначено символом \mathbf{k}_{α} . Потенциалы

возмущения, индуцирующие возбуждение, представляют кулоновское поле протона и поле, созданное избыточной плотностью электронов $\delta\rho$ вокруг растворенного протона. Величина $\delta\rho$ была определена путем оценки коэффициентов в (4.2) по методу Хартри—Фока [37, 40]:

$$\delta\rho = \frac{\lambda^3}{8\pi} \exp(-\lambda r). \quad (4.3)$$

Теплота диссоциации равна $-I + \varphi + \lambda e^2/4$, где $1/\lambda$ — константа, найденная равной 0,30 Å для никеля и 0,34 Å для платины; I — энергия ионизации атома водорода; φ — работа выхода металла.

Положение равновесия и соответствующая энергия протона были определены через кинетическую энергию $N+1$ электрона согласно формуле (2.33), принадлежащей Томасу—Ферми [17] и Вейцзеру [18]. Положение равновесия, таким образом, оказывается промежуточным и находящимся на 0,5 Å внутри двойного электрического слоя. Энергия положения равновесия ниже энергии растворенного состояния внутри металла на 0,5 эВ для никеля и на 1,0 эВ для платины; качественно это объясняется ниже.

Кинетические энергии $N+1$ электрона даются в основном первым членом (2.33), имеющим вид

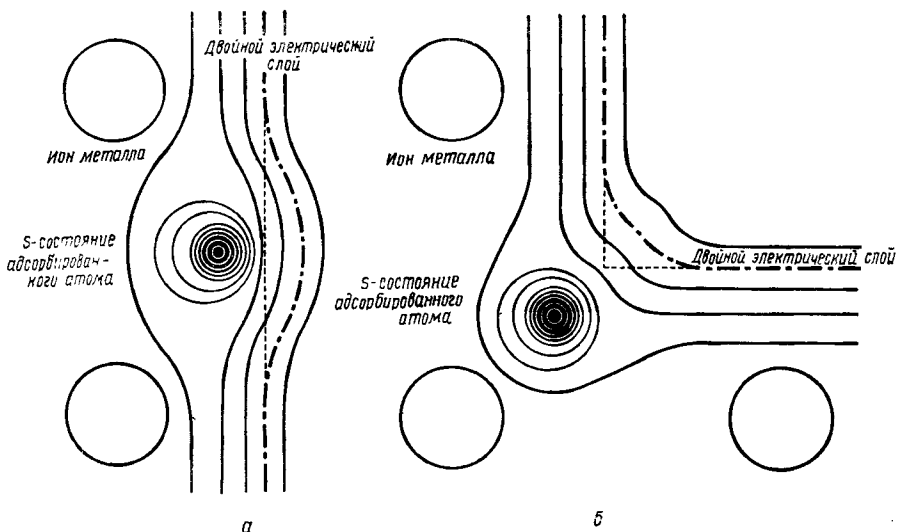
$$A \int (\rho + \delta\rho)^{5/3} d\mathbf{r}, \quad (4.4)$$

где ρ — плотность электронов металла без возмущений, т. е. $\rho(z)$ дается формулами (2.28а) и (2.28б), а $\delta\rho$ — выражением (4.3). Поскольку

$$\int (\rho + \delta\rho) d\mathbf{r} = N + 1 \quad (4.5)$$

независимо от положения протона, интеграл $\int (\rho + \delta\rho)^{5/3} d\mathbf{r}$ тем меньше, чем глаже распределение $\rho + \delta\rho$. Интеграл (4.4)

уменьшается, если перенести максимум избыточной электронной плотности $\delta\rho$ вокруг протона из глубины металла в сторону двойного электрического слоя, где ρ меньше (фиг. 1.14, а). По этой причине уменьшение энергии тем больше, чем ровнее распределение величины $\delta\rho$ вокруг протона, т. е. чем меньше параметр λ в (4.3) [37]. В первом приближении разность $\epsilon^d - \epsilon^s$ между энергией ϵ^s s -атома и энергией ϵ^d растворенного атома водорода, таким образом, возрастает, когда λ уменьшается.



Фиг. 1.14. Кривые $\rho + \delta\rho$ для s -состояния.

а — на плоской поверхности; б — на ступеньке.

Для положения s -атома, описанного выше, первый член в (2.33) уменьшается, в то время как второй член увеличивается, хотя и не так сильно, благодаря множителю $|\text{grad}\rho|^2$ под знаком интеграла. Это происходит из-за наложения избыточной плотности электронов вокруг протона и объемной плотности электронов металла в двойном электрическом слое. Добавочная энергия уменьшается на дефектах решетки, т. е. на ступеньках, изгибах, вакансиях; резкий спад плотности заряда, вызванный наложением, маскируется двойным электрическим слоем дефекта (см. фиг. 1.14, б). В дефектах решетки могут, таким образом, образовываться центры адсорбции типа s с весьма низкой энергией [37, 41].

С s -атомом связан положительный дипольный момент величиной порядка 0,06 дебая [37], возникающий в результате явления выравнивания выступа электронного облака ($\delta\rho$) под

действием двойного электрического слоя (пунктирная линия на фиг. 1.13, а), что уменьшает работу выхода металла.

s-Атомы уменьшают сопротивление металлического адсорбента, увеличивая число электронов проводимости. Эффективное сечение рассеяния электрона в металле, соответствующее *s*-атомам, оценивается [37] в $0,3\pi r_s^2$, что значительно меньше такового для *r*-атомов (см. § 4, п. 1).

s-Атом не связан ни с каким фиксированным атомом металла, а скорее похож на растворенный атом. *s*-Атом претерпевает двумерные трансляции в плоскости, параллельной поверхности, и колеблется нормально к поверхности между атомными плоскостями. Таким образом, *s*-атом можно рассматривать как частный случай протона, растворенного в поверхности. ЯМР-исследования [42] протонов, растворенных в палладии, показали, что протон имеет три степени свободы и не может рассматриваться как связанный с каким-либо одним конкретным атомом металла.

3. Влияние адсорбции на сопротивление и работу выхода металлов

Влияние адсорбции на сопротивление напыленных металлических пленок теперь рассмотрим с точки зрения хемосорбционных состояний водорода, о которых шла речь выше.

а. Сопротивление тонких металлических пленок

Удельная электропроводность σ металлической пленки была теоретически получена Фуксом [43] и Зондхаймером [44] как функция толщины d пленки, числа n электронов проводимости на единицу объема, средней длины свободного пробега электрона l , средней скорости v электрона на поверхности Ферми и вероятности p зеркального отражения электрона от поверхности пленки. Таким образом,

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\Phi_p(d/l)}{(d/l)}, \quad (4.6)$$

где

$$\frac{\Phi_p(x)}{x} = 1 - \frac{3}{2x} (1-p) \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - \exp(-xt)}{1 - p \exp(-xt)} dt \quad (4.7)$$

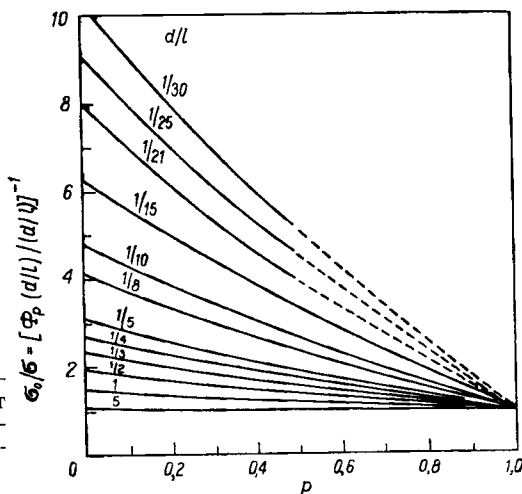
и

$$\sigma_0 = \frac{ne^2l}{mv} \quad (4.8)$$

есть удельная объемная проводимость металла. Фиг. 1.15 пока-

зывает теоретическую величину $\sigma_0/\sigma = \{\Phi_p(d/l)/(d/l)\}^{-1}$ как функцию d и l в соответствии с (4.6) и (4.7).

Сопротивление R тонкой пленки толщиной d пропорционально, как следует из теории, величине $1/(\sigma d)$, т. е. $R(d) = c'/(\sigma d)$, где коэффициент пропорциональности c' зависит от геометрии пленки, но не зависит от температуры [44]. Отсюда и



Фиг. 1.15. Теоретические значения σ_0/σ в зависимости от вероятности p зеркального отражения для различных значений d/l .

из равенств (4.6) и (4.8) имеем

$$R(d) = \frac{c'}{d^2} \frac{mv}{ne^2} \left(\frac{d}{l} \right) \left[\left\{ \frac{\Phi_p(d/l)}{(d/l)} \right\} \right]^{-1}$$

или

$$cR(d) d^2 = \frac{(d/l)^2}{\Phi_p(d/l)}, \quad (4.9)$$

где

$$c = \frac{ne^2}{c'mv} \quad (4.10)$$

— еще одна константа.

Если при адсорбции водорода n увеличивается на δn без изменения p , l и d , то относительное изменение сопротивления $\delta R/R$ получается из (4.9) и (4.10):

$$\frac{\delta R}{R} = -\frac{\delta n}{n} + \frac{\delta v}{v} = -\frac{2}{3} \frac{\delta n}{n}; \quad (4.11)$$

заметим, что v пропорционально $n^{1/3}$, т. е. $\delta v/v = (1/3) (\delta n/n)$. Отсюда следует, что относительное приращение $\delta R/R$ не зависит от температуры, поскольку то же самое справедливо для $\delta n/n$.

Если вероятность p_0 зеркального отражения от поверхности в отсутствие адсорбата уменьшается до p при адсорбции водорода, то для увеличения δR сопротивления, обусловленного лишь адсорбцией, получаем из (4.9)

$$c\delta R(d) d^2 = \frac{(d/l)^2}{\Phi_p(d/l)} - \frac{(d/l)^2}{\Phi_{p_0}(d/l)}. \quad (4.12)$$

Вычислениями [37] показано (см. табл. 1.1), что правую часть (4.12) приближенно можно считать не зависящей от d/l и равной $-\delta p/2$ для $p_0 \leq 0,3$ и $-\delta p \leq 0,3$, где $\delta p = p - p_0$, т. е.

$$\delta R(d) = \frac{-\delta p}{2cd^2} \quad (4.13a)$$

Отсюда и из (4.9) при $p = p_0$ имеем

$$\frac{\delta R(d)}{R(d)} = -\frac{\delta p}{2} \frac{\Phi_{p_0}(d/l)}{(d/l)^2}. \quad (4.13b)$$

Таблица 1.1

Значения $(d/l)^2/\Phi_p(d/l) - (d/l)^2/\Phi_{p_0}(d/l)$ для различных значений d/l и $p_0 - p$

$p_0 - p$	d/l								
	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{25}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$	1	2	5
0,1	0,044	0,044	0,048	0,049	0,054	0,058	0,056	0,052	0,042
0,2	0,082	0,082	0,090	0,095	0,104	0,111	0,111	0,100	0,083
0,3	0,116	0,118	0,129	0,146	0,150	0,164	0,161	0,142	0,127

Из (4.13a) и (4.10) следует, что приращение δR не зависит от температуры и обратно пропорционально квадрату толщины d при постоянном δp , однако этого нельзя сказать об относительном приращении $\delta R/R$.

Сопротивление напыленных металлических пленок при данных l и d является, согласно (4.9) и (4.10), функцией лишь n и p при условии, что v зависит только от n . Влияние адсорбции двух типов на сопротивление будет рассматриваться нами на основе соображений, приведенных выше.

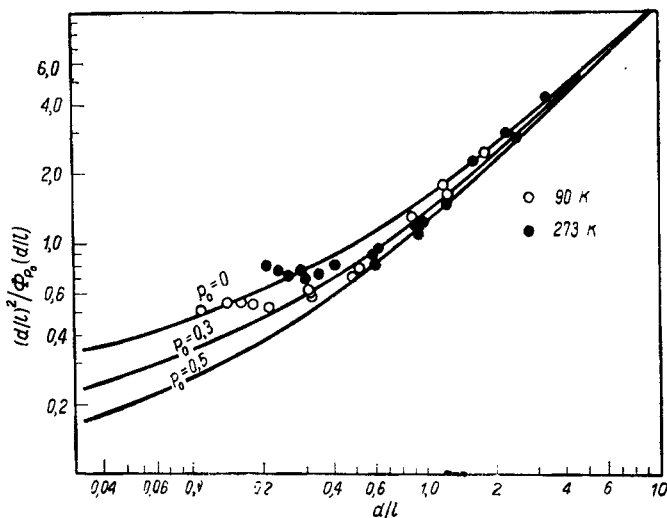
б. Влияние адсорбции на сопротивление напыленных пленок никеля

Мидусима [35] исследовал сопротивление чистых напыленных пленок никеля и влияние адсорбции водорода на их сопротивле-

¹⁾ Это приближение законно при значениях $d/l \geq 0,03$.

ние при d от 30 до 500 Å и при температурах $T=273$ и 90 К. Ниже приведен анализ [37] его экспериментальных результатов на основании равенств (4.9), (4.11) и (4.13а).

1. Наблюдаемые значения величины $R(d)d^2$ при различных d на чистых пленках согласуются с (4.9) при $d \geq 100$ Å, если варьировать параметры l и p_0 для получения наилучшего приближе-



Фиг. 1.16. Наблюдаемая зависимость $R(d)d^2$ от d , приведенная в соответствие с теоретическим соотношением с $R(d)d^2 = (d/l)^2 / \Phi_{p_0}(d/l)$ путем варьирования константы c , средней длины свободного пробега l электрона металла и вероятности зеркального отражения p_0 .

$R(d)$ — сопротивление напыленной никелевой пленки толщиной d . Сплошные линии представляют теоретическую величину $(d/l)^2 / \Phi_{p_0}(d/l)$ как функцию d/l при различных p_0 ; кружочки — наблюдаемые значения (Мидусима [35]) величины $cR(d)d^2$, нанесенные в зависимости от d/l подобранными значениями c и l : $c=3,6 \cdot 10^{-6}$ (Ом · Å) $^{-1}$ и $l=270$ Å для 90 К; $c=3,6 \cdot 10^{-6}$ (Ом · Å) $^{-1}$ и $l=150$ Å для 273 К.

ния, как показано на фиг. 1.16. Это было сделано для значений

$$l = 150 \text{ Å} \quad \text{при} \quad T = 273 \text{ К}, \quad (4.14a)$$

$$l = 270 \text{ Å} \quad \text{при} \quad T = 90 \text{ К}, \quad (4.14б)$$

$$p_0 \text{ от } 0 \text{ до } 0,3 \quad (4.14в)$$

и

$$c = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}. \quad (4.14г)$$

Для более тонких пленок ($d < 100$ Å) экспериментальные значения плохо соответствуют теоретическим, так как пленки в этом случае имеют мозаичную структуру.

2. Вероятность рассеяния $p_{im} (=v/l - v/l_0)$, обусловленная дефектами решетки напыленных пленок никеля, определяется приблизительно как $v/320 \text{ \AA}$ из средней длины свободного пробега l_0 металла никеля без дефектов, а именно [45]

$$l_0 = 270 \text{ \AA} \quad \text{при} \quad T = 273 \text{ K}$$

или

$$l_0 = 2100 \text{ \AA} \quad \text{при} \quad T = 90 \text{ K},$$

и из значений (4.14а) и (4.14б). Величина $p_{im} = v/320 \text{ \AA}$ означает, что средняя длина свободного пробега в отсутствие теплового движения равна 320 \AA , что эквивалентно тому, что средняя длина свободного пробега $l_0 = 320 \text{ \AA}$, будучи обусловленной лишь тепловым движением при 227 K . Это наводит на мысль, что напыленная пленка не в такой мере мозаична, как обычно считают; к такому же выводу приходят и в работах [46, 47].

3. Число электронов проводимости в пленках уменьшается до 0,02 на один r -атом (см. § 4, п. 1), в то время как общее сопротивление пленки из n_l атомных слоев, обусловленное этим явлением, при полном покрытии возрастает до $100 \cdot \frac{2}{3} \cdot (0,02/n_l) \%$ согласно (4.11). С другой стороны, каждый s -атом увеличивает число электронов до одного; следовательно, сопротивление пленки уменьшается в результате этого до $100 \cdot \frac{2}{3} \cdot (1/n_l) \%$ при полном покрытии.

Вероятность p_0 зеркального отражения от чисто металлической пленки уменьшается до нуля при покрытии θ от 0,25 до 0,33 r -атомами, эффективные сечения рассеяния на которых, как было замечено в п. 1, равны $(3 \div 4) \pi r_s^2$, что приводит к приращению сопротивления

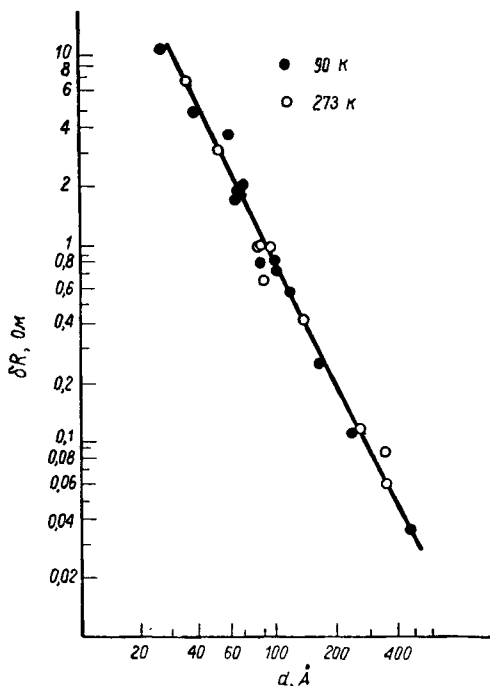
$$\delta R(d) = \frac{p_0}{2cd^2}, \quad (4.15)$$

как следует из (4.13а) при $-\delta p = p_0$. s -Атом с эффективным сечением $0,3\pi r_s^2$ (см. § 4, п. 2) уменьшает вероятность от p_0 до $0,7p_0$ вплоть до полного покрытия; следовательно, приращение сопротивления [согласно (4.13а)] равно $\delta R = 0,3p_0/2cd^2$.

Сопротивление никелевой пленки возрастает в течение начальной стадии адсорбции, проходит через максимум при покрытии θ от 0,30 до 0,35 и затем убывает вплоть до значения покрытия $\theta \approx 0,7$ (фиг. 1.11) [32, 35]. Наблюдающееся приращение $\delta R(d)$ при $\theta = 0,35$ ¹⁾ обратно пропорционально d^2 и не зависит от температуры, как видно из фиг. 1.17 [в согласии с (4.15)].

¹⁾ Значения θ , полученные авторами [32, 35], приводятся в этой главе без проверки (см. примечание 1 на стр. 81).

Из фиг. 1.17, равенства (4.14г) и табл. 1.1 получается значение p_0 , равное 0,05¹⁾. Если сравнить наблюдаемую зависимость $\delta R/R$ от d при условии $-\delta p = p_0$ ($\theta = 0,35$) и теоретически выведенное соотношение (4.13б), то получается для p_0 значение 0,04



Фиг. 1.17. Возрастание сопротивления δR при степени покрытия $\theta = 0,35$ в зависимости от толщины d (Мицусима [35]).

По обеим осям — логарифмическая шкала.

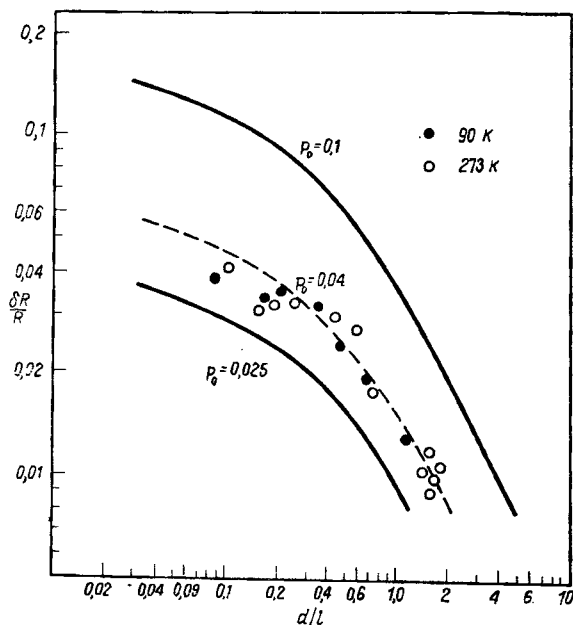
(фиг. 1.18), которое хорошо согласуется с предыдущим значением.

Относительное уменьшение сопротивления при определенном приращении количества адсорбированного водорода не зависит от температуры для θ от 0,35 до 0,7 [35]. Число электронов проводимости увеличивается приблизительно до одного на адсорбированный атом, как видно из (4.11), если считать, что n — число атомов металла.

Все эти результаты дают нам возможность однозначно объяснить начальный рост сопротивления адсорбцией r -атомов,

¹⁾ Из фиг. 1.17 и равенства (4.14г) величина $c\delta R(d)d^2$ получается равной 0,029. При значениях l , полученных из (4.14а) и (4.14б), d/l для $d=100$ Å заключено между 1/1,5 и 1/2,7. Следовательно, $c\delta R(d)d^2$, например, при $-\delta p = 0,1$ лежит между 0,057 и 0,056 (см. табл. 1.1). Поскольку $c\delta R(d)d^2$ почти пропорционально $-\delta p$ (видно из таблицы), то для $-\delta p$, соответствующего значению $c\delta R(d)d^2 = 0,029$, интерполируя, получаем значение 0,05, которое равно p_0 при $p=0$.

а последующее уменьшение — влиянием s -атомов. Заметим, что увеличение сопротивления, обусловленное уменьшением p при адсорбции s -типа, полагается равным нулю на основании того, что p_0 полностью подавляется r -атомами до начала адсорбции типа s .



Фиг. 1.18. $\Delta R/R$ в зависимости от d/l для $-\delta p = p = 0,1; 0,01$ и $0,025$.

Темные кружочки — значения при 90 K , $l = 270\text{ \AA}$; светлые кружочки — то же при 273 K и $l = 150\text{ \AA}$; значения l были выбраны, как в случае фиг. 1.16.

4. Предыдущее объяснение изменения сопротивления основывалось на предположении, что при покрытии до $0,35$ преобладает адсорбция типа r , в то время как при большем покрытии преобладает адсорбция типа s . Как видно из § 5, это целиком согласуется с результатами статистико-термодинамического анализа изотерм адсорбции.

в. Влияние адсорбции на работу выхода

Увеличение работы выхода адсорбированными атомами дается формулой

$$\Delta\varphi = -4\pi r(\theta) N^{\circ}\theta, \quad (4.16)$$

где N^σ — число центров адсорбции на квадратный сантиметр, а $\mu(\theta)$ — эффективный дипольный момент, который является средним взвешенным значением дипольных моментов r -атомов и s -атомов с относительными покрытиями в качестве весов. Дипольные моменты r - и s -атомов для Ni оцениваются значениями $\sim -0,16 \cdot 10^{-18}$ и $\sim 0,06 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ [37] соответственно.

r -Атомы преобладают на начальной стадии адсорбции водорода на никеле, а s -атомы — на более поздних стадиях, как говорилось в § 4, п. 3, б. Отсюда следует, что работа выхода возрастает в начальной стадии быстро, а затем медленнее или даже убывает в результате того, что появляются s -атомы с положительными дипольными моментами. Это подтверждается экспериментально [32, 48, 49].

г. Влияние адсорбции на сопротивление и работу выхода напыленных платиновых пленок

В результате экспериментов ряд авторов [51—53] пришли к выводу, что два типа адсорбции водорода имеют место также и в случае платины. Один из двух типов, преобладающий при температуре ниже 77 К и при небольшой степени покрытия, увеличивает и электрическое сопротивление и работу выхода, тогда как другой тип, преобладающий при высоких температурах и больших покрытиях, уменьшает и сопротивление и работу выхода. Как и в случае никеля, первый тип разумно приписать r -атомам, в то время как второй тип — s -атомам в соответствии со статистико-термодинамическим анализом изотерм адсорбции. Единственное отличие от случая никеля заключается в том, что превышение энергии s -атомов над энергией r -атомов в случае платины много меньше. Различие достигает всего нескольких десятых килокалорий на грамм-атом¹⁾. Заметив, что s -атом имеет

¹⁾ Экспериментальные результаты показывают, что преобладание r -атомов при 63 К [52] сменяется преобладанием s -атомов при 195 К и выше [51]. Согласно уравнениям (5.7 r) и (5.7 s), в точке превращения $\theta^r = \theta^s$ или $q^r = q^s$. Из уравнений (5.9 r), (5.9 s), (5.14 r) и (5.14 s), в которых величины $1 - \exp(-hv_j/kT)$ и т. д. заменены на единицу, следует, что

$$N_A (\varepsilon^s - \varepsilon^r) = RT \ln (A \cdot 2\pi M^H kT/h^2) + W^r - W^s,$$

где N_A — число Авогадро, а A определено, как в § 5, п. 1, г, и равно 11 \AA^2 для платины. Как отмечено в § 5, п. 1 (подпункт «в»), $W^r - W^s$ положительно, поскольку отталкивание между r -атомами сильнее, чем между s -атомами. Следовательно, величина $RT \ln (A \cdot 2\pi M^H kT/h^2)$ является, вообще говоря, нижним пределом для $N_A (\varepsilon^s - \varepsilon^r)$.

Считая, что наблюдаемое преобладание r - или s -атомов относится к самой начальной стадии адсорбции, когда W^r , так же как и W^s , пренебрежимо мало, мы получаем, что выражение $N_A (\varepsilon^s - \varepsilon^r)$ равно $RT \ln (A \cdot 2\pi M^H kT/h^2)$, что составляет 0,10 или 0,78 ккал/моль при 63 или 195 К и, следовательно, лежит между этими значениями при температуре превращения. Избыток ε^s над ε^r составляет поэтому несколько десятых килокалорий на моль.

существенно большую энтропию, что присуще данному состоянию хемосорбции (см. § 5, п. 3, а), мы прокомментируем некоторые экспериментальные стороны этого эффекта.

1. При 63 К и низкой степени покрытия сопротивление и работа выхода платины возрастают с ростом покрытия θ [52] качественно так же, как и в случае никеля при покрытии ниже 0,35 (см. § 4, п. 3, б), где преобладают r -атомы. Покрытие платины при максимуме сопротивления ниже, чем покрытие никеля, кроме того, максимум не такой острый. Это согласуется с меньшим превышением энергии s -атомов над энергией r -атомов, и это облегчает появление s -атомов.

Вероятность p_0 зеркального отражения от чистой напыленной платиновой пленки оценивается ниже значением $\sim 0,04$. Эта оценка следует из результатов Зактлера и Доргело [52], показавших, что при $T=63$ К максимальное относительное приращение сопротивления равно 2,5%. Относительный прирост $\delta R/R$ определяется (если пренебречь изменением n , связанным с r -типом адсорбции) уравнением (4.136)¹⁾, где $-\delta p = p_0$, при допущении, что вероятность зеркального отражения полностью уничтожается r -атомами при максимуме $\delta R/R$. Таким образом, мы имеем $p_0=0,04$ для $(\delta R/R)_{\text{макс}}=2,5\%$ и значение 1,22 для величины $\Phi_{p_0}(d/l)/(d/l)^2$, что видно из фиг. 1.16 при $d/l=0,40$. Это получается из наблюдаемого значения 80 Å для d в предположении, что $l=200$ Å, как и в случае никеля. Это значение вероятности p_0 является нижним пределом в пренебрежении тем фактом, что s -атомы увеличивают n и, следовательно, уменьшают R .

2. При температуре выше 200 К преобладают s -атомы, которые уменьшают сопротивление, увеличивая число электронов. Допуская, что в опытах Зурмана и др. [51] толщина напыленной пленки составляла 30 атомных слоев, а число электронов проводимости возросло до одного на один s -атом, мы получим $\delta n/n = \theta/30$ и отсюда $\delta R/R = -2/3 \delta n/n = -2,20\theta\%$, если считать, что изменение сопротивления было обусловлено лишь изменением n . На основании того, что $p_0=0,04$, $\delta p = -p_0(0,3 \pi r_s^2 / \pi r_s^2) \theta$ (см. § 4, п. 2), и из приведенного выше значения 1,22 для $\Phi_{p_0}(d/l)/(d/l)^2$ в соответствии с (4.136) следует, что уменьшение на $-\delta p$ величины p_0 s -атомами приводит к относительному росту сопротивления, достигающему приблизительно 0,7 $\theta\%$. Следовательно, $\delta R/R = (-2,2 + 0,7)\theta = -0,15\theta\%$ для $\theta=0,1$, что сравнимо с экспериментальным значением $-0,11\%$ при $\theta=0,1$ и

¹⁾ По этой причине, как показано в § 4, п. 3, б (подпункт 3), r -атом увеличивает сопротивление на $100 \cdot 2/3 \cdot (0,02/n_i) \theta^* \%$ в случае никеля или меди. Здесь θ^* — доля покрытия r -центров. Это возрастание, однако, может быть меньшим для платины в силу большей работы выхода, которая уменьшает отрицательную поляризацию.

$T=295$ К. С другой стороны, эффективное приращение $\delta n_{\text{эфф}}$ числа электронов проводимости равно примерно 0,68 $[=(2,2 \theta - 0,7 \theta)/2,2 \theta]$ на s -атом, что, как показал Зурман и др. [51] (табл. 1.2), объясняет тот факт, что экспериментальное значение приращения меньше единицы; например, оно равно 0,52 при $T=195$ К и $\theta=0,06$ или находится между 0,28 и 0,23 при θ от 0 до 0,4 и $T=295$ К.

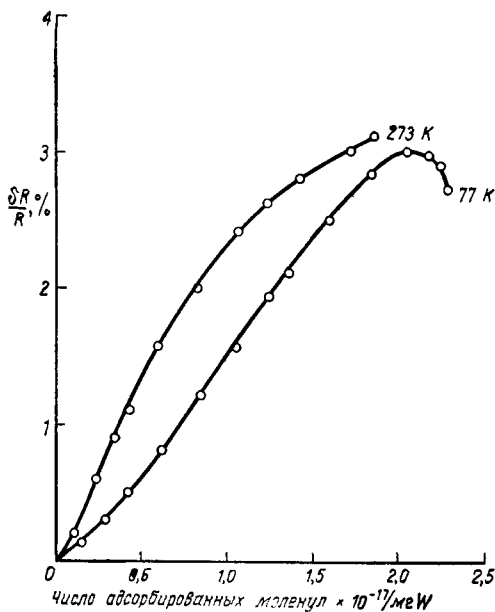
Эти авторы далее заметили, что при таких температурах эффективное приращение числа электронов проводимости уменьшается с ростом покрытия; при более низких температурах такая закономерность еще более очевидна. Например, $\delta n_{\text{эфф}}$, так же как и работа выхода, примерно постоянны в области значений θ от 0,2 до 0,3 и $T=295$ К и остаются таковыми, пока θ не превышает 0,4. При температуре же 195 К приращение $\delta n_{\text{эфф}}$ убывает от значения 0,52 при $\theta=0,06$ до значения 0,13 или менее при $\theta \geq 0,45$, в то время как работа выхода слегка возрастает. Результаты показывают, что r -атомы практически отсутствуют при $T=295$ К в области от $\theta=0$ до $\theta=0,4$, но они появляются в большом количестве при $T=195$ К в области $0,06 < \theta < 0,45$.

r -Атомы увеличивают сопротивление, уменьшают $n_{\text{эфф}}$ и способствуют слабому возрастанию работы выхода благодаря их отрицательному дипольному моменту (см. § 4, п. 1).

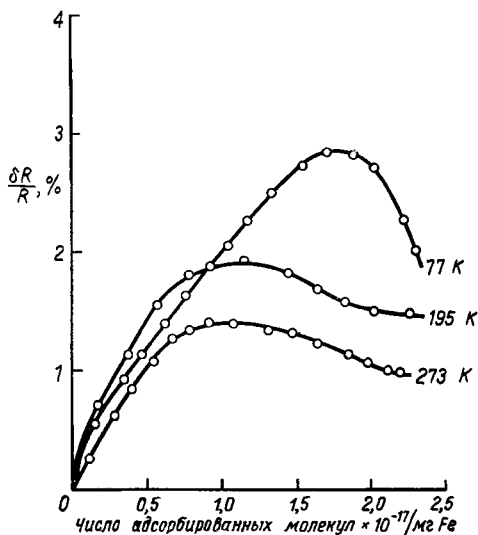
3. Как показали Зактлер и Доргело [52], эффективное изменение числа электронов проводимости на адсорбированный атом колеблется между положительными и отрицательными значениями при температурах от 65 до 195 К; r - и s -атомы могут иметь сравнимые концентрации при таких промежуточных температурах. Эти два типа адсорбированных атомов оказывают противоположное влияние на сопротивление в силу различной зависимости s - и r -типов адсорбции от толщины d и вероятности p_0 зеркального отражения в пленке. Следовательно, небольшие изменения d и p_0 могут приводить к большим колебаниям R .

д. Влияние хемосорбции на сопротивление вольфрама и железа

Адсорбция водорода вольфрамом едва заметна даже при высоких температурах и давлениях, при которых эндотермическая теплота адсорбции оценивается величиной, большей 30 ккал/моль. Отсюда можно сделать вывод, что адсорбция типа s вряд ли имеет место, поскольку электрическое сопротивление тонких пленок при 273 К монотонно возрастает с ростом покрытия (что наблюдали Цвитеринг и др. [53]; фиг. 1.19). При достижении высокой степени покрытия сопротивление, возможно, проходит через максимум; это не вполне достоверно из-за ошибок эксперимента. При 77 К максимум уже заметный; это может быть



Ф и г. 1.19. Влияние адсорбции водорода на электросопротивление напыленных вольфрамовых пленок при 77 и 273 К [53].



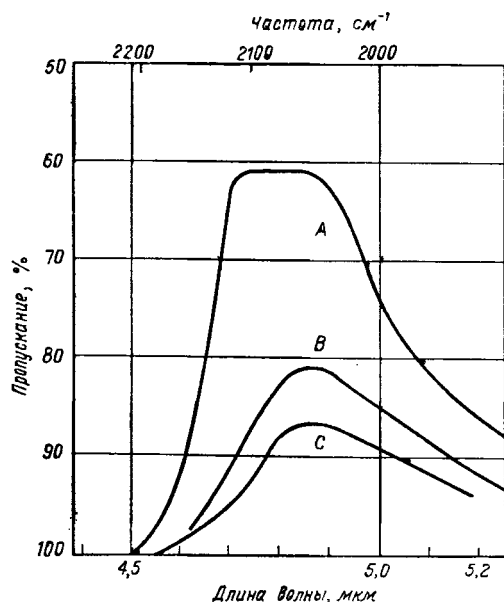
Ф и г. 1.20. Влияние адсорбции водорода на электросопротивление напыленных пленок железа при 77, 195 и 273 К (Джойс и Кокс [55]).

обусловлено хемосорбцией H_2^+ . Ион H_2^+ способен передавать электрон проводимости, повышая проводимость, а также в противоположность s -атому может, удерживая положительные заряды далеко от металла, существенно уменьшать работу выхода (это наблюдали Зактлер и Доргело [54]).

В случае железа на основании данных о величинах r_s , ϕ и удельной теплоемкости электронов [37] заключаем, что величины ϵ^r и ϵ^s близки друг к другу, как и в случае никеля и платины. Фиг. 1.20 показывает, что при 77 К электрическое сопротивление возрастает с ростом степени покрытия вплоть до высокой степени покрытия, в то время как при более высокой температуре первоначальное возрастание сменяется убыванием при относительно низкой степени покрытия. Это объяснимо, поскольку s -атомы могут замещать r -атомы при увеличении покрытия, как и в случае никеля, и тем легче, чем выше температура, в силу меньшего превышения величины ϵ^s над ϵ^r и свойственной им высокой энтропии (см. § 5, п. 3).

4. Инфракрасные спектры адсорбированного водорода

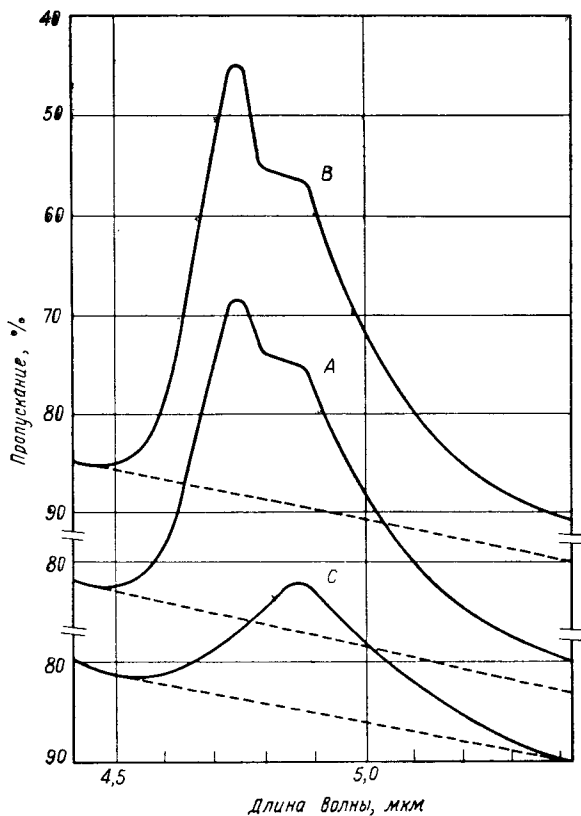
Плискин и Эйшенс [56] были первыми, кто наблюдал инфракрасные полосы поглощения водорода, адсорбированного на платине, но их неоднократные попытки обнаружить эти полосы на никеле не увенчались успехом [57].



Фиг. 1.21. Инфракрасные спектры водорода, адсорбированного на платине (Плискин и Эйшенс [56]).

A — при 35° С и давлении водорода 400 тор; *B* — после серии измерений *A* давление водорода было снижено до 100 тор, наблюдение велось при 35° С; *C* — после серии измерений *B* давление было доведено до 400 тор, а температура — до 350° С.

Исследовалась платина, нанесенная на высокодисперсную окись алюминия. Образец платины имел средний размер частицы от 15 до 20 Å, что было установлено по адсорбции окиси



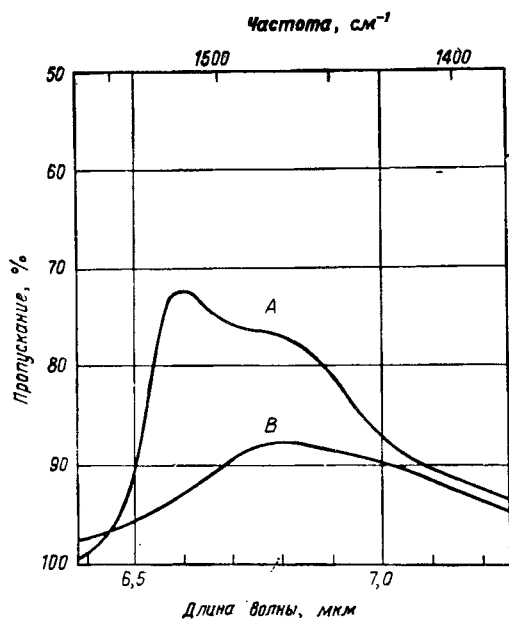
Фиг. 1.22. Инфракрасные спектры водорода, адсорбированного на платине (Плискин и Эйшенс [56]).

A — при 35° С и давлении водорода 700 тор; *B* — после серии измерений *A* температура была понижена до —50° С при том же давлении водорода; *C* — после серии измерений *B* водород был откачан при —50° С, наблюдение велось при этой же температуре.

углерода [56]. Площадь поверхности определялась в предположении, что окись углерода адсорбировалась только на поверхности платины и что покрытие было мономолекулярным.

Спектры водорода, адсорбированного на платине, показаны на фиг. 1.21 и 1.22. Спектр *A* на фиг. 1.21 наблюдался при давлении водорода 400 тор и 35° С. Интенсивность полосы при 35° С возрастает с ростом давления до 400 тор, но не далее, несмотря даже на то, что давление было увеличено до 760 тор. Давление

затем понизили до 10 тор, и спустя 20 мин наблюдался спектр *B* при 35° С. Спектр *C* наблюдался после поднятия температуры до 350° С и поднятия давления водорода до 400 тор. Полоса при 4,86 мкм была обнаружена во всех трех случаях, в то время как полоса при 4,74 мкм с меньшей полушириной возникала в случае *A*, но отсутствовала в случаях *B* и *C*.



Фиг. 1.23. Инфракрасные спектры дейтерия, адсорбированного на платине (Плискин и Эйшенс [56]).

A — при 35° С и давлении дейтерия 400 тор; *B* — при 350° С и давлении дейтерия 400 тор.

Полоса при 4,74 мкм была ярче выражена при более низких температурах, как видно из фиг. 1.22. Спектр *A* на фиг. 1.22 был получен при внесении свежеприготовленного образца платины, напыленной на окись алюминия, в водород при давлении 700 тор и 35° С, в то время как спектр *B* получался на образце, охлажденном до —50° С, при том же давлении водорода. Сравнение спектров *A* и *B* показывает, что полоса при 4,74 мкм становилась значительно интенсивнее и острее при охлаждении, а интенсивность полосы при 4,86 мкм заметно не изменилась. Полоса при 4,74 мкм пропадала при откачке водорода при —50° С, как видно из спектра *C* на фиг. 1.22, в то время как полоса при 4,86 мкм оставалась в виде одиночной широкой полосы. Плискин и Эйшенс [56] приписали полосе при 4,86 мкм сильно связанным адсорбированным атомам водорода, а полосу при 4,74 мкм слабо связанным; природа сильной и слабой связей, согласно их мнению, существенно различна.

Фиг. 1.23 показывает спектр дейтерия, хемосорбированного на образце, приготовленном точно так же, как и в случае фиг. 1.21. Спектры *A* и *B* на фиг. 1.23 наблюдались при 35 и 350° С соответственно; давление дейтерия составляло 400 тор в обоих случаях. Спектры дейтерия дают полосы при 6,76 и 6,60 мкм; они были приписаны Плискином и Эйшенсом сильно и слабо связанному дейтерию соответственно. Отношение наблюдаемых изотопических сдвигов составляло 1,39 в случаях сильной и слабой связей. Положение полос адсорбированного водорода на напыленной на силикагеле платине оказалось тем же самым, что и в случае платины, напыленной на окись алюминия.

Плискин и Эйшенс обсудили различные возможности объяснения экспериментальных фактов. Если адсорбированные атомы обладают в основном одним типом адсорбции, например Pt—H

или Pt $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pt} \quad \text{Pt} \end{array}$, но двумя различными силами связи, относящимися к различным плоскостям решетки, то адсорбированным атомам, связанным слабее или легче смещающимся, должны отвечать более низкие частоты. Если это не так, то приведенное объяснение исключается.

Другое возможное объяснение заключается в том, что полоса при 4,74 мкм, которая легче сдвигается при откачке, приписывается адсорбированному молекулярному иону (H_2^+), а полоса при 4,86 мкм приписывается Pt—H. Для проверки этой возможности образец с напыленной платиной помещался в смесь из равных частей H_2 и D_2 при общем давлении 1 атм. Оказалось, что через некоторое время газообразная смесь стала иметь состав: 26,5% H_2 , 46,3% HD и 27,1% D_2 , как было определено масс-спектрометрическим анализом. Две полосы наблюдались около 4,8 мкм, как на фиг. 1.22, и две другие — около 6,7 мкм, как на фиг. 1.23; больше полос не обнаруживалось. Возможность того, что полоса при 4,74 мкм обусловлена H_2^+ , таким образом, исключается, так как, если бы это было так, полосы, обусловленные (HD^+), должны были бы обнаружиться в области 5,5 мкм.

Выводы Плискина и Эйшенса [56] о существовании двух типов хемосорбции водорода на платине находятся в хорошем согласии, как будет обсуждаться ниже, с гипотезой о существовании *r*- и *s*-типов адсорбции, введенной теоретически в § 4, п. 1 и 2, и обоснованной в § 4, п. 3, а—д, с помощью результатов наблюдения влияния адсорбции водорода на электрическое сопротивление и работу выхода. Сильно связанную адсорбцию, соответствующую широкой полосе 4,86 мкм, естественно, в соответствии с тем, что сделано Плискином и Эйшенсом, приписать валентным колебаниям *s*-атомов; адсорбция типа *s*, преобладающая при высоких температурах, уменьшает сопротивление и работу выхода

[50—52]. С другой стороны, узкая полоса при 4,74 мкм, которая наблюдается при более низких температурах¹⁾, может быть приписана, согласно Плискину и Эйшенсу, валентным колебаниям r -атомов, адсорбция которых увеличивает сопротивление и работу выхода. Это предположение мы будем обсуждать ниже, акцентируя внимание на разнице в ширинах полос поглощения.

5. Ширина инфракрасных полос поглощения водорода, адсорбированного на платине

Широкая полоса при 4,86 мкм и узкая полоса при 4,74 мкм водорода, адсорбированного на платине, приписывались в п. 4 колебаниям соответственно s - и r -атомов перпендикулярно поверхности. Ниже мы рассмотрим эти полосы, учитывая их ширину.

а. Общие замечания о ширине полосы

Интенсивность полосы поглощения пропорциональна величине [58]

$$\frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Gamma/2)^2},$$

где ν_0 — средняя частота полосы и Γ — константа затухания, т. е. величина, обратная среднему времени жизни в возбужденном состоянии; полуширина $\delta\nu$ равна $\Gamma/2$, что дает меру диссипации энергии из возбужденных состояний в другие формы движения под действием возмущений, которым отвечают ангармонические потенциальные члены.

Частоты колебаний, перпендикулярных поверхности, как s -атомов, так и r -атомов приближенно равны 2000 см^{-1} в случае платины (см. п. 4). Эта частота более чем в 10 раз превышает максимальную частоту $\nu_m = 150 \text{ см}^{-1}$ колебаний атомов металла. Частота ν_m атомов металла оценивается из уравнения $h\nu_m = k\Theta_D$, где Θ_D — дебаевская температура металла. Следовательно, возбужденное состояние может смениться основным состоянием; одновременно возбуждаются, если это вообще происходит, более чем 10 фононов посредством потенциала возмущения

$$V_{sl} = a_s \sum A(l, m, n, \dots) a_l^l a_j^m a_k^n \dots, \quad (4.17)$$

¹⁾ Небольшое превышение (несколько десятых килокалорий на моль) величины e^s над e^r в случае платины [38] приводит к преобладанию r -атомов на поверхности при более низких температурах, в то время как s -атомы преобладают при более высоких температурах в силу присущей им большой энтропии (см. § 5, п. 3, а). Более высокая степень покрытия способствует преобладанию s -атомов над r -атомами; число r -атомов уменьшается в результате отталкивания, преобладающего между ними.

где a_s — нормальная координата валентного колебания r - или s -атомов; a_i, \dots — нормальные координаты колебаний решетки; $A(l, m, n, \dots)$ — постоянные коэффициенты, причем сумма $l+m+n \dots$ степеней больше 10. Переходы такого рода маловероятны.

б. Ширина полосы для r -атомов

Возбужденное состояние r -атомов может разрушиться и иначе: посредством возбуждения нескольких деформационных колебаний адсорбированных атомов с частотой $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ (см. § 5, п. 1, д), а деформационные колебания могут затем затухнуть, возбуждая два или три колебания решетки с максимальным волновым числом (150 см^{-1}); такой процесс, по-видимому, более вероятен, чем прямой процесс, описанный в п. 5, а. Подходящий потенциал возмущения для r -атомов записывается в виде [вместо (4.17)]

$$V_{sb} = z \sum B(u, v) x^u y^v, \quad (4.18)$$

где $B(u, v)$ — постоянные коэффициенты; z, x, y — прямоугольные координаты с началом в положении равновесия r -атома, причем ось z перпендикулярна, а оси x, y параллельны поверхности адсорбента. Прямоугольные координаты практически эквивалентны соответствующим нормальным координатам; это подтверждается тем, что наблюдаемое отношение изотопических сдвигов равно 1,39 (см. п. 4), т. е. близко к значению квадратного корня из отношения массы дейтрона к массе протона. Изотопический сдвиг показывает также, что адсорбированные атомы водорода колеблются практически независимо от колебаний атомов металла.

Как отмечалось в п. 1, r -атом располагается над атомом металла, с которым он связан, на расстоянии $\sim 2,5 \text{ \AA}$ от него (или $\sim 1 \text{ \AA}$ от границы двойного электрического слоя) и на расстоянии $3,5 \text{ \AA}$ от следующего ближайшего атома металла. Амплитуды валентных колебаний с частотой $\nu_1 = 2000 \text{ см}^{-1}$ равны $0,1$ и $0,2 \text{ \AA}$ для основного и первого возбужденного состояний соответственно, а амплитуды деформационных колебаний с частотой ν_2 или $\nu_3 = 400 \text{ см}^{-1}$ равны $0,3$ и $0,6 \text{ \AA}$ для основного и дважды возбужденного состояний соответственно. Таким образом, r -атом находится в очень малой области вблизи положения равновесия, далеко от других атомов металла, так что возмущения большей силы вряд ли могут возникнуть. Аналогичные рассуждения справедливы в случае ZnH или группы OH на поверхности окиси цинка [30, 59], у которого поверхностные комплексы достаточно удалены от других атомов кристалла. Итак, мы приходим к выводу, что полуширина полосы при $4,74 \text{ мкм}$, обусловленной

r -атомами, должна иметь тот же порядок величины, что и полуширина полосы для ZnH или для группы OH, и это действительно так. Наблюдаемая полуширина равна $\sim 20 \text{ см}^{-1}$.

в. Ширина полосы для s -атомов

s -Атом совершает двумерную трансляцию, как было отмечено в п. 2; это предполагает, что потенциал более или менее постоянен на плоскости, параллельной поверхности. Валентные колебания s -атомов ослабляются лишь вследствие потери их энергии на трансляционное движение, так как потерь энергии на возбуждение колебаний решетки практически нет (см. п. 5, а). Потенциал резко возрастает вблизи иона металла благодаря экранированному кулоновскому отталкиванию между ионами металла и протоном. Следовательно, ангармонические члены высокого порядка в разложении для потенциала возмущения

$$V_{st} = z \sum C(m, n) \left(\frac{x}{x_0}\right)^m \left(\frac{y}{y_0}\right)^n \quad (n, m - \text{четные}) \quad (4.19)$$

должны быть значительны по величине. В (4.19) прямоугольная координата z нормальна, а координаты x, y параллельны поверхности адсорбента, начало координат находится в положении равновесия s -атома; $2x_0$ и $2y_0$ — расстояния между соседними атомами металла по направлениям x и y соответственно, так что координаты атомов металла равны: $x = \pm x_0$, $y = \pm y_0$, $z = -1,0 \text{ \AA}$.

Большие ангармонические члены в (4.19) могут привести к высокой постоянной затухания атомов и, следовательно, к широкой полосе поглощения s -атомов по сравнению с полосой r -атомов. Различие между s - и r -атомами усугубляется еще и тем, что условия сохранения энергии в пределах kT , которые накладываются на перемещения, легко выполняются в случае s -атомов, благодаря тому что при трансляционном движении существуют энергетические уровни, отстоящие друг от друга даже меньше чем на kT . Совсем иначе обстоит дело в случае r -атомов, где расстояния между энергетическими уровнями при деформационных колебаниях значительно большие: порядка 400 см^{-1} . Другими словами, плотнее расположенные конечные состояния в случае s -атомов благоприятствуют более быстрому затуханию валентного колебания и, следовательно, приводят к уширению полосы.

Полуширина полосы для s -атомов, т. е. величина, обратная среднему времени жизни их возбужденного состояния, грубо оценивается ниже в предположении, что s -атомы переходят из возбужденно-колебательного состояния в основное состояние бла-

годаря столкновениям с ионами металла. Частота соударений¹⁾ оценивается величиной примерно 200 см^{-1} при 0°C , т. е. среднее время жизни $1/\Gamma$ равно $(200 \times 3 \cdot 10^{10})^{-1} = 0,17 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. Следовательно, $\delta\nu = \Gamma/2 = 100 \text{ см}^{-1}$ в соответствии с наблюдающимся значением 100 см^{-1} . Ширина этой полосы в 5 раз больше ширины полосы для r -атомов (см. п. 5, б).

§ 5. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

1. Описание хемосорбированного состояния

Выше хемосорбированное состояние водорода на металлических адсорбентах выводилось из основных принципов квантовой механики и подтверждалось результатами экспериментов по влиянию адсорбции на электрическое сопротивление и работу выхода адсорбента, а также инфракрасными спектрами хемосорбированного водорода. Хемосорбированное состояние описывается в этом параграфе статистико-термодинамически, и, таким образом, выводы, получаемые с его помощью, подвергаются экспериментальной проверке при рассмотрении равновесия адсорбированных атомов с газообразным водородом, дифференциальных теплот адсорбций и парциальной молярной энтропии адсорбированных атомов. Хемосорбированное состояние определяется ниже путем обобщения теоретических и экспериментальных выводов, сделанных в предыдущих разделах; лежащую в основе этих выводов модель металлических адсорбентов мы назовем *моделью кристаллической плоскости*.

а. В положении равновесия r -атом располагается непосредственно над атомом металла на выделенной плоскости решетки металлического адсорбента примерно в 1 \AA над границей двойного электрического слоя металла. s -Атом в положении равновесия находится примерно на $0,5 \text{ \AA}$ внутри двойного электрического слоя [36, 37, 41]. В пределах возможных положений r или s на одной и той же плоскости решетки все положения идентичны, и число положений каждого вида равно числу атомов металла на плоскости решетки.

б. Отталкивание между r -атомами сильнее, чем квантовомеханическое обменное отталкивание между несвязанными атомами водорода [60, 61], а также сильнее, чем отталкивание между s -атомами [36, 37] или между атомами r - и s -типа.

¹⁾ Эта частота для средней скорости $(2kT/\pi M^H)^{1/2}$ и средней длины свободного пробега s -атомов 3 \AA оценивается величиной $(2kT/\pi M^H)^{1/2}/3 \text{ \AA} = 7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, или 200 см^{-1} .

в. И r -атомы, и s -атомы колеблются нормально к поверхности с частотами, типичными для валентных колебаний [41, 61—63]; r -атомы колеблются с частотами деформационных колебаний параллельно поверхности, в то время как s -атомы перемещаются в плоскости [36, 37, 41].

г. Энергия как r -атомов, так и s -атомов в отсутствие отталкивания ниже на менее плотной плоскости решетки, например для гранецентрированной кубической решетки кристалла никеля энергия адсорбированных атомов водорода меньше всего на наименее плотной (110)-плоскости решетки и выше всего на наиболее плотной (111)-плоскости решетки [41, 61, 64, 71].

д. Дефекты решетки на поверхности, т. е. выступы, вакансии и т. д., являются центрами адсорбции для s -атомов, обладающих весьма низкой энергией, даже более низкой, чем энергия r -атомов на наименее плотной плоскости решетки. Поскольку такие s -центры являются, однако, всего лишь небольшой частью всех центров адсорбции, хемосорбция на них преобладает только на самой начальной стадии [37, 41].

На основе приведенного выше описания степень покрытия θ адсорбционных центров r - и s -атомами теоретически определяется как функция температуры T и давления P водорода, если принять, что r - и s -атомы находятся в равновесии друг с другом. Допускается, что имеет место отталкивательное взаимодействие между r -атомами и между s -атомами, но такое взаимодействие отсутствует между r - и s -атомами. Функция $\theta(T, P)$ включает параметры, определяющие энергию r - и s -атомов и потенциалы отталкивания между ними; энергии и потенциалы отталкивания определяются путем их модификации таким образом, чтобы они соответствовали наблюдаемой равновесной адсорбции $v(T, P)$, которая должна быть пропорциональна $\theta(T, P)$. Особое внимание уделяется плоскости (110) гранецентрированной кубической решетки кристалла никеля.

Дифференциальная теплота адсорбции и парциальные молярные энтропии адсорбированных атомов выводятся теперь из статистико-термодинамических функций, сформулированных ниже и сопоставленных с экспериментальными результатами.

а. Уравнения статистической механики для адсорбции

Пусть p^H — фактор, посредством которого статистическая сумма макроскопического адсорбента S , удерживающего определенное число атомов водорода, увеличивается, когда число адсорбированных атомов возрастает на единицу и переходит в статистическую сумму S^H , а именно

$$p^H = \frac{\mathcal{D}S^H}{\mathcal{D}S}, \quad (5.1)$$

где $\mathfrak{D}C$ и $\mathfrak{D}C^H$ — статистические суммы C и C^H соответственно. Поскольку статистическая сумма фигурирует как больцмановский фактор соответствующей свободной энергии Гельмгольца, химический потенциал μ^H связан с p^H так:

$$\mu^H = -RT \ln p^H. \quad (5.2)$$

Определим далее величину

$$q^H = \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(H)}{\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(0)}, \quad (5.3)$$

где $\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(H)$ — статистическая сумма адсорбента $C_{\sigma}^H(H)$, т. е. C^H в таком частном состоянии, когда определенный r - или s -центр, обозначенный символом σ , достоверно занят адсорбированным атомом; $\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(0)$ — статистическая сумма адсорбента $C_{\sigma}^H(0)$, т. е. C в таком частном состоянии, когда тот же самый центр σ достоверно пустой. Мы видим, как и в случае p^H , что $-kT \ln q^H$ есть возрастание свободной энергии Гельмгольца ансамбля, образованного добавлением адсорбированного атома на ранее свободный центр σ .

Отношение q^H к p^H в соответствии с (5.1) и (5.3) равно

$$\frac{q^H}{p^H} = \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(H)}{\mathfrak{D}C^H} \bigg/ \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(0)}{\mathfrak{D}C}. \quad (5.4)$$

Из другого свойства статистической суммы следует, что отношения $\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(H)/\mathfrak{D}C^H$ и $\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(0)/\mathfrak{D}C$ равны вероятности того, что адсорбенты C^H и C включают частные состояния $C_{\sigma}^H(H)$ и $C_{\sigma}^H(0)$ соответственно. Следовательно, мы получаем соотношение

$$\frac{\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(H)}{\mathfrak{D}C^H} + \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(0)}{\mathfrak{D}C} = 1, \quad (5.5)$$

учитывающее, что центр σ либо занят атомом H , либо пуст и что вероятность практически не чувствительна к добавлению одного адсорбированного атома к макроскопическому ансамблю C . Обозначая вероятность $\mathfrak{D}C_{\sigma}^H(H)/\mathfrak{D}C^H$ посредством θ^H , мы получаем из уравнений (5.4), (5.5)¹⁾

$$\frac{q^H}{p^H} = \frac{\theta^H}{1 - \theta^H}. \quad (5.6)$$

¹⁾ Возрастание свободной энергии Гельмгольца, $-kT \ln p^H$, ансамбля C есть обратимая работа, необходимая для перевода H из его нормального состояния в C без детального указания местоположения H внутри C . Обратимая работа — это работа, от начала до конца совершаемая при сохранении неизменного состава ансамбля и в условиях статистико-механического равно-

Уравнение (5.6) запишем теперь отдельно для s - и r -атомов:

$$\frac{q^r}{p^H} = \frac{\theta^r}{1 - \theta^r} \quad (5.7r)$$

и

$$\frac{q^s}{p^H} = \frac{\theta^s}{1 - \theta^s}. \quad (5.7s)$$

Фактор p^H — один и тот же для r - и s -атомов, поскольку p^r и p^s равны друг другу вследствие предположения о наличии равновесия между ними; q^r и q^s — значения q^H для r - или s -атомов соответственно; наконец, θ^r и θ^s — вероятности занятия r - или s -центров r - и s -атомами соответственно. Вероятности θ^r и θ^s тождественны доле заполненных r - и s -центров на определенной плоскости решетки. Мы определяем θ плоскости решетки как

$$\theta \equiv \theta^r + \theta^s. \quad (5.8)$$

Величина θ достигает двух при полном заполнении r - и s -центров.

6. Получение q^r

Величина q^r представляет собой частный случай фактора q^H , определенного уравнением (5.3). Выражение $-RT \ln q^r$ есть приращение на моль свободной энергии Гельмгольца адсорбента C , связанное с добавлением r -атома на определенный, прежде вакантный r -центр адсорбента C ; оно равно

$$-RT \ln q^r = -RT \ln q_0^r + W^r, \quad (5.9r)$$

где $-RT \ln q_0^r$ есть значение $-RT \ln q^r$ в отсутствие взаимодействия с окружающими атомами, а W^r — часть приращения сво-

весия. Упомянутый выше процесс, связанный с обратимой работой $-kT \ln p^H$, образуют три процесса, а именно: а) освобождение некоего центра σ в C , б) перевод H из нормального состояния на освобожденный центр σ , в) снятие ограничения, налагаемого на C^H и состоящего в том, чтобы атом H находился на центре σ . Если учесть, что статистическая сумма ансамбля — это больцмановский фактор в свободной энергии Гельмгольца, обратимая работа, необходимая для трех процессов, будет соответственно равна

$$-kT \ln (\mathcal{D}C_{\sigma(H)}/\mathcal{D}C), \quad -kT \ln (\mathcal{D}_{\sigma(H)}^H/\mathcal{D}C_{\sigma(0)}), \quad -kT \ln (\mathcal{D}C^H/\mathcal{D}C_{\sigma(H)}^H);$$

сумма этих величин тождественно равна в соответствии с (5.1)

$$-kT \ln (\mathcal{D}C^H/\mathcal{D}C) \quad \text{или} \quad -kT \ln p^H.$$

Первый и третий члены в выражении обратимой работы равны соответственно $-kT \ln (1 - \theta^H)$ и $kT \ln \theta^H$, в то время как второй равен $-kT \ln q^H$ в силу пропорциональности статистической суммы вероятности соответствующего состояния ансамбля и в соответствии с определением (5.3). Сумма трех членов составляет $-kT \ln [(1 - \theta^H) q^H/\theta^H]$. Таким образом, мы получаем уравнение (5.6), приравнявая альтернативные выражения этой суммы.

бодной энергии Гельмгольца, связанная с взаимодействием, о котором говорилось в § 4, п. 1. В дальнейшем W^r называется *свободной энергией отталкивания* r -атомов.

Величина q_0^r уравнении (5.9r) соответствует случаю чистого адсорбента C_0 :

$$q_0^r = \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma(r), 0}^r}{\mathfrak{D}C_0}; \quad (5.10r)$$

$\mathfrak{D}C_0$ — статистическая сумма адсорбента C_0 , а $\mathfrak{D}C_{\sigma(r), 0}^r$ — статистическая сумма C^r , получающегося при добавлении одного r -атома в C_0 на определенный r -центр σ . Сумма $\mathfrak{D}C_{\sigma(r), 0}^r$ рассчитывается здесь в предположении, что r -атом не влияет на собственные колебания решетки адсорбента и что r -атом колеблется в потенциальном поле решетки, как бы находящейся в состоянии покоя, соответствующего ее равновесной конфигурации. Эти предположения можно считать подтвержденными экспериментально изотопическим сдвигом, равным почти $\sqrt{2}$, так как частоты нормальных колебаний r -атомов много больше, чем таковые для колебаний решетки (см. § 4, п. 5, а и б).

Свободная энергия Гельмгольца $-kT \ln \mathfrak{D}C_{\sigma(r), 0}^r$ состоит теперь из трех частей: $-kT \ln \mathfrak{D}C_0$ — свободной энергии адсорбента C_0 без влияния r -атома; $-kT \ln \mathfrak{D}r$, где $\mathfrak{D}r$ — статистическая сумма r -атома в потенциальном поле адсорбента C_0 , и потенциальной энергии ε_0^r r -атома в его положении равновесия в поле, энергия которого включена в больцмановский член суммы $\mathfrak{D}r$. Таким образом,

$$-kT \ln \mathfrak{D}C_{\sigma(r), 0}^r = -kT \ln \mathfrak{D}C_0 - kT \ln \mathfrak{D}r + \varepsilon_0^r, \quad (5.11r)$$

следовательно,

$$\mathfrak{D}C_{\sigma(r), 0}^r = \mathfrak{D}C_0 \mathfrak{D}r \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^r}{kT}\right). \quad (5.12r)$$

Статистическая сумма $\mathfrak{D}r$ атома типа r (5.12r) рассчитывается в соответствии с § 5, п. 1, в:

$$\mathfrak{D}r = \prod_{j=1}^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right)\right]^{-1} \exp\left(-\frac{h\nu_j}{2kT}\right), \quad (5.13r)$$

где $j=1, 2$ и 3 — номера трех мод колебаний, одной нормально и двух параллельно поверхности соответственно, а ν_j — частота

j -й моды. Уравнения (5.10 r), (5.12 r) и (5.13 r) приводят к следующему выражению для q_0^r :

$$q_0^r = \prod_{j=1}^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right) \right]^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon^r}{kT}\right), \quad (5.14r)$$

где

$$\epsilon^r = \epsilon_0^r + \sum_{j=1}^3 \frac{h\nu_j}{2} \quad (5.15r)$$

есть энергия основного состояния r -атома.

в. Свободная энергия отталкивания

Свободная энергия отталкивания W^r атомов типа r была получена применением метода Бете—Пайерлса [63, 65—68] к специальному случаю (110)-плоскости решетки никеля. Первое приближение, включающее в рассмотрение отталкивание только между первыми ближайшими соседями на (110)-плоскости, рассматривается ниже. Подставляя q_0^r из уравнения (5.10 r) и q^r из уравнения (5.3), записанных специально для случая r -атома, в уравнение (5.9 r), мы получаем для некоторого фиксированного центра σ_0 :

$$W^r = -RT \ln \frac{\mathcal{D}C_{\sigma_0(r)}^r}{\mathcal{D}C_{\sigma_0(0)}^r} \bigg/ \frac{\mathcal{D}C_{\sigma_0(r),0}^r}{\mathcal{D}C_{\sigma_0(0),0}^r}.$$

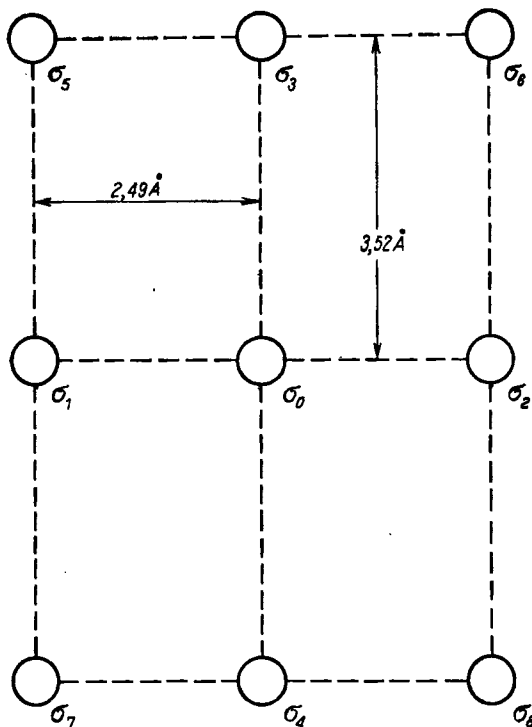
Любой центр на (110)-плоскости решетки имеет два центра в качестве ближайших соседей. Пусть Σ обозначает набор центров, содержащий σ_0 и два ближайших соседних центра σ_1 и σ_2 (фиг. 1.24), и пусть $\mathcal{D}C_{\Sigma(0)}$ — статистическая сумма адсорбента $C_{\Sigma(0)}$, т. е. C в таком частном состоянии, когда Σ полностью свободен. Если принять во внимание только взаимодействие с ближайшими соседями, то для обратимой работы, необходимой для перевода атома водорода из нормального состояния на центр σ_0 , несущественно, заняты или нет центры вне Σ . Соответственно мы имеем

$$\frac{\mathcal{D}C_{\sigma_0(r),0}^r}{\mathcal{D}C_{\sigma_0(0),0}^r} = \frac{\mathcal{D}C_{\Sigma(0),r,0}^r}{\mathcal{D}C_{\Sigma(0)}^r},$$

где $\mathcal{D}C_{\Sigma(0),r,0}^r$ — статистическая сумма адсорбента $C_{\Sigma(0),r,0}^r$, т. е. C^r в состоянии, в котором только σ_0 занят r -атомом, а σ_1 и σ_2 не заняты. Написанное выше уравнение справедливо, поскольку обе его части представляют собой больцмановские факторы, соответствующие обратимой работе для случаев, когда центры вне Σ

либо незаняты, либо неопределенны в отношении занятости. Исключая $\mathfrak{D}C_{\sigma_0}^r(r, 0) / \mathfrak{D}C_{\sigma_0}(0)$, 0 из двух записанных выше уравнений, мы получаем

$$W^r = RT \ln \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma_0}(0)}{\mathfrak{D}C_{\Sigma}(0)} \bigg/ \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma_0}^r(r)}{\mathfrak{D}C_{\Sigma(0, r, 0)}^r}. \quad (5.16r)$$



Фиг. 1.24. Положения r -атомов на плоскости (110) кубической гранецентрированной решетки кристалла Ni.

Функция $\mathfrak{D}C_{\sigma_0}(0)$ в этом уравнении выражается через $\mathfrak{D}C_{\Sigma}(0)$:

$$\mathfrak{D}C_{\sigma_0}(0) = \mathfrak{D}C_{\Sigma}(0) [1 + 2\gamma^r \eta^r + (\gamma^r \eta^r)^2], \quad (5.17r)$$

где 1, 2 и 3-й члены в квадратных скобках представляют соответственно такие частные состояния $C_{\sigma_0}(0)$ относительно Σ , в которых либо ни один, либо один, либо оба центра σ_1 и σ_2 заняты адсорбированными атомами. Множитель 2 во втором члене учитывает два возможных случая. Состояние адсорбента $C_{\sigma_0}(0)$, в котором σ_1 или σ_2 заняты, получается из $C_{\Sigma(0)}$ переисом атома водорода

из внешнего окружения Σ в определенный центр внутри Σ . Поэтому функция состояний $\mathfrak{D}C_{\Sigma(0)}$ умножается на

$$\gamma^r = \frac{q_0^r}{p^H} \quad (5.18r)$$

в соответствии с определениями q_0^r и p^H при условии, что взаимодействие между адсорбированным атомом, помещенным внутрь Σ , и его окружением вне Σ отсутствует. В общем случае множитель должен быть равен $\gamma^r \eta^r$, где η^r учитывает возможные взаимодействия. Третий член представляет статистическую сумму в случае, когда два r -атома помещены на центры σ_1 и σ_2 из окружения Σ ; при этом не учитывается корреляция между взаимодействием атома в σ_1 и атома в σ_2 с внешним окружением Σ . В рассматриваемом приближении это постулируется.

По определению для адсорбированного атома, помещаемого на σ_0 , в прежде свободной совокупности Σ взаимодействие отсутствует. Отсюда в соответствии с (5.18r) получим

$$\mathfrak{D}C_{\Sigma(0, r, 0)} = \mathfrak{D}C_{\Sigma(0)} \gamma^r.$$

Функция $\mathfrak{D}C_{\sigma_0(r)}$, с другой стороны, записывается как

$$\mathfrak{D}C_{\sigma_0(r)} = \mathfrak{D}C_{\Sigma(0)} \gamma^r [1 + 2\gamma^r \eta^r \xi^r + (\gamma^r \eta^r \xi^r)^2].$$

Учитываем, что дополнительная обратимая работа, связанная с взаимодействием атома, адсорбированного на σ_0 , с атомом, помещенным на σ_1 или σ_2 , равна $R^r = -kT \ln \xi^r$. Члены в квадратных скобках соответствуют таким же членам в выражении (5.17r) для $\mathfrak{D}C_{\sigma_0(0)}$, за исключением множителя ξ^r , который появился вследствие присутствия атома на центре σ_0 . Подставляя $\mathfrak{D}C_{\sigma_0(0)}$, $\mathfrak{D}C_{\Sigma(0, r, 0)}$ и $\mathfrak{D}C_{\sigma_0(r)}$ из написанных выше уравнений в уравнение (5.16r), мы получаем

$$W^r = 2RT \ln \left(\frac{1 + \gamma^r \eta^r}{1 + \gamma^r \eta^r \xi^r} \right). \quad (5.19r1)$$

Коэффициент η^r в этом уравнении находят, приравнявая $\mathfrak{D}C_{\sigma_0(0)}$, полученную выше в соответствии с методом Бете—Пайерлса, функции $\mathfrak{D}C_{\sigma_1(0)}$, поскольку центры σ_1 и σ_0 физически идентичны. Функция $\mathfrak{D}C_{\sigma_1(0)}$ — статистическая сумма адсорбента C для частного случая достоверно незанятого центра σ_1 ; выражение для нее принимает вид ¹⁾

$$\mathfrak{D}C_{\sigma_1(0)} = \mathfrak{D}C_{\Sigma(0)} [1 + \gamma^r + \gamma^r \eta^r + (\gamma^r)^2 \eta^r \xi^r],$$

¹⁾ Первый член в квадратных скобках представляет состояние, когда бор центров Σ полностью свободен, второй и третий члены — соответственно состояния, когда занят σ_0 или σ_2 , и четвертый член — случай, когда оба центра, и σ_0 и σ_2 , заняты.

так что, обращаясь к (5.17r), мы получаем уравнение

$$(1 + \gamma^r \eta^r)^2 = 1 + \gamma^r + \gamma^r \eta^r + (\gamma^r)^2 \xi^r \eta^r,$$

которое определяет η^r через γ^r и ξ^r . Вычисляя $-kT \ln \xi^r$ (см. ниже), определяют W^r в соответствии с (5.19rI) как функцию γ^r и T . Исключая q^r/p^H и q_0^r/p^H из уравнений (5.7r), (5.9r) и (5.18r), мы, с другой стороны, получаем

$$-RT \ln \left(\frac{\theta^r}{1 - \theta^r} \right) = -RT \ln \gamma^r + W^r. \quad (5.20r)$$

Вероятность θ^r , таким образом, задается как функция T и γ^r ; одновременно определяют $W^r(T, \gamma^r)$, полученную выше, как функцию T и θ^r .

Во втором приближении W^r нужно вычислить с учетом взаимодействия адсорбированного атома со второй координационной сферой. В случае (110)-плоскости решетки (см. фиг. 1.24) в набор Σ в этом приближении включают центр σ_0 , два ближайших к σ_0 центра и два следующих за ними. Энергию W^r во втором приближении получают, как и в случае первого приближения [67]:

$$W^r = 2RT \ln \frac{(1 + \gamma^r \eta_{I}^r)(1 + \gamma^r \eta_{II}^r)}{(1 + \gamma^r \eta_{I}^r \xi_{I}^r)(1 + \gamma^r \eta_{II}^r \xi_{II}^r)}. \quad (5.19rII)$$

Коэффициенты η_{I}^r и η_{II}^r связаны с η^r в первом приближении, разобранным выше, индексы I и II относятся к первым и вторым ближайшим соседям центра σ_0 . Коэффициенты η_{I}^r и η_{II}^r определяются путем приравнивания $\mathcal{D}C_{\sigma_0(0)}$ к двум статистическим суммам из ансамбля C для двух частных состояний, один из первых или вторых ближайших к σ_0 центров соответственно достоверно не занят. Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} (1 + \gamma^r \eta_{I}^r)^2 (1 + \gamma^r \eta_{II}^r)^2 &= (1 + \gamma^r \eta_{I}^r) (1 + \gamma^r \eta_{II}^r)^2 + \\ + \gamma^r (1 + \gamma^r \eta_{I}^r \xi_{I}^r) (1 + \gamma^r \eta_{II}^r \xi_{II}^r)^2 &= (1 + \gamma^r \eta_{I}^r)^2 (1 + \gamma^r \eta_{II}^r) + \\ + \gamma^r (1 + \gamma^r \eta_{I}^r \xi_{I}^r)^2 (1 + \gamma^r \eta_{II}^r \xi_{II}^r), & \end{aligned} \quad (5.21r)$$

где

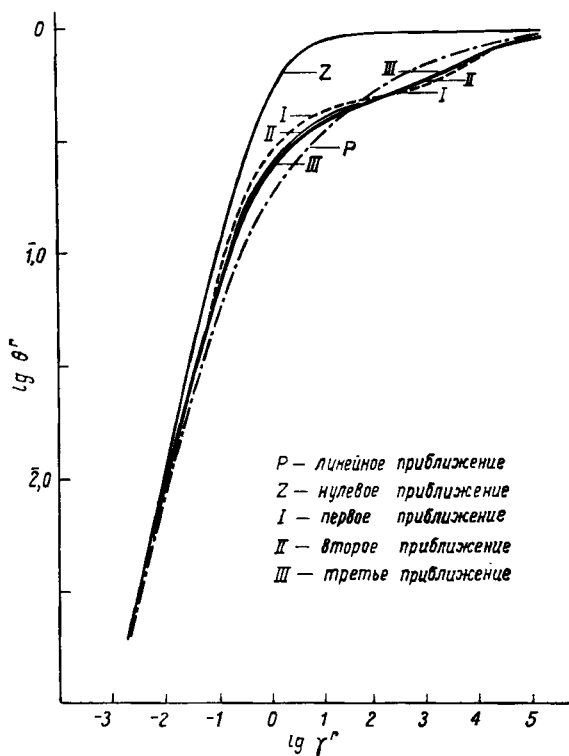
$$\xi_{I}^r = \exp \left(\frac{-R_{I}^r}{kT} \right) \quad (5.22r)$$

и

$$\xi_{II}^r = \exp \left(\frac{-R_{II}^r}{kT} \right) \quad (5.23r)$$

— больцмановские факторы, связанные с дополнительной обратимой работой, R_{II}^r или R_{I}^r , обусловленной взаимодействием

атома, попавшего на центр σ_0 с другим адсорбированным атомом, находящимся в положении первого или второго ближайшего соседа по отношению к σ_0 . Величины W^r или θ^r , таким образом, как и в первом приближении, задаются как функции T и γ^r , следовательно W^r — функция T и θ^r .



Фиг. 1.25. θ^r в зависимости от γ^r для различных приближений.

Фиг. 1.25 показывает¹⁾ зависимость θ^r от γ^r для различных приближений [67]. Кривые I и II соответствуют первому и вто-

¹⁾ В действительности вычисление бoльцмановского фактора, связанного с взаимодействием с первой, второй или третьей координационными сферами данного центра, было проделано с помощью соответствующих потенциалов R_I' , R_{II}' или R_{III}' согласно фиг. 1.24. Потенциалы были оценены с помощью полуэмпирического уравнения Эйринга как минус 35% от функции Морзе молекулы водорода. В первом приближении $R = R_I' + R_{II}' + 2R_{III}'$ было идентифицировано с дополнительной обратимой работой, связанной с взаимодействием между первыми ближайшими соседями. Во втором приближении величины $R_I = R_I' + 2R_{III}'R_I'/(R_I' + R_{II}')$ и $R_{II} = R_{II}' + 2R_{III}'R_{II}'/(R_I' + R_{II}')$ были получены как добавочные члены в выражении для обратимой работы,

рому приближениям, описанным выше; третье приближение, иллюстрируемое кривой III, принимает во внимание взаимодействие с третьими ближайшими соседями [67]. Кривая P представляет линейное приближение, в котором энергия W^r выбирается равной своей величине при $\theta^r=1$ (она общая для всех приближений), умноженной на θ^r , т. е. равной

$$\theta^r (2R'_I + 2R'_{II} + 4R'_{III});$$

R'_I , R'_{II} , R'_{III} — потенциалы отталкивания, относящиеся к первым, вторым и третьим ближайшим соседям соответственно (см. фиг. 1.24). В нулевом приближении W^r вообще пропадает и, следовательно, $\theta^r/(1-\theta^r)=\gamma^r$ в соответствии с (5.7r), (5.9r) и (5.18r).

Мы видим из фиг. 1.25, что кривая первого приближения расположена близко к кривым второго и третьего приближения, которые почти совпадают друг с другом, указывая на то, что второе приближение уже достаточно точное. По сравнению с вычислениями, которые следует проводить во втором приближении, третье приближение гораздо сложнее.

г. Получение q^s

Величина q^s представляет собой другой частный случай фактора q^H , определенного уравнением (5.3). Поэтому $-kT \ln q^s$ есть приращение свободной энергии Гельмгольца адсорбента C , обусловленное локализацией s -атома на определенном первоначально вакантном s -центре. Аналогично (5.9r)

$$-RT \ln q^s = -RT \ln q_0^s + W^s, \quad (5.9s)$$

где $-RT \ln q_0^s$ есть приращение свободной энергии при отсутствии взаимодействия, а W^s — свободная энергия отталкивания s -атомов, подобная W^r в п. 1, б.

Величина q_0^s в (5.9s) соответствует по определению частному случаю q^s для чистого адсорбента C_0 , т. е.

$$q_0^s = \frac{\mathfrak{D}C_{\sigma}^s(s), 0}{\mathfrak{D}C_0}, \quad (5.10s)$$

связанной с взаимодействием с первыми и вторыми ближайшими соседями соответственно. В третьем приближении R'_I , R'_{II} и R'_{III} были соответственно отождествлены с дополнительными членами, связанными с взаимодействием с первыми, вторыми и третьими ближайшими соседями. Таким образом, энергия W^r адсорбированного атома для $\theta^r=1$ численно одна и та же при всех приближениях:

$$(1 + \gamma^r \eta_I^r)^2 (1 + \gamma^r \eta_{II}^r)^2 = (1 + \gamma^r \eta_I^r) (1 + \gamma^r \eta_{II}^r)^2 + \gamma^r (1 + \gamma_I^r \eta_I^r) (1 + \gamma_{II}^r \eta_{II}^r)^2.$$

где $\mathfrak{D}C_{\alpha(s),0}^s$ — статистическая сумма $C_{\alpha(s),0}^s$, получающаяся при локализации одного s -атома на определенном s -центре; статистическую сумму $\mathfrak{D}C_{\alpha(s),0}^s$ рассчитывают, представляя свободную энергию Гельмгольца $-kT \ln \mathfrak{D}C_{\alpha(s),0}^s$ [как в случае (5.11r)] в виде суммы трех вкладов, а именно: $-kT \ln \mathfrak{D}C_0$ для собственного адсорбента C_0 ; $-kT \ln \mathfrak{D}s$, где $\mathfrak{D}s$ — статистическая сумма s -атома в потенциальном поле адсорбента C_0 , и потенциальной энергии ϵ_0^s s -атома в положении равновесия в указанном потенциальном поле, энергии которого включаются в больцмановские члены суммы $\mathfrak{D}s$. Таким образом,

$$-kT \ln \mathfrak{D}C_{\alpha(s),0}^s = -kT \ln \mathfrak{D}C_0 - kT \ln \mathfrak{D}s + \epsilon_0^s, \quad (5.11s)$$

отсюда

$$\mathfrak{D}C_{\alpha(s),0}^s = \mathfrak{D}C_0 \mathfrak{D}s \exp\left(-\frac{\epsilon_0^s}{kT}\right). \quad (5.12s)$$

Статистическая сумма $\mathfrak{D}s$ выражается, согласно § 5, п. 1, в, в виде

$$\mathfrak{D}s = A \frac{2\pi M^H kT}{h^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right), \quad (5.13s)$$

где $A (2\pi M^H kT/h^2)$ — статистическая сумма для двумерной трансляции, параллельной поверхности двойного электрического слоя адсорбента, по площади A , относящейся к s -центру; M^H — эффективная масса трансляции и ν — частота колебаний, совершающихся нормально к поверхности. Мы имеем из (5.10s), (5.12s) и (5.13s)

$$q_0^s = A \frac{2\pi M^H kT}{h^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon^s}{kT}\right), \quad (5.14s)$$

где

$$\epsilon^s = \epsilon_0^s + \frac{h\nu}{2} \quad (5.15s)$$

есть энергия s -атома в его основном состоянии. Величина γ^s определяется через r_0^s тем же способом, что и γ^r в (5.18r):

$$\gamma^s = \frac{q_0^s}{p^H}. \quad (5.18s)$$

Площадь A определяется следующим образом [62]. Пусть вероятность θ^s достаточно мала, так что мы можем пренебречь взаимодействием между s -атомами в соответствии с условием,

определяющим q_0^s . Статистическая сумма $\mathfrak{D}C$ адсорбента C , удерживающего $(N^s - 1)$ атомов типа s , задается [62] как

$$\mathfrak{D}C = \frac{\mathfrak{D}C_0 (Q^s)^{N^s - 1}}{(N^s - 1)!}, \quad (5.24a)$$

где

$$Q^s = [A] \frac{2\pi M^H kT}{h^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon^s}{kT}\right) \quad (5.24b)$$

есть статистическая сумма s -атома, совершающего двумерное трансляционное движение, $[A]$ — полная площадь поверхности адсорбента и $\mathfrak{D}C_0$ — статистическая сумма адсорбента C_0 , т. е. C , без s -атомов. Статистическую сумму $\mathfrak{D}C^s$ адсорбента C^s , образуемого добавлением еще одного s -атома, в C получают тем же способом, что и $\mathfrak{D}C$:

$$\mathfrak{D}C^s = \frac{\mathfrak{D}C_0 (Q^s)^{N^s}}{N^s!}. \quad (5.24b)$$

Величина p^H выражается для случая s -атомов с помощью (5.1), (5.24a) и (5.24b) так: $p^H = Q^s / N^s$.

Из уравнения (5.7s) следует, что

$$\frac{q_0^s}{\theta^s} = \frac{Q^s}{N^s};$$

мы пренебрегаем θ^s по сравнению с единицей в соответствии с условием, наложенным на q_0^s . Подставляя q_0^s в виде (5.14s) и Q^s в виде (5.24b) в уравнение, приведенное выше, мы получаем

$$A = \frac{[A]}{N^s / \theta^s},$$

где N^s / θ^s равно полному числу s -центров. Таким образом, A представляет собой часть поверхности, приходящуюся на один атом металла, что составляет $\sim 10 \text{ \AA}^2$, скажем, для (110)-плоскости решетки никеля.

Энергия W^s может быть получена из W^r заменой γ^r , η_I^r , η_{II}^r , ξ_I^r , ξ_{II}^r , R_I^r и R_{II}^r в уравнениях (5.19rII), (5.21r), (5.22r) и (5.23r) на γ^s , η_I^s , η_{II}^s , ξ_I^s , ξ_{II}^s , R_I^s и R_{II}^s соответственно, где R_I^s и R_{II}^s — дополнительная обратимая работа, связанная с взаимодействием с остальными s -атомами во второй и третьей координационных сферах на (110)-плоскости решетки. Следовательно,

$$\xi_I^s = \exp\left(-\frac{R_I^s}{kT}\right) \quad (5.22s)$$

и

$$\xi_{II}^s = \exp\left(-\frac{R_{II}^s}{kT}\right), \quad (5.23s)$$

η_I^s и η_{II}^s — коэффициенты, аналогичные η_I^r и η_{II}^r соответственно.

Энергия $W^s = W^s(T, \gamma^s)$ получается исключением η_I^s и η_{II}^s из уравнений (5.19rII) и (5.21r) с η_I^s и т. д., замененными на η_I^r и т. д. Энергию W^s можно получить и иначе; мы получаем $RT \ln [\theta^s/(1-\theta^s)] = -RT \ln \gamma^s + W^s$, исключая q^s/p^H и q_0^s/p^H из уравнений (5.7s), (5.9s) и (5.18s). Поэтому θ^s определяется двумя записанными выше уравнениями как функция T и γ^s .

д. Параметры в $\theta(T, P)$

Величину p^H можно также выразить как функцию T и γ^r через параметры ε^r , ν_1 , ν_2 и ν_3 посредством уравнений (5.18r) и (5.14r). С другой стороны, p^H можно задать как функцию T и γ^s через параметры ε^s , A , M^H и ν в соответствии с уравнениями (5.18s) и (5.14s). Поэтому

$$p^H = p^H(T, \gamma^r; \varepsilon^r, \nu_1, \nu_2, \nu_3) \quad (5.25r)$$

или

$$p^H = p^H(T, \gamma^s; \varepsilon^s, A, M^H, \nu). \quad (5.25s)$$

Мы знаем, что θ^r — функция T и γ^r (см. п. 1, в), в то время как θ^s — функция T и γ^s (см. п. 1, г). Это означает, что θ^r и θ^s задаются как функции T и p^H посредством уравнений (5.25r) и (5.25s) соответственно. Для адсорбционного равновесия мы имеем

$$\mu^H = \frac{\mu_{H_2}}{2},$$

где μ_{H_2} — химический потенциал H_2 , который связан с p^{H_2} следующим образом:

$$\mu_{H_2} = -RT \ln p^{H_2}. \quad (5.26)$$

Следовательно, в соответствии с уравнением (5.2) и двумя уравнениями, написанными выше,

$$p^H = \sqrt{p^{H_2}}. \quad (5.27)$$

В статистической механике p^{H_2} выражается так [62]:

$$p^{H_2} = \frac{Q^{H_2}}{N_1^{H_2}}, \quad (5.28)$$

где

$$Q^{\text{H}_2} = \frac{(2\pi M^{\text{H}_2} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{4\pi I^{\text{H}_2} kT}{h^2} \quad (5.29)$$

есть статистическая сумма отдельной молекулы водорода в единичном объеме (статистическая сумма по колебательным степеням свободы принимается равной единице), $N_1^{\text{H}_2}$ — концентрация молекул водорода, а M^{H_2} и I^{H_2} — масса и момент инерции молекулы соответственно; энергия основного состояния, к которому отнесены ε^r и ε^s , выбрана равной нулю. Концентрация $N_1^{\text{H}_2}$ выражается через давление водорода P в торах:

$$P = \frac{kTN_1^{\text{H}_2}}{980,5 \cdot 1,360}, \quad (5.30)$$

и, таким образом, из (5.27) — (5.30) получаем

$$p^{\text{H}} = \sqrt{p^{\text{H}_2}} = \left[\frac{(2\pi M^{\text{H}_2} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{4\pi I^{\text{H}_2} kT}{h^2} \frac{kT}{980,5 \cdot 1,360P} \right]^{1/2}. \quad (5.31)$$

Величина $\theta = \theta^r(T, p^{\text{H}}) + \theta^s(T, p^{\text{H}})$ как функция T и P задается во втором приближении параметрами ε^r , ε^s , ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν , R_I^r , R_{II}^r , R_I^s , R_{II}^s , A , M^{H} и M^{H_2} ; эти параметры выбираются соответственно экспериментальным результатам способом, обсуждаемым ниже [63].

Площадь A оценивается так же, как в п. 1, в, а M^{H} идентифицируется с массой протона. Частоты колебаний были оценены для случая (110)-плоскости решетки никеля [61]:

$$\nu_1 = 419 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_2 = 479 \text{ см}^{-1}, \quad \nu_3 = 1900 \text{ см}^{-1} \quad (5.32r)$$

и

$$\nu = 1000 \text{ см}^{-1} [37,62]. \quad (5.32s)$$

Эти значения были использованы без анализа их точности, поскольку частоты достаточно высоки, так что, как видно из (5.14r) и (5.14s), любые ошибки в их значениях практически не влияют на q^r и q^s . Потенциалы R_I^r , R_{II}^r и R_{III}^r взаимодействия между первыми (2,49 Å), вторыми (3,52 Å) и третьими (4,31 Å) ближайшими соседями на плоскости (110) решетки кристалла никеля были оценены с помощью полуэмпирического уравнения Эйринга для обменного отталкивания и оказались [61] соответственно равными 0,1019, 0,0134 и 0,0028 эВ. Квантовомеханическое исследование r -атомов [36, 37, 63] показало, однако, что потенциал отталкивания должен быть несколько больше, чем потенциал обменного отталкивания. Поэтому предполагаем, что потенциалы R_I^r и R_{II}^r пропорциональны соответственно R_I^r и R_{II}^r , т. е.

$$R_I^r = 1,1019\alpha \text{ эВ}, \quad R_{II}^r = 0,0134\alpha \text{ эВ}; \quad (5.33r)$$

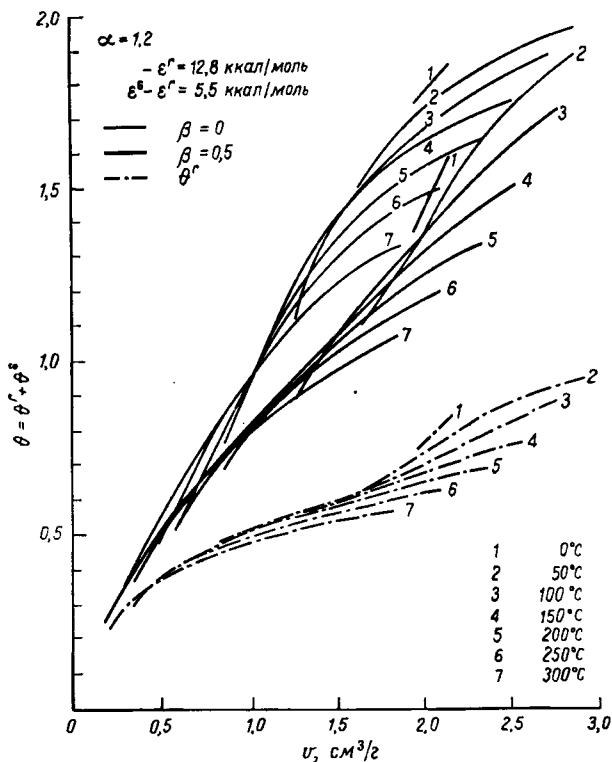
здесь α — коэффициент пропорциональности. Потенциалы R_I^s и R_{II}^s попробуем также записать в виде

$$R_I^s = 0,1019\beta \text{ эВ}, \quad R_{II}^s = 0,0134\beta \text{ эВ}$$

с другим коэффициентом пропорциональности β . Величины ε^r , ε^s , α и β подбираются (способом, упомянутым в п. 1) так, чтобы получить наблюдаемую адсорбцию $v(T, P)$, которая должна быть пропорциональна $\theta(T, P; \varepsilon^r, \varepsilon^s, \alpha, \beta)$.

е. Определение параметров

Значения функции $\theta(T, P; \varepsilon^r, \varepsilon^s, \alpha, \beta)$ рассчитаны для (110)-плоскости решетки гранцентрированного кубического кристалла никеля при различных давлениях, лежащих в интервале между



Фиг. 1.26а. Теоретические значения степени покрытия θ в зависимости от наблюдаемой величины адсорбции v , $\text{см}^3/\text{г}$ (при нормальных температуре и давлении) на восстановленном порошке никеля, $\varepsilon^r = -12,8 \text{ ккал/моль}$.

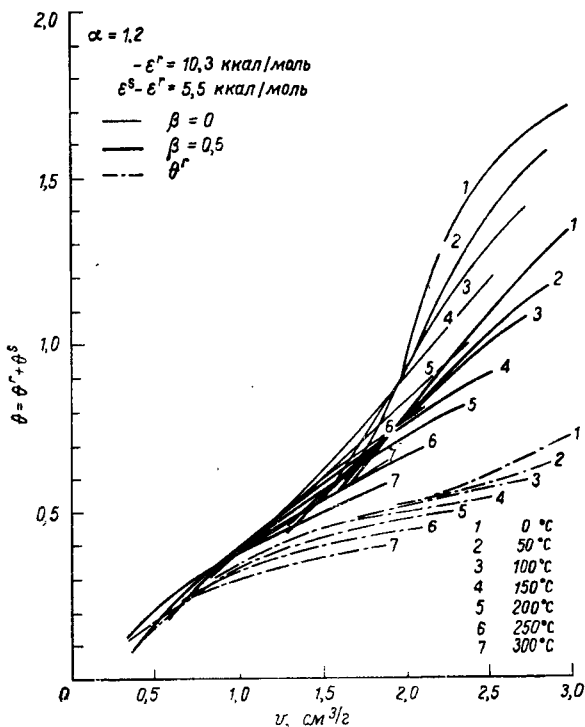
0,01 и 100 тор, для температур 0, 50, 100, 150, 200, 250 и 300° С и при следующих различных значениях параметров [63]:

$$-\varepsilon^r = 10,3; 10,8; 11,3; 11,8; 12,3; 12,8 \text{ ккал/моль};$$

$$\varepsilon^s - \varepsilon^r = 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 \text{ ккал/моль};$$

$$\alpha = 1,0; 1,2 \text{ и } 1,5;$$

$$\beta = 0,0 \text{ и } 0,5.$$



Фиг. 1.26б. Теоретические значения степени покрытия θ в зависимости от наблюдаемой адсорбции v , см³/г (при нормальных температуре и давлении) на восстановленном порошке никеля, $\varepsilon^r = -10,3$ ккал/моль.

Значения θ , рассчитанные таким образом, сопоставляются на фиг. 1.26а и 1.26б с наблюдаемыми экспериментальными значениями $v(T, P)$ в отношении их пропорциональности [69]: штрихпунктирные линии представляют график зависимости $\theta^r(T, P)$ от $v(T, P)$, в то время как тонкие линии и более толстые линии показывают $\theta(T, P)$ от $v(T, P)$ для $\beta=0$ и $\beta=0,5$ соответственно. Наилучшее приближение к пропорциональности получается при $\varepsilon^r = -12,8$ ккал/моль, $\varepsilon^s - \varepsilon^r = 5,5$ ккал/моль, (5.34)

$\alpha = 1,2$ или $1,5$ и $\beta = 0,0$. Из того, что $\beta = 0$, следует, что $\xi_I^s = \xi_{II}^s = 1$ в соответствии с (5.22s), (5.23s) и (5.33s). Как следствие энергия W^s исчезает, что видно из выражения (5.19rII), где η_I^r и т. д. заменены на η_I^s и т. д. соответственно. Поэтому $q^s = q_0^s$ согласно (5.9s). Превышение ε^s над ε^r было предсказано теоретически [36, 37] и подтверждено проведенным выше анализом ряда экспериментальных результатов.

Однако при каждой температуре наблюдаемое ν имеет тенденцию превышать с увеличением давления значение $\nu_1\theta$, согласующееся с наблюдениями при более низких давлениях; здесь ν_1 — константа пропорциональности. Кроме того, величина θ , при которой ν начинает отклоняться от $\nu_1\theta$, тем меньше, чем выше температура. Эти отклонения до некоторой степени исключаются увеличением α ; отклонение далее может быть уменьшено путем учета адсорбции на других плоскостях решетки.

Константа ν_1 равна $1,2$ или $1,0 \text{ см}^3 \text{ (НТР)/г}^1$ для $\alpha = 1,2$ или $1,5$ соответственно, что дает количество r - или s -атомов при полном покрытии. Удельная поверхность (по БЭТ) используемого адсорбента была найдена равной $1,5 \cdot 10^5 \text{ см}^2$ [69]. Из этих данных рассчитывается число N^σ r - или s -центров на единицу поверхности БЭТ:

$$N^\sigma = \frac{2N_A \cdot 1,0}{22,400 \cdot 1,5 \cdot 10^5} = 0,36 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \quad \text{для } \alpha = 1,5,$$

где N_A — число Авогадро. В соответствии с принятой нами моделью, описанной в п. 1, число r - или s -центров равно общему числу атомов металла на некоторой плоскости решетки, и вся (110)-плоскость решетки преимущественно покрыта водородом с наиболее низким значением химического потенциала. Верхняя граница N^σ составляет $0,36/1,1 \sim 1/3$ часть числа имеющихся r - и s -центров, т. е. $1,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для (110)-плоскости решетки.

ж. Оценка W^r , q^r , q^s , θ^r и θ^s

С помощью параметров, определенных выше, величины, указанные в заголовке, были оценены из второго приближения (см. п. 1, в) для хемосорбции водорода на никеле. Величины q_0^r и $q_0^s = q^s$ (см. п. 1, е) рассчитаны как функции только температуры [см. (5.14r) и (5.14s)] при помощи уравнений (5.32r), (5.32s) и (5.34) для $A = 10 \text{ \AA}^2$ (табл. 1.3). Энергия W^r во втором приближении, даваемая формулой (5.19rII), рассчитана для различных значений γ^r при каждой температуре (табл. 1.1) согласно п. 1, в,

¹⁾ При нормальных температуре и давлении. — Прим. ред.

с помощью полученных q_0^r и значений параметров (5.33r) при $\alpha=1,2$. Подставляя значение W^r в уравнение (5.20r), мы получаем θ^r как функцию T и γ^r или, исключая γ^r из $W^r(T, \gamma^r)$ и $\theta^r(T, \gamma^r)$, получаем энергию W^r как функцию T и θ^r (фиг. 1.28).

Вероятность θ^s выражается через γ^s прямо по формуле $\gamma^s = \theta^s / (1 - \theta^s)$, полученной из уравнения (5.7s) при подстановке в него q^s/p^H из (5.18s) с заменой q^s на q_0^s в соответствии с п. 1, е. Величина γ^s , соответствующая γ^r , определяется через значение q_0^s и q_0^r по формуле $\gamma^s = (q_0^s/q_0^r) \gamma^r$, получаемой из уравнений (5.18r) и (5.18s); значения θ^s для соответствующих значений γ^r приведены в табл. 1.3.

Табл. 1.3 содержит и другие величины: $-(\partial W^r/\partial T)_\theta$ и т. д., получаемые из W^r и т. д.; мы будем комментировать их в п. 3, а.

2. Дифференциальная теплота адсорбции на поверхностях никеля

Дифференциальная теплота адсорбции $-\Delta H^{H_2}$ на моль водорода представляется так:

$$-\Delta H^{H_2} = H_g^{H_2} - 2H_a^H,$$

где $H_g^{H_2}$ — молярная энтальпия газообразного водорода и H_a^H — то же для адсорбированных атомов водорода. Ниже, если это не будет вызывать недоразумения, $-\Delta H^{H_2}$ будет называться просто теплотой адсорбции. Энтальпия $H_g^{H_2}$ связана с химическим потенциалом μ^{H_2} газообразного водорода [или с p^{H_2} , см. (5.26)]:

$$H_g^{H_2} = \mu^{H_2} - T \left(\frac{\partial \mu^{H_2}}{\partial T} \right)_p = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p^{H_2}}{\partial T} \right)_p.$$

Энтальпия H_a^H связана с химическим потенциалом μ^H [или с p^H , см. (5.2)]:

$$H_a^H = \mu^H - T \left(\frac{\partial \mu^H}{\partial T} \right)_\theta = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p^H}{\partial T} \right)_\theta.$$

Из этих трех формул мы получаем, что

$$-\Delta H^{H_2} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p^{H_2}}{\partial T} \right) - 2RT^2 \left(\frac{\partial \ln p^H}{\partial T} \right)_\theta. \quad (5.35)$$

Величина p^{H_2} в этом уравнении выражается при помощи уравнения (5.31) следующим образом:

$$p^{H_2} = \frac{Q_p}{P}, \quad (5.36a)$$

где

$$Q_p = (2\pi M k T)^{3/2} 4\pi^2 I k T \frac{k T}{980,5 \cdot 1,360 \cdot h^5} \quad (5.36b)$$

Второе приближение при расчете

θ^r и θ^s — доли степени покрытия, соответствующие r - и s -атомам; W^r — свободная энергия относящиеся к рассматриваемому процессу.

$T, ^\circ\text{C}$	q_0^r	q^s	$\lg \gamma^r$		-1	0
			Величины			
0	$1,435 \cdot 10^{10}$	$4,234 \cdot 10^6$	W^r , кал/моль	$1,311 \cdot 10^2$	$5,998 \cdot 10^2$	
			q^r	$1,127 \cdot 10^{10}$	$4,752 \cdot 10^9$	
			θ^r	0,07282	0,2488	
			θ^s	0,00003	0,0003	
			$\theta = \theta^r + \theta^s$	0,07285	0,2491	
			$-(\partial W^r / \partial T)_{\theta^r}$	-0,407	-1,712	
			$(\partial W^r / \partial \theta^r)_T$	$2,00 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^3$	
			$-(\partial \theta^r / \partial T)_\theta$	$1,052 \cdot 10^{-6}$	$1,026 \cdot 10^{-5}$	
			$-(\partial W^r / \partial T)_\theta$	-0,4049	-1,673	
50	$3,401 \cdot 10^8$	$5,187 \cdot 10^5$	W^r , кал/моль	$1,497 \cdot 10^2$	$6,953 \cdot 10^2$	
			q^r	$2,693 \cdot 10^8$	$1,152 \cdot 10^8$	
			θ^r	0,07339	0,2530	
			θ^s	0,00015	0,0015	
			$\theta = \theta^r + \theta^s$	0,07354	0,2545	
			$-(\partial W^r / \partial T)_{\theta^r}$	-0,402	-1,599	
			$(\partial W^r / \partial \theta^r)_T$	$2,35 \cdot 10^3$	$4,10 \cdot 10^3$	
			$-(\partial \theta^r / \partial T)_\theta$	$4,084 \cdot 10^{-6}$	$3,863 \cdot 10^{-5}$	
			$-(\partial W^r / \partial T)_\theta$	-0,3925	-1,441	

хемосорбции водорода на никеле

отталкивания, $-(\partial w^r/\partial T)$ — энтропия отталкивания. Приведены и другие величины, $\epsilon^r = -12,8$ ккал/моль, $\epsilon^s = -7,3$ ккал/моль, $\alpha = 1,200$.

1	2	3	4	5	6
1,468·10 ³	2,559·10 ³	3,723·10 ³	4,853·10 ³	5,819·10 ³	6,442·10 ³
9,598·10 ⁸	1,287·10 ⁸	1,508·10 ⁷	1,880·10 ⁶	3,173·10 ⁵	1,007·10 ⁵
0,4008	0,4729	0,5123	0,5671	0,6885	0,8752
0,0029	0,0287	0,2279	0,7469	0,9672	0,9966
0,4037	0,5016	0,7402	1,3140	1,6557	1,8718
-3,740	-3,830	2,470	4,368	2,318	0,740
9,65·10 ³	22,70·10 ³	30,85·10 ³	13,55·10 ³	4,90·10 ³	2,50·10 ³
9,098·10 ⁻⁵	3,132·10 ⁻⁴	1,015·10 ⁻⁴	-1,450·10 ⁻⁴	-1,704·10 ⁻⁴	-2,900·10 ⁻⁵
-2,862	3,279	5,601	2,403	1,483	0,6675
1,719·10 ³	2,995·10 ³	4,318·10 ³	5,503·10 ³	6,319·10 ³	6,629·10 ³
2,340·10 ⁷	3,206·10 ⁸	4,084·10 ⁵	6,456·10 ⁴	1,812·10 ⁴	1,119·10 ⁴
0,4076	0,4853	0,5457	0,6550	0,8420	0,9705
0,0150	0,1323	0,6040	0,9385	0,9935	0,9993
0,4226	0,6176	1,1497	1,5935	1,8355	1,9698
-3,409	-1,860	2,928	2,960	0,913	0,142
11,60·10 ³	23,30·10 ³	16,55·10 ³	7,00·10 ³	3,00·10 ³	2,10·10 ³
2,645·10 ⁻⁴	3,099·10 ⁻⁴	4,037·10 ⁻⁵	-1,353·10 ⁻⁴	-3,092·10 ⁻⁵	-3,504·10 ⁻⁶
-0,3414	5,360	3,596	2,013	0,8203	0,1346

$T, ^\circ$	q_0^r	q^s	$\lg \gamma^r$		—1	0
			Величины			
100	$2,132 \cdot 10^7$	$1,073 \cdot 10^5$	W^r , кал/моль	$1,680 \cdot 10^2$	$7,876 \cdot 10^2$	
			q^r	$1,700 \cdot 10^7$	$7,370 \cdot 10^6$	
			θ^r	0,07389	0,2569	
			θ^s	0,00050	0,0050	
			$\theta = \theta^s + \theta^r$	0,07439	0,2619	
			$-(\partial W^r / \partial T)_{\theta^r}$	-0,370	-1,480	
			$(\partial W^r / \partial \theta^r)_T$	$2,70 \cdot 10^3$	$4,70 \cdot 10^3$	
			$-(\partial \theta^r / \partial T)_\theta$	$1,037 \cdot 10^{-5}$	$9,457 \cdot 10^{-5}$	
200	$4,548 \cdot 10^5$	$1,139 \cdot 10^4$	W^r , кал/моль	$2,002 \cdot 10^2$	$9,616 \cdot 10^2$	
			q^r	$3,676 \cdot 10^5$	$1,636 \cdot 10^5$	
			θ^r	0,07478	0,2645	
			θ^s	0,00250	0,0245	
			$\theta = \theta^r + \theta^s$	0,07728	0,2890	
			$-(\partial W^r / \partial T)_{\theta^r}$	-0,244	-1,193	
			$(\partial W^r / \partial \theta^r)_T$	$3,10 \cdot 10^3$	$5,80 \cdot 10^3$	
			$-(\partial \theta^r / \partial T)_\theta$	$2,842 \cdot 10^{-5}$	$2,104 \cdot 10^{-4}$	
			$-(\partial W^r / \partial T)_\theta$	-0,1559	0,02732	

1	2	3	4	5	6
$1,961 \cdot 10^3$	$3,405 \cdot 10^3$	$4,839 \cdot 10^3$	$5,974 \cdot 10^3$	$6,542 \cdot 10^3$	$6,670 \cdot 10^3$
$1,515 \cdot 10^6$	$2,159 \cdot 10^5$	$3,125 \cdot 10^4$	$6,762 \cdot 10^3$	$3,144 \cdot 10^3$	$2,643 \cdot 10^3$
0,4155	0,5032	0,5945	0,7603	0,9365	0,9920
0,0479	0,3347	0,8342	0,9802	0,9980	0,9998
0,4634	0,8379	1,4287	1,7405	1,9345	1,9918
-2,752	0,260	2,852	1,330	0,310	0,030
$11,15 \cdot 10^3$	$20,30 \cdot 10^3$	$11,25 \cdot 10^3$	$4,20 \cdot 10^3$	$2,70 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$
$4,273 \cdot 10^{-4}$	$2,307 \cdot 10^{-4}$	$-1,526 \cdot 10^{-5}$	$-3,852 \cdot 10^{-5}$	$-5,935 \cdot 10^{-6}$	$-6,268 \cdot 10^{-7}$
2,012	4,943	2,680	1,168	0,2940	0,02887
$2,411 \cdot 10^3$	$4,127 \cdot 10^3$	$5,619 \cdot 10^3$	$6,448 \cdot 10^3$	$6,654 \cdot 10^3$	$6,668 \cdot 10^3$
$3,500 \cdot 10^4$	$5,647 \cdot 10^3$	$1,154 \cdot 10^3$	$4,779 \cdot 10^2$	$3,841 \cdot 10^2$	$3,785 \cdot 10^2$
0,4349	0,5539	0,7174	0,9131	0,9883	0,9988
0,2004	0,7148	0,9616	0,9960	0,9996	1,0000
0,6353	1,2687	1,6790	1,9091	1,9879	1,9988
-1,604	1,500	1,300	0,289	0,030	0,003
$12,85 \cdot 10^3$	$13,30 \cdot 10^3$	$6,30 \cdot 10^3$	$3,40 \cdot 10^3$	$2,50 \cdot 10^3$	$2,20 \cdot 10^3$
$3,495 \cdot 10^{-4}$	$5,239 \cdot 10^{-5}$	$-4,957 \cdot 10^{-5}$	$-1,011 \cdot 10^{-5}$	$-1,120 \cdot 10^{-6}$	$-1,122 \cdot 10^{-7}$
2,887	2,197	0,9877	0,2546	0,02720	0,002753

есть функция только температуры. Подставляя p^{H_2} из (5.36а) в (5.35), мы получаем

$$-\Delta H^{H_2} = RT^2 \frac{d \ln Q_P}{dT} - 2RT^2 \left(\frac{\partial \ln p^H}{\partial T} \right)_\theta. \quad (5.37)$$

С другой стороны, равенства (5.36а) и ((5.27) приводят к соотношению

$$P = \frac{Q_P}{(p^H)^2}.$$

Следовательно,

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = RT^2 \frac{d \ln Q_P}{dT} - 2RT^2 \left(\frac{\partial \ln p^H}{\partial T} \right)_\theta$$

или, сравнивая написанное уравнение с соотношением (5.37), имеем

$$-\Delta H^{H_2} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta. \quad (5.38)$$

Энтальпию $H_a^H = RT^2 (\partial \ln p^H / \partial T)_\theta$ в (5.35) или (5.37) получают, дифференцируя уравнения (5.7r), (5.7s) и (5.8) по T при постоянном θ и исключая $(\partial \theta^r / \partial T)_\theta$ и $(\partial \theta^s / \partial T)_\theta$ из полученных таким образом уравнений; это дает

$$\begin{aligned} H_a^H &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln p^H}{\partial T} \right)_\theta = \\ &= RT^2 \frac{\theta^r (1 - \theta^r) (\partial \ln q^r / \partial T)_\theta + \theta^s (1 - \theta^s) (\partial \ln q^s / \partial T)_\theta}{\theta^r (1 - \theta^r) + \theta^s (1 - \theta^s)}, \end{aligned} \quad (5.39)$$

где

$$\begin{aligned} RT^2 \left(\frac{\partial \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta &= RT^2 \frac{d \ln q_0^r}{dT} + W^r - T \left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_\theta, \\ RT^2 \frac{d \ln q_0^r}{dT} &= RT \left[\sum_{j=1}^3 \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right) \left\{ \exp \left(\frac{h\nu_j}{kT} \right) - 1 \right\}^{-1} + \frac{\epsilon^r}{kT} \right] \end{aligned}$$

в соответствии с уравнениями (5.9r) и (5.14r), и

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln q^s}{\partial T} \right)_\theta = RT \left[1 + \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \left\{ \exp \left(\frac{h\nu}{kT} \right) - 1 \right\}^{-1} + \frac{\epsilon^s}{kT} \right]$$

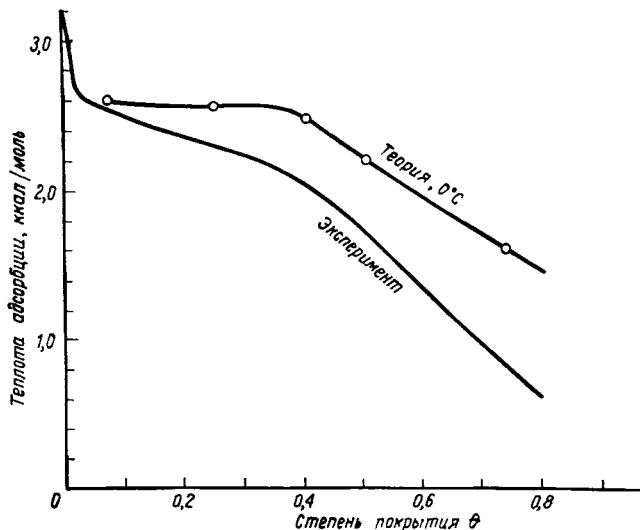
согласно уравнениям (5.9s), где пренебрегается W^s , и (5.14s) в соответствии с результатами п. 1, е. Значения $-\Delta H^{H_2}$ рассчитываются во втором приближении при 0°C с использованием параметров (5.32r), (5.32s), (5.33r) и (5.34) при $\alpha = 1, 2$. Результаты представлены на фиг. 1.27.

Нижняя кривая на фиг. 1.27 представляет экспериментальные значения $-\Delta H^{H_2}$, рассчитанные из изотерм адсорбции, получен-

ных Райдлем и Суитом [70] на пленках никеля, напыленных в высоком вакууме; при этом, согласно (5.38), использовалось соотношение

$$-\Delta H_{H_2} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_v. \quad (5.40)$$

Теплота адсорбции аномально высока при очень малых степенях покрытия, меньших 0,02¹⁾, что, согласно модели, развитой в п. 1,



Фиг. 1.27. Теплота адсорбции как функция степени покрытия.
Водород на напыленной пленке никеля.

подпункт «д» (стр. 70), приписывается s -типу адсорбции на центрах, созданных дефектами решетки. Теоретическая кривая теплоты адсорбции, по крайней мере качественно, согласуется с экспериментальной кривой, что видно из фиг. 1.27. Наблюдаемые значения теплоты адсорбции близки к 26 ккал/моль в интервале θ от 0,02 до 0,1, медленно убывают при изменении θ до 0,4, а затем падают более круто²⁾. Поведение теоретической кривой теплоты адсорбции объясняется, как это видно из табл. 1.3, с помощью учета отталкивания между адсорбированными r -атомами,

¹⁾ Райдль и Суит полагали, что совокупность адсорбированных на никеле при -195°C и давлении $1,5 \cdot 10^{-3}$ тор атомов водорода образует монослой адсорбированных атомов. Здесь полагается, что $\theta = \theta^r + \theta^s = 1$.

²⁾ Н. Н. Каварадзе [86] приписывает это резкое уменьшение теплоты адсорбции при $\theta = 0,4$ и ее низкие значения при $\theta > 0,4$ адсорбции молекул H_2^+ .

а также относительного возрастания числа адсорбированных s -атомов по сравнению с адсорбированными r -атомами.

3. Энтропия атомов водорода на поверхностях металлов

а. Теоретическая оценка энтропии адсорбированных атомов водорода

Молярная энтропия S^H , или коротко энтропия, адсорбированных атомов водорода равна

$$S^H = - \left(\frac{\partial \mu^H}{\partial T} \right)_v \quad (5.41)$$

как для r -, так и для s -состояний адсорбированных атомов водорода. Следовательно, согласно уравнению (5.2),

$$S^H = R \left(\frac{\partial T \ln p^H}{\partial T} \right)_v,$$

или

$$S^H = R \ln p^H + RT \left(\frac{\partial \ln p^H}{\partial T} \right)_\theta, \quad (5.42)$$

поскольку постоянная θ соответствует постоянной v . Выражая второй член в (5.42) с помощью (5.39), а $R \ln p^H$ посредством уравнений (5.7r) или (5.7s), мы получаем

$$S^H = \frac{\theta^r (1 - \theta^r) S^r + \theta^s (1 - \theta^s) S^s}{\theta^r (1 - \theta^r) + \theta^s (1 - \theta^s)}, \quad (5.43)$$

где

$$S^r = R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1 - \theta^r}{\theta^r} \quad (5.44r)$$

и

$$S^s = R \left(\frac{\partial T \ln q^s}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1 - \theta^s}{\theta^s}. \quad (5.44s)$$

Слагаемое, содержащее частную производную, $R(\partial T \ln q^r / \partial T)_\theta$ в (5.44r) может быть представлено с помощью уравнения (5.9r) в виде

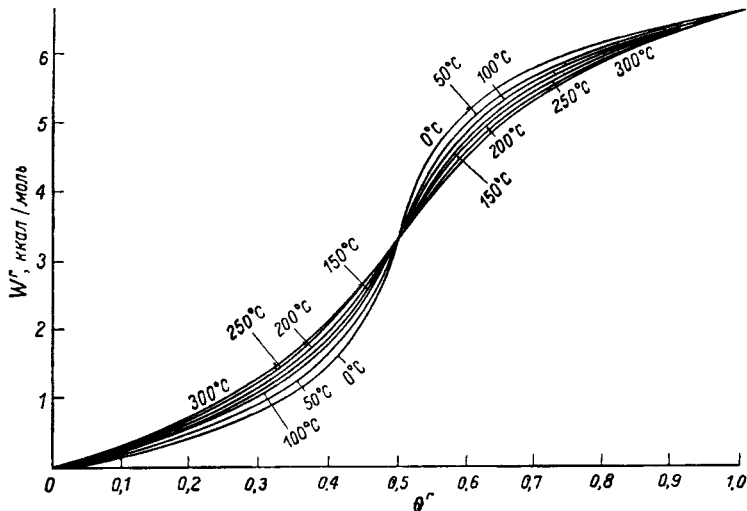
$$R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta = \frac{R d \ln T q_0^r}{\partial T} - \left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_\theta, \quad (5.45r)$$

поскольку q_0^r в соответствии с выражением (5.14r) — функция только температуры; энергия W^r — функция T и θ^r (отмечалось в п. 1, в), так что

$$\left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_\theta = \left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_{\theta^r} + \left(\frac{\partial W^r}{\partial \theta^r} \right)_T \left(\frac{\partial \theta^r}{\partial T} \right)_\theta. \quad (5.46)$$

Частные производные $(\partial W^r/\partial T)_{\theta^r}$ и $(\partial W^r/\partial \theta^r)_T$ в (5.46) получают с помощью $W^r(T, \theta^r)$, представленной на фиг. 1.28; их значения даны в табл. 1.3. Значения $(\partial \theta^r/\partial T)_{\theta}$ указаны в той же таблице; определялись они следующим образом. Исключаем q^r , q^s и ρ^H из уравнений (5.7r), (5.7s), (5.9r) и (5.9s) и учитываем, что $W^s=0$, в соответствии со сказанным в п. 1, е, тогда

$$\ln q_0^r - \frac{W^r}{RT} - \ln q_0^s = \ln \frac{\theta^r}{1-\theta^r} - \ln \frac{\theta^s}{1-\theta^s},$$



Фиг. 1.28. Свободная энергия отталкивания W^r r -атома в зависимости от степени покрытия θ^r на плоскости (110) гранцентрированной кубической решетки кристалла Ni.

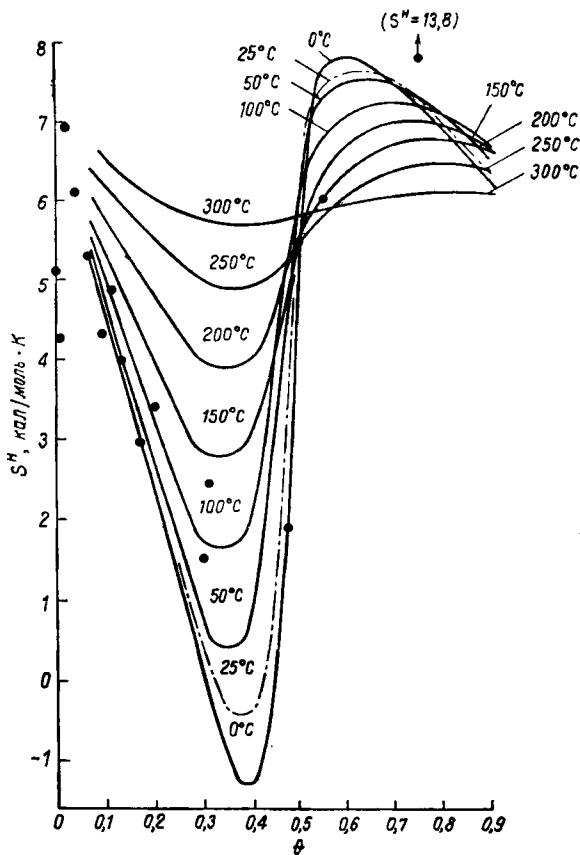
$$R_{II}^r = 0,1019 \cdot 1,2 \text{ эВ} \text{ и } R_{II}^s = 0,0134 \cdot 1,2 \text{ эВ.}$$

где как q_0^r , так и q_0^s — функции только температуры, как это видно из выражений (5.14r) и (5.14s). Дифференцируя написанное выше равенство с учетом (5.8), получаем

$$\left(\frac{\partial \theta^r}{\partial T}\right)_{\theta} = \left\{ \frac{d \ln (q_0^r/q_0^s)}{dT} + \frac{W^r}{RT^2} - \frac{(\partial W^r/\partial T)_{\theta^r}}{RT} \right\} \left/ \left\{ \frac{1}{\theta^r(1-\theta^r)} + \frac{1}{\theta^s(1-\theta^s)} + \frac{(\partial W^r/\partial \theta^r)_T}{RT} \right\} \right. ; \quad (5.47)$$

$(\partial \theta^r/\partial T)_{\theta}$ оценивают, вычисляя $d \ln (q_0^r/q_0^s)/dT$ в (5.47) с помощью (5.14r) и (5.14s) и используя параметры $v_1, v_2, v_3, v, \epsilon^r$ и ϵ^s , даваемые формулами (5.32r), (5.32s) и (5.34), а также

подставляя значения $(\partial W^r/\partial T)_{\theta,r}$ и $(\partial W^r/\partial \theta^r)_T$ из табл. 1.3 в (5.47). Производная $(\partial W^r/\partial T)_{\theta}$ рассчитывается по формуле (5.46) (см. табл. 1.3). Величина $-(\partial W^r/\partial T)_{\theta}$ в дальнейшем будет называться *энтропией отталкивания*.



Фиг. 1.29. Теоретическая зависимость энтропии водорода на никеле от степени покрытия (кривые) и экспериментальные значения Райдлэ и Суита [70] при 25°C (кружки).

Слагаемое $R(\partial T \ln q^s/\partial T)_{\theta}$ в (5.44s) вычисляется в соответствии с (5.9s) (как и выше, пренебрегаем W^s) и (5.14s):

$$R \left(\frac{\partial T \ln q^s}{\partial T} \right)_{\theta} = R \frac{dT \ln q_0^s}{dT}. \quad (5.45s)$$

Таким образом, S^H определяется уравнениями (5.43), (5.44r), (5.44s), (5.45r), (5.45s), (5.46) и (5.47) на основе рассчитанных

значений θ^r , θ^s , $(\partial W^r/\partial T)_{\theta^r}$, $(\partial W^r/\partial \theta^r)_T$, q^r и q^s , приведенных в табл. 1.3. Значения S^r , S^s и S^H , а также $Rd(T \ln q_0^r)/dT$ и $Rd(T \ln q_0^s)/dT$ приведены в табл. 1.4. Значения S^H , полученные таким путем, представлены в зависимости от θ на фиг. 1.29. Превышение $Rd(T \ln q_0^s)/dT$ над $Rd(T \ln q_0^r)/dT$, как видно из таблицы, достигает тех же значений, что и превышение S^s над S^r при существенно низких и одинаковых значениях θ^s и θ^r , что ясно из уравнений (5.44s), (5.44r) и (5.45r). Доминирование S^s вызвано двумерной трансляционной статистической суммой $A(2\pi M^H kT/h^2)$, подразумеваемой в q_0^s [см. (5.14s)]. Это обстоятельство отмечалось в § 4, п. 3, г как факт существенно большей энтропии, свойственной такому состоянию хемосорбции.

б. Экспериментальное значение энтропии

Энтропию S^H получают из экспериментальных данных, выражая μ^H в (5.41) с помощью (5.2) и (5.31) как функцию давления P водорода,

$$\mu^H = \frac{1}{2} \mu_1^{H_2} + \frac{1}{2} RT \ln P,$$

где величина $\mu_1^{H_2}$, представляющая собой μ^{H_2} при $P=1$, есть гиббсовская энергия 1 моля газообразного водорода при нормальном давлении. Следовательно, согласно (5.41), мы имеем

$$S^H = \frac{1}{2} S_1^{H_2} - \frac{1}{2} R \ln P - \frac{1}{2} RT \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_v,$$

где $S_1^{H_2} = -d\mu_1^{H_2}/dT$ — энтропия газообразного водорода при нормальном давлении; $(S_1^{H_2} - R \ln P)$ — энтропия водорода при давлении P , а $-RT(\partial \ln P/\partial T)_v$ [что, согласно (5.40), равно $\Delta H^{H_2}/T$] есть возрастание энтропии при переходе от газообразного состояния к адсорбированному в условиях равновесия.

Значения $S_1^{H_2}$ берутся из литературы либо непосредственно, либо после интерполяции. Величину $R(\partial T \ln P/\partial T)_v$ определяют из семейства изотерм [70] при некотором значении v , относящемся к определенному значению θ . Значения S^H , полученные таким образом из наблюдений Райдля и Суита, нанесены на фиг. 1.29 черными кружочками.

Общий характер изменения теоретических значений S^H в зависимости от степени покрытия θ воспроизводит, как видно из фиг. 1.29, таковой для экспериментальных значений, включая наличие минимума вблизи $\theta=0,3$. Однако экспериментальные значения существенно ниже, чем теоретические, при очень малых θ . При более высоких значениях θ теоретическое S^H

Второе приближение при расчете
энтропия адсорбированного атома

$T, ^\circ\text{C}$	$R \frac{dT \ln q_0^r}{dT}$	$R \frac{dT \ln q_0^s}{dT}$	Величины		-1	0
			$\ln \gamma^r$			
0	0,5808	6,359	$\theta = \theta^r + \theta^s$		0,07258	0,2491
			$S^H = \frac{\theta^r(1-\theta^r)S^r + \theta^s(1-\theta^s)S^s}{\theta^r(1-\theta^r) + \theta^s(1-\theta^s)}$		5,244	1,137
			$R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta = R \frac{dT \ln q_0^r}{dT} - \left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_\theta$		0,1759	-1,092
			$S^r = R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1-\theta^r}{\theta^r(1-\theta^r)}$		5,232	1,104
			$S^s = R \left(\frac{\partial T \ln q^s}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1-\theta^s}{\theta^s(1-\theta^s)}$		6,752 · 10 ⁻²	1,869 · 10 ⁻¹
					27,087	22,511
50	0,6653	6,693	$\theta = \theta^r + \theta^s$		0,07354	0,2545
			$S^H = \frac{\theta^r(1-\theta^r)S^r + \theta^s(1-\theta^s)S^s}{\theta^r(1-\theta^r) + \theta^s(1-\theta^s)}$		5,354	1,522
			$R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta = R \frac{dT \ln q_0^r}{dT} - \left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_\theta$		0,2728	-0,7757
			$S^r = R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1-\theta^r}{\theta^r(1-\theta^r)}$		5,312	1,376
					6,800 · 10 ⁻²	1,890 · 10 ⁻¹
					2,951 · 10 ⁻⁵	2,949 · 10 ⁻⁴

хемосорбции водорода на никеле:

$$S^H \equiv \frac{\theta^r (1 - \theta^r) S^r + \theta^s (1 - \theta^s) S^s}{\theta^r (1 - \theta^r) + \theta^s (1 - \theta^s)} \quad \text{кал/моль} \cdot \text{K}$$

1	2	3	4	5	6
0,4037	0,5016	0,7402	1,3140	1,6557	1,8718
-1,248	5,008	7,199	3,213	0,3776	-2,692
-2,281	3,860	6,182	2,984	2,064	1,248
-1,482	4,076	6,084	2,447	0,4876	-2,622
2,402 · 10 ⁻¹	2,493 · 10 ⁻¹	2,499 · 10 ⁻¹	2,455 · 10 ⁻¹	2,415 · 10 ⁻¹	1,092 · 10 ⁻¹
17,936	13,360	8,784	4,209	-0,367	-4,941
2,934 · 10 ⁻³	2,784 · 10 ⁻²	1,759 · 10 ⁻¹	1,890 · 10 ⁻¹	3,171 · 10 ⁻²	3,369 · 10 ⁻³
0,4226	0,6176	1,1497	1,5935	1,8355	1,9698
1,872	7,493	4,858	1,378	-1,907	-6,181
0,3239	6,026	4,262	2,678	1,486	0,8000
1,067	6,142	3,897	1,404	-1,839	-6,142
2,415 · 10 ⁻¹	2,498 · 10 ⁻¹	2,479 · 10 ⁻¹	2,260 · 10 ⁻¹	1,330 · 10 ⁻¹	2,863 · 10 ⁻²

$T, ^\circ\text{C}$	$R \frac{dT \ln q_0^s}{dT}$	$R \frac{dT \ln q^s}{dT}$	Величины		$\ln \gamma^r$	-1	0
50			$S^s = R \left(\frac{\partial T \ln q^s}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1 - \theta^s}{\theta^s}$			24,157	19,581
			$\theta^s (1 - \theta^s)$			$1,525 \cdot 10^{-4}$	$1,521 \cdot 10^{-3}$
100	0,7056	6,979	$\theta = \theta^r + \theta^s$			0,07439	0,2619
			$S^H = \frac{\theta^r (1 - \theta^r) S^r + \theta^s (1 - \theta^s) S^s}{\theta^r (1 - \theta^r) + \theta^s (1 - \theta^s)}$			5,510	2,111
			$R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta = R \frac{dT \ln q_0^r}{dT} - \left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_\theta$			0,3636	-0,3300
			$S^r = R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1 - \theta^r}{\theta^r}$			5,388	1,709
			$\theta^r (1 - \theta^r)$			$6,843 \cdot 10^{-2}$	$1,909 \cdot 10^{-1}$
			$S^s = R \left(\frac{\partial T \ln q^s}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1 - \theta^s}{\theta^s}$			22,072	17,496
			$\theta^s (1 - \theta^s)$			$5,025 \cdot 10^{-4}$	$4,980 \cdot 10^{-3}$
200	0,6896	7,451	$\theta = \theta^r + \theta^s$			0,07728	0,2890
			$S^H = \frac{\theta^r (1 - \theta^r) S^r + \theta^s (1 - \theta^s) S^s}{\theta^r (1 - \theta^r) + \theta^s (1 - \theta^s)}$			6,013	4,063
			$R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta = R \frac{\partial T \ln q_0^r}{\partial T} - \left(\frac{\partial W^r}{\partial T} \right)_\theta$			0,5337	0,7167
			$S^r = R \left(\frac{\partial T \ln q^r}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1 - \theta^r}{\theta^r}$			5,532	2,749
			$\theta^r (1 - \theta^r)$			$6,919 \cdot 10^{-2}$	$1,945 \cdot 10^{-1}$
			$S^s = R \left(\frac{\partial T \ln q^s}{\partial T} \right)_\theta + R \ln \frac{1 - \theta^s}{\theta^s}$			19,352	14,777
			$\theta^s (1 - \theta^s)$			$2,494 \cdot 10^{-3}$	$2,385 \cdot 10^{-2}$

1	2	3	4	5	6
15,005	10,430	5,854	1,278	-3,298	-7,859
$1,480 \cdot 10^{-2}$	$1,148 \cdot 10^{-1}$	$2,392 \cdot 10^{-1}$	$5,774 \cdot 10^{-2}$	$6,468 \cdot 10^{-3}$	$6,596 \cdot 10^{-4}$
0,4634	0,8379	1,4287	1,7405	1,9345	1,9918
4,901	6,906	3,042	-0,4534	-4,382	-8,896
2,718	5,649	3,386	1,874	0,9995	0,7344
3,396	5,642	2,626	-0,4201	-4,348	-8,844
$2,429 \cdot 10^{-1}$	$2,500 \cdot 10^{-1}$	$2,411 \cdot 10^{-1}$	$1,822 \cdot 10^{-1}$	$5,947 \cdot 10^{-2}$	$7,936 \cdot 10^{-3}$
12,920	8,345	3,769	-0,07701	-5,387	-9,946
$4,560 \cdot 10^{-2}$	$2,227 \cdot 10^{-1}$	$1,383 \cdot 10^{-1}$	$1,911 \cdot 10^{-2}$	$1,976 \cdot 10^{-3}$	$2,000 \cdot 10^{-4}$
0,6353	1,2687	1,6790	1,9091	1,9879	1,9988
6,506	3,889	0,01439	-3,720	-8,099	-12,670
3,577	2,886	1,677	0,9442	0,7168	0,6942
4,097	2,456	-0,1740	-3,730	8,099	-12,673
$2,458 \cdot 10^{-1}$	$2,471 \cdot 10^{-1}$	$2,027 \cdot 10^{-1}$	$7,935 \cdot 10^{-2}$	$1,156 \cdot 10^{-2}$	$1,199 \cdot 10^{-3}$
10,201	5,625	1,049	-3,528	-8,096	-12,673
$1,602 \cdot 10^{-1}$	$2,039 \cdot 10^{-1}$	$3,690 \cdot 10^{-2}$	$3,945 \cdot 10^{-3}$	$3,998 \cdot 10^{-3}$	$4,000 \cdot 10^{-5}$

переходит через максимум и затем убывает с возрастанием θ . К сожалению, экспериментальные значения для этой области отсутствуют. Эти аспекты проблемы обсуждаются ниже.

в. Энтропия при очень низком покрытии [72, 73]

При низких степенях покрытий, $\theta \leq 0,01$, экспериментальные значения S^H значительно ниже, чем теоретические, что видно из фиг. 1.29. Это объясняется ниже влиянием дефектов решетки, которые адсорбируют s -атомы с высокой теплотой адсорбции (см. п. 1, д, а также п. 2).

Пусть χ — часть центров (i -центры), возникших за счет дефектов решетки; χ оценивается величиной $\sim 0,01$ от числа атомов адсорбата с аномально высокой теплотой адсорбции (32 ккал/моль [70]; см. п. 2). Атомы адсорбата, согласно нашей модели, распределены теперь по i -центрам и нормальным центрам (n -центры) с преобладанием последних; n -центры физически тождественны друг другу (см. подпункт «а», стр. 58). Атомы, адсорбированные на n -центры, должны быть практически все r -атомами для очень низких покрытий (см. значения θ^s для низких θ в табл. 1.3). К настоящему моменту показано теоретически [62], что S^H — взвешенное среднее энтропии¹⁾

$$S_i = R \left(\frac{\partial T \ln q_i^H}{\partial T} \right)_\theta + \frac{R \ln(1 - \theta_i)}{\theta_i}$$

атомов водорода, адсорбированных на i -центрах, и энтропии

$$S_n = R \left(\frac{\partial T \ln q_n^H}{\partial T} \right)_\theta + \frac{R \ln(1 - \theta_n)}{\theta_n}$$

r -атомов на n -центрах с весами соответственно $\chi\theta_i(1 - \theta_i)$ и $(1 - \chi)\theta_n(1 - \theta_n)$. Символы q_i^H и θ_i или q_n^H и θ_n обозначают q^H и θ на i - или n -центрах соответственно. Так как энергией W^s можно пренебречь в соответствии с результатами анализа п. 1, е, W^r также не существенна для очень низких значений θ , первые члены S_i и S_n есть функции только температуры согласно уравнениям (5.9 r), (5.14 r), (5.9 s) и (5.14 s), в то время как вторые члены монотонно возрастают с уменьшением θ_i и θ_n . Вес $\chi\theta_i(1 - \theta_i)$, однако, максимален при $\theta_i = 1/2$ и исчезает при крайних значениях $\theta_i = 0$ и $\theta_i = 1$; то же самое происходит и с весом $(1 - \chi)\theta_n(1 - \theta_n)$ для S_n .

¹⁾ В предположении, что все атомы адсорбированы на i -центрах, энтропия $S^H = -(\partial \mu^H / \partial T)_\theta$, согласно уравнениям (5.2) и (5.6), принимает вид $S^H = R (\partial T \ln q_i^H / \partial T)_\theta + R \ln[(1 - \theta_i) / \theta]$, что соответствует S_i в тексте. Аналогично S_n в тексте соответствует S^H для случая, когда все адсорбированные атомы являются r -атомами на n -центрах.

Для $\theta = \chi/2 \approx 0,005$ адсорбированные атомы распределены с $\theta_i = 0,4905$ и $\theta_n = 0,96 \cdot 10^{-4}$ при 25°C , как подсчитано [62] на основе наблюдавшихся теплот адсорбции, упомянутых выше. Энтропия S_n равна $19,94$ кал/моль \cdot К при той же самой температуре, в то время как S_i — только $6,70$ кал/моль \cdot К, при этом θ_i значительно выше. Вес энтропии S_i , однако, примерно в 25 раз больше, чем вес S_n , из-за почти максимального значения $\chi\theta_i(1-\theta_i)$ и из-за низкого θ_n , несмотря на малое значение χ .

Итак, взвешенное среднее значение $S^H = 7,18$ кал/моль \cdot К находится вблизи меньшего значения S_i . Когда θ увеличивается сверх $0,005$, и S_i и S_n уменьшаются; при $\theta = 2\chi$, где θ_i и θ_n подсчитаны и равны соответственно $0,992$ и $0,01019$, мы имеем $S_i = -3,04$ кал/моль \cdot К и $S_n = 10,75$ кал/моль \cdot К. Последнее значение S_n все еще больше, чем S^H при $\theta = 0,005$. Вес $\chi\theta_i(1-\theta_i)$ величины S_n значительно уменьшился, причем θ_i близко к единице, отличаясь от нее меньше чем на $0,01 S_n$. В результате S^H приближается к S_n , быстро увеличиваясь с $7,18$ кал/моль \cdot К при $\theta = 0,005$ до $10,63$ кал/моль \cdot К при $\theta = 0,02$. Энтропия S^H , таким образом, изменяется теоретически от S_i до S_n с увеличением θ , что, с одной стороны, объясняет экспериментальные результаты, а с другой — подтверждает существование r - и s -состояний, введенных в основную модель.

г. Энтропия при более высоких покрытиях

Обсудим теперь теоретическое изменение энтропии при покрытиях сверх $\theta = 0,3$, сопоставляя ее значения со значением при 0°C (см. фиг. 1.29). Для рассматриваемых покрытий вес энтропии S_i практически исчезает, в то время как число s -состояний на n -центрах резко возрастает с увеличением $\theta_n = \theta_n^s + \theta_n^r$, как видно из табл. 1.3, где θ_n^s и θ_n^r — покрытия n -центров s - и r -атомами соответственно. Так как i -центры теперь практически полностью заняты, покрытие n -центров равно $\theta_n = (\theta - \chi)/(1 - \chi)$, и оно может быть примерно отождествлено с θ для θ , достаточно большого по сравнению с χ ¹⁾. В этом приближении адсорбированные атомы могут считаться r - или s -атомами только на n -центрах, при этом мы полностью игнорируем атомы, адсорбированные на i -центрах. Индекс n мы ниже опускаем.

Резкий подъем S^H в области $\theta = 0,45$, как видно на фиг. 1.29, скорее обусловлен ростом S^r , чем ростом S^s , так как вес последнего, $\theta^s(1-\theta^s)$ [см. (5.43)], все еще достаточно мал

¹⁾ θ — взвешенное среднее значение степеней покрытия θ_i i -центров и θ_n n -центров с весами, равными числам N_i и N_n соответствующих центров, т. е. $\theta = (N_i\theta_i + N_n\theta_n)/(N_i + N_n)$. Так как по определению $N_i/(N_i + N_n) = \chi$, мы имеем $\theta_n = (\theta_n - \chi)/(1 - \chi)$ для $\theta_i = 1$.

в рассматриваемой области θ (см. табл. 1.4). Быстрый рост S^r обусловлен в соответствии с (5.44r) и (5.45r) энтропией отгалактивания $-(\partial W^r/\partial T)_\theta$, которая резко возрастает (см. табл. 1.3) из-за роста членов $-(\partial W^r/\partial T)_{\theta^r}$ и $-(\partial W^r/\partial \theta^r)_T(\partial \theta^r/\partial T)_\theta$ в (5.46).

Первый множитель $(\partial W^r/\partial \theta^r)_T$ второго члена в (5.46) имеет большое положительное значение в рассмотренной области θ , так же и второй его множитель $-(\partial \theta^r/\partial T)_\theta$ (табл. 1.3), так что вклад второго члена существен. Отметим, что большое положительное значение производной $-(\partial \theta^r/\partial T)_\theta$ обусловлено заменой r -атомов s -атомами при повышении температуры при постоянном θ . Это означает, что возможность двух состояний адсорбированных атомов, на чем основывается настоящая теория, очень важна для интерпретации наблюдавшегося поведения S^H .

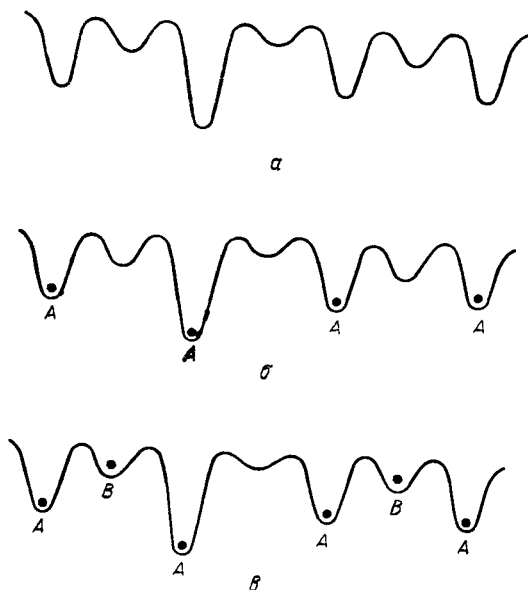
Теоретически S^H понижается при более высоких θ из-за вторых членов $R \ln [(1 - \theta^r)/\theta^r]$ и $R \ln [(1 - \theta^s)/\theta^s]$ в (5.44r) и (5.44s); оба они стремятся к минус бесконечности, в то время как θ^r - и θ^s приближаются к единице с увеличением θ . Это предположение не проверено экспериментально.

4. Применение дифференциального изотопного метода для выбора модели адсорбента

Приведенная здесь статистико-термодинамическая теория основывается на модели кристаллической плоскости, описанной в п. 1. Другую модель, к которой часто обращаются и которая называется здесь *моделью распределения* [74—76], создал Х. С. Тейлор; в последнее время ее разрабатывали советские ученые. Согласно последней модели, распределение центров является определенной непрерывной функцией энергии адсорбата, которая зависит только от положения занимаемого центра, но не зависит от расположения других атомов адсорбатов. Между прочим, модель допускает, что занимаются преимущественно центры с более низкой энергией адсорбата, так что теплота адсорбции постоянно уменьшается с увеличением покрытия, и десорбируются по преимуществу молекулы адсорбата с более высокой энергией.

Рогинский и Кейер [77—80] разработали дифференциальный изотопный метод (ДИМ), чтобы иметь возможность экспериментально осуществить выбор между двумя моделями адсорбента. Фиг. 1.30, а изображает центры адсорбции молекул различных энергий в виде ям на потенциальной кривой в соответствии с моделью распределения. Атомы типа А, адсорбированные вначале, займут центры наименьшей энергии, как показано на фиг. 1.30, б. Затем допускается, что атомы типа В (изотоп А) занимают центры большей энергии (фиг. 1.30, в). Тем самым адсорбаты типа В при условии, что миграция исключена, должны десорбироваться

преимущественно. Рогинский и Кейер, с другой стороны, заключили, что в модели кристаллической плоскости при допущении, что потенциал отталкивания адсорбированных атомов пропорционален покрытию (пропорциональное приближение, ср. п. 1, в), энергии адсорбированных молекул остаются идентичными, и если вообще повышаются, то на ту же величину потенциала отталкивания (см. фиг. 1.31, *a—в*). Адсорбированные атомы А и В, таким образом, должны десорбироваться независимо от последовательности их поступления и со скоростями, соответственно пропор-



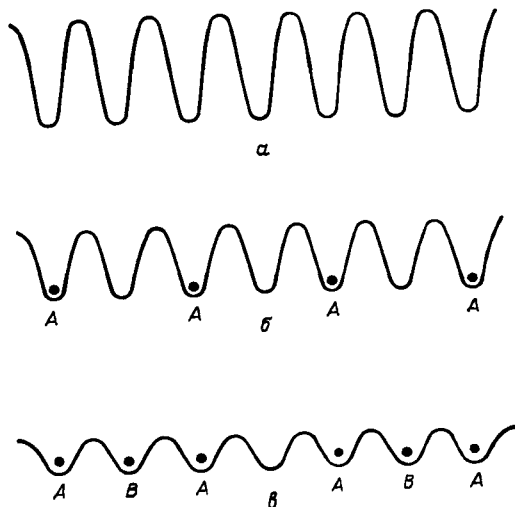
Фиг. 1.30. Потенциалы адсорбированных атомов согласно модели распределения.

циональными имеющемуся количеству адсорбата, если пренебречь различием в скоростях вследствие изотопического эффекта.

При ближайшем рассмотрении даже в модели кристаллической плоскости оказывается, однако, что объекты, адсорбированные позже, легче десорбируются. Например, пусть адсорбат А адсорбируется первым на кристаллическую плоскость (110) гранецентрированного кубического кристалла никеля до покрытия $\theta^A = 0,542$, а адсорбат В адсорбируется за А до $\theta^B = 0,121$. Отношение количества адсорбата А к количеству адсорбата В, полученному из данных по десорбции, вычисляется статистико-механическим методом и равно 0,63:1,0 для диссоциативной адсорбции водорода, если принять в расчет взаимодействие

отталкивания между первыми ближайшими соседями [81]. Преимущественная десорбция, таким образом, объяснена в рамках модели кристаллической плоскости в лучшем приближении, чем пропорциональное приближение.

Последовательность приведенного выше статистико-механического вычисления такова. Рассмотрим ряд центров со всеми прилежащими на кратчайшем расстоянии парами центров на кристаллической плоскости (110) гранецентрированной кубической решетки кристалла никеля. Преобладающее отталкивание

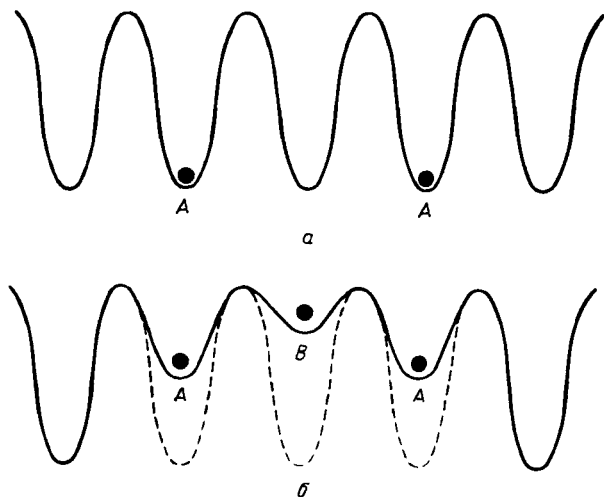


Фиг. 1.31. Потенциалы адсорбированных атомов в модели кристаллической плоскости, соответствующие пропорциональному приближению.

между соседними адсорбированными атомами действует на рассмотренном расстоянии. Частицы А, адсорбирующиеся первыми, могут попадать в положение с наименьшим отталкиванием, т. е. занятые ими центры чередуются с соседними незанятыми центрами (фиг. 1.32, а). Частицы В, адсорбирующиеся следом, занимают центры, в которых каждая из них отталкивается двумя соседями на ближайших центрах. Каждая частица А имеет не более одного соседа, если частиц В мало (см. фиг. 1.32, б). Адсорбированные частицы В теперь преимущественно десорбируются вследствие их более высокой энергии.

Рассмотренное только что преобладание десорбции атомов В пропадает, когда $\theta^A + \theta^B = 1$. ДИМ позволяет теперь сделать выбор из двух моделей, если имеются адсорбаты только одного типа. Тем не менее в последнее время экспериментально подтверждено существование двух типов адсорбции [31—35, 48—56]

на металлической поверхности (Ni, Fe, Pd, Pt и др.), что соответствует теоретическим выводам [36—38, 41, 62] о том, что существуют r - и s -типы адсорбции водорода, азота и т. д. [82] (см. п. 1). Адсорбция типа r происходит, согласно теории, на первой стадии и с большей теплотой адсорбции, а адсорбция типа s происходит позднее и с меньшей теплотой адсорбции (например, адсорбция водорода на гранецентрированных кубических кристал-

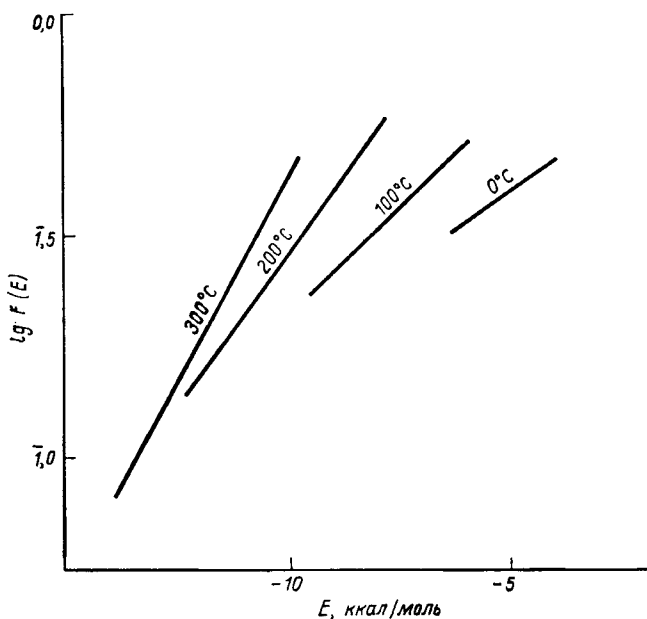


Фиг. 1.32. То же, что и на фиг. 1.31, но в первом приближении.

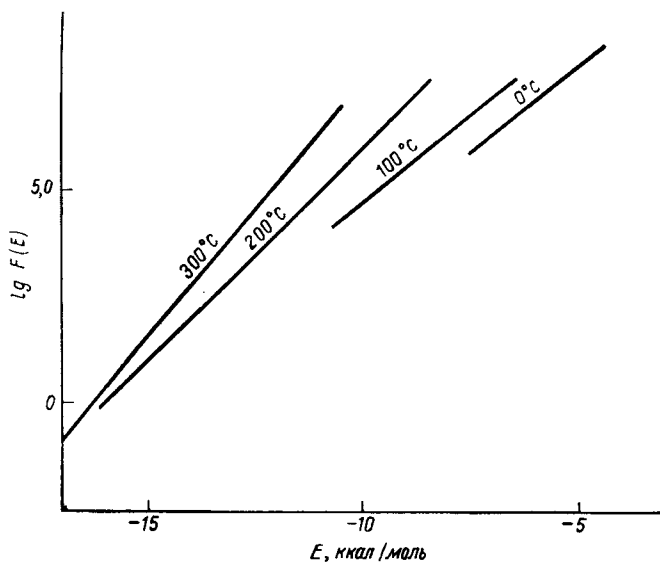
лах никеля). Атомы, адсорбированные позже, могут, таким образом, преимущественно десорбироваться даже при полном покрытии. Следовательно, ДИМ не позволяет сделать выбор среди этих моделей.

Модель распределения сама имеет два недостатка. Во-первых, она не может объяснить сложное поведение энтропии, наблюдавшееся Райдлем и Суитом [70], которое, однако, может объяснить модель кристаллической плоскости¹⁾. Во-вторых, наблюдающиеся изотермы ведут, согласно модели распределения, к функции $F(E)$ распределения энергии адсорбированных атомов, которая значительно меняется с температурой (фиг. 1.33а и 1.33б) [83]. Такой случай маловероятен, если только текстура поверхности адсорбента не может меняться «обратно» и непрерывно с температурой так, чтобы смещать функцию распределения $F(E)$ (как показано на фиг. 1.33а или 1.33б).

¹⁾ См. § 5, п. 3, в и д.



Ф и г. 1.33а. Неизбежное смещение функции распределения $F(E)$ при изменении температуры согласно модели распределения.
Водород на никеле.



Ф и г. 1.33б. Неизбежное смещение функции распределения $F(E)$ при изменении температуры согласно модели распределения.
Водород на вольфраме.

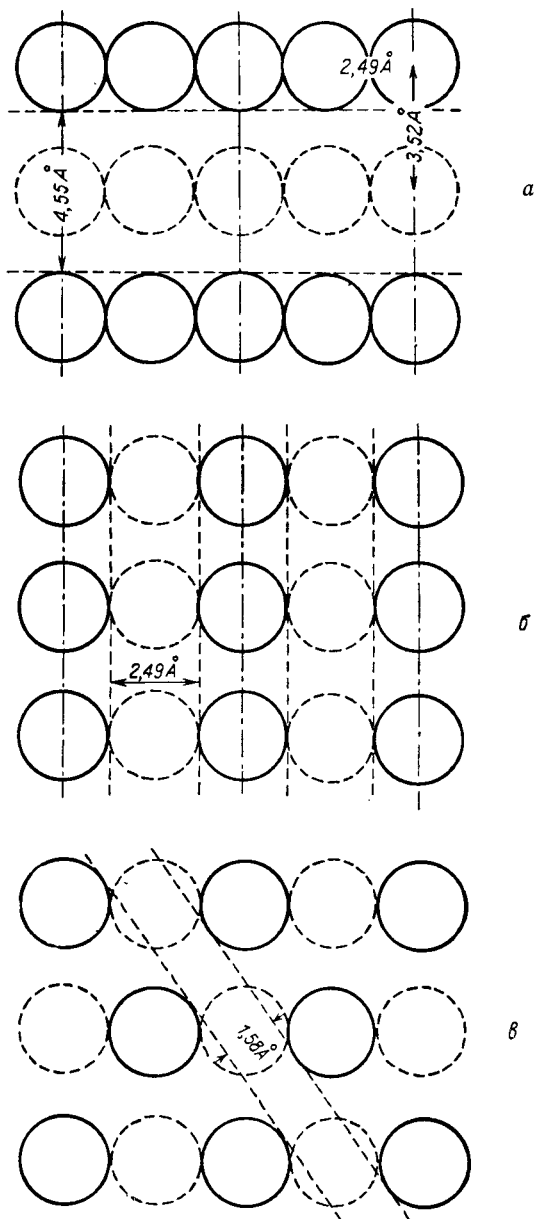
§ 6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

До сих пор свое рассмотрение хемосорбции мы основывали на предположении о чисто кристаллической структуре адсорбента. Можно сделать несколько замечаний по поводу недавних наблюдений разупорядочения адсорбента, связанного с хемосорбцией.

Джермер и Мак-Рэй [64] наблюдали явление адсорбции атомов водорода на никелевых поверхностях посредством дифракции медленных электронов (ДМЭ). Несмотря на то что непосредственное обнаружение атомов водорода затруднено, поскольку эффективное сечение рассеяния электронов на них весьма мало, они наблюдали интересное перераспределение поверхностных атомов никеля на (110)-плоскости, связанное с адсорбцией водорода. Обычная дифракционная картина от плоскости (110) решетки никеля с ожидаемым распределением атомов в узлах на расстояниях 2,49 и 3,52 Å друг от друга наблюдалась в вакууме $3 \cdot 10^{-10}$ тор. При введении $2 \cdot 10^{-7}$ тор водорода была обнаружена новая структура поверхности с чередующимися рядами вакансий, что отмечено пунктирными кругами на фиг. 1.34, а, т. е. было найдено, что постоянная поверхностной дифракционной решетки удвоилась¹⁾. Интенсивность новых дифракционных максимумов росла с увеличением экспозиции в водороде, т. е. произведения давления водорода, умноженного на время экспозиции; однако, как только температура была поднята выше значения, соответствовавшего данному равновесному давлению газа, резко восстанавливалась первоначальная дифракционная картина. Фиг. 1.35 показывает зависимость этой характерной температуры от равновесного давления газа. Джермер и Мак-Рэй уподобили соотношение между температурой и давлением изостере адсорбции, которая имеет наклон $-R(\partial \ln P/\partial (1/T))_v = 28$ ккал/моль и соответствует изостере адсорбции для $\theta = 0,2$, наблюдавшейся Райдлем и Суитом [70].

Мы видим из табл. 1.3, что *s*-атомы практически отсутствуют на *n*-центрах при температурах и давлениях, соответствующих изостере. Однако *s*-атомы могут стабильно существовать на дефектах решетки (см. § 5, п. 1, 2 и 3, в) при θ , отвечающих изостере и даже более высоких. Эти *s*-атомы могут конкурировать с ионами металла за место на вакансиях, поскольку *s*-атомы обладают сходными с последними свойствами. Последнее исключено в двойном электрическом слое металла, что следует из вывода § 4, п. 2. В результате *s*-атомы выталкивают ионы металла в направлении к внутренним вакансиям. Известно, что вакансии,

¹⁾ Эта интерпретация дифракционных картин была поставлена под сомнение Бауэром [84], см. также [85].

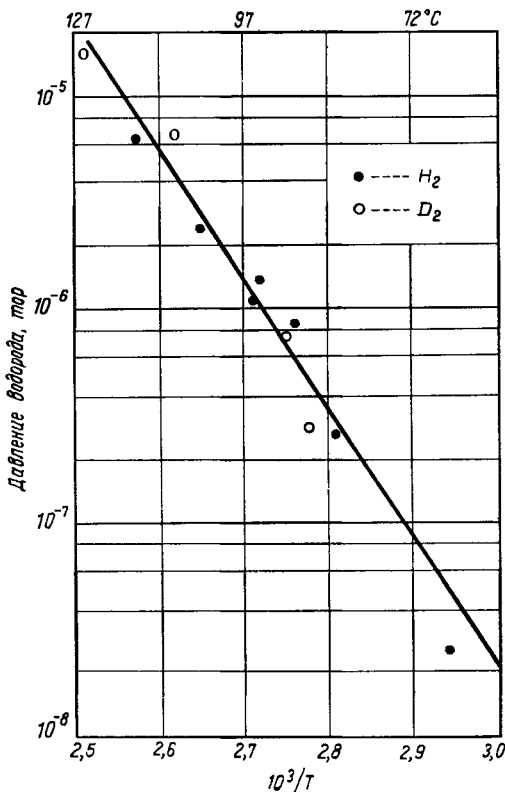


Ф и г. 1.34. Плоскость решетки (110) с индуцированными дефектами.

a — чередующиеся ряды вакансий; *б* — чередующиеся колонки вакансий; *в* — распределение вакансий в шахматном порядке.

которые занимают эти атомы металла, насыщены вблизи поверхности и число их возрастает при электронной бомбардировке, что наблюдали Джермер и Мак-Рэй при получении чистых поверхностей.

Этот переход ионов металла на вакансии может иметь место в действительности, в результате чего получается распределение,



Фиг. 1.35. Общий ход изменения границы индуцированных дефектов (Джермер и Мак-Рэй [64]).

представленное на фиг. 1.34, *a* (как заключили Джермер и Мак-Рэй), или распределения, представленные на фиг. 1.34, *б* и *в*. Пунктирные круги обозначают первоначальное распределение поверхностных ионов, которое нарушается *s*-атомами. Во всех случаях *s*-атомы могут совершать двумерные трансляции вдоль направлений, показанных на фиг. 1.34, *a—в* пунктирными параллельными прямыми. Очевидно, что функция состояний *s*-атома больше (см. § 5, п. 1, г), а, следовательно, соответствующее состояние более вероятно, если эти области более широкие и бесконечно протяженные в определенном направлении, чем в случае, когда они разбиваются потенциальными барьерами на неболь-

шие куски, расположенные вдоль одного направления. Область на фиг. 1.34, *a* занимается *s*-атомами с большей вероятностью, чем область на фиг. 1.34, *б* и *в*, поскольку щели в случаях *б* и *в* уже и мельче из-за наличия второго слоя атомов металла; этот вывод согласуется с результатами Джермера и Мак-Рэя.

Последний аргумент позволяет согласовать явление перегруппировки поверхностных атомов металла с развитой в этой главе теорией. Это согласование имеет место и в случае, когда перераспределение связано, например, с самодиффузией, со способностью ионов металла мигрировать.

Если это удастся доказать, то наши знания об *s*-состояниях адсорбированных атомов существенно расширятся. Однако современные экспериментальные данные ограничены пока только явлением адсорбции на никеле. Следует подчеркнуть, что хемосорбция водорода на металлической поверхности не может рассматриваться как законченный раздел химической кинетики до тех пор, пока не будут систематически изучены свойства хемосорбированного водорода на других металлах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horiuti J., Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **3**, 52 (1953).
2. Тамм И. Е., Physik, Zs. Sowjet, **1**, 773 (1932).
3. Grimley T. B., в книге Chemisorption, ed. W. E. Garner, 1957, p. 17; Grimley T. B., Proc. Phys. Soc., **B72**, 103 (1958); Journ. Phys. Chem. Solids, **14**, 227 (1960).
4. Koutecky J., Trans. Farad. Soc., **54**, 1038 (1958); Journ. Phys. Chem. Solids, **14**, 227 (1960).
5. Heine V., Surface Sci., **2**, 1 (1964).
6. Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Solid State Phys. Suppl., **3**, 1 (1963).
7. Hori T., Asahi T., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **17**, 523 (1957); Asahi T., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) Suppl., **23**, 59 (1962); Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **11**, 133 (1963).
8. Shockley W., Phys. Rev., **56**, 317 (1939).
9. Artmann K., Zs. Phys., **131**, 224 (1952).
10. Handler P., Phys. Chem. Solids, **14**, 1 (1960).
11. Tomásek M., Surface Sci., **2**, 8 (1964).
12. Bardeen J., Phys. Rev., **49**, 654 (1936).
13. Huntington H. B., Seitz F., Phys. Rev., **61**, 315 (1942).
14. Huntington H. B., Phys. Rev., **61**, 325 (1942).
15. Smoluchowski R., Phys. Rev., **60**, 661 (1941).
16. Sugiyama A., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 965 (1960); **16**, 1327 (1961).
17. Thomas L. H., Proc. Cambr. Phil. Soc., **23**, 542 (1927); Fermi E., Zs. Phys., **48**, 73 (1928); см. также [15].
18. Von Weizsäcker C. F., Zs. Phys., **96**, 431 (1935); см. также [15].
19. Ashworth F., Advan. Electron. Electron, **3**, 1 (1951); Müller E. W., Advan. Electron. Electron Phys., **13**, 83 (1960); Gomer R., Field Emission and Field Ionization, Cambridge. Mass., 1961; Ehrlich G., Advan. Catalysis, **14**, 255 (1963).
20. Farnsworth H. E., Schlier R. E., Dillon J. A., Phys. Chem. Solids, **8**, 116 (1959).

21. Maxwell K. H., Green M., Phys. Chem. Solids, **14**, 94 (1960).
22. Green M., Phys. Chem. Solids, **14**, 77 (1960).
23. Dell R. M., Journ. Phys. Chem., **61**, 1584 (1957).
24. Heiland G., Handler P., Journ. Appl. Phys., **30**, 446 (1959).
25. Schlier R. E., Farnsworth H. E., в книге Semiconductor Surface Physics, ed. R. H. Kingston, Philadelphia, 1957, p. 3 (см. перевод в сб. «Физика поверхности полупроводников», ИЛ, 1959, стр. 33).
26. Sandler Y. L., Gazith M., Journ. Phys. Chem., **63**, 1095 (1959).
27. Law J. T., Journ. Chem. Phys., **30**, 1568 (1959).
28. Eisinger J., Journ. Chem. Phys., **30**, 927 (1959).
29. Morin F. J., в книге Semiconductor, ed. N. B. Hanney, New York, 1959, p. 600;
Lander J. J., в книге Semiconductor, ed. N. B. Hanney, New York, 1959, p. 50.
30. Eischens R. P., Pliskin W. A., Low M. J. D., Journ. Catalysis, **1**, 180 (1962).
31. Sachtler W. M. H., Journ. Chem. Phys., **25**, 751 (1956);
Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H., Journ. Chim. Phys., **54**, 27 (1957).
32. Suhrmann R., Wedler G., Schliephake D., Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), **12**, 128 (1957);
Suhrmann R., Mizushima Y., Hermann A., Wedler G., Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), **20**, 332 (1959).
33. Oda Z., Arata H., Journ. Phys. Chem., **62**, 1471 (1959).
34. Ponec V., Knor Z., Collection Czech. Chem. Commun., **25**, 2913 (1960);
Actes Congr. Intern. Catalyse, 2^e, Paris, 1960, 195 (1961).
35. Mizushima Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1614 (1960).
36. Toya T., Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **6**, 308 (1958).
37. Toya T., Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **8**, 209 (1960).
38. Toya T., Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **10**, 236 (1962); Progr. Theoret. Phys. (Kyoto) Suppl., **23**, 250 (1963).
39. Dowden D. A., в книге Chemisorption, ed. W. E. Gasner, London, 1957.
40. Friedel J., Advan. Phys., **3**, 446 (1954).
41. Horiuti J., Toya T., Kinetika i Kataliz, **4**, 3 (1963).
42. Norberg R. E., Phys. Rev., **81**, 305 (1951); **86**, 745 (1952).
43. Fuchs K., Proc. Camb. Phys. Soc., **34**, 100 (1938).
44. Sondheimer E. H., Phys. Rev., **80**, 401 (1950); Advan. Phys., **1**, 1 (1952).
45. Mott N. F., Jones H., Theory and Properties of Metals and Alloys, Oxford, New York, 1936, p. 268;
Meissner W., Handbuch der Experimentell Physik, Vol. XI, Leipzig, 1935, p. 56.
46. Anderson J. R., Baker G. B., Sanders J. C., Journ. Catalysis, **1**, 443 (1962).
47. Wedler G., Fouad M., Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), **40**, 1 (1964).
48. Mignolet J. C. P., Bull. Soc. Chim. Belges, **64**, 126 (1955).
49. Gundry P. M., Tompkins F. C., Trans. Farad. Soc., **52**, 1609 (1956); **53**, 218 (1957);
Culver R., Pritchard J., Tompkins F. C., Second International Congress of Surface Activity, Vol. II, London, 1957, p. 243.
50. Mignolet J. C. P., Journ. Chim., Phys., **54**, 19 (1957).
51. Suhrmann R., Wedler G., Gentsch H., Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), **17**, 350 (1958).
52. Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H., Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), **25**, 69 (1960).
53. Geus J. W., Koks H. L. T., Zwietering P., Journ. Catalysis, **2**, 274 (1963).

54. *Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H.*, Vierter Internationaler Kongress für Elektronenmikroskopie, Berlin, 1958, p. 51.
55. *Geus J. W.*, Surface, Sci., 2, 48 (1964); *Koks H. L. T.*, будет опубликована.
56. *Pliskin W. A., Eischens R. P.*, Zs. Phys. Chem. (Frankfurt), 24, 11 (1960).
57. *Eischens R. P., Pliskin W. A.*, Advan Catalysis, 10, 1 (1958) (см. перевод: Каталнз. Исследование поверхности катализаторов, ИЛ, 1960, стр. 9).
58. *Гайтлер В.*, Квантовая теория улучшения, ИЛ, 1956.
59. *Pauling L.*, Nature of Chemical Bond, 3rd ed., 1959 (см. перевод: Л. Паулинг, Природа химической связи, ГОНТИ, 1947).
60. *Eyring H.*, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 2537 (1931).
61. *Okamoto G., Horiuti J., Hirota K.*, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 29, 223 (1936).
62. *Horiuti J., Toya T.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 11, 84 (1963).
63. *Horiuti J., Toya T.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 11, 174 (1963).
64. *Germer L. H., MacRae A. U.*, Journ. Chem. Phys., 37, 1382 (1962).
65. *Bethe H. A.*, Proc. Roy. Soc. (London), A150, 552 (1935); *Peierls R. E.*, Proc. Camb. Phil. Soc., 32, 471 (1936).
66. *Fowler R. H., Guggenheim E. A.*, Statistical Thermodynamics, Cambridge, New York, 1939 (см. перевод: Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949).
67. *Horiuti J., Hirota K.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 8, 51 (1960).
68. *Horiuti J.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 9, 143 (1961); см. [66], п. 70.
69. *Kinuyama T., Kwan T.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 4, 199 (1956—1957).
70. *Rideal E. K., Sweett F.*, Actes Congr. Intern. Catalyse, 2^e, Paris, 1960 (1961); Proc. Roy. Soc. (London), A237, 291 (1960).
71. *Wortman R., Gomer R., Lundy R.*, Journ. Chem. Phys., 27, 1099 (1957).
72. *Drain L. E., Morrison J. A.*, Trans. Farad. Soc., 49, 654 (1953); *Hill T. L.*, Journ. Chem. Phys., 17, 762 (1949).
73. *Langmuir I.*, Trans. Farad. Soc., 17, 617 (1922).
74. *Taylor H. S.*, Proc. Roy. Soc. (London), A108, 105 (1925).
75. *Sips R.*, Journ. Chem. Phys., 16, 490 (1948); 18, 1024 (1950).
76. *Todes O. M., Bondareva A. K.*, Журнал прикладной химии, 21, 693 (1948).
77. *Кейер Н. П., Рогинский С. З.*, ДАН СССР, 57, 157 (1947).
78. *Кейер Н. П.*, Проблемы кинетики и катализа, 8, 224 (1955).
79. *Рогинский С. З.*, Теоретические основы изотопного метода исследования химических реакций, М., 1956, стр. 527.
80. *Bliznakov, Karamanova J.*, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 15 (1962); *Bliznakov G.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 10, 183 (1962).
81. *Toya T.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 9, 134 (1961).
82. *Hickmott T. W., Ehrlich G.*, Phys. Chem. Solids, 5, 47 (1958).
83. *Horiuti J.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 9, 108 (1961); Pure Appl. Chem., 5, 641 (1962).
84. *Bauer E.*, Phys. Rev., 123, 1206 (1961); Adsorption et Croissance Cristalline (Paris, 1965), p. 2048; Surface Science, 7, 351 (1967).
85. *Germer L. H.*, Surface Science, 5, 147 (1966).
86. *Kavtaradze N. N.*, Journ. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 13, 196 (1966).
87. *Волькенштейн Ф. Ф.*, Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.

Дополнительная литература

- Томашек М., Коутецкий Я., в сб. «Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках», изд-во «Мир», 1969, стр. 71.
- Пешев О., там же, стр. 94.
- Мясников И. А., там же, стр. 111.
- Боонстра А., Поверхностные свойства германия, изд-во «Мир», 1969.
- Литтл Л., Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, изд-во «Мир», 1969.
- Казанский В. Б., Проблемы кинетики и катализа, **12, 36 (1968)**.
- Третьяков И. И., Баловнев Ю. А., в сб. «Механизм взаимодействия металлов с газами», изд-во «Наука», М., 1964, стр. 50.

Перенос и рассеяние у поверхности кристалла

*Р. Ф. Грин**

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Уже давно было обнаружено, что удельное сопротивление металлов оказывается выше в тонких пленках и проволоках, чем в объеме. Дж. Дж. Томсон [1] предложил объяснение этого эффекта с точки зрения новой (для того времени) и предварительной модели электронного газа, описывающей металлическую проводимость. В то время как за объемное удельное сопротивление ответственны столкновения электронов в объеме, за добавочное сопротивление должны быть ответственны, согласно Томсону, столкновения электронов с поверхностью. Однако добавочное сопротивление будет достаточно малым до тех пор, пока столкновения с поверхностью не станут столь же частыми, как и столкновения в объеме, т. е. до тех пор, пока толщина образца d не станет сравнимой с объемной длиной свободного пробега l .

Объяснение Томсоном этого *размерного эффекта* было правильным. Введением понятий длины свободного пробега в объеме и поверхностного рассеяния он открыл новый путь развития в области физики объема и поверхности твердого тела, который остается основным до наших дней.

Сегодня в физике поверхности мы должны поставить следующие вопросы: как изменяют идеальная и неидеальная поверхности электронную структуру объема благодаря смещению и рассеянию блоховских состояний? как это смещение и рассеяние связаны с теорией явлений переноса и к каким явлениям они приводят? способны ли эти теории объяснить многочисленные эксперименты, в которых поверхностные явления существенны? как поверхностные явления зависят от структуры объема и как влияют на нее?

Диапазон связанных с поверхностью электронных явлений в настоящее время очень широк. Сюда относятся не только уже изученные размерные эффекты в тонких пленках, тонких проволоках и в «усах» (в металлах, полуметаллах и полупроводни-

* R. F. Greene, U. S. Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Spring, Maryland.

ках) в различных магнитных полях, но и многие важные аналогичные размерного эффекта, связанные с относительным размером l и какой-нибудь другой характеристической длиной. В связи с аномальным скин-эффектом вводятся в рассмотрение толщина скин-слоя δ , а на высоких частотах — расстояние l_ω , проходимое электроном за один период высокочастотного поля. Эффект поля в полупроводниках, еще один аналог размерного эффекта, связан с длиной электростатического экранирования L и в узких каналах с длиной волны электрона λ .

Эти явления переноса, в которых электрон остается связанным с поверхностным барьером или остается близким к нему, составляют предмет данной главы. Однако очень близкие физические представления могут быть развиты и в отношении не обсуждаемых здесь других явлений, в которых электроны проникают через поверхность в вакуум или падают на нее из вакуума — термоионная и полевая эмиссии, туннелирование через барьеры, дифракция медленных электронов и т. д.

§ 2. МЕТОД БОЛЬЦМАНА — ФУКСА

В своей ранней работе [1] Томсон оперирует с простой длиной свободного пробега и «кинетическими» параметрами, которые Нордгейм [2], Ловел [3] и другие ввели в модель металла Зоммерфельда. Благодаря усилиям Чемберса [5] кинетический метод достиг завершенной количественной, хотя и менее простой формы. Этот кинетический метод кажется отличным от метода уравнения Больцмана, введенного ранее Фуксом [6, 7], который мы опишем ниже, хотя в действительности он эквивалентен методу Фукса. (Соотношение между кинетическим методом и методом Больцмана—Фукса рассмотрено в приложении.)

В методе Больцмана—Фукса предположено, что явления могут быть проанализированы с помощью функции распределения электронов $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, которая в свою очередь является решением уравнения Больцмана:

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f - e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{H}}{c} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_s, \quad (2.1)$$

где \mathbf{r} и \mathbf{p} — положение и импульс частицы, которые канонически сопряжены в отсутствие рассеяния, и где $\partial f / \partial t \Big|_s d^3r d^3p$ есть полный темп рассеяния в элемент $d^3r d^3p$. (Мы везде используем гауссову систему единиц.) Всегда удобно разделить f и E на равновесную и неравновесную части:

$$f = f_e + f_1; \quad E = E_e + E_1. \quad (2.2a)$$

Тогда

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} = 0 = \frac{\partial f_e}{\partial t} \Big|_s. \quad (2.2б)$$

Если существует градиент температуры, мы должны также различать равновесную и локально-равновесную форму f . Вычитая равновесные члены и полагая E_1 достаточно малым, так что неомический член в $E_1 \cdot \nabla_p f_1$ можно опустить, из (2.1) получаем

$$\mathbf{v} \cdot \nabla f_1 - e \mathbf{E}_e \cdot \nabla_p f_1 + \frac{\partial f_1}{\partial t} - e \mathbf{E}_1 \cdot \nabla_p f_e - \\ - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \cdot \nabla_p f_1 = \frac{\partial f_1}{\partial t} \Big|_s. \quad (2.3a)$$

Обычно здесь делается приближение времени релаксации:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} \Big|_s = - \frac{f_1}{\tau}. \quad (2.3b)$$

Первые два члена левой части уравнения (2.3a), отсутствующие в теории явлений переноса в объеме, описывают сильные пространственные неоднородности, которые имеют место вблизи поверхности.

Присутствие ∇f_1 в уравнении (2.3a) является напоминанием о том, что речь идет о краевой задаче. Конкретное решение $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ будет определено только в том случае, если будут наложены подходящие граничные условия. В своей теории проводимости тонких металлических пленок Фукс [6] ввел простое и правдоподобное граничное условие, которое с тех пор без какого-либо специального обоснования используется и для полупроводников и для полуметаллов. Граничное условие Фукса может быть записано в виде

$$f_1(r_s, \hat{p}) = \mathcal{P} f_1(r_s, p), \quad (2.4)$$

где r_s — координата частицы на поверхности, p — импульс падающей частицы, \hat{p} — импульс зеркально отраженной частицы. Отражательная способность поверхности определяется параметром Фукса \mathcal{P} , который обычно выбирается так, чтобы получить наилучшее согласие теории с экспериментом; конкретные данные о влиянии поверхности на электроны обычно отсутствуют. Так как значение $\mathcal{P}=1$, очевидно, соответствует зеркальному отражению электронов, а $\mathcal{P}=0$ соответствует поверхности, которая хаотически рассеивает электроны, кажется достаточно правдоподобным интерпретировать промежуточные значения \mathcal{P} как вероятность зеркального отражения. Физическое обоснование и физический смысл граничных условий Фукса будут рассмотрены в § 6.

Важно отметить, что, поскольку уравнение (2.3a) не содержит никаких определенных предположений о природе поверхности, в методе Больцмана—Фукса все относящиеся к делу свой-

ства поверхности входят в теорию явлений переноса через граничные условия Фукса, т. е. через единственный параметр \mathcal{P} . Не удивительно, если бы граничное условие Фукса [уравнение (2.4)] оказалось бы слишком большим упрощением реальной ситуации.

§ 3. РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

1. Удельное сопротивление тонких металлических пленок и проволок

Простейшей иллюстрацией метода Больцмана—Фукса являются расчеты средней удельной проводимости тонких металлических пленок, проведенные Фуксом [6]. Для пленки, заключенной в области $-d/2 \leq z \leq d/2$ и обладающей простыми изоэнергетическими поверхностями $\varepsilon = mv^2/2$, уравнение Больцмана (2.3) приводится к виду

$$v_z \frac{df_1}{dz} - eE_x v_x f'_e = - \frac{f_1}{\tau}$$

или

$$\frac{d}{dz} \left[f_1 \exp \frac{z}{\tau v_z} \right] = f_{11} \frac{d}{dz} \exp \frac{z}{\tau v_z}, \quad (3.1a)$$

где

$$f_{11} = -e\tau v_x E_x f'_e \quad \left(f'_e \equiv \frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right) \quad (3.1b)$$

— функция распределения из теории объемной проводимости. Используя граничное условие Фукса (2.4) для обеих поверхностей

$$f_1 \left(-\frac{d}{2}, v_z \right) = \mathcal{P} f_1 \left(-\frac{d}{2}, -v_z \right) \quad \text{для } v_z > 0, \quad (3.2a)$$

$$f_1 \left(\frac{d}{2}, v_z \right) = \mathcal{P} f_1 \left(\frac{d}{2}, -v_z \right) \quad \text{для } v_z < 0 \quad (3.2b)$$

и используя подходящее условие симметрии

$$f_1(z, v_z) = f_1(-z, -v_z), \quad (3.3)$$

находим

$$f_1(z, v_z) = f_{11} \left\{ 1 - \frac{(1 - \mathcal{P}) \exp(-z/\tau v_z - d/2\tau v_z)}{1 - \mathcal{P} \exp(-d/\tau v_z)} \right\} \quad \text{для } v_z > 0. \quad (3.4)$$

Теперь без дальнейших расчетов можно сделать ряд существенных физических заключений: $f_1 = f_{11}$, когда $\mathcal{P} = 1$, т. е. нет

никакого размерного эффекта для зеркально отражающих поверхностей при сферических изоэнергетических поверхностях. Кроме того, если мы запишем компоненты плотности тока в виде

$$j_x = 2(2\pi m\hbar)^{-3} \int dv_x \int dv_y \int dv_z (-ev_x) f_1, \quad (3.5)$$

то мы увидим, что граничное условие Фукса делает f_1 нечетной функцией v_x , и, таким образом, при любом рассмотрении $j_z = 0$.

Удобной для наблюдения величиной является σ/σ_0 — отношение средней удельной проводимости к объемной. Средняя удельная проводимость σ получается интегрированием j_x по всему сечению пленки. Если принять во внимание вырожденную статистику для электронов, то интегрирование элементарно; оно проведено в [7] с использованием табулированных функций от l/d . Мы не будем вдаваться в детали этих расчетов, а вместо этого рассмотрим два предельных случая для $\mathcal{P} = 0$:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8} \frac{l}{d} \quad \text{для} \quad \frac{l}{d} \ll 1, \quad (3.6a)$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{4}{3} \frac{l/d}{\ln(l/d)} \quad \text{для} \quad \frac{l}{d} \gg 1. \quad (3.6b)$$

Оба предельных случая получены Ловелом, использовавшим в качестве параметра длину свободного пробега [3].

Сравнение с экспериментом трудно, потому что пленки должны быть приготовлены без дефектов и в них должны быть исключены любые механизмы рассеяния, не связанные с поверхностью. Эксперименты обычно проводились при низких температурах, когда средняя длина свободного пробега наибольшая и можно получить большое отношение l/d , не прибегая к крайне тонким пленкам. Первые надежные данные были, видимо, получены Эндрю [8] в 1949 г. на тонких прокатанных пленках олова при температуре 3,8 К, когда l достигала 10^{-2} см.

Ранние измерения размерного эффекта давали значительно лучшее согласие с теорией при $\mathcal{P} = 0$, чем при $\mathcal{P} = 1$ (см. [7]), поэтому в течение некоторого времени возможность зеркального рассеяния серьезно не принималась в расчет. Однако в 1960 г. было получено безусловное доказательство частичной зеркальности в полуметалле висмуте [9], а позже — в золоте, серебре, олове и свинце [10—16]. Некоторые указания на частичную зеркальность были получены также при изучении сопротивления «усов» из цинка [17] и меди [18]. Более веские доказательства частичной зеркальности дают некоторые квантовые эффекты в явлениях переноса, рассмотренные в § 9.

2. Размерный эффект в магнитосопротивлении

Магнитное поле всегда увеличивает объемное сопротивление [19]. Однако Макдональд [20] обнаружил, что сопротивление тонкой натриевой проволоки уменьшается в продольном магнитном поле H , а в поперечном поле сначала растет, а затем убывает. Это отрицательное продольное магнитосопротивление, как выяснил Макдональд [20], вызвано спиральными орбитами электронов в магнитном поле, которые предотвращают попадание определенной части электронов на рассеивающую поверхность. Чемберс [5] дал аналитический расчет этого эффекта (для случая $\mathcal{P} = 0$), продемонстрировав тем самым эффективность своего кинетического метода (см. приложение).

Зондхаймер [21] довел до конца теоретический анализ поперечного магнитосопротивления $\Delta\rho_T$ тонкой пленки (H перпендикулярно поверхности), проведенный методом Больцмана—Фукса. Он получил, что $\Delta\rho_T$ является осциллирующей функцией H . Природа этих осцилляций, однако, оставалась неясной до работы Чемберса [5] (см. приложение). Эти осцилляции наблюдались в индии [22] и в алюминии [23].

И продольный и поперечный размерные эффекты в магнитосопротивлении проявляются на сложном фоне объемного магнитосопротивления, которое чувствительно как к деталям топологии поверхности Ферми [19], так и к деталям механизмов объемного рассеяния. Поскольку такие эксперименты дают нам сравнительно мало сведений о физике поверхности, мы вынуждены отказать от их дальнейшего обсуждения.

§ 4. ЭФФЕКТ ПОЛЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Шокли и Пирсон [24] показали, что легко наводимый внешним полем пространственный заряд [25] под поверхностью полупроводника может переносить измеримый ток. Закон Гаусса связывает величину пространственного заряда Q_{sc} с внутренним электростатическим полем E_s на границе полупроводникового кристалла:

$$E_s = \frac{4\pi Q_{sc}}{\kappa}. \quad (4.1)$$

Внешнее поле, с другой стороны, определяется полным поверхностным зарядом $Q_{sc} + Q_{ss}$, где Q_{ss} — заряд, локализованный в поверхностных состояниях [26]. Так как область приповерхностного пространственного заряда (ОПЗ), в которой заключены дополнительные носители, обычно имеет глубину 10^{-4} — 10^{-6} см, следует ожидать размерного эффекта уменьшения подвижности, что и показал Шриффер [27], используя метод Больцмана—

Фукса. Уменьшение подвижности происходит из-за рассеяния на физической поверхности, а не на электростатическом потенциальном барьере, который образует ОПЗ.

В отсутствие поверхностного рассеяния дополнительная проводимость в ОПЗ может быть записана в виде

$$\Delta\sigma = \Delta N e \mu_n + \Delta P e \mu_p \quad (\text{зеркальная поверхность}), \quad (4.2)$$

где ¹⁾ μ_n и μ_p — объемные подвижности электронов и дырок, а величины

$$\Delta N = \int_0^{\infty} (n - n_b) dz, \quad (4.3a)$$

$$\Delta P = \int_0^{\infty} (p - p_b) dz \quad (4.3b)$$

представляют собой поверхностные избытки электронов и дырок [28—30].

Если имеется поверхностное рассеяние, мы должны заменить объемные подвижности поверхностными μ_{ns} и μ_{ps} , которые должны быть рассчитаны из соответствующей теории переноса, и тогда

$$\Delta\sigma = \Delta N e \mu_{ns} + \Delta P e \mu_{ps}. \quad (4.4)$$

Имеются и другие пути выражения вклада поверхности в рассеяние; например, удобной величиной часто является подвижность эффекта поля μ_{FE} :

$$\mu_{FE} \equiv e \frac{d\Delta\sigma}{dQ_{sc}}. \quad (4.5)$$

Так как в эксперименте можно менять Q_{sc} либо приложением напряжения к внешнему полевому электроду (эффект поля), либо выдержкой поверхности в различных газах, хемосорбция которых меняет число поверхностных состояний [31], естественно возникает вопрос, как поверхностная подвижность зависит от изгиба зон. Мэни и др. [32] провели недавно простой приближенный расчет этой зависимости от l и среднего расстояния L_c дополнительных носителей заряда от поверхности [см. уравнение (9.136)]. Формула Мэни [32] имеет вид

$$\frac{\mu_s}{\mu_b} = \left(1 + \frac{l}{L_c}\right)^{-1}, \quad (4.6)$$

¹⁾ Заметим, что $\Delta\sigma$ имеет размерность произведения удельной проводимости на длину. Отметим также, что уравнение (4.2) строго справедливо только для случая сферических изоэнергетических поверхностей.

где

$$L_c = \int z \frac{\Delta n}{n_b} dz = \frac{e}{kT} \frac{\Delta_s u}{E_s},$$

$$\frac{eE_s}{L_b kT} = \left. \frac{d \Delta u}{dz} \right|_s; \quad L_b = \left(\frac{4\pi e^2 n_b}{kT} \right)^{1/2}.$$

Индексы b и s относятся к объемным и поверхностным величинам соответственно. Так как L_c уменьшается с ростом ΔN (для простоты мы ограничимся обсуждением случая пренебрежимо малой плотности дырок), μ_s/μ_b должно монотонно уменьшаться с ростом ΔN . Физический смысл этого состоит, конечно, в том, что частота столкновений электронов с поверхностью растет с уменьшением L_c .

Вышеприведенная зависимость довольно хорошо согласуется с количественной теорией, начало которой было положено Шриффером [27]. Использованное Шриффером уравнение Больцмана имеет вид (полагаем $\varepsilon = p^2/2m$)

$$v_z \frac{\partial f_1}{\partial z} - \frac{eE_z}{m} \frac{\partial f_1}{\partial p_z} + \frac{f_1}{\tau} = eE_x v_x f'_e. \quad (4.7)$$

Оно отличается от уравнения (3.1a) для случая тонкой металлической пленки дополнительным членом, учитывающим поле пространственного заряда E_z ; этот член играет основную роль. При этом соответствующий электростатический потенциал появляется в крайне неоднородной равновесной функции распределения:

$$f_e = n_b \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(\Delta u - \frac{mv^2}{2kT} \right), \quad (4.8a)$$

где

$$\Delta u = \frac{e}{kT} [V(z) - V_b]; \quad E_z = - \frac{dV}{dz}. \quad (4.8b)$$

Шриффер решил уравнение Больцмана, проведя остроумное преобразование¹⁾ (v_z, z) -пространства в пространство (v_z, v) , где

$$v = \frac{mv_z^2}{2kT} - \Delta u. \quad (4.9a)$$

В новом пространстве уравнение Больцмана является обычным дифференциальным уравнением:

$$\frac{d}{dv_z} (f_1 \exp K) = f_{11} \frac{d}{dv_z} \exp K \quad (v = \text{const}), \quad (4.9b)$$

¹⁾ Математически — это метод характеристик, разбираемой в любом курсе дифференциальных уравнений в частных производных. Физически — это переход к системе координат, движущейся с электроном, что естественно в кинетическом методе (см. приложение).

где

$$K(v_z, v_{z1}, v) = - \int_{v_{z1}}^{v_z} \frac{m}{e\tau E_z} dv_z \quad (v = \text{const}) \quad (4.9в)$$

и где E_z рассматривается как функция v_z и v , а

$$f_{11} = - \frac{ev_x E_x f_e}{kT}. \quad (4.9г)$$

Интегрирование (4.9) становится простым в предположении о постоянстве τ , ибо тогда f_{11} может рассматриваться как функция v_x , v_y и v , но не v_z . Шриффер провел интегрирование для $\mathcal{P} = 0$, т. е. для случая, когда

$$f_1(v_{zs}, v) = 0, \quad (4.10а)$$

где v_{zs} — скорость электрона, покидающего поверхность с данным значением v :

$$v_{zs} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} (v + \Delta_s u)^{1/2} > 0. \quad (4.10б)$$

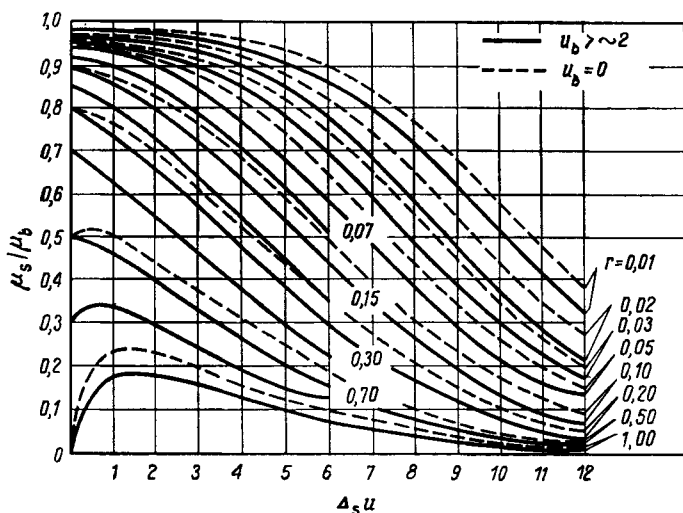
Шриффер использовал приближенный вид для E_z , который, хотя и пригоден для сильных инверсионных слоев, но не корректен в области, где $|\Delta u| \lesssim 1$,

Последующие работы [33, 34] исправили это положение, используя точное решение уравнения Пуассона (см. [32]). Типичный результат показан на фиг. 2.1. Характер зависимости $\mu_s/\mu_b(\Delta_s u)$ в общем такой, какого следовало ожидать из простых соображений, за исключением области плоских зон $|\Delta_s u| \lesssim 1$, где появляется неожиданный пик при $\Delta_s u = 0$ [33].

Сравнение теории с экспериментом сложно из-за трудности нахождения прямого метода измерения ΔN или изгиба зон $\Delta_s u$. Например, в эффекте поля заряд $Q_{ss} + Q_{sc}$ может быть измерен без больших затруднений, но произвести вычитание заряда в поверхностных состояниях трудно, за исключением того случая, когда поле прикладывается так быстро (импульсный эффект поля [35]), что Q_{ss} не успевает измениться (см. также гл. 6 книги [32]). Аналогичным методом является приложение нормального поля высокой частоты [36—41] и изучение комплексной подвижности эффекта поля μ_{FE} .

Трудность проведения прямых измерений электростатических величин ΔN или $\Delta_s u$ заставляет прибегать к косвенным методам, которые сводятся к измерению двух разных кинетических параметров, графическому изображению их функциональной зависимости и сравнению этой зависимости с теорией. Существует ряд методов такого сорта, среди которых могут быть упомянуты проведенные Харриком [42] измерения ИК-поглощения в ОПЗ

при многократном внутреннем отражении. Другим таким методом, предложенным Петрицем [43] и осуществленным Земелом и Петрицем [44—46], является одновременное измерение поверхностной проводимости, поверхностного коэффициента Холла и поверхностного магнитосопротивления. Анализ Петрица весьма грубый; он рассматривает ОПЗ и объем кристалла как обособленные физические области, параллельно соединенные только у электродов. При этом для каждой области задаются определенные значения толщины, проводимости, коэффициента Холла



Фиг. 2.1. Отношение подвижностей μ_s/μ_b в зависимости от изгиба зон $\Delta_s u$ [34]. $r=l/L_b$; l — средняя длина свободного пробега. Угловая зависимость поверхностного рассеяния не учитывалась.

и т. д. Эффекты, связанные со средней длиной свободного пробега, учитываются в поверхностной проводимости, эффекте Холла и магнитосопротивлении только путем искусственного уменьшения поверхностной подвижности μ_s .

Земел [45] и Амит [47] попытались решить проблему, используя метод Больцмана—Фукса. Их расчеты, однако, игнорировали возможность того, что неоднородные плотности тока вызывают появление неоднородных холловских полей. Эти расчеты предполагали также постоянство величины τ и сферичность изоэнергетических поверхностей, так что они не дают существенных вкладов объема в эффект Холла и магнитосопротивление. По этим причинам теория поверхностных гальваномангнитных эффектов должна быть признана находящейся в неудовлетворительном состоянии. Отдельные расчеты эффектов несферичности

изоэнергетических поверхностей и зависимости τ от энергии были сделаны Хэмом и Маттисом [48] и Бартлетом¹⁾. С другой стороны, Альберс [50] вернулся к простой формулировке Петрица, введя в нее эффекты несферичности изоэнергетических поверхностей.

Из большого числа экспериментальных исследований поверхностей германия и кремния [32, 35, 51—57] можно сделать заключение, что эти поверхности всегда сильно рассеивают, но параметр Фукса \mathcal{P} ни в коем случае не может быть принят всегда равным нулю.

Поверхностные гальваномагнитные эффекты изучались также в вырожденных полупроводниках: в германии, легированном золотом [58], и в PbSe [59]. В германии, легированном золотом, не было найдено никакого противоречия с предположением $\mathcal{P} = 0$. В вырожденном же PbSe была обнаружена высокая степень зеркальности. Катрич и др. [58] распространили теорию Шриффера на случай вырожденных полупроводников, предположив, однако, постоянство электрического поля в ОПЗ. Недавно разработанная Грином [62] количественная теория, использующая точное решение уравнения Пуассона в приближении Ферми—Томаса и содержащая некоторые другие усовершенствования, будет описана в § 5.

§ 5. УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА ФУКСА

Предположение о том, что параметр Фукса \mathcal{P} может зависеть от угла падения, т. е. от ориентации электронного k -вектора, было высказано Мэни²⁾ и появилось в простых моделях [62] механизмов поверхностного рассеяния. Однако важность такой зависимости выяснилась только в работе Обри и др. [63—66] по размерному эффекту в висмуте и в работе Грина [67] по полупроводникам.

Внимание было обращено на висмут, потому что он является одним из наиболее давно изучаемых материалов, которые дают четкое доказательство зеркального отражения электронов, участвующих в явлениях переноса. Этот вывод был сделан Смитом [68] при изучении аномального скин-эффекта и Фридманом и Кёнигом [9] на основании изучения собственно размерного эффекта. Последние обнаружили размерный эффект уменьшения удельной проводимости тонкого кристалла Bi при низких температурах, который, однако, выходил на насыщение при малых значениях

¹⁾ R. W. Bartlett, диссертация, Univ. Maryland, College Park, 1966, не опубликована.

²⁾ A. Many, частное сообщение.

l/d . Этот результат можно было объяснить, предположив несферичность масс электронов в висмуте (о чем уже говорилось в § 3) и $\mathcal{P} = 0$. Однако это заключение было отчасти омрачено данными [61], согласно которым неровности поверхности, нарушающие оптическую зеркальность, видимо, не влияют на отражательную способность электронов, участвующих в явлениях переноса. Это обстоятельство заставило Обри и др. [63] провести дополнительные тщательные измерения размерного эффекта при различных ориентациях поверхности. Снова было обнаружено насыщение в размерном эффекте уменьшения удельной проводимости, но величина этого насыщения не согласовалась с теориями Хэма и Маттиса [48] и Прайса [69]. Решающий шаг был сделан в работе [63, 64] введением величины $\mathcal{P} = 1$ для электронов, падающих под малыми углами относительно поверхности, и $\mathcal{P} = 0$ для электронов, падающих нормально к поверхности, с резким переходом от одного значения \mathcal{P} к другому при угле падения θ_0 , выбираемом из условия наилучшего согласования теории с экспериментом; посредством этого согласие теории с экспериментом было значительно улучшено. Недавно Пэррот [66] высказал ряд фундаментальных возражений против такого метода применения граничного условия Фукса. Эти возражения мы обсудим в § 9.

Флитнер [70] обратил внимание на удивительный результат теории переноса Грина и др. [33] для случая эффекта поля в полупроводниках, заключающийся в том, что μ_s имеет никообразную зависимость от изгиба зон $\Delta_s u$. Более тщательное рассмотрение теории [71] показало, что пик является неизбежным следствием теории Больцмана—Фукса в нелокальном случае $l/d > 1$, когда $\mathcal{P} = 0$. За одним возможным исключением¹⁾, пик никогда не наблюдался, даже когда l/d превышало 2 (последнее реализовалось в случае поверхности InSb, исследованной Дэвисом [73]). В этом случае было усмотрено [62] явное противоречие между экспериментом и теорией Больцмана—Фукса. Работа Обри и др. на висмуте предлагала, однако, выход из положения — переработку теории явлений переноса на поверхности с учетом угловой зависимости параметра Фукса. Когда это было сделано [67], было найдено, что существование пика определяется зависимостью $\mathcal{P}(\theta)$, а именно пик предсказывается тогда и только тогда, когда $\mathcal{P} = 0$ для электронов, падающих касательно к поверхности.

Основываясь на сильном уменьшении подвижности, на отсутствии пика почти во всех полупроводниках, а также на некоторых деталях механизма рассеяния, которые будут обсуждены

¹⁾ С. Н. Carmean, диссертация, Pennsylvania State Univ., University Park, 1965, не опубликована.

в § 8, Грин [67] предположил, что в полупроводниках параметр \mathcal{P} в общем виде описывается функцией, монотонно убывающей от $\mathcal{P} = 1$ до $\mathcal{P} \ll 1$, когда угол падения уменьшается от $\pi/2$ (скользящее падение) до нуля (нормальное падение). Такое представление согласуется также со слабым уменьшением подвижности, обнаруженном [59] в слоях обогащения на вырожденных полупроводниках, поскольку, как показано теорией [60], μ_s зависит только от функции распределения электронов, касательно падающих на поверхность, т. е. электронов в узкой экваториальной зоне поверхности Ферми, параллельной физической поверхности.

В свете вышесказанного важно посмотреть, могут ли быть лучше поняты некоторые прежде непонятные экспериментальные результаты [53] при привлечении к рассмотрению угловой зависимости параметра \mathcal{P} . Важно также выяснить, какие эксперименты могут быть лучше всего использованы для изучения особенностей $\mathcal{P}(\theta)$.

§ 6. ОБОСНОВАННОСТЬ МЕТОДА БОЛЬЦМАНА—ФУКСА

Могут возникнуть различные вопросы относительно обоснованности метода Больцмана—Фукса при рассмотрении поверхностных эффектов в явлениях переноса электронов. Прежде всего, граничное условие Фукса является простым и правдоподобным предположением, но, конечно, было бы лучше вывести граничные условия переноса из основных представлений, используемых в теории отражения и рассеяния электронов на поверхности кристалла. Такая задача обсуждается в этом и следующем параграфах. На более глубоком, квантовом уровне может встать вопрос [74] о законности использования вблизи поверхности классической функции распределения $f(r, p)$ ввиду того, что r и p для электрона являются некоммутирующими переменными и потому не могут быть одновременно точно определены. Эти вопросы обсуждены в § 9.

Хотя граничное условие Фукса является центральным моментом при интерпретации широкого класса физических явлений, опубликовано очень мало работ о его природе и связи с атомной структурой поверхности. Только совсем недавно было показано [75], что граничное условие для явлений переноса может быть действительно выведено из простейших свойств электронов, участвующих в явлениях переноса вблизи поверхности. Первым предположением является то, что поверхность кристалла, представляющая собой чистую, ненарушенную атомную плоскость, должна действовать как зеркальный отражатель электронов, участвующих в явлениях переноса, и что за рассеяние ответст-

венны дефекты и фононы решетки. Однако зеркальное отражение само по себе может быть достаточно сложным явлением, определяемым остаточной трансляционной симметрией ограниченного кристалла (этот вопрос будет обсужден в § 8). Вторым предположением является допущение о том, что полный ток через поверхность исчезающе мал.

Полуклассическое описание зеркального и диффузного отражений начинается с рассмотрения вероятности $\omega(k^-|k^+)d^3k^+$ того, что падающий электрон с вектором k^- будет отражен в область d^3k^+ k -пространства. Величина $\omega(k^-|k^+)$ также описывает отношение между *нормальными компонентами* падающей и отраженной плотностей тока. Если число электронов с вектором k^- , ударяющихся о площадь A_z за секунду, равно $j_z(k^-)A_z$, то результирующее число электронов, попадающих с A_z в элемент d^3k^+ k -пространства, будет $j_z(k^-)\omega(k^-|k^+)d^3k^+A_z$. Суммируя вклады от *всех* направлений падения, получаем

$$\int A_z j_z(k^-) \omega(k^-|k^+) d^3k^- d^3k^+.$$

Это выражение можно также записать в виде $-A_z j_z(k^+)d^3k^+$, поэтому

$$-j_z(k^+) = \int j_z(k^-) \omega(k^-|k^+) d^3k^-.$$

Однако из совершенно общих соображений

$$j_z(k) = v_z(k) f(k), \quad (6.1)$$

где v_z — нормальная компонента скорости. Таким образом, мы получим

$$v_z(k^+) f(k^+) = \int v_z(k^-) f(k^-) \omega(k^-|k^+) d^3k^-. \quad (6.2)$$

[Конечно, интеграл в уравнении (6.2) берется только по половине k -пространства, соответствующей падающему потоку электронов.] Мы можем применить уравнение (6.2) к частному случаю равновесия (равновесные величины пометим знаком e), предположив для простоты, что все процессы отражения квазиупруги. Тогда уравнение (6.2) дает

$$v_z(k^+) = - \int v_z(k^-) \omega_e(k^-|k^+) d^3k^- \quad (6.3)$$

и

$$f_1(k^+) v_z(k^+) = - \int v_z(k^-) \{ f_1(k^-) \omega_e(k^-|k^+) + f_e \omega_1(k^-|k^+) \} d^3k^-, \quad (6.4)$$

где $f = f_e + f_1$, $\omega = \omega_e + \omega_1$, и малый неомический член $f_1 \omega_1$ опущен.

Так как $\omega(k^- | k^+) d^3k^+$ есть вероятность, имеется второе условие нормировки

$$1 = \int \omega(k^- | k^+) d^3k^+. \quad (6.5)$$

Вид этих уравнений в нескольких частных случаях был получен Молайнером и Саймонсом [76, 77], но без учета различия между ω и ω_e . Эти авторы также предложили выразить микроскопическую обратимость следующим образом:

$$v_z(k^-) \omega(k^- | k^+) = -v_z(\hat{k}^+) \omega(\hat{k}^+ | \hat{k}^-), \quad (6.6)$$

где \hat{k} обозначает зеркальное отображение k , полученное изменением знака нормальной компоненты k . [Мы будем считать, что уравнение (6.6) применимо только к случаю равновесия.]

Чтобы вывести граничные условия для явлений переноса, мы должны ввести первое предположение, упомянутое выше. Это заставляет нас включить в $\omega(k^- | k^+)$ вклады как от зеркального, так и от диффузного отражений. Зеркальное отражение соответствует сингулярности при $k^- = k^+$:

$$\omega(k^- | k^+) = W_0(k^+) \delta(k^- - \hat{k}^+) + [1 - f(k^+)] \omega_s(k^- | k^+), \quad (6.7)$$

где $\omega_s(k^- | k^+)$ описывает диффузное отражение и имеет множитель $[1 - f(k^+)]$. Никакого множителя такого сорта нет у члена W_0 , описывающего зеркальное отражение, так как k^+ и \hat{k}^+ описывают по существу одну и ту же стоячую волну. Величина W_0 , называемая кинетической зеркальностью [75], есть вероятность того, что падающий электрон не претерпит рассеяния. Ее не следует смешивать с параметром Фукса [75]!

Мы можем пренебречь изменениями в $\omega_s(k^- | k^+)$, вызванными отклонением от равновесия, но не изменениями в ω и W_0 :

$$\omega_e(k^- | k^+) = W_{0e}(k^+) \delta(k^- - \hat{k}^+) + [1 - f_e(k^+)] \omega_s(k^- | k^+), \quad (6.8a)$$

$$\omega_1(k^- | k^+) = W_{01}(k^+) \delta(k^- - \hat{k}^+) + f_1(k^+) \omega_s(k^- | k^+). \quad (6.8b)$$

Используя (6.3) и (6.4), приведем эти равенства к условиям для W_{01} и W_{0e} :

$$0 = W_{01}(\hat{k}^-) - \int f_1(k^+) \omega_s(k^- | k^+) d^3k^+, \quad (6.9a)$$

$$1 = W_{0e}(k^+) + [1 - f_e] W_s(k^+), \quad (6.9b)$$

где

$$W_s(k^+) = \int \frac{-v_z(k^-)}{v_z(k^+)} \omega_s(k^- | k^+) d^3k^-. \quad (6.9b)$$

Теперь, применяя (6.8) и (6.9) к (6.4) и используя $v_z(\widehat{k}^+) = -v_z(k^+)$, мы найдем

$$f_1(k^+)(1 + f_e W_s) = W_{0e}(k^+) f_1(\widehat{k}^+) + f_e W_{01}(k^+) + (1 - f_e) \int \left[\frac{-v_z(k^-)}{v_z(k^+)} \right] f_1(k^-) \omega_s(k^- | k^+) d^3 k^-. \quad (6.10)$$

Это основное граничное условие для явлений переноса. Член W_{01} обычно можно опустить, а два оставшихся члена представляют собой вклад в плотность отраженного тока зеркального и диффузного отражений соответственно.

Так как, к сожалению, вышеприведенные граничные условия имеют сложный вид, естественно возникает вопрос, какие приближения надо сделать, чтобы привести их к виду Фукса, в котором $f_1(k^+)$ зависит от $f_1(k^-)$ только для $k^- = \widehat{k}^+$. В общем виде такое приведение сделать нельзя. Если мы приблизим (6.10) насколько возможно к форме Фукса (2.4), то получим « \mathcal{P} » в виде

$$\begin{aligned} \text{«}\mathcal{P}\text{»} = & (1 + f_e W_s)^{-1} \left\{ W_{se}(k^+) + \right. \\ & \left. + (1 - f_e) \int \left[\frac{-v_z(k^-)}{v_z(k^+)} \right] \frac{f_1(k^-)}{f_1(k^+)} \omega_s(- | +) d^3 k^- \right\}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Величина \mathcal{P} не независима от конкретного вида распределения падающего потока и, таким образом, имеет разный вид в разного рода поверхностных явлениях переноса.

Теперь мы выберем, отчасти произвольно, характерную форму для \mathcal{P} , которая создается распределением падающего потока с той же самой угловой зависимостью, что и у функции распределения для объемной проводимости [19]:

$$f_{11} = -e\tau v_x E_x f'_e. \quad (6.12)$$

Вводя сферические координаты в k -пространстве так, чтобы $\theta = 0$ в направлении $+z$ и $\varphi = 0$ в направлении $+x$, и замечая, что ω_s должна быть четной функцией $\Delta\varphi = \varphi_- - \varphi_+$, из (6.11) и (6.12) получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(k^+) = & [1 + f_e W_{se}(k^+)]^{-1} \left[1 - (1 - f_e) \int d\mu_- \int \left(\frac{-\mu_-}{\mu_+} \right) \times \right. \\ & \left. \times \left(1 - \cos \Delta\varphi \sqrt{\frac{1 - \mu_-^2}{1 - \mu_+^2}} \right) \omega_s(\mu_-, \mu_+, \Delta\varphi) d\Delta\varphi \right]. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Параметр Фукса $\mathcal{P}(k^+)$ совершенно отличен от кинетической зеркальности W_{0e} в значительной степени потому, что при рассея-

нии под малыми углами величина $(k^+ - \hat{k}^-)$ дает малый вклад в \mathcal{P} (см. также уравнение (16) в [75]).

Получив явный вид \mathcal{P} , мы определили физический смысл граничного условия Фукса. Мы также получили способ, которым \mathcal{P} можно рассчитать из любой модели поверхностного рассеяния. Примеры таких расчетов $\omega_s(-|+)$ для частных моделей рассмотрены в § 7. Ясно также, что требуется обобщение на случай более сложных форм зеркального отражения, которые имеют место при реальных изоэнергетических поверхностях в объеме кристаллов.

§ 7. МЕХАНИЗМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО РАССЕЯНИЯ

Мы отложим обсуждение типов зеркального отражения, ожидаемых для электронов проводимости на идеальной поверхности кристалла, до § 8. В этом параграфе мы постулируем эту зеркальность и наложение на нее различных механизмов поверхностного рассеяния. Теория этих явлений находится на очень ранней стадии, и, следовательно, подходящим будет обсуждение в приближении свободных электронов. В этом приближении зеркальность электронных отражений означает сохранение компонент как импульса, так и скорости, параллельных поверхности.

Простейшим видом несовершенства являются заряженные центры, хаотически расположенные на поверхности кристалла. Этот случай описан в п. 1. В п. 2 мы рассмотрим поверхностное рассеяние на тепловых колебаниях. В п. 3 мы рассмотрим влияние неровностей, размеры которых больше межатомных расстояний. Конечной целью таких теорий является расчет \mathcal{P} . Для этого необходим метод расчета типа формулы (6.13).

Хотя теоретическая трактовка этих механизмов рассеяния еще очень сыра, она проясняет некоторые общие тенденции, которые, вероятно, снова будут проявляться в будущих улучшенных теориях. Имеется сильная угловая зависимость параметра \mathcal{P} , причем \mathcal{P} имеет тенденцию быть более близким к единице для электронов при скользящем падении, чем при нормальном.

1. Рассеяние на локальных поверхностных зарядах

Теория этого эффекта [78] совершенно подобна теории Конуэлл—Вайскопфа (см. [79]) рассеяния на заряженных примесях в объеме полупроводника, однако благодаря расположению рассеивающих центров на поверхности кристалла появляются два новых эффекта с конкурирующим влиянием на угловую зависимость \mathcal{P} . Первый эффект заключается в том, что падающая волна Блоха данной энергии будет пересекать тем большее число

рассеивающих центров на площади волнового фронта, чем ближе k к направлению, касательному к поверхности. Вторым эффектом выражается в частичном подавлении интеграла перекрытия от $|\psi|^2$ (амплитуды волновой функции после рассеяния), причем при касательном падении подавление будет большим.

Легко видеть, что второй эффект сильнее первого, когда k^{-1} больше размеров центра рассеяния. Отражательная способность тогда грубо выразится как

$$1 - \mathcal{P} \approx \int d\mu_+ \int \frac{N}{-\mu_-} |\langle -|v|+ \rangle|^2 d\varphi_+, \quad (7.1)$$

где μ_- — косинус угла падения, N — плотность поверхностных центров рассеяния. Величина $N/(-\mu_-)$ отражает вклад первого эффекта, а величина амплитуды после рассеяния $\langle -|v|+ \rangle$ — вклад второго эффекта. Если

$$\psi = \exp [i(k_x x + k_y y)] \sin k_z z \approx \exp [i(k_x x + k_y y)] k_z z,$$

то

$$\langle -|v|+ \rangle \sim \mu_- \mu_+ q_0^2, \quad (7.2)$$

где q_0^{-1} — характерный размер для рассеивающего потенциала V . Тогда

$$1 - \mathcal{P} \sim \mu_-.$$

Таким образом, мы ожидаем, что отражение электронов, падающих касательно к поверхности, является в большей степени зеркальным, чем отражение нормально падающих электронов, в противоположность классическому случаю (когда электрон рассматривается как частица).

Чтобы решить эту проблему аналитически, Грин и О'Доннел [78] ввели грубую идеализацию, представив поверхность как резкий потенциальный барьер бесконечной высоты и представив рассеивающие центры кулоновскими потенциалами с объемным экранированием. Проблема рассеяния решена в первом борновском приближении, в котором рассеянная волна u_{k^-} удовлетворяет условию

$$(\nabla^2 + k^2) u_{k^-} = \frac{2mV}{\hbar^2} \varphi_{k^-} \quad (z \geq 0), \quad (7.3a)$$

$$u_{k^-} = 0 \quad (z < 0), \quad (7.3b)$$

где

$$\varphi_{k^-} = 2(2\pi)^{-3/2} \sin k_z \exp i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{p}, \quad (7.3b)$$

$$\mathbf{k}_{\parallel} = (k_r, k_p, 0)$$

представляет собой функцию невозмущенной стоячей волны,

описывающей зеркальное отражение. Решение (7.3) может быть выражено через функцию Грина G , полученную методом отображения из функции Грина для свободной частицы (для уходящих волн):

$$u_{k^-}(\mathbf{r}) = \int \frac{2mV(\mathbf{r}')}{\hbar^2} \varphi_{k^-}(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3r', \quad (7.4)$$

где

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\exp ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{\exp ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_2|}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_2|} \quad (7.5)$$

и где $\mathbf{r}'_2 = (x', y', -z')$ есть зеркальное изображение $\mathbf{r}' = (x', y', z')$. Пренебрегая изменением диэлектрических свойств на поверхности, потенциал рассеивающего центра можно записать в виде

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\kappa r} \exp(-q_0 r), \quad (7.6)$$

где κ — статическая диэлектрическая проницаемость. В асимптотической области $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$ рассеянная волна будет иметь вид

$$u_{k^-}(\mathbf{r}) = ig(k^- | k^+) r^{-1} \exp ikr, \quad (7.7a)$$

где

$$g(k^- | k^+) = \frac{2me^2}{(2\pi)^{3/2} \hbar^2} \left\{ \frac{1}{q_0^2 + (k^+ - k)^2} - \frac{1}{q_0^2 + (k^+ - k_i^-)^2} \right\} \quad (7.7b)$$

и где $k_i^- = (k_x^-, k_y^-, -k_z^-)$ есть зеркальное отображение вектора $k^- = (k_x^-, k_y^-, k_z^-)$. Это соответствует $Nv|u_{k^-}|2r^2 d\mu_+ d\varphi_+ = Nvg^2 d\mu_+ d\varphi_+$ электронам, уходящим в телесный угол $d\mu_+ d\varphi_+$. Падающий поток равен $(-v\mu_-)/(2\pi)^3$, так что дифференциальная вероятность рассеяния равна

$$\omega_s(\mu_-, \varphi_- | \mu_+, \varphi_+) = \frac{(2\pi)^3 Ng(\mu_-, \varphi_- | \mu_+, \varphi_+)^2}{-\mu_-} = \quad (7.8a)$$

$$= \frac{N\sigma_0 \varepsilon^2}{-2\pi\mu_-} \left\{ [1 + \varepsilon^2 + \mu_- \mu_+ - (1 - \mu_-^2)^{1/2} (1 - \mu_+^2)^{1/2} \cos \Delta\varphi]^{-1} - [1 + \varepsilon^2 - \mu_+ \mu_- - (1 - \mu_-^2)^{1/2} (1 - \mu_+^2)^{1/2} \cos \Delta\varphi]^{-1} \right\}, \quad (7.8b)$$

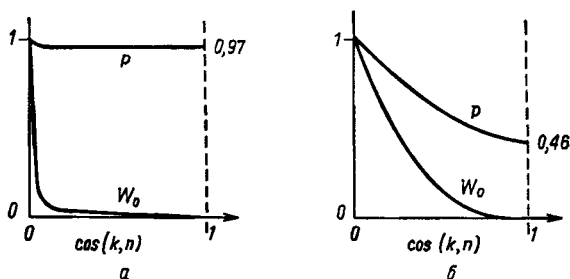
где

$$\varepsilon^2 = \frac{g_0^2}{2k^2},$$

$$\varepsilon^2 \sigma_0 = 2\pi \left(\frac{me^2}{\hbar^2 k^2 \kappa} \right)^2, \quad (7.8b)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_+ - \varphi_-$$

(σ_0 — обычное полное эффективное сечение кулоновского рассеяния).



Фиг. 2.2. Угловая зависимость \mathcal{P} и W_0 для тепловых электронов при рассеянии на локальных поверхностных зарядах.

$\hbar^2 k^2 = 2mkT$, $T = 100$ К, $\kappa = 16$, $m/m_0 = 0.3$. а) $n = 10^{16}$ см $^{-3}$, $N = 6,5 \cdot 10^9$ см $^{-2}$; б) $n = 10^{18}$ см $^{-3}$, $N = 3,8 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$.

Параметр Фукса \mathcal{P} и кинетическая зеркальность W_0 могут быть тогда оценены с помощью метода, изложенного в § 6. Это приводит к следующему выражению:

$$W_0(\mu_+) = 1 - \frac{N\varepsilon^2\sigma_0}{\mu_+} \left[\frac{2}{\varepsilon^2(2 + \varepsilon^2)} - \frac{1}{\mu_+ r} \ln \left(\frac{r + \mu_+}{r - \mu_+} \right) \right], \quad (7.9a)$$

$$\mathcal{P}(\mu_+) = 1 - \frac{N\varepsilon^2\sigma_0}{\mu_+} \left[-\frac{2}{2 + \varepsilon^2} - \frac{\mu_+^2}{1 - \mu_+^2} \ln \left(\frac{2 + \varepsilon^2}{\varepsilon^2} \right) + \frac{\varepsilon^2 + \mu_+^2}{\mu_+(1 - \mu_+)r} \ln \left(\frac{r + \mu_+}{r - \mu_+} \right) \right], \quad (7.9б)$$

где

$$r \equiv \sqrt{(1 + \varepsilon^2)^2 + \mu_+^2} - 1. \quad (7.9в)$$

В полупроводниках наиболее интересной областью является $\varepsilon^2 \ll 1$, в которой эти формулы упрощаются. Мы проведем эту операцию в предельных областях μ_+ :

а) Нормальное падение, $\mu_+ \rightarrow 1$:

$$W_0 \rightarrow 1 - N\sigma_0, \quad (7.10a)$$

$$\mathcal{P} \rightarrow 1 - N\sigma_0\varepsilon^2 \left[\ln \left(\frac{1}{\varepsilon^2} \right) - 2 \right]. \quad (7.10б)$$

б) Касательное падение, $\mu_+ \rightarrow 0$:

$$W_0 \rightarrow 1 - N\sigma_0\mu_+ \frac{1}{3\varepsilon^2}, \quad (7.11a)$$

$$\mathcal{P} \rightarrow 1 - \frac{2}{3} N\sigma_0\mu_+. \quad (7.11б)$$

Конечно, $\varepsilon^2 \ll 1$ является областью, в которой рассеяние под малыми углами (от направления зеркального отражения) преобладает. Это приводит к тому, что \mathcal{P} значительно ближе к единице, чем W_0 :

$$\frac{1 - \mathcal{P}}{1 - W_0} \approx \varepsilon^2 \ll 1. \quad (7.12)$$

Эта угловая зависимость иллюстрируется фиг. 2.2.

Так как W_0 есть истинная вероятность, уравнение (7.10а) показывает, что теория не годится для случая $N\sigma_0 \gg 1$, т. е. когда суммарное сечение захвата рассеивающих центров равно площади поверхности. В этом случае нельзя больше пренебрегать многократным рассеянием и эффектами интерференции.

2. Рассеяние на колебаниях решетки

Существуют электрон-фононные пары, локализованные на физической поверхности [79]. Эти поверхностные электрон-фононные (ПЭФ) пары дают зависящий от температуры вклад в величину \mathcal{P} . ПЭФ-пары возникают в результате производимого фононами искажения формы поверхности кристалла, эти искажения похожи на движущиеся складки, которые действуют как мелкие отражающие дифракционные решетки.

ПЭФ-пары могут рассматриваться как динамическое нарушение зеркальной границы (как в п. 3) или же как возмущение поверхностного потенциального барьера (как в п. 1). При последнем подходе удобным представлением поверхностного потенциала является

$$V_s = V_0 \exp \frac{z_s - z}{a_0}, \quad (7.13)$$

где $V_0 \approx 1$ эВ, $a_0 \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см и $z_s(x, y)$ представляет положение поверхности, совершающей тепловые колебания около некоторого среднего значения z_{s0} :

$$V_s = V_0 \exp \frac{z_{s0} - z}{a_0} \left(1 + \frac{z_s - z_{s0}}{a_0} + \dots \right)$$

или

$$V_s = V_{s0} + H_{\text{ПЭФ}}, \quad (7.14а)$$

где

$$H_{\text{ПЭФ}} = V_{s0} \frac{z_s - z_{s0}}{a_0} = V_{s0} a_0^{-1} \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(x, y, z_s). \quad (7.14б)$$

Здесь $H_{\text{ПЭФ}}$ является членом, связанным с ПЭФ-парами. Если

упругое смещение и разложить в ряд по объемным или релеевским фононам, то получим

$$H_{\text{пэф}} = \frac{V_{s0}}{a_0} \sum \left(\frac{\hbar}{2\rho\omega_q V} \right)^{1/2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_q) \{ \alpha_q \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(x, y, z_s) + \text{Компл. сопр.} \}. \quad (7.15)$$

Отсюда ясно, что $H_{\text{пэф}}$ вызывает монофононные процессы рассеяния. При этом сохраняются импульсы, параллельные поверхности,

$$k'_x - k_x = \pm q_x, \quad k'_y - k_y = \pm q_y, \quad (7.16)$$

в то время как в z -направлении $k'_z = k_z$ и не накладывається никакого условия на q_z (кроме, конечно, условия сохранения энергии). Удовлетворительное рассмотрение этого вопроса еще не появлялось в печати. Хотя амплитуды объемных фононов не могут быть использованы на поверхности и (7.13) совершенно произвольно, такое рассмотрение, вероятно, приведет к разумным угловой и температурной зависимостям параметра \mathcal{P} . Ясно, что $\mathcal{P} \rightarrow 1$ при скользящем падении.

Спаривание электронов с релеевскими волнами совершенно подобно. Рассеяние будет слабее, потому что двумерное пространство q -векторов дает более низкую плотность состояний, за исключением области вблизи $q=0$. Если электроны удерживаются приложенным электрическим полем в поверхностной области, то спаривание их с релеевскими волнами может стать существенным из-за сильного перекрытия удерживаемых полем электронов с релеевскими волнами [79].

3. Рассеяние на поверхностных неровностях

Рассеяние звука на волнистой поверхности было исследовано Релеем [80]. После этого было исследовано рассеяние звука [81], радиоволн [82, 83] и света [84, 85] на хаотически неровной поверхности. Соответствующее рассеяние свободных электронов исследовано Займаном [19], Беннетом и др. [87] и Соффером [86].

Исходным пунктом для построения теории является формула Френеля—Кирхгофа для амплитуды волны, отраженной от почти плоской поверхности:

$$F(\mathbf{k}^- | \mathbf{k}^+) = C \int dx \int \exp ik \Delta(z, \mathbf{k}^- | \mathbf{k}^+) dy. \quad (7.17)$$

Здесь $z(x, y)$ — высота рельефа поверхности в точке (x, y) и Δ — длина пути, отвечающая $z(x, y)$, для падающего и отраженного направлений \mathbf{k}^- и \mathbf{k}^+ . Постоянная C характеризует собственную отражательную способность плоской поверхности, как говорилось в п. 1 и 2.

Интенсивность отраженного потока $|F|^2$ зависит от деталей формы поверхности, которая обычно достаточно сложна, так что $z(x, y)$ следует рассматривать как случайную переменную с функциями распределения $W_1(z)$; $W_2[z(x, y) | z'(x', y')]$ и т. д. Изменяемая интенсивность рассеянного потока должна тогда выражаться средним значением

$$\langle |F|^2 \rangle = \int dz \int W_2[z(x, y) | z'(x', y')] F[\Delta(z)] F[\Delta'(z')] dz'. \quad (7.18)$$

При расстояниях, значительно больших размеров неровностей и много больших размеров волнового пакета, Δ становится линейной функцией x, y и z :

$$k\Delta \rightarrow -\alpha x - \beta y - \gamma z, \quad (7.19a)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta_+ \cos \varphi_+ + \sin \theta_- \cos \varphi_-), \\ \beta &= \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \theta_+ \sin \varphi_+ + \sin \theta_- \sin \varphi_-), \\ \gamma &= \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta_+ + \cos \theta_-), \end{aligned} \quad (7.19b)$$

так что (7.18) переходит в

$$\langle |F|^2 \rangle = |C|^2 \int dx \int dx' \int dy \int \exp(-i\alpha \Delta x - i\beta \Delta y) \times \\ \times \langle \exp(i\gamma \Delta z) \rangle dy'. \quad (7.20)$$

В разложении для $\exp(i\gamma \Delta z)$ все нечетные степени усредняются к нулю, потому что $W_2[z(x, y) | z'(x', y')]$ есть совместная вероятность и, следовательно, симметрично по z и по z' . Таким образом,

$$\langle |F|^2 \rangle = |C|^2 (\Delta X, \Delta Y) \int d\Delta x \int \exp(-i\alpha \Delta x - i\beta \Delta y) \times \\ \times \{1 - \gamma^2 \langle z^2 \rangle - \langle z(x, y) z'(x', y') \rangle\} + 0 [\gamma^4 \langle z^4 \rangle] d\Delta y. \quad (7.21)$$

Здесь $(\Delta X, \Delta Y)$ представляет площадь удара для падающего волнового пакета. Вводя автокорреляционную функцию для высот поверхностного рельефа

$$\rho_z(\Delta x, \Delta y) = \frac{\langle z(x, y) z'(x', y') \rangle}{\langle x^2 \rangle}, \quad (7.22)$$

из (7.21) получим

$$\langle |F|^2 \rangle = |C|^2 (\Delta X, \Delta Y) \left\{ 4\pi^2 \delta(\alpha) \delta(\beta) [1 - \gamma^2 \langle z^2 \rangle] - \right. \\ \left. - \gamma^2 \langle z^2 \rangle \int d\Delta x \int [\exp(-i\alpha \Delta x - i\beta \Delta y) \rho_z(\Delta x, \Delta y) + \dots] d\Delta y \right\}. \quad (7.23)$$

Ясно, что первый член является зеркальным и дает

$$W_0 = |C|^2 (\Delta X, \Delta Y) 4\pi^2 [1 - \gamma_0^2 \langle z^2 \rangle], \quad (7.24a)$$

где

$$\gamma_0 = 2k \cos \theta_+ \quad (7.24b)$$

не зависит от ρ_z . Ясно, что $W_0 \rightarrow 1$ при касательном падении, но медленнее, чем в уравнении (7.11a). (Некоторые из этих результатов можно было получить в более точной форме, если бы ρ_z являлось гауссианом.)

Следует отметить, что использование соотношения (7.17) предполагает наличие почти плоской поверхности в том смысле, что корреляционная длина L , характеризующая $\rho_z(\Delta x, \Delta y)$, должна быть больше, чем $\langle z_s^2 \rangle^{1/2}$. В противном случае станут существенными многократные отражения и выражение (7.17) станет более сложным. Это устраняет парадокс нормировки Соффера для $L \rightarrow 0$. Кроме того, когда L мало, имеет место затенение и предположение о постоянстве множителя $\exp(ik\Delta)$ в (7.17) становится некорректным. Необходимо также ввести множитель, учитывающий отклонение от прямого пути. Если $L < \lambda$, то возникает значительно более сложная ситуация.

§ 8. ПРИРОДА ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Обычно предполагается, что электрон проводимости, достигая поверхности кристалла, должен претерпеть сильное рассеяние при отражении, более или менее хаотическое и с потерей всякого дрейфового импульса. Кажется, что такое заключение следует из большинства экспериментов, размерных и поверхностных. Выбор $\mathcal{P} = 0$ дает значительно лучшее согласие теории с экспериментом, чем $\mathcal{P} = 1$. Кажется также подходящим обычное рассмотрение поверхности как области, содержащей такое большое число несовершенств и загрязнений, что когерентность любого падающего электронного волнового пакета должна нарушаться.

Тем не менее поверхность кристалла с весьма симметричным расположением атомов стабильна и методы приготовления совершенной поверхности быстро прогрессируют. Следовательно, есть все основания рассмотреть вопрос о явлениях переноса на идеальной поверхности, а затем учесть эффекты различных несовершенств. Аналогия с теорией явлений переноса в объеме кристалла полная. В таком случае основной вопрос, который ставится в настоящем параграфе, — как должны вести себя электроны проводимости вблизи идеальной поверхности, идеализированной до такой степени, что она параллельна определенной кристаллографической плоскости и ее атомы расположены точно так же, как в объеме кристалла. В этом случае следует ожидать в известной степени когерентного отражения падающей

волны Блоха. Оказывается, однако, что это когерентное отражение, обычно называемое зеркальным отражением, более сложно, чем предполагает термин «зеркальное».

Мы увидим, во-первых, что зеркально отраженная волна Блоха имеет те же самые компоненты квазиимпульса, параллельные поверхности, что и падающая волна. Однако, если только изоэнергетические поверхности не являются сферическими в k -пространстве, компоненты скорости, параллельные поверхности, не сохраняются. Тогда возможен размерный эффект [48, 69] в проводимости даже в отсутствие поверхностного рассеяния, т. е. даже при зеркальном отражении.

Во-вторых, мы увидим, что падающая волна Блоха может привести к появлению двух и более отраженных блоховских волн в зависимости от k -вектора падающей волны, от геометрии изоэнергетической поверхности в k -пространстве и от ориентации физической поверхности.

Говоря о зеркальном отражении, мы в действительности навязываем полуклассическое описание структуры квантовых состояний конечного в одном направлении кристалла. Из отраженных волн Блоха следует рассматривать только те, которые могут образовать вместе с падающей волной собственные функции ограниченного кристалла. Это полезная точка зрения, даже несмотря на то что она еще не привела к количественным результатам (последнее потребовало бы интегрирования уравнения Шредингера по поверхностному потенциальному барьеру, из объема к вакууму, в каждой точке поверхности), так как соображения симметрии могут подсказать нам, какие блоховские состояния участвуют в зеркальном отражении.

Наша идеализация поверхности приводит нас к кристаллу, который еще имеет трансляционную симметрию решетки в двух направлениях, параллельных поверхности; это обстоятельство обеспечивает справедливость двумерной теоремы Блоха. В двумерной решетке имеется трансляционная инвариантность:

$$\mathbf{r}_{\parallel} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (n_1, n_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (8.1)$$

где \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 кратны векторам направления решетки и параллельны поверхности. Можно ввести обратную поверхностную решетку:

$$\mathbf{k}_{\parallel} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 \quad (m_1, m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (8.2)$$

так что

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (8.3)$$

с \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 , также параллельными поверхности. Тогда для двумерной теории Блоха собственные функции конечного кристалла будут иметь следующую форму:

$$\psi = u_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}), \quad (8.4)$$

где u периодична по \mathbf{r}_{\parallel} , но не по направлению z , нормальному к поверхности. Теперь, если разложить ψ по обычным функциям Блоха для бесконечного кристалла, они должны все иметь одно и то же k_{\parallel} — и падающая и отраженная волны. Система непериодична по z , так что разложение включает только функции Блоха с комплексным k_z [88, 89], локализованные вблизи физической поверхности. С точки зрения явлений переноса в первую очередь интересны действительные значения k_z . Они определяются для взаимодействующих состояний пересечением линии $k_{\parallel} = \text{const}$ с поверхностью постоянной энергии. Это иллюстрируется фиг. 2.3 для объемноцентрированного кубического кристалла полупроводника типа PbS, имеющего в первом приближении эллипсоидальные изоэнергетические поверхности в валентной зоне и в зоне проводимости с экстремумами в точке L . Линия A на фигуре соответствует $k_{\parallel} = \text{const}$ для поверхности [100]. Таким образом, как раз четыре состояния $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ связаны с соответствующими скоростями $v(k_1), v(k_2), v(k_3), v(k_4)$. Два из них, именно ψ_1 и ψ_3 , имеют скорости, направленные к физической поверхности [100], два других — скорости, направленные от поверхности. Тогда, если ψ_1 — падающая блоховская волна, то ψ_2 и ψ_4 — отраженные волны с относительными коэффициентами W и W' соответственно. До решения количественной задачи о собственных функциях все, что мы можем сказать о W и W' , это то, что они подчиняются условию нормировки потока. Нормальная компонента падающего потока в ψ_1 должна быть учтена в ψ_2 и ψ_4 :

$$v_z(\mathbf{k}_1) = -v_z(\mathbf{k}_2)W - v_z(\mathbf{k}_4)W'. \quad (8.5)$$

В нашем случае

$$v_z(\mathbf{k}_1) = -v_z(\mathbf{k}_4), \quad (8.6a)$$

потому что [100] есть отражающая плоскость, и

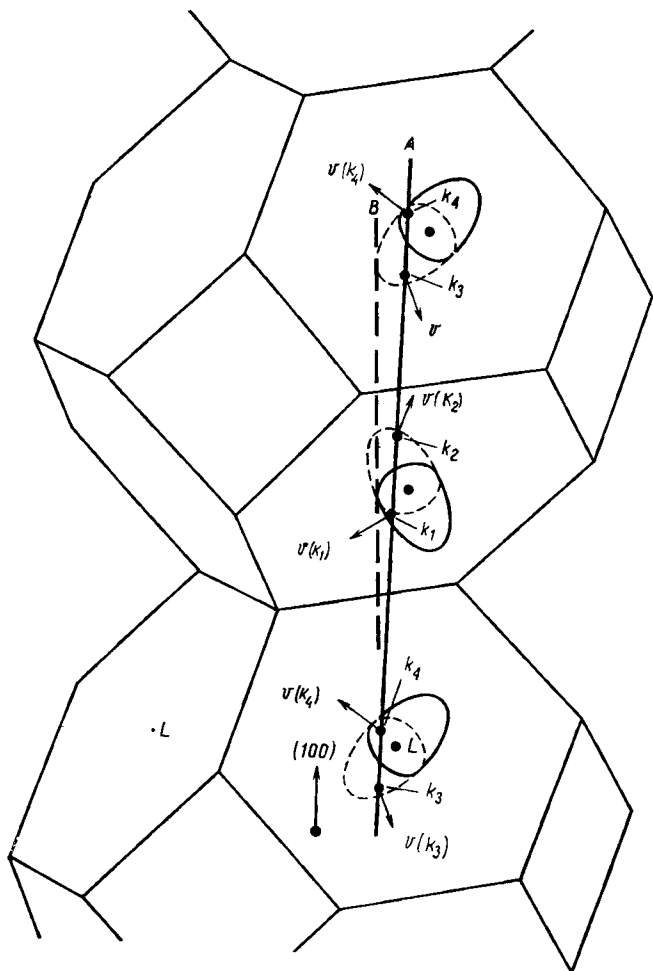
$$v_z(\mathbf{k}_1) = -v_z(\mathbf{k}_2), \quad (8.6b)$$

потому что изоэнергетические поверхности предполагаются эллипсоидальными¹⁾. Таким образом, получаем

$$1 = W + W', \quad (8.6b)$$

¹⁾ Имеем

$$\begin{aligned} 0 &= \varepsilon(\mathbf{k}_1) - \varepsilon(\mathbf{k}_2) = \frac{\hbar^2}{2} [(\Delta\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \Delta\mathbf{k}_1 - \Delta\mathbf{k}_2 \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \Delta\mathbf{k}_2)] = \\ &= \frac{\hbar}{2} [\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}_1) - \Delta\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}_2)] = \\ &= \frac{\hbar}{2} (\Delta\mathbf{k}_1 - \Delta\mathbf{k}_2) \cdot [\mathbf{v}(\mathbf{k}_1) + \mathbf{v}(\mathbf{k}_2)]. \end{aligned}$$



Фиг. 2.3. Повторяющиеся зоны Бриллюэна для RbTe с поверхностями постоянной энергии.

Пересечения линии A с этими поверхностями соответствуют состояниям, связанным с физической поверхностью $[100]$. Линия B относится к физической поверхности, слегка отклоненной от направления $[100]$.

так что в этом случае коэффициенты W и W' суть невзвешенные вероятности. Важность определения W и W' состоит в том, что размерный эффект, возникающий из-за несохранения поперечных скоростей, $v_{\parallel}(k_1) \neq v_{\parallel}(k_2)$, предполагает $W = 1$. Если вместо этого положить $W' = 1$, то размерный эффект пропадет, так как $v_{\parallel}(k_1) = v_{\parallel}(k_4)$.

Если физическая поверхность параллельна плоскости с более высокими индексами Миллера, например [8, 1, 1], то линия $k_{\parallel} = \text{const}$ отклонится на конечный угол (линия B на фиг. 2.3), так что в смежных зонах в периодической зонной схеме будут иметь место различные пересечения, т. е. большее число (конечное) отраженных волн получится из данной падающей волны, что приведет к дальнейшему усложнению в трактовке явления переноса.

Для некоторых поверхностей ковалентных полупроводников необходима несколько иная идеализация. Данные по дифракции медленных электронов [49, 90] показывают, что в таких кристаллах атомы поверхностных слоев расположены иначе, чем атомы во внутренних слоях. Так расположенные атомы действуют аналогично дифракционной решетке, приводя к дополнительным отраженным волнам. Никакой адекватной теоретической трактовки этой проблемы до сих пор не появлялось.

§ 9. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

1. Поверхностные слои сильного обогащения и сильной инверсии

Шриффер [91] признавал, что каналы пространственного заряда могут быть настолько узки, что будет иметь место квантование движения и при температурах в несколько градусов Кельвина уровни расщепятся более чем на kT . Полагая, однако, что поверхность должна всегда быть сильно рассеивающей, он сделал заключение, что квантованные уровни в канале должны размываться и все квантовые эффекты исчезать. Квантовое расширение пространственного заряда в соответствии с принципом неопределенности, однако, должно иметь место даже при размытых уровнях, и этот факт будет иметь ряд последствий в явлениях переноса [79]. Кроме того, теперь ясно, что частично зеркальное отражение электронов, участвующих в явлениях переноса на поверхности кристалла, не является необычным, так что могут существовать дискретные каналные уровни, которые могут вызывать качественно новые явления.

Возникновение квантового расширения пространственного заряда может быть рассмотрено в классическом приближении, когда значительная часть экранирующего заряда считается локализованной совсем близко от поверхности, при энергиях, отличающихся меньше чем на kT от энергии дна канала. Эта локализация будет противоречить принципу неопределенности, если электрическое поле канала E_s достаточно велико. Электроны с энергией ε имеют классические точки поворота при $\Delta z < \varepsilon/eE_s$,

и неопределенность импульса будет $\Delta p_z > e\hbar E_s / v$. Таким образом, эти электроны не могут иметь энергию много меньше, чем

$$\varepsilon \approx \frac{\Delta p_z^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2 e^2 E_s}{2m\varepsilon^2}.$$

Квантовое расширение области пространственного заряда будет проявляться при энергиях $\varepsilon \sim kT$, когда [79]

$$E_s \gtrsim \frac{(2m)^{1/2} (kT)^{3/2}}{e\hbar} \approx 10^5 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \text{ В/см}, \quad (9.1)$$

т. е. при величинах, легко достижимых в невырожденных слоях обогащения при низких температурах.

Для данного E_s квантовое расширение уменьшает $|dE/dz|_s$ ниже его классического значения и увеличивает изгиб зон на поверхности $\Delta_s u$ [ср. (4.86)]. Напротив, для данного $\Delta_s u$ поле E_s становится меньшим его классического значения. Следовательно, с возрастанием электростатического притяжения, определяемого величиной $\Delta_s u$, поверхностная подвижность μ_s должна уменьшаться слабее [79], чем предсказывает классическая теория.

Чтобы описать плотность $n(z)$ экранирующих электронов, заметим, что движения в направлениях x и y , параллельных поверхности, остаются классически непрерывными, в то время как ряд уровней, более или менее размытых, появляется для движения в направлении z . Для g -кратно вырожденной зоны проводимости

$$n(z) = \frac{g}{2\pi^2} \sum_j |\psi_j(z)|^2 \int \int f_e dk_x dk_y, \quad (9.2a)$$

где

$$f_e = \left(1 + \exp \frac{\varepsilon_{zj} + \varepsilon_T - \varepsilon_F}{kT}\right)^{-1} \quad (9.2б)$$

и где $\varepsilon_T = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2) / 2m$ (ε_{zj} и ε_F отсчитываются от дна канала). Мы пренебрегаем зависимостью огибающей волновой функции ψ от k_x и k_y . Это выражение можно записать в виде

$$n(z) = \frac{gmkT}{\pi\hbar^2} \sum_j |\psi_j|^2 \ln \left(1 + \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{zj}}{kT}\right). \quad (9.3)$$

Необходимо сделать два шага, чтобы связать это выражение с классической теорией экранирования. Первым шагом является квазиклассическое приближение:

$$|\psi_j(z)|^2 = \frac{a_j}{v_j} = a_j \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} [\varepsilon_{zj} - V(z)]^{-1/2} \quad \text{для } z < z_j, \quad (9.4a)$$

$$|\psi_j(z)|^2 = 0 \quad \text{для } z > z_j, \quad (9.4б)$$

где $V(z)$ — потенциальная энергия, отсчитываемая от поверхности, и z_j — классическая точка поворота.

Нормировка дает

$$1 = \int_0^{z_j} |\psi_j(z)|^2 dz = a_j \int_0^{z_j} v_{z_j}^{-1} dz, \quad (9.4в)$$

откуда

$$n(z) = \frac{gmkT}{\pi\hbar^2} \sum_j' \frac{z_j}{v_{z_j}} \ln \left[1 + \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{z_j}}{kT} \right]. \quad (9.4г)$$

Сумма \sum_j' включает только члены с $\varepsilon_j > V(z)$ в согласии с уравнениями (9.4а) и (9.4б). Второй шаг в получении классического выражения для $n(z)$ — замена суммирования \sum_j' интегрированием

$$\sum_j' \rightarrow \int_{j'}^{\infty} dj \approx \int_{V(z)}^{\infty} \frac{dj}{d\varepsilon_z} d\varepsilon_z. \quad (9.5)$$

Здесь мы можем использовать равенство

$$\frac{dj}{d\varepsilon_z} = (\pi\hbar a_j)^{-1}, \quad (9.6а)$$

которое следует из выражения ВКБ:

$$2\pi\hbar \left(j + \frac{3}{4} \right) = \oint p_z dz = 2 \int_0^{z_j} (2m)^{1/2} [\varepsilon_{z_j} - V(z)]^{1/2} dz \quad (9.6б)$$

для потенциальной ямы с одной вертикальной стенкой.

Уравнение (9.4г) тогда примет вид

$$n(z) = \frac{gmkT}{\pi^2\hbar^3} \int_{V(z)}^{\infty} v_z^{-1} \ln \left(1 + \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_z}{kT} \right) d\varepsilon_z. \quad (9.7)$$

Это дает классический результат [30] после подстановки $x = mv_z^2/2kT$, $\xi_F = [\varepsilon_F - V(z)]/kT$ и интегрирования по частям:

$$n_c(z) = g(2mkT)^{3/2} (2\pi^2\hbar^3)^{-1} F_{1/2}(\xi_F), \quad (9.8а)$$

где

$$F_k(\xi) \equiv \int_0^{\infty} x^k [1 + \exp(x - \xi)]^{-1} dx. \quad (9.8б)$$

Пройдя от довольно общего квантового выражения [см. (9.1)] до классической формулы [см. (9.8)], можно видеть, что простая

и очевидная квантовая поправка должна исключить значения $\varepsilon_z < \varepsilon_{z_0}$ при выводе формулы (9.5), где ε_{z_0} — основное состояние в канале. Мы пренебрежем соответствующим возрастанием плотности состояний при больших энергиях. Это дает

$$n(z) = n_c(z) \quad \text{для } z < z_0 \quad (9.9a)$$

и заменяет (9.8a) равенством

$$n(z) = g(2mkT)^{3/2} (2\pi^2 \hbar^3)^{-1} \times \left\{ F_{1/2}(\xi_F) - \frac{1}{2} \int_0^{\xi_0} x^{-1/2} \ln [1 + \exp(\xi_F - x)] dx \right\}, \quad (9.9b)$$

где

$$\xi_0 = \frac{\varepsilon_0 - V(z)}{kT} = \frac{\varepsilon_0}{kT} + \Delta_s u - \Delta u. \quad (9.9b)$$

Квантовые поправки для полупроводника, всюду вырожденного, будут иметь вид

$$n(z) = n_c(z) \left\{ 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{\xi_0}{\xi_F} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\xi_0}{\xi_F} \right)^{3/2} \right\} \quad \text{для } \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_0}{kT} \gg 1. \quad (9.10)$$

Поправка на квантовое расширение становится существенной в невырожденных слоях обогащения, в которых

$$n(z) = n_c(z) \operatorname{erfc}(\xi_0^{1/2}), \quad \xi_0 - \xi_F \gg 1 \quad \text{для } z < z_0, \quad (9.11a)$$

где

$$n_c(z) = g(2mkT)^{3/2} (4\pi^2 \hbar^3)^{-1} \exp \xi_F = n_b \exp [\Delta u(z)] \quad (9.11b)$$

и

$$\operatorname{erfc}(y) = 2\pi^{-1/2} \int_y^\infty \exp(-x^2) dx. \quad (9.11b)$$

Уравнение Пуассона может быть проинтегрировано после нахождения выражения для (ε_0/kT) . Это последнее может быть сделано просто [79], если использовать $V(z) = zeE_s$ в уравнении (9.6б):

$$\frac{\varepsilon_0}{kT} = \left(\frac{9\pi e \hbar E_s}{8} \right)^{2/3} (kT)^{-1} (2m)^{-1/3}. \quad (9.12)$$

Влияние этого расширения на явления переноса можно оценить [79], используя простые приближенные выражения Мэни и др. [32] для μ_s/μ_b в слоях обогащения:

$$\frac{\mu_s}{\mu_b} = \left[1 + (1 + \Delta_s u)^{1/2} \frac{l}{L_c} \right]^{-1}, \quad (9.13a)$$

где l — объемная длина свободного пробега, а L_c — среднее расстояние избыточных носителей заряда от поверхности:

$$L_c = \frac{\int_0^{\infty} z \Delta n dz}{\int_0^{\infty} \Delta n dz} = \frac{kT \Delta_s u}{eE_s}. \quad (9.136)$$

Второе равенство в (9.136) связано только с соотношением

$$\frac{dE}{dz} = - \frac{4\pi e \Delta n}{\kappa} \quad (9.13в)$$

и не связано с каким-либо предположением о плотности состояний. Таким образом, квантовая поправка к функции $\Delta_s u$ содержится и в L_c , и в μ_s/μ_b . Это обстоятельство кажется наиболее вероятным объяснением наблюдавшегося в [92] более высокого отношения μ_s/μ_b , чем дает классическая теория [33] для сильных инверсионных слоев.

Хандлер и Айзенхауэр [93] при изучении явлений переноса на атомарно чистой поверхности германия с ориентацией (111) наблюдали, что кажущаяся подвижность легких дырок μ_{sL} больше, чем объемное значение μ_{bL} . Пытаясь объяснить этот факт, они сделали интересное предположение, заключающееся в том, что квантование в канале может снять вырождение зонной структуры. Такая поверхность обладает сильной проводимостью p -типа, так что основное состояние в канале для легких дырок ϵ_{0L} может оказаться на несколько kT выше основного состояния для тяжелых дырок ϵ_{0H} , что эффективно снимает вырождение. [Согласно уравнению (9.66), $\epsilon_{0L}/\epsilon_{0H} = (m_H/m_L)^{1/3} \approx 2$ для германия.] Полагая, что тяжелые дырки экранируют классически, Хандлер и Айзенхауэр численно решили уравнения Пуассона и Шредингера совместно, чтобы получить несколько низших канальных уровней для легких дырок ϵ_{nL} . Отсюда они оценили уменьшенное отношение заселенности легких и тяжелых дырок и определили подвижность легких дырок μ_{sL} . Чтобы объяснить $\mu_{sL}/\mu_{bL} \approx 4$, они предположили, что снятие вырождения зонной структуры коренным образом ограничивает действие доминирующего механизма рассеяния (т. е. межподзонного рассеяния).

В невырожденных инверсионных слоях экранирование поверхностного поля происходит главным образом за счет ионизованных доноров и акцепторов в области обеднения, так что отсутствует какая-либо квантовая поправка к функции $E_s(\Delta_s u)$. Однако электроны еще будут переводиться на уровни с большими энергиями, что будет несколько увеличивать поверхностную

подвижность. Следуя Шрифферу [91], мы пренебрежем объемными столкновениями в сильных инверсионных слоях и получим подвижность в условиях поверхностного рассеяния:

$$\mu_s = \frac{2}{mE_s} (2m\varepsilon_z)^{1/2}, \quad (9.14a)$$

где ε_z — энергия канала [т. е. $V(z) + mv_z^2/2$]. Однако вместо классической величины $\varepsilon_z = kT$ в силу принципа неопределенности мы можем в первом приближении использовать

$$\varepsilon_z = \varepsilon_{0z} + kT, \quad (9.14b)$$

где $\varepsilon_{0z} = (9\pi\hbar^2 E_s / 8)^{2/3} (2m)^{-1/3}$ — наименьший энергетический уровень в канале в приближении ВКБ.

2. Квантовый предел в каналах пространственного заряда

Квантовые эффекты особенно отчетливо проявляются, когда уровень Ферми лежит на несколько kT выше основного состояния канала и на несколько kT ниже первого возбужденного состояния канала. Этот квантовый предел был привлечен Фангом и Говардом [94] для объяснения наблюдавшихся ими явлений переноса в эффекте поля на инверсионных слоях n -типа на поверхности (001) кремния. Подвижность эффекта поля μ_{FE} в их случае становилась отрицательной при полях $E_s \gtrsim 10^6$ В/см, при этом μ_s менялось пропорционально $E^{-1/3}$ вместо ожидаемой по классической теории зависимости $\mu_s \sim E^{-1}$, упоминавшейся в п. 1.

Фанг и Говард обнаружили, что квантование канала на поверхности (100) должно снимать вырождение эллипсоидальных минимумов $\langle 100 \rangle$ в зоне проводимости кремния. Четыре эллипсоида имеют легкую массу m_l в направлении квантования, так что основные состояния канала подняты у них выше таких же состояний для эллипсоидов [001] и [010], которые имеют массу $m_l \approx 5m_l$ в направлении квантования. (Конечно, вырождение симметрии эллипсоидов [001] и [010] также снимается, но расщепление не наблюдалось экспериментально.)

В вырожденном инверсионном слое вклад свободных зарядов в экранирование уже не пренебрежимо мал по сравнению с вкладом зарядов в слое обеднения. В условиях квантового предела мы должны вернуться к уравнению (9.3):

$$n(z) = \frac{g}{z\pi^2} |\psi_{001}(z)|^2 \iint f_e dk_x dk_y. \quad (9.15)$$

Тогда если

$$n(z) = \Delta N |\psi_{001}(z)|^2 \quad (9.16a)$$

и если мы нормируем

$$1 = \int_0^{\infty} |\psi_{001}(z)|^2 dz, \quad (9.166)$$

то уравнение Пуассона примет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{4\pi e}{\kappa} (\Delta N |\psi_{001}|^2 + p_b), \quad (9.17)$$

где $-ep_b = e(N_D - N_A)$ — плотность заряда в слое обеднения.

Приближение уравнения (9.4) здесь слишком грубо и волновые функции ВКБ слишком неудобны. Фанг и Говард использовали вместо этого волновые функции вида

$$\psi_{001} = 2b^{3/2} z \exp(-bz), \quad (9.18)$$

где b определяется условием минимизации энергии. Преимуществом этого метода является то, что уравнение Пуассона (9.17) может быть проинтегрировано, $\varphi(z, b)$ получается в простой форме и b может быть определено потом из условия минимизации:

$$\varepsilon_{001}(b) = \int_0^{\infty} \psi_{001}(z, b) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \varepsilon\varphi(z) \right] \varphi_{001}(z, b) dz. \quad (9.19)$$

Тогда, если E_s или Q (Q — полный наведенный заряд) возрастают, ε_F растет, проходя сначала через ε_{001} , а затем через ε_{010} — основное состояние четырех расщепленных эллипсоидов. Полагают, что, когда эти эллипсоиды начинают заполняться, μ_{FE} становится отрицательной. Полная подвижность μ_s может быть записана приближенно как

$$\mu_s = \frac{\mu_{001} \Delta N_{001}}{\Delta N} \quad (9.20)$$

в пренебрежении вкладом от четырех расщепленных эллипсоидов. Если и далее использовать классический результат $\mu_{001} \sim E^{-1}$,

$$\Delta N = \Delta N_{001} + \Delta N_{010} \sim E,$$

$$\Delta N_{001} \sim \varepsilon_F - \varepsilon_{001},$$

$$\Delta N_{010} \sim \varepsilon_F - \varepsilon_{010}$$

и

$$\varepsilon_{001} \sim E^{2/3}, \quad \varepsilon_{010} \sim E^{2/3},$$

то найдем

$$\mu_s \sim aE^{-1} + bE^{-4/3}. \quad (9.21)$$

Несколько отличная интерпретация μ_s , которая была дана позже Стерном и Говардом [95], рассмотрена ниже.

Если электроны в узком инверсионном n -канале Фанга и Говарда [94] находятся в условиях квантового предела, то они обладают только двумерным континуумом возбуждений k_x, k_y . Это должно приводить в магнитном поле к результату, качественно отличному от результата для обычного трехмерного электронного газа. Фаулер и др. [96] убедительно показали, что токовые осцилляции Шубникова — де Гааза, производимые в таком канале магнитным полем, направленным по [001], были типично двумерными. В объемном эксперименте Шубникова—де Гааза токовые осцилляции возникают в результате перемещения уровней Ландау относительно уровня Ферми при изменении H . Фаулер и др. [96] вместо этого сдвигали ϵ_F относительно постоянных уровней Ландау, меняя наводимый в канале электронный заряд ΔN . Их главное наблюдение заключалось в том, что пики тока располагались на равном расстоянии по ΔN , так что каждый уровень Ландау должен был содержать одно и то же полное число состояний.

Чтобы понять, почему этот факт является характерным для двумерного электронного газа и не осуществляется в случае трехмерного электронного газа, необходимо вспомнить, что первый имеет плотность состояний $(mg/\pi\hbar^2)$, не зависящую от энергии.

Когда сильное магнитное поле H , удовлетворяющее условиям

$$\hbar\omega_c = \frac{\hbar eH}{mc} \gg kT \quad \text{и} \quad \omega_c\tau = \frac{eH\tau}{mc} = \mu H \gg 1,$$

включено в направлении [001], энергетический спектр в третьем направлении распадается на последовательность δ -функций с одинаковыми весовыми коэффициентами

$$\epsilon^{(2)} = \epsilon_{001} + \left(j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c,$$

$$\frac{dN}{d\epsilon} = \frac{mg}{\pi n^2} \hbar\omega_c \delta \left[\epsilon, \epsilon_{001} + \left(j + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \right]. \quad (9.22)$$

В трехмерном случае [19] плотность состояний Ландау — возрастающая пилообразная функция ϵ , что вызывает возрастание периода осцилляций Шубникова — де Гааза с ростом ΔN . Полное изменение проводимости, усредненное по осцилляциям, совпадает с классическим изменением $[1 + \mu^2 H^2 / c^2]^{-1}$ [19] при значении $\mu \approx 3000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, совпадающем со значением μ_s при $H = 0$.

Двумерный электронный газ имеет и другую качественную особенность. Стерн [97] вывел функцию отклика этого газа в приближении самосогласованного поля, получив величину экранирования фиксированного точечного заряда и кривую диспер-

сии двумерного плазмона. Последняя замечательна тем, что

$$\omega \rightarrow q^{1/2}, \quad \text{когда} \quad q^{-1} \rightarrow \infty. \quad (9.23)$$

Эти двумерные плазмоны представляют собой волны плотности заряда, в которых движение в направлении z заморожено в основном состоянии. Интересный результат (9.23) появляется вследствие того, что электрическое поле $E(q)$ не ограничивается инверсионным слоем. Легко можно видеть, что уравнение Пуассона для такого плазмона имеет вид

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - q^2 \varphi = - \frac{4\pi e \delta N_0}{\kappa} \delta(z), \quad (9.24a)$$

так что

$$\varphi = \frac{2\pi e \delta N_0}{\kappa q} \exp(-q|z|) \quad (9.24b)$$

и электрическое поле плазмона

$$E_x(q) = \frac{2\pi e N_0 q}{\kappa} \quad (z=0). \quad (9.24b)$$

Таким образом, возвращающаяся сила — слабая для больших длин волн в противоположность трехмерному случаю, когда возвращающаяся сила не зависит от q и $\omega \rightarrow \omega_p \neq 0$.

Стерн и Говард [95] довольно основательно рассмотрели теорию квантового предела для поверхностных инверсионных слоев в полупроводниках с эллипсоидальными изоэнергетическими поверхностями. Они провели тщательное рассмотрение экранирования, связывания и рассеяния в двумерном электронном газе заряженными примесными ионами и смогли сравнить рассчитанную подвижность с различными экспериментальными результатами. Вариационный метод Фанга и Говарда [94] [ср. (9.16) — (9.18)] может быть легко обобщен [95] на случай эллипсоидальных изоэнергетических поверхностей при использовании гамильтониана эффективных масс

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} w_{ij} p_i p_j - e\varphi(z), \quad w_{ij} = w_{ji} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (9.25)$$

и сохранении простых граничных условий для волновой функции

$$\psi(x, y, 0) = 0. \quad (9.26)$$

Так как (9.26) соответствует предельной форме поверхностного потенциала, которая, подобно $\varphi(z)$, не зависит от x и y , k_x и k_y должны быть интегралами движения

$$\psi(x, y, z) = \xi(z) \exp(ik_x x + ik_y y) \quad (9.27)$$

и собственные значения энергии имеют довольно простой вид:

$$\varepsilon_{n, k_x, k_y} = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} \tilde{\omega}_{ij} k_i k_j \quad (i, j = 1, 2). \quad (9.28)$$

Здесь ε_n — уровень канала, не зависящий от k_x и k_y . Контуры энергии в пространстве (k_x, k_y) эллиптически, коэффициенты $\tilde{\omega}_{ij}$ определяются коэффициентами ω_{ij} и ориентацией поверхности кристалла.

В выражение (9.25) может быть также включен член, описывающий влияние однородного магнитного поля произвольной ориентации для того, чтобы рассмотреть уровни Ландау в двумерном электронном газе, которые наблюдались Фаулером и др. [96].

Проблема экранирования, связывания и рассеяния электронов фиксированными зарядами в целом должна быть пересмотрена для случая двумерного электронного газа [95]. Экранирование может быть рассмотрено или на базе формализма функции отклика Стерна [97], или методом Ферми—Томаса для двумерного случая [95]. Уравнение Шредингера для связанных состояний должно содержать [95] силу диэлектрического изображения, как при рассмотрении связывания [61, 72, 98, 112] вблизи поверхности в отсутствие экранирования. Стерн и Говард рассмотрели рассеяние в борновском приближении и путем анализа фазовых сдвигов для различных значений ΔN рассчитали μ_s как функцию ΔN . Для сравнения с теорией имелись две группы экспериментальных данных: измерения на поверхности [100] кремния, проведенные Фангом и Фаулером [99], и измерения на InAs, проведенные Кавадзи и Кавагути [100]. Согласие с последними данными было довольно хорошим, если принять во внимание, что не использовалось никаких подгоночных параметров. Согласие с измерениями на кремнии менее удовлетворительное, и не представляется возможным, что этот механизм сможет объяснить сильное падение μ_s на кремнии при значениях ΔN , которые велики, но еще не настолько, чтобы заполнить 4 расщепленных эллипсоида.

В связи с этой работой было бы интересно узнать, легче ли происходит магнитное замораживание на примесных ионах в двумерном случае, чем в трехмерном. Кавадзи и Гэйтос [101] изучали поперечное поверхностное магнитосопротивление $\Delta\rho$ в зависимости от индуцированного пространственного заряда Q в сильных инверсионных слоях на p -типе InAs. Магнитное поле H было перпендикулярно поверхности {111} В кристалла. Для травленной поверхности при температуре 4,2 К и при $H \geq 5 \cdot 10^4$ Э на зависимости $\Delta\rho$ от Q появлялось очень много закругленных ступенек. По-видимому, ширина ступеньки в первом приближении не зависит от H и содержит гораздо меньше состояний, чем уровень

Ландау в трехмерном электронном газе. Кавадзи и Гэйтос [101] предположили, что эти ступеньки не являются размазанными пиками Шубникова — де Гааза, а связаны с неоднородностями глубины канала. Считается, что из-за разной структуры уровней Ландау в разных областях имеет место перераспределение заряда. Однако из данных по проводимости не ясно, существуют ли дискретные каналные уровни и при $H=0$, т. е. возникают ли они только из-за поверхностного рельефа. В последнем случае сильные магнитные поля могли бы локализовать электроны в малых областях, где поверхность достаточно плоская для того, чтобы появились локальные каналные уровни.

Метод Больцмана—Фукса, пригодный для рассмотрения двумерного электронного газа, по идее совершенно отличен от теории, используемой для обычных явлений переноса на поверхности. Нельзя больше производить разделение на уравнение Больцмана в пространстве (z, p_x, p_y, p_z) и граничное условие Фукса для $z=0$. В квантовом пределе (или даже в случае, когда только немногие каналные уровни заполнены) надо исходить из квантовых состояний, которые имеют нулевую компоненту скорости v_z , перпендикулярную поверхности. Любое уравнение Больцмана для квантового предела должно быть тогда записано только в пространстве (p_x, p_y) . Механизмы поверхностного и объемного рассеяний тогда дают вклады одного порядка в величину времени релаксации. Этот формализм в теории явлений переноса вблизи квантового предела был исследован Дьюком [102].

3. Магнитные поверхностные состояния

Описание магнитных свойств металлов [103] в течение многих лет опиралось на классическую теорию движения электрона, который достигает поверхности, в магнитном поле, параллельном этой поверхности, по орбите, периодически перескакивающей вдоль поверхности, если имеет место зеркальное отражение. Недавно Ни и Прэндж [104] показали, что такие орбиты квантуются и что эти поверхностные магнитные состояния ответственны за те удивительные изменения микроволнового импеданса поверхности в слабых магнитных полях, о которых сообщалось в последние несколько лет [105—109].

Умеренно сильные магнитные поля в той же самой геометрии вызывают хорошо известный циклотронный резонанс Азбеля—Канера [19]. Этот резонанс соответствует классическим электронным орбитам, которые как раз касаются поверхности кристалла, позволяя электрону неоднократно входить в скин-слой в фазе с микроволновым полем. Однако для магнитных полей, меньших нескольких сотен эрстед, радиус циклотронной орбиты больше, чем средняя длина свободного пробега l , и никакой циклотронный

резонанс не может иметь места. Однако в магнитных полях от 100 до 1 Э в ряде металлов (Sn, Bi, Cd, Cu, W) имеют место сложные изменения высокочастотного поверхностного сопротивления R_s с изменением H . Эти изменения должны вызываться некоторым довольно общим механизмом. В работе [106] наблюдалось до 60 осцилляций R_s при изменении H , а более поздние исследования [108, 109] обнаружили степенной закон

$$H \sim \omega^{3/2} \quad (9.29)$$

для особенностей на кривой $R_s(H, \omega)$ при $H \leq 75$ Э и при изменении ω от 10 до 100 ГГц.

Кох и др. [108, 109] предложили классическую модель для объяснения этих осцилляций при малых полях, зависящую от скользящих орбит, как в резонансе Азбеля—Канера, но требующую только, чтобы на участке орбиты, находящемся внутри скин-слоя, не было рассеяния. Пик в R_s был связан с величиной H , которая позволяет электрону на такой орбите провести как раз $1/2$ периода микроволнового поля в скин-слое. Следующие пики в R_s приписаны значениям H , позволяющим электрону пробыть $3/2, 5/2, \dots$ периодов в скин-слое. Такая картина дает правильный порядок величины H и правильно предсказывает, что цилиндрические участки поверхности Ферми способствуют появлению резких пиков. Однако эта модель не дает ни правильного степенного закона, ни наблюдаемой периодичности пиков по H . Хайкин [110] предложил подобную классическую теорию, основанную на перескакивающих орбитах при зеркально отражающей поверхности, но она не была более успешной.

Классические модели рассматривались, вне сомнения, потому, что циклотронный радиус значительно больше длины волны электрона, но и в модели скольжения, и в модели перескока имеется критическая точка поворота, где длина волны электрона в направлении, перпендикулярном поверхности, становится больше глубины скин-слоя. В этой точке классическая картина может стать совершенно ненадежной. Ван Гельдер [111] предпринял довольно сложное квантовое рассмотрение, в котором начальное и конечное состояния связываются матричными элементами, зависящими от осцилляций электрического поля, но упустил из виду дискретность этих состояний. Важность дискретной структуры магнитных поверхностных состояний была высказана Ни и Прэнджем [104], которые показали, что это предположение позволяет дать простое объяснение основных экспериментальных данных. Пики в R_s по этой теории возникают просто из-за переходов между магнитными поверхностными состояниями. В узком смысле эта теория является квантовым вариантом модели перескакивающих орбит Хайкина [110].

Эта модель вводит в рассмотрение гладкую бесконечную потенциальную стенку, ограничивающую металл в области $z < 0$, однородное магнитное поле $H = (0, H, 0)$ и микроволновое электрическое поле $E = (E, 0, 0)$. Для участка поверхности Ферми $\varepsilon(p_x, p_y)$, который цилиндричен в направлении y , эффективный гамильтониан будет равен

$$\mathcal{H} = \varepsilon \left(p_x + \frac{eHz}{c}, p_z \right); \quad (9.30)$$

мы принимаем $A = (zH, 0, 0)$. Беря

$$\psi(x, y, 0) = 0, \quad (9.31)$$

убеждаемся, что p_x, p_y — интегралы движения. Разлагая выражение (9.30) в ряд около уровня Ферми, получаем

$$\mathcal{H} = \varepsilon_F - \frac{\hbar^2}{2m_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{eHz v_{xF}}{c} + \dots, \quad (9.32a)$$

где

$$m_z = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial p_z^2} \right|_F, \quad (9.32b)$$

$$v_{xF} = \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_x} \right|_F. \quad (9.32b)$$

Это эффективный гамильтониан для треугольной потенциальной ямы, подобный гамильтониану для квантующегося поверхностного канала на полупроводнике, только с $v_{xF}H/c$ вместо E_s . Отсюда легко получаются магнитные поверхностные уровни (нули функций Эйри). В приближении ВКБ

$$\varepsilon_{n, p_x} = \left(\frac{3\pi e \hbar v_{xF} H}{2c} \right)^{2/3} \left(n + \frac{3}{4} \right)^{2/3} (2m_z)^{-1/3}. \quad (9.33)$$

Пики в R_s имеют место для таких полей, когда эти состояния связаны соотношением Эйнштейна:

$$\hbar \omega_{n, n'} = \varepsilon_{n, p_x} - \varepsilon_{n', p_x}. \quad (9.34)$$

Отсюда тривиально следует степенной закон. Уравнение (9.34) дает ряд пиков, которые могут быть согласованы с экспериментальными данными с точностью до нескольких процентов [104].

Факт существования магнитных поверхностных состояний и квантованных канальных состояний в полупроводниках явно свидетельствует о широком распространении явления зеркального отражения электронов проводимости при касательном падении на поверхность кристалла. Это находится в полном согласии с точкой зрения, выраженной в предыдущих разделах и ранее

высказанной автором в другой статье [62]. Прэндж¹⁾ указал простой полуклассический путь рассмотрения связи поверхностного рассеяния с шириной линии магнитных поверхностных состояний. Среднее время свободного пробега по отношению к поверхностному рассеянию в перескакивающей орбите может быть выражено через переходное время t_1 для единичного перескока:

$$\tau = t_1 + \sum_j' j t_1 P_j, \quad (9.35)$$

где P_j — вероятность j зеркальных отражений, сопровождаемых диффузным отражением. Подставляя

$$P_j = \mathcal{P}^j (1 - \mathcal{P}), \quad (9.36)$$

где $\mathcal{P}(\theta)$ — параметр Фукса, получаем для магнитного поверхностного состояния n

$$\tau_n = t_{1n} [1 - \mathcal{P}(\theta_n)]^{-1}. \quad (9.37)$$

Ширина линии равна

$$\Delta\omega_{nn'} = \tau_n^{-1} + \tau_{n'}^{-1}. \quad (9.38)$$

Можно затем воспользоваться соотношением

$$\frac{\pi}{2} - \theta_n = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_n\right) = \left(\frac{2z_n}{R_c}\right)^{1/2} \quad (\text{сагиттальная теорема}), \quad (9.39a)$$

где

$$R_c = \frac{v_{xF}}{\omega_c} = \frac{m_z c v_{xF}}{eH} \quad (9.39b)$$

— радиус циклотронной орбиты, а z_n — классическая точка поворота

$$\frac{z_n e H v_{xF}}{c} = \varepsilon_n. \quad (9.39b)$$

Это дает мощный метод для изучения угловой зависимости поверхностного механизма рассеяния при касательном падении. Подобный анализ был проведен автором [113] для учета влияния неровностей поверхности на рассеяние в квантовом пределе.

Мы можем отметить, что аналогичные магнитные поверхностные состояния существуют, согласно Пинкису [114], в сверхпроводниках типа I. Это состояния в энергетическом зазоре сверхпроводника [115], вызванные неоднородностью токов Мейснера, которые ограничивают область существования магнитного поля H в сверхпроводнике глубиной проникновения Лондона. Кох и Куо [116] наблюдали пики микроволнового поглощения в ин-

¹⁾ R. E. Prange, частное сообщение, 1967.

дии при частотах, лежащих ниже порога разрушения пар $2\Delta/h$, в магнитном поле, параллельном цилиндрическому участку поверхности Ферми, и обнаружили линейную частотную зависимость $\omega \sim H$. Кох и Пинкус [117] интерпретировали этот факт как возбуждение из магнитных поверхностных состояний в БКШ-континуум. Автор думает, что четко определенные состояния Пинкуса соответствуют неявному предположению о зеркальном граничном условии для волнового уравнения боголюбовских пар [114]. С другой стороны, Будзинский и Гарфункель [118] наблюдали широкий интервал полос поглощения в алюминии, которые Гарфункель [118] интерпретирует с помощью диффузного граничного условия для сверхпроводящей волновой функции.

4. Размерное квантование в тонких пленках

Квантование в тонких пленках, связанное с размерным эффектом, очевидно, полностью аналогично квантованию в каналах пространственного заряда в полупроводниках, и фактически сведения о нем появились в литературе раньше. При изучении размерного эффекта в явлениях переноса в пленках никеля (поликристаллических) Критенден и др. [119] установили, что зона Бриллюэна для тонкой пленки состоит из дискретной серии полос векторов состояний стоячей волны и что требуется до некоторой степени различный подход при рассмотрении явлений переноса и рассеяния.

Более простые и более яркие аспекты квантования, связанного с размерным эффектом, были выявлены Луцким [120] и Безаком [121] для вырожденных полупроводников и полуметаллов. Уровни размерного эффекта зависят от толщины d , от нее зависит и положение ϵ_F в зонной структуре. Когда d уменьшается, уровни размерного эффекта движутся относительно уровня ϵ_F , который в свою очередь осциллирует вверх и вниз.

Наконец, в полуметаллах, когда d становится достаточно малым, для того чтобы

$$\frac{\hbar^2}{2d^2} (m_c^{-1} + m_v^{-1}) = \text{Перекрытие зоны проводимости и} \quad (9.40)$$

валентной зоны,

основное состояние в квантованной зоне проводимости будет выше, чем валентная зона. Тогда пленка становится полупроводником.

Действительно, известно, что микрокристаллические пленки висмута проявляют ряд полупроводниковых свойств [122]. Дугал и др. [123], выращивая монокристаллические пленки висмута различной толщины, нашли, что температурный коэффициент

сопротивления быстро растет с уменьшением d . Они приписали этот эффект вышеупомянутому квантовому эффекту перехода тонкой пленки полуметалла в полупроводник.

Осциллирующая зависимость ϵ_F от d , производимая размерным квантовым эффектом, должна также приводить к осцилляциям в явлениях переноса [120, 121]. Такие осцилляции в удельном сопротивлении, коэффициенте Холла и магнитосопротивлении в слабых магнитных полях наблюдали Огрин и др. [125] в висмуте. Соответствующие эффекты в туннельных токах в структуре висмут—вакуум—пленка висмута были обнаружены Луцким и др. [124].

Имеется определенный успех и в теории проводимости и рассеяния в режиме квантования в тонких пленках. Демиховский и Тавгер [126] рассмотрели случай невырожденной полупроводниковой пленки с зеркальными поверхностями. Они рассчитали деформационный потенциал рассеяния электронов в основном состоянии. Следуя этому расчету, Йогансен [127] рассмотрел электроны в ряде состояний в пленке (в которой осуществляется размерное квантование), рассеивающиеся на фононах (см. выше), на поверхностных неровностях и при электрон-электронном взаимодействии. Во второй статье Безака [121] явление переноса рассматривается методом матрицы плотности при полностью диффузном или полностью зеркальным рассеянием на поверхности. Общий подход к теории явлений переноса в тонких пленках был развит Дьюком [102].

ПРИЛОЖЕНИЕ. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ЧЕМБЕРСА И МЕТОД БОЛЬЦМАНА — ФУКСА

Бад [128] показал, что функция распределения, предложенная Чемберсом [5] на основании нестрогих аргументов, в действительности является решением линеаризованного уравнения Больцмана, обычно используемого для описания гальваномагнитных эффектов в простых однородных средах. Применяя другой и, возможно, более удовлетворительный подход, мы продемонстрируем ниже эту эквивалентность для значительно более широкого класса явлений, включая, к примеру, явление переноса в крайне неоднородной ОПЗ полупроводника.

Наш подход должен показать, что формулировки Чемберса и Больцмана—Фукса являются результатом выражения одних и тех же физических аргументов в двух различных системах координат. С этой целью мы напомним некоторые хорошо известные положения статистической физики, начиная с теоремы Лиувилля для газа, состоящего из невзаимодействующих частиц в пространстве (r, p) . Эта теорема, которая является уравнением непрерывности в этом пространстве, гласит, что «плотность» $f(r, p)$

частиц остается постоянной при движении вдоль траектории частицы s :

$$\left. \frac{Df}{Dt} \right|_s = 0. \quad (\text{П.1})$$

Если ввести рассеяние в приближении времени релаксации, то получим

$$\left. \frac{Df}{Dt} \right|_s = -\frac{f_1}{\tau}, \quad (\text{П.2})$$

где f_1 — часть (обычно неравновесная часть) функции распределения, которая подвержена рассеянию. Запись уравнения (П.2) в системе координат, фиксированной в пространстве (r, p) , дает тогда уравнение Больцмана (2.1) с условием (2.3б):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla f + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_p f = -\frac{f_1}{\tau}. \quad (\text{П.3})$$

Формулировка Чемберса получается при записи (П.2) в системе координат, которая слегка отличается от обозначенной через s и определяется траекторией, обусловленной *всеми* полями, действующими на электрон. Мы используем фактически систему координат, определяемую траекторией s_e , обусловленной только равновесными полями. Вдоль s_e полная энергия электрона $\alpha = \varepsilon - e\varphi$ (энергия в зоне плюс электростатическая энергия) остается постоянной, так как f_e должно удовлетворять условию:

$$\left. \frac{Df_e}{Dt} \right|_{s_e} = 0. \quad (\text{П.4})$$

Полагая, что $(\dot{\mathbf{r}}, \dot{\mathbf{p}})$ и $(\dot{\mathbf{r}}_e, \dot{\mathbf{p}}_e)$ обозначают движение вдоль s и s_e соответственно, преобразование от одной системы координат к другой можно выразить следующим образом:

$$\left. \frac{Df}{Dt} \right|_s - \left. \frac{Df}{Dt} \right|_{s_e} = (\dot{\mathbf{r}} - \dot{\mathbf{r}}_e) \cdot \nabla f + (\dot{\mathbf{p}} - \dot{\mathbf{p}}_e) \cdot \nabla_p f. \quad (\text{П.5})$$

Применение (П.5) и (П.4) к основному уравнению переноса (П.2) дает

$$\left. \frac{Df_1}{Dt} \right|_{s_e} + \frac{f_1}{\tau} = (\dot{\mathbf{r}}_e - \dot{\mathbf{r}}) \cdot \nabla f + (\dot{\mathbf{p}}_e - \dot{\mathbf{p}}) \cdot \nabla_p f. \quad (\text{П.6})$$

Разности $(\dot{\mathbf{r}}_e - \dot{\mathbf{r}})$ и $(\dot{\mathbf{p}}_e - \dot{\mathbf{p}})$ пропорциональны неравновесным (движущим) полям, так что $(\dot{\mathbf{r}}_e - \dot{\mathbf{r}}) \cdot \nabla f_1$ и $(\dot{\mathbf{p}}_e - \dot{\mathbf{p}}) \cdot \nabla_p f_1$ являются неомическими членами, которые обычно могут быть опущены. После этого (П.1) принимает вид

$$\left. \frac{Df_1}{Dt} \right|_{s_e} + \frac{f_1}{\tau} = \frac{df_e}{da} [(\dot{\mathbf{r}}_e - \dot{\mathbf{r}}) \cdot e\mathbf{E}_e + (\dot{\mathbf{p}}_e - \dot{\mathbf{p}}) \cdot \mathbf{v}], \quad (\text{П.7a})$$

где

$$\alpha = \varepsilon - e\varphi \quad (\text{П.7б})$$

является полной одноэлектронной энергией. Конечно,

$$\dot{\mathbf{p}}_e - \dot{\mathbf{p}} = e\mathbf{E}_1 \quad (\text{П.8а})$$

и

$$\dot{\mathbf{r}}_e - \dot{\mathbf{r}} = \int_0^t \frac{e\mathbf{E}_1(t'')}{m} dt'', \quad (\text{П.8б})$$

если траектории s и s_e выбраны так, что пересекаются в момент времени $t=0$. Таким образом, уравнение переноса, эквивалентное линейризованному уравнению Больцмана, будет иметь вид

$$\left. \frac{Df_1}{Dt} \right|_{s_e} + \frac{f_1}{\tau} = e \frac{df_e}{d\alpha} \left\{ \frac{e\mathbf{E}_e}{m} \cdot \int_0^t \mathbf{E}_1(t'') dt'' + \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{v} \right\}. \quad (\text{П.9})$$

Формальное интегрирование этого уравнения переноса дает

$$f_1(0) - f_1(t) \exp \int_0^t \frac{dt''}{\tau} = -e \frac{df_e}{d\alpha} \int_0^t dt' \left\{ \frac{e\mathbf{E}_e}{m} \times \right. \\ \left. \times \int_0^{t'} \mathbf{E}_1(t^*) dt^* + \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{v} \right\} \exp \int_0^{t'} \frac{dt''}{\tau} \quad (t < 0). \quad (\text{П.10})$$

Это основное уравнение в кинетической формулировке.

Выражение Чемберса для переноса в однородном металле можно тогда получить как частный случай (П.10), используя условие

$$\mathbf{E}_e = 0, \quad (\text{П.11})$$

которое делает \mathbf{p} , \mathbf{v} и τ постоянными вдоль s_e . Тогда будет удобно измерять расстояние R в обратном направлении вдоль s_e от (\mathbf{r}, \mathbf{p}) -точки, отвечающей $t=0$. Так как \mathbf{v} — постоянно вдоль s_e , то

$$\mathbf{R} = -\mathbf{v}t$$

и

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - f_1(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{p}) \exp\left(-\frac{R}{\tau v}\right) = \\ = -e \frac{df_e}{d\varepsilon} \int_0^R \frac{\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{R}}{R'} \exp\left(-\frac{R'}{\tau v}\right) dR'. \quad (\text{П.12})$$

Если точка \mathbf{r} лежит на расстоянии во много путей свободного пробега от любой поверхности, то можно положить $R = \infty$. В противном случае можно принять R равным $R_s(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ — расстоянию

до поверхности вдоль s_e , где граничные условия рассеяния связывают f_1 с траекториями падающих частиц.

Как второе приложение кинетической формулировки мы рассмотрим явление переноса в ОПЗ полупроводника. В этом случае поле пространственного заряда E_e обычно нормально к поверхности, а движущее поле E_1 [если изоэнергетические поверхности $\epsilon(\mathbf{p})$ сферичны] параллельно поверхности

$$\mathbf{E}_e \cdot \mathbf{E}_1 = 0. \quad (\text{П.13})$$

Если для простоты рассмотреть диффузно рассеивающую поверхность, то мы найдем

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = -e \frac{df_e}{dz} \int_0^t \left\{ \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{v}(t') \exp \int_0^{t'} \frac{dt''}{\tau} \right\} dt'. \quad (\text{П.14})$$

В отсутствие магнитного поля $\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{v}(t) = E_z v_x$ равно константе вдоль s_e . Уравнение (П.14) тогда принимает вид (см. § 4), используемый при рассмотрении эффекта поля в полупроводниках методом Больцмана—Фукса [23], если воспользоваться равенством

$$\frac{dv_z}{dt} = -\frac{eE_z}{m},$$

так что

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = -eE_x v_x \frac{df_e}{dz} \int_{v_{zs}}^{v_z'} \left(\frac{m}{eE_z} \exp \int_{v_{zs}}^{v_z'} \frac{m dv_z''}{\tau e E_z} \right) dv_z'. \quad (\text{П.15})$$

Преобразование, введенное Шриффером [27], чтобы превратить уравнение Больцмана в обыкновенное дифференциальное уравнение, является, как теперь видно, преобразованием к системе координат s_e .

В качестве третьего примера использования кинетического метода мы обсудим данное Чемберсом [5] объяснение наблюдавшихся Зондхаймером [21] осцилляций проводимости тонкой металлической пленки в зависимости от магнитного поля, приложенного нормально к поверхности: $H = (0, 0, H_z)$. Электрическое поле приложено в направлении x , а поле Холла появляется в направлении y . Экспериментально установлено, что

$$\int_{-d/2}^{d/2} j_y(z) dz = 0, \quad (\text{П.16})$$

так что возникают круговые токи и поле E_z . Ими, однако, можно пренебречь как краевыми эффектами, так что из условия $\nabla E = 0$ мы можем заключить, что E_x и E_y однородны.

Считая для простоты, что поверхности $z = \pm d/2$ полностью диффузны, из (П.10) получаем

$$f_1(0) = e \frac{df_e}{d\varepsilon} \int_0^t \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(t') \exp\left(\frac{t'}{\tau}\right) dt' \quad (t < 0), \quad (\text{П.17})$$

где теперь t есть время, отсчитываемое от момента последнего столкновения электрона с поверхностью. В этой формулировке ясно, что явление переноса зависит от движения, $\mathbf{v}(t)$, в скрещенных электрическом и магнитном полях.

Уравнения движения (при $\omega = eH/mc$) суть

$$v_z = \text{const}, \quad (\text{П.18а})$$

$$\dot{v}_x = -\frac{eE_x}{m} - \omega v_y, \quad (\text{П.18б})$$

$$\dot{v}_y = -\frac{eE_y}{m} + \omega v_x. \quad (\text{П.18в})$$

Должна существовать система координат (обозначенная штрихом), повернутая на определенный угол Холла θ_H , в которой

$$eE_{y'} = 0,$$

так что

$$\ddot{v}_{x'} = -\omega^2 v_{x'}, \quad (\text{П.19а})$$

$$v_{x'} = v_0 \cos(\omega t + \gamma)$$

и

$$v_{y'} = v_0 \sin(\omega t + \gamma) - \frac{eE_{x'}}{m\omega}. \quad (\text{П.19б})$$

Движение, таким образом, чисто гармоническое в направлении x' , но в направлении y' имеется член постоянной скорости $v_{y'}$:

$$\bar{v}_{y'} = -\frac{eE_{x'}}{m} = -\frac{eE_x}{m \cos \theta_H},$$

и, следовательно, имеется член постоянной скорости \bar{v}_x в направлении x :

$$\bar{v}_x = \bar{v}_{y'} \sin \theta_H = -\frac{eE_x}{m\omega} \operatorname{tg} \theta_H, \quad (\text{П.20})$$

который остается неизменным при изменении направления магнитного поля на противоположное. Используя эту спиральную

траекторию $\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{v} = E_{x'} v_{x'} = E_{x'} v_0 \cos(\omega t + \gamma)$, получаем функцию распределения из (П.17) в виде

$$f_1(0) = \tau e E_{x'} \frac{df_e}{d\varepsilon} (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} \left\{ v_{x'} + \omega \tau \left(v_{y'} + \frac{e E_{x'}}{m \omega} \right) - \right. \\ \left. - \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \left[(\cos \omega t + \omega \tau \sin \omega t) v_{x'} - \right. \right. \\ \left. \left. - (\sin \omega t - \omega \tau \cos \omega t) \left(v_{y'} + \frac{e E_{x'}}{m \omega} \right) \right] \right\}. \quad (\text{П.21})$$

Чемберс показал [5], что f_1 является осциллирующей функцией H , потому что в (П.21)

$$v_z(t) = - \left(z + \frac{d}{2} \right) \quad \text{при} \quad v_z > 0 \quad (\text{П.22a})$$

и

$$v_z(t) = - \left(z - \frac{d}{2} \right) \quad \text{при} \quad v_z < 0. \quad (\text{П.22б})$$

При $z = d/2$, например, $f_1(v_z > 0)$ будет иметь большой осциллирующий член, если $\exp(t/\tau) = \exp(-d/\tau v_z) \approx 1$, т. е. когда $l/d \gg 1$.

Осцилляции начинаются, грубо говоря, когда $\omega d/\bar{v} = d/r_0 \approx 1$, где r_0 — циклотронный радиус. Однако f_1 осциллирует с разными частотами $\omega d/v_z$ в различных областях v_z , так что токовые осцилляции будут подавляться при $d/r_0 \gg 1$. Никаких осцилляций не будет в коэффициенте Холла, но это не очевидно без детальной оценки токовых выражений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thompson J. J., Proc. Cambr. Phil. Soc., **11**, 120 (1901).
2. Nordheim L. W., Actes Sci. Ind., **131** (1934).
3. Lovell A. C. B., Proc. Roy. Soc. (London), **A157**, 311 (1937).
4. Pippard A. B., Proc. Roy. Soc. (London), **A191**, 385 (1947).
5. Chambers R. G., Proc. Roy. Soc., **A202**, 378 (1950).
6. Fuchs K., Proc. Cambr. Phil. Soc., **34**, 100 (1938).
7. Sondheimer E. H., Advan. Phys., **1**, 1 (1952).
8. Andrew E. R., Proc. Phys. Soc., **A62**, 77 (1949).
9. Friedman A. N., Koenig S. H., IBM Journ. Res. Develop., **4**, 158 (1960).
10. Chopra K. L., Bobb L. C., Francombe M. H., Journ. Appl. Phys., **34**, 1699 (1963).
11. Chopra K. L., Bobb L. C., Acta Met., **12**, 807 (1964).
12. Chopra K. L., Phys., Letters, **15**, 21 (1965).
13. Larsen D. C., Boiko B. T., Appl. Phys. Letters, **5**, 155 (1964).
14. Lucas M. S. P., Appl. Phys. Letters, **4**, 73 (1963).
15. Broquet P., Nguyen Van V., Surface Sci., **6**, 98 (1967).
16. Learn A. J., Spriggs R. S., Journ. Appl. Phys., **34**, 3012 (1963).
17. Skove M. J., Stillwell E. P., Appl. Phys. Letters, **7**, 241 (1965).

18. Исаева Р. В., Письма ЖЭТФ, **4**, 311 (1966).
19. Займан Д., Электроны и фононы, ИЛ, 1962.
20. MacDonald D. K. C., Nature, **163**, 637 (1949); Proc. Phys. Soc., **A63**, 290 (1950).
21. Sondheimer E. H., Phys. Rev., **80**, 401 (1950).
22. Cotti P., Proc. Intern. Conf. High Magnetic Fields, M. I. T., 1961, p. 539.
23. Forsvall K., Holvech I., Phil. Mag., **10**, 181 (1964).
24. Shockley W., Pearson G. L., Phys. Rev., **74**, 232 (1948).
25. Schottky W., Zs. Phys., **113**, 539 (1942).
26. Bardeen J., Phys. Rev., **71**, 717 (1947).
27. Schrieffer J. R., Phys. Rev., **97**, 641 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, ИЛ, 1957, стр. 287).
28. Kingston R. H., Neustadter S. F., Journ. Appl. Phys., **26**, 718 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, ИЛ, 1957, стр. 298).
29. Garrett C. G. B., Brattain W. H., Phys. Rev., **99**, 376 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, ИЛ, 1957, стр. 395).
30. Seiwatz R., Green M., Journ. Appl. Phys., **29**, 1034 (1958).
31. Brattain W. H., Bardeen J., Bell System, Tech. Journ., **32**, 1 (1953) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, ИЛ, 1957, стр. 237).
32. Many A., Goldstein Y., Grover N. B., Semiconductor Surfaces, New York, 1965.
33. Greene R. F., Frankl D. R., Zemel J. N., Phys. Rev., **118**, 967 (1960).
34. Goldstein Y., Grover N. B., Many A., Greene R. F., Journ. Appl. Phys., **32**, 2540 (1961);
Grover N. B., Goldstein Y., Many A., Journ. Appl. Phys., **32**, 2538 (1961).
35. Many A., Grover N. B., Goldstein Y., Harnik E., Phys. Chem. Solids, **14**, 186 (1960).
36. Aigrain P., Lagrenaudi J., Liandrat G., Journ. Phys. Radium, **13**, 587 (1952).
37. Montgomery H. C., Phys. Rev., **106**, 441 (1957).
38. Юнович А. Э., ЖТФ, **27**, 1707 (1957).
39. Garrett C. G. B., Phys. Rev., **107**, 478 (1957).
40. Бонч-Бруевич В. Л., ЖТФ, **28**, 70 (1958).
41. Berz F., Journ. Electron. Control, **6**, 97 (1959); Phys. Chem. Solids, **23**, 1795 (1962).
42. Harrick N. J., Phys. Chem. Solids, **8**, 106 (1959); Ann. N. Y. Acad. Sci., **101**, 928 (1963).
43. Petritz R. L., Phys. Rev., **110**, 1254 (1958).
44. Zemel J. N., Petritz R. L., Phys. Rev., **110**, 1263 (1958).
45. Zemel J. N., Phys. Rev., **112**, 762 (1958).
46. Zemel J. N., Petritz R. L., Phys. Chem. Solids, **8**, 102 (1959).
47. Amith A., Phys. Chem. Solids, **14**, 271 (1960).
48. Ham F. S., Mattis D. C., IBM Journ. Res. Develop., **4**, 143 (1960).
49. Seiwatz R., Proc. Intern. Conf. Physics and Chemistry Solid Surfaces, Amsterdam, 1964, p. 473.
50. Albers W. A., Phys. Chem. Solids, **23**, 1249 (1962).
51. Bardeen J., Coovert R. E., Morrison S. R., Schrieffer J. R., Sun R., Phys. Rev., **104**, 47 (1956).
52. Millea M. F., Hall T. C., Phys. Rev. Letters, **1**, 276 (1958).
53. Frankl D. R., Feuersanger A., Proc. 2nd Conf. Semiconductor Surfaces, New York, 1960, p. BD14.
54. Grover N. B., Oren R., Phys. Chem. Solids, **24**, 693 (1963).
55. Missman R., Handler P., Phys. Chem. Solids, **8**, 109 (1959).
56. Coovert R. E., Phys. Chem. Solids, **21**, 87 (1961).

57. *Murphy N. St. J., Watkins T. B.*, Proc. Intern. Conf. Semiconductor Phys., Prague, 1961, p. 552.
58. *Катрич Г. А., Сарбей О. Г., Таращенко Д. Т.*, ФТТ, 7, 1352 (1965).
59. *Brodsky M. H., Zemel J. N.*, Phys. Rev., 155, 780 (1967).
60. *Greene R. F.*, Bull. Am. Phys. Soc., 11, 893 (1966).
61. *Проконьев Е. П.*, ФТТ, 8, 2770 (1966).
62. *Greene R. F.*, Surface Sci., 2, 101 (1964).
63. *Aubrey J. E., James C., Parrott J. E.*, Proc. 7th Intern. Conf. Physics Semiconductors, Paris, 1964, p. 689.
64. *Parrott J. E.*, Proc. Phys. Soc., 85, 1143 (1965).
65. *Jones C., Creasy C. J., Aubrey J. E., Parrott J. E.*, Appl. Mater. Res., 5, 55 (1966).
66. *Parrott J. E.*, Proc. Phys. Soc., 87, 1000 (1966).
67. *Greene R. F.*, Phys. Rev., 141, 690 (1966).
68. *Smith G. E.*, Phys. Rev., 115, 1561 (1959).
69. *Price P. J.*, IBM Journ. Res. Develop., 4, 148 (1960).
70. *Flietner H.*, Physica Status Solidi, 1, 483 (1961).
71. *Greene R. F.*, Phys. Rev., 131, 592 (1963).
72. *Петухов Б. В., Покровский В. Л., Чаплик А. В.*, ФТТ, 9, 70 (1967).
73. *Davis J. L.*, Surface Sci., 2, 33 (1964).
74. *Wigner E. P.*, Phys. Rev., 40, 749 (1932).
75. *Greene R. F.*, Phys. Rev., 141, 687 (1966).
76. *Moliner F. G., Simons S.*, Proc. Cambr. Phil. Soc., 53, 848 (1957).
77. *Simons S.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A253, 1024 (1961).
78. *Greene R. F., O'Donnell R. W.*, Phys. Rev., 147, 599 (1966).
79. *Greene R. F.*, Proc. Intern. Conf. Physics and Chemistry Solid Surfaces, Amsterdam, 1964, p. 101.
80. *Lord Rayleigh*, Proc. Math. Soc., 17, 4 (1887).
81. *LaCasce E. O.*, Journ. Acoust. Soc. Am., 33, 772 (1961).
82. *Davies H.*, Proc. Inst. Elec. Engrs (London), 101, 209 (1954).
83. *Ament W. S.*, Proc. IRE, 41, 142 (1953);
Beckman P., Spizzichino A., The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces, New York, 1963.
84. *Bennett H. E., Porteus J. O.*, Journ. Opt. Soc. Am., 51, 123 (1961).
85. *Porteus J. O.*, Journ. Opt. Soc. Am., 53, 1394 (1963).
86. *Soffer S.*, Journ. Appl. Phys., 38, 1710 (1967).
87. *Bennett H. E., Bennett J. M., Ashley E. J., Motyka R. J.*, Phys. Rev., 165, 755 (1968).
88. *Heine V.*, Surface Sci., 2, 1 (1964); Proc. Phys. Soc., 81, 300 (1963).
89. *Jones R. O.*, Proc. Phys. Soc., 89, 443 (1966).
90. *Schlier R. E., Farnsworth H. E.*, Semiconductor Surface Physics, Philadelphia, 1957, p. 3.
91. *Schrieffer J. R.*, Semiconductor Surface Physics, Philadelphia, 1957, p. 55.
92. *Many A., Goldstein Y., Grover N. B.*, Semiconductor Surfaces, New York, 1965, p. 435.
93. *Handler P., Eisenhauer S.*, Proc. Intern. Conf. Physics Chemistry Solid Surfaces, Amsterdam, 1964, p. 64.
94. *Fang F. F., Howard W. E.*, Phys. Rev. Letters, 16, 797 (1966).
95. *Stern F., Howard W. E.*, Phys. Rev., 163, 816 (1967).
96. *Fowler A. B., Fang F. F., Howard W. E., Stiles P. J.*, Phys. Rev. Letters, 16, 901 (1966).
97. *Stern F.*, Phys. Rev. Letters, 18, 546 (1967).
98. *Глинчук М. Д., Дейген М. Ф.*, ФТТ, 5, 405 (1963).
Дейген М. Ф., Глинчук М. Д., Surface Sci., 3, 243 (1965);
Levine J. D., Phys. Rev., A140, 586 (1965).
99. *Fang F. F., Fowler A. B.*, Phys. Rev., 169, 619 (1968).
100. *Kawaji S., Kawaguchi Y.*, Journ. Phys. Soc. Japan Suppl., 21, 336 (1966).

101. *Kawaji S., Gatos H. C.*, Surface Sci., **6**, 362 (1967).
102. *Duke C. B.*, в печати.
103. *Van Vleck J. H.*, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, New York, 1932.
104. *Nee T. W., Prange R. E.*, Phys. Letters, **25**, 582 (1967).
105. *Kip A. F., Langenberg D. N., Rosenblum B. D., Wagoner G.*, Phys. Rev., **108**, 494 (1957).
106. *Хайкин М. С.*, ЖЭТФ, **39**, 212 (1960).
107. *Fawcett E., Walsh W. M., Jr.* Phys. Rev. Letters, **8**, 476 (1962).
108. *Koch J. F., Kip A. F.*, Proc. 9th Intern. Conf. Low Temperature Phys., New York, 1964.
109. *Koch J. F., Kuo C. C.*, Phys. Rev., **143**, 420 (1966).
110. *Хайкин М. С.*, Письма ЖЭТФ, **4**, 164 (1966).
111. *Van Gelder A. P.*, Phys. Letters, **22**, 7 (1966).
112. *Чаплик А. В.*, ФТТ, **9**, 701 (1967).
113. *Greene R. F.*, Proc. Battelle Colloquim, Molecular Processes on Solid Surfaces, New York, 1969.
114. *Pincus P.*, Phys. Rev., **158**, 346 (1957).
115. *Rickayzen G.*, Theory of Superconductivity, New York, 1965.
116. *Koch J. F., Kuo C. C.*, Phys. Rev., **164**, 618 (1967).
117. *Koch J. F., Pincus P. A.*, в печати.
118. *Garfunkel M. P.*, в печати.
119. *Crittenden E. C., Hoffman R. W.*, Rev. Mod. Phys., **25**, 310 (1953);
Crittenden E. C., Hoffman R. W., Lager E. C., Phys. Rev., **86**, 657 (1952).
120. *Луцкий В. Н.*, Письма ЖЭТФ, **2**, 391 (1965).
121. *Bezák V.*, Phys. Chem. Solids, **27**, 815, 821 (1966).
122. *Columbani A., Huet P.*, Compt. Rend., **244**, 755, 865 (1957); **254**, 2566 (1967);
Green M., Bull. Am. Phys. Soc., **10**, 19 (1965).
123. *Duggal V. P., Rup Raj, Tripathi P.*, Appl. Phys. Letters, **9**, 293 (1966).
124. *Луцкий В. Н., Корнеев Д. Н., Елинсон М. И.*, Письма ЖЭТФ, **4**, 267 (1966).
125. *Огрин Ю. Ф., Луцкий В. Н., Елинсон М. И.*, Письма ЖЭТФ, **3**, 114 (1966).
126. *Демиховский В. Я., Тавгер Б. А.*, ФТТ, **6**, 960 (1964).
127. *Йогансен Л. В.*, ЖЭТФ, **50**, 709 (1966).
128. *Budd H.*, Phys. Rev., **127**, 4 (1962).

Дополнительная литература

- Lutskii V. N.*, Phys. Stat. Solidi, 199 (1971).
Хайкин М. С., УФН, **96**, 409 (1968).
Канер Э. А., Гантмахер В. Ф., УФН, **94**, 193 (1968).

Простые комплексы на поверхностях полупроводников

М. Грин и М. Дж. Ли**

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая глава представляет собой обзор исследований по вопросам структуры и стабильности простых комплексов на поверхностях полупроводников. Подход к этой проблеме по существу полуэмпирический, поскольку он не включает аппарата современной квантовой механики. Вместо этого мы выдвинули некоторые идеи относительно стабильности предполагаемых поверхностных комплексов, используя имеющиеся знания о свойствах атомов и молекул и учитывая, что комплексы образуются на поверхности кристаллического твердого тела. При этом подходе большие трудности представляет выбор из возможного числа молекулярных конфигураций той, которая соответствует действительности. Это очевидный недостаток такого подхода, поскольку молекулярные комплексы в редких случаях бывают либо чисто ковалентными, либо чисто ионными. Тем не менее при известной осторожности таким путем можно получить полезную информацию о природе поверхностных комплексов.

Наша модель поверхности в основном базируется на идеях Ленгмюра. Мы считаем поверхностные атомы упорядоченными вполне определенным простым способом. Каждый поверхностный атом или некое малое специфическое образование из поверхностных атомов ведет к появлению центра адсорбции, конкретные свойства которого зависят от взаимодействия адсорбата с адсорбатом. Там, где понадобится, в связи с исследованиями специфических систем будут рассматриваться уточнения предлагаемой модели, связанные с учетом латеральных взаимодействий.

Нельзя работать в области поверхности полупроводников без того, чтобы в определенное время не включиться в изучение поверхностных состояний. И действительно, часто перед исследователями в этой области ставится задача связать атомную конфигурацию поверхностного комплекса с поверхностными уровнями энергии электронов. Успех в этой области в смысле полу-

* *Mino Green and M. J. Lee, Zenith Radio Research Corporation (U.K.) Ltd., Stanmore, London, England.*

чения строгих квантовомеханических решений еще долго будет делом будущего. А тем временем, где только возможно, будут применяться полуэмпирические методы.

§ 2. ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛА

Структура поверхности кристалла интересна во многих отношениях. Для нас особенно интересна связь между структурой поверхности чистого кристалла и природой и энергией образования поверхностных комплексов адсорбент — адсорбат. «Идеальная» поверхность — это поверхность, на которой положения атомов могут быть рассчитаны исключительно с помощью знания структуры объема кристалла и рассмотрения кристаллографических плоскостей. В связи с этим важно также идентифицировать и определить «неидеальные» поверхности. Неидеальные поверхности могут быть подразделены на две основные группы: «смещенные» поверхности, на которых поверхностные атомы сдвинуты на короткие расстояния, но связи не нарушены, и «перестроенные» поверхности, на которых поверхностные связи разрушены и произошла миграция поверхностных атомов к новым центрам.

1. «Смещенные» поверхности

В конце 20-х годов было показано [1], что молекулярные пучки водорода и гелия испытывают дифракцию на кристаллах LiF , расколотых вдоль плоскости (100). Из этого следует, что на поверхности (100) в основном выступают отрицательные ионы F . Поэтому идея и доказательства того, что искажения поверхности могут быть и действительно имеют место в ионных кристаллах, существуют у нас уже длительное время. Результаты, полученные на кристалле LiF , недавно были подтверждены Мак-Рэем и Колдуэллом [2], использовавшими дифракцию медленных электронов (ДМЭ). Аналогичные эксперименты, давшие новые доказательства искажения поверхности, были проведены на поверхности (100) кристаллов NaCl [3].

Бенсон и др. [4] провели множество расчетов структуры свободной поверхности щелочно-галогидных кристаллов. Упомянутые выше эксперименты [2, 3] подтвердили их расчеты; табл. 3.1 дает некоторую часть результатов Бенсона и др. Хотя эти результаты в высшей степени интересны, они пока не были существенно использованы для расчетов электростатической (кулоновской) энергии связи, например, таких веществ, как вода или метанол, на поверхности кристаллов NaCl [5] (см. § 4); было бы интересно подыскать систему, в которой искажение поверхности играло бы принципиальную роль.

Таблица 3.1

**Равновесная конфигурация самых внешних атомов (100)-поверхности
щелочно-галогидных кристаллов [4]**

Смещения, нормальные к идеальной (100)-плоскости, даны в единицах расстояний между ближайшими соседями; знак минус указывает на смещения внутрь твердого тела.

	Катион	Анион		Катион	Анион
NaF	-0,0393	-0,0217	KI	-0,0647	-0,0229
NaCl	-0,0871	0,0356	RbF	-0,0054	-0,0390
NaBr	-0,1147	0,0727	RbCl	-0,0243	-0,0102
NaI	-0,1395	0,0947	RbBr	-0,0318	-0,0024
KF	-0,0133	-0,0335	RbI	-0,0455	-0,0098
KCl	-0,0335	-0,0047	CsF	-0,0091	-0,0656
KBr	0,0465	0,0021	LiF	-0,0697	0,0014

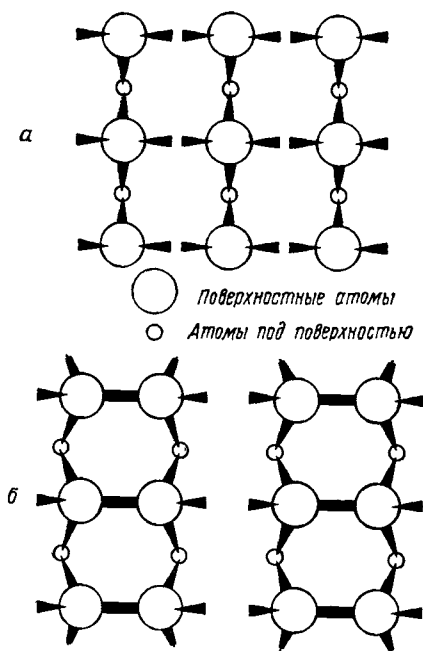
Смещение поверхностей наблюдалось методом ДМЭ на ковалентных полупроводниках, таких, как элементы IV группы, и соединениях типа $A^{III}B^V$. Так как эта область исследований находится в стадии быстрого развития и содержит громадное число важных, но пока не решенных вопросов, связанных с интерпретацией результатов, мы не будем пытаться дать полный обзор работ в этой области. Более того, комментарии будут ограничены тем, что представляется надежно установленным.

а. Германий и кремний

Плоскость (111) Ge и Si особенно важна в адсорбционных исследованиях, поскольку она является плоскостью спайности. Исследования поверхностей, полученных расколом кристаллов Ge и Si при комнатной температуре, методом ДМЭ, казалось бы, показывают некоторое смещение поверхности [6], однако пока еще нет разумной модели структуры поверхности, способной объяснить эти данные. Структура, предложенная Ландером и др. [7] (нечто промежуточное между смещенной и перестроенной поверхностями), согласно которой поверхностные атомы Si (или Ge) связаны друг с другом двойной связью, а атомы второго слоя — одинарной, кажется несколько странной, однако легко может быть проверена расчетами энергии деформации связей.

Смещение на (100)-поверхности осуществляется путем спаривания друг с другом атомов, сдвигающихся в направлении $[110]$; см. фиг. 3.1. При этом получается выигрыш энергии в результате

образования одной σ -связи на каждую пару поверхностных атомов. Этот выигрыш в энергии более чем компенсирует возникающую при связывании Si—Si или Ge—Ge энергию деформации связи. Табл. 3.2 показывает результаты расчетов энергии связи по Грину и Зейватц [8]. Эти расчеты являются первыми из расчетов подобного рода для ковалентных кристаллов и весьма



Фиг. 3.1. Распределение поверхностных атомов на плоскости (100) тела со структурой алмаза.

а — идеальная поверхность; б — поверхность с учетом эффекта спаривания.

сходны по характеру с расчетом, обсуждаемым в § 3. Как видно из таблицы, спаривание в алмазе должно приводить к очень малому выигрышу в энергии; впоследствии это подтвердили ДМЭ-исследования, в которых наблюдались только очень слабые максимумы полужелых порядков на (100)-поверхности [9]. Расчеты структуры решетки (100)-поверхности показывают четкое различие между типами дальнего порядка и отдают предпочтение типу, описанному выше. Последнее обстоятельство убеждает в том, что хотя расчет абсолютного значения конфигурационной энергии может быть весьма неопределенным, относительные энергии могут быть рассчитаны много лучше и можно сделать четкий выбор между различными предполагаемыми структурами.

Экспериментальные данные для (110)-поверхностей Ge и Si отсутствуют, и в настоящей работе принимается, что на этой поверхности не происходит существенных смещений, поскольку

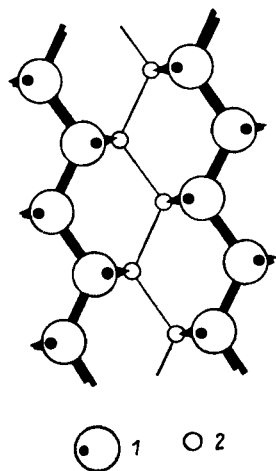
на поверхностях (110) алмазоподобных соединений типа $A^{IV}B^V$ их нет (см. п. 1, б и в). Если принять во внимание хорошо

Таблица 3.2

Энергия деформации связи (E_D) и окончательный выигрыш в энергии (E) при смещении атомов (100)-поверхности C, Si и Ge

	E_D , ккал/моль пар атомов	E , ккал/моль пар атомов
C	65	1
Si	25	20
Ge	24	21

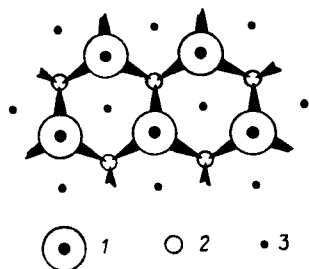
заметное смещение (100)-поверхности Ge и Si, необходимо отметить, что на всех трех главных поверхностях с низкими индексами на каждый приходится только по одному неспаренному



Фиг. 3.2. Распределение поверхностных атомов на плоскости (110) образца со структурой, подобной алмазу.

1 — поверхностные атомы с «выступающим» электроном;
2 — атомы под поверхностью.

электрону (фиг. 3.2 и 3.3). Вопрос о перекрывании волновых функций этих гипотетических неспаренных электронов, приводящем к образованию слабой связи на поверхности и дальнейшему смещению поверхностных атомов, не решен. Решение этого вопроса не столь существенно в случае сильно связанных поверхностных комплексов, однако оно может оказаться достаточно важным при рассмотрении различных конфигураций поверхностных состояний в этих полупроводниках.



Фиг. 3.3. Распределение поверхностных атомов на плоскости (111) образца со структурой, подобной алмазу.

1 — поверхностные атомы с «выступающим» электроном; 2 — атомы второго слоя, расположенные над третьим слоем; 3 — атомы четвертого слоя (связи не показаны).

б. Полупроводники типа $A^{III}B^V$

Мак-Рэй и Гобели [10] исследовали поверхности раскола кристаллов InSb, InAs, GaAs и GaSb. Было обнаружено, что все эти вещества раскалываются исключительно вдоль (110)-плоскости; попытки получить (111)-поверхности раскола оказались несостоятельными. Данные ДМЭ показали, что элементарная ячейка поверхностных атомов та же самая, что и в объеме, т. е. латеральное смещение поверхностных атомов не имело места. Анализ относительных интенсивностей рассеянных пучков приводит к выводу о том, что поверхностные атомы смещаются нормально к поверхности; атомы III группы движутся вниз, а атомы V группы движутся вверх. Джоуна [11] получил аналогичные структурные данные для поверхности GaAs, очищенной термообработкой.

в. Другие полупроводники

На поверхностях (100) кристаллов PbS, PbSe и PbTe [12] смещения не обнаруживаются; эти вещества обладают структурой NaCl. Это интересно, поскольку подкрепляет массу других аргументов в пользу того, что такого класса соединения являются твердыми телами с преимущественно ковалентной связью (сравни с щелочно-галогидными кристаллами).

Поверхность (110) кристалла CdTe со структурой цинковой обманки была исследована методом ДМЭ [13]; поверхность (110) была получена расколом кристалла в вакууме. Была обнаружена идеальная поверхность, не имеющая латеральных смещений.

2. «Перестроенные» поверхности

«Перестроенные» поверхности возникают при нагревании твердого тела, однако нагревание не является необходимой причиной перестройки. Структура этих поверхностей действительно полностью нарушена благодаря поверхностной миграции атомов на большие расстояния. В любой момент времени структура этих

поверхностей далека от идеальной; эти структуры можно рассматривать как промежуточный этап в процессе переноса вещества, в результате которого далее образуются термические ямки травления на поверхности. Указанное обстоятельство следовало бы принять во внимание при рассмотрении различных «перестроенных» структур, описанных в литературе [14].

Проблему «перестроенных» поверхностей мы обсуждать не будем. Отметим только, что рассмотрение данных по ДМЭ изолированно от других экспериментов с поверхностями при отсутствии адекватной теории для интенсивностей пучков может привести к противоречивым выводам [15].

§ 3. ПРОСТЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

В модели полупроводника в приближении сильной связи валентные электроны локализованы с существенной плотностью между атомами, образуя парные электронные связи. На поверхности полупроводника присутствует большое число разорванных связей (адсорбционных центров). Эти разорванные связи представляют собой неспаренные электроны, оставшиеся на поверхностных гибридных орбиталях, в результате чего поверхность ведет себя во многих отношениях подобно свободному полирадикалу¹⁾. Обратное тоже справедливо, а именно поверхность полупроводника без разорванных связей, как, например, базовая плоскость Bi_2Te_3 или плоскость $(01\bar{1}0)$ теллура, химически инертна.

Образование парных электронных связей между адсорбентом и адсорбируемой молекулой может привести к образованию поверхностных комплексов с простой ковалентной связью. Довольно часто конфигурация комплекса очевидна, например при адсорбции одновалентной частицы на ковалентно связанный поверхностный атом, имеющий один неспаренный электрон. Трудности возникают в том случае, когда можно постулировать целый ряд различных конфигураций, каждая из которых вполне допустима; в этом случае необходимо найти критерий выбора правильной конфигурации. Наш метод состоит в выборе комплекса, который обладает максимальной теплотой образования (разницей энтропийных членов мы пренебрегаем). В случае двухточечной связи адсорбированной частицы с поверхностью комплекс должен соответствовать параметрам кристаллической решетки, последнее приведет к эффекту деформации, который надо учитывать. Чтобы вычислить эти деформации, необходимо задать

¹⁾ Представления автора о полирадикальной поверхности раскола кристаллов Ge и Si не подтверждаются экспериментом (см. работу [67]). — *Прим. ред.*

силовые постоянные валентных и деформационных колебаний (см. приложение А) и характерные длины связей и углы для каждого комплекса. Совокупность взаимодействий, которые приводят к возникновению поверхностных ковалентных комплексов, обсуждается ниже.

1. Германий — кислород

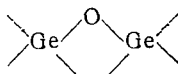
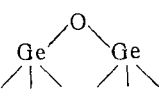
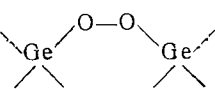
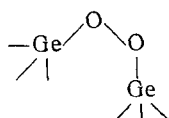
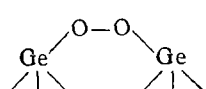
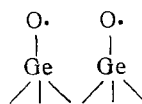

Адсорбция кислорода на чистой поверхности германия исследовалась на всех трех главных кристаллографических плоскостях [16, 17]. Сначала вплоть до 0,7 монослоя (один атом кислорода на атом поверхности) происходит быстрая хемосорбция, после чего следует более медленная адсорбция, которую идентифицировали как процесс образования окисной пленки, сопровождающийся выходом атомов германия из своих положений в кристаллической решетке [18]. Особый интерес представляют конфигурации кислородных комплексов при заполнениях меньше монослоя, так как понимание природы поверхностных комплексов является необходимым для выяснения механизма образования окисного слоя.

Чтобы получить вероятную конфигурацию кислородных комплексов на поверхностях с низкими индексами (100), (110), (111), необходимо рассмотреть физические и химические свойства соединений германия с кислородом и учесть, что комплексы должны быть встроены в кристаллическую решетку. В табл. 3.3 представлены наиболее вероятные комплексы; комплексы с переносом заряда не учитывались (см. обсуждение в § 5).

Комплексы I, II и III содержат только ковалентные простые связи, для которых необходимо знать характерные углы, длины связей и прочность связей. Соответствующие величины даны в табл. 3.4. Эти данные для германия известны [19—21] и относятся к кристаллическому образцу. Длина простой связи O—O и энергия взяты из значений для органических эфиров [20], а не из данных для перекиси водорода, так как связь кислород—углерод ближе по конфигурации к связи Ge—O, чем связь O—H. Длина связи Ge—O получена как сумма атомных радиусов (табл. 3.5) и фактически равна полусумме длин связей Ge—Ge и O—O, представленных в табл. 3.4. Угол связи Ge—O—Ge равен обычному углу связи кислорода (кроме случая его связи с элементами первого ряда периодической системы) [22], что находится в согласии с недавним исследованием Гольдфарба и Судзиси [23]. Угол связи Ge—O—O равен среднему между углами связи C—O—O (105°) и Ge—O—Ge (135°); неопределенность в угле порядка $\pm 5^\circ$. Величина энергии связи Ge—O была оценена по схеме, описанной в приложении Б. Энергии деформаций связей, рассчитанные для комплексов, перечис-

Таблица 3.3

Конфигурация, энергии деформации связи φ
и теплота образования ΔH возможных поверхностных
комплексов кислорода — германий

Комплекс	φ , ккал/моль комплекса	$-\Delta H$, ккал/моль O_2
I: (100) 	2,4	203
I: (111) 	82 ¹⁾	86 ¹⁾
II: (100) 	18	64
II: (110) 	13	90
III: (111) 	32	71
III: (111) 	0	66
IV: (100) 	0	< 203

¹⁾ Расчеты энергии деформации связей для этой конфигурации нельзя считать надежными вследствие очень сильной деформации.

ленных в табл. 3.3, соответствуют исходной (до адсорбции) идеальной кристаллической поверхности, исключая случай поверхности (100), где в качестве исходной бралась искаженная поверхность. Комплекс типа I на плоскости (110) не рассматривается, так как его конфигурация маловероятна.

Таблица 3.4

Свойства поверхностных комплексов германий — кислород

Длины связей	Ge—Ge (в объеме и на поверхности)	2,45 Å
	Ge—O	1,96 Å
	O—O	1,48 Å
Углы связей	Ge— $\widehat{\text{Ge}}$ —Ge	109° 28'
	Ge— $\widehat{\text{O}}$ —Ge	135°
	Ge— $\widehat{\text{O}}$ —O	120°
Энергия диссоциации связи (D)	Ge—Ge	45 ккал/моль
	Ge _s —Ge _s	21 ккал/моль ¹⁾
	Ge—O	92 ккал/моль
	O—O	35 ккал/моль
	O=O	118 ккал/моль

¹⁾ Поверхностная энергия связи на плоскости (100), см. табл. 3.2.

Теплота адсорбции (отрицательный знак соответствует экзотермическому процессу) одного моля кислорода для каждой из возможных конфигураций дается следующими формулами:

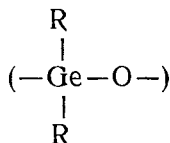
$$-\Delta H [I : (100)] = 2 \left[2D(\text{Ge} - \text{O}) - \frac{1}{2} D(\text{O} = \text{O}) - - \right. \\ \left. - D(\text{Ge}_s - \text{Ge}_s) - \varphi \right],$$

$$-\Delta H [I : (111)] = 2 \left[2D(\text{Ge} - \text{O}) - \frac{1}{2} D(\text{O} = \text{O}) - \varphi \right],$$

$$-\Delta H [II : (100)] = 2D(\text{Ge} - \text{O}) - [D(\text{O} = \text{O}) - D(\text{O} - \text{O})] - \\ - D(\text{Ge}_s - \text{Ge}_s) - \varphi,$$

$$\begin{aligned}
 -\Delta H [\text{II} : (110)] &= 2D(\text{Ge} - \text{O}) - [D(\text{O} = \text{O}) - D(\text{O} - \text{O})] - \varphi, \\
 -\Delta H [\text{II} : (111)] &= 2D(\text{Ge} - \text{O}) - [D(\text{O} = \text{O}) - D(\text{O} - \text{O})] - \varphi, \\
 -\Delta H [\text{III} : (111)] &= 2D(\text{Ge} - \text{O}) - D(\text{O} = \text{O}).
 \end{aligned}$$

Комплекс [IV : (100)] является единственно возможной конфигурацией с двойной связью германий—кислород. Однако соединения, имеющие такие связи, не были обнаружены [24, 25]; соединения стехиометрического состава R_2GeO всегда являются полимерами (главным образом циклическими), содержащими группу



(R — органическая группа).

Таким образом, $D(\text{Ge}=\text{O}) < 2D(\text{Ge}-\text{O})$. Пренебрегая малым членом φ [I : (100)], можно считать, что

$$\Delta H [\text{I} : (100)] > \Delta H [\text{IV} : (100)].$$

Из вычислений ΔH следует, что на поверхности (100) образуются кислородные мостики типа I, а на поверхности (110) образуются перекисные группы II. Сравнительная близость значений ΔH для всех трех конфигураций на плоскости (111) затрудняет выбор того или другого вида комплекса, и мы должны признать, что наш метод в этом случае не достигает цели. Если рассмотреть энергию деформации как функцию покрытия (весьма трудоемкая задача), то окажется, что конфигурация II : (111) более вероятна, чем конфигурация I : (111). Из данных по кинетике адсорбции кислорода (см. п. 4) также следует, что весьма вероятной является перекисная структура комплекса.

2. Германий — хлор

Предельная адсорбция хлора на порошке германия соответствует степени заполнения порядка одного атома хлора на один атом поверхности [26]. Величина предельной адсорбции не зависит в широком диапазоне от температуры и давления, что свидетельствует об образовании сильной химической связи.

Единственным вероятным поверхностным комплексом, согласующимся с экспериментом и возникающим в основном на плоскости (111) германия, является $\text{Ge}-\text{Cl}$. Используя соотношение Полинга (см. приложение Б), можно показать, что энергия связи этого комплекса порядка 111 ккал/моль; эта величина сравнима со средней энергией связи (обычно она меньше, чем

энергия диссоциации) Ge—Cl в GeCl_4 [20], которая составляет 88 ккал/моль. Сходный поверхностный комплекс постулируется для плоскости (110).

Взаимодействие хлора с поверхностью германия (100) не было исследовано, хотя и представляет интерес. Адсорбция на деформированной поверхности, где имеется только один свободный электрон на атом поверхности, в значительной степени должна протекать так же, как адсорбция на остальных двух кристаллических плоскостях, т. е. один атом хлора на атом поверхности. Наименьшее расстояние между атомами хлора на деформированной плоскости (100) оценивается в 4 Å, хотя сумма вандерваальсовых радиусов составляет примерно 3,6 Å. Адсорбция на идеальной поверхности (100) должна была бы сопровождаться значительными латеральными взаимодействиями между атомами хлора и поэтому представляется маловероятной.

3. Германий — водород

Молекулярный водород не адсорбируется на германии [27], атомарный же водород адсорбируется крайне быстро, образуя монослой на поверхности (111) [28]. Естественно предположить,

что образуется ковалентный поверхностный комплекс >Ge—H .

Это энергетически выгодно: расчет приводит к энергии связи ~ 77 ккал/моль. Шлир и Фарнсворс [29] показали, что атомарный водород адсорбируется на деформированной поверхности (100) (фиг. 3.1). Однако адсорбция не приводит к разрыву поверхностных связей, т. е. деформированная структура поверхности сохраняется. Водород, адсорбированный на поверхности (100), десорбируется примерно при 500°C .

Максвелл и Грин [28] обнаружили, что кислород адсорбируется на поверхности (111), уже покрытой атомарным водородом. Однако кинетика адсорбции кислорода сильно отличается от адсорбции кислорода на чистой поверхности (111) германия. Начальная скорость адсорбции значительно меньше, а предельная адсорбция существенно больше. Образование воды в ходе адсорбции кислорода не было обнаружено. Что происходило с адсорбционным водородом, трудно сказать. Возможно, в процессе адсорбции кислорода образовывались гидроокисные или гидроперекисные комплексы.

4. Теллурид свинца — кислород

Грин и Ли [30] изучали кинетику адсорбции кислорода на поверхности (100) кристалла PbTe . Кристалл имеет структуру каменной соли, поверхность (100) состоит из распределенных в шахматном порядке атомов теллура и свинца. Было показано,

что мономолекулярная адсорбция протекает до заполнения $\theta=0,7$, после чего начинается рост окисной пленки; покрытие поверхности определяется как число адсорбированных атомов кислорода, отнесенное к числу атомов поверхности.

Эта система представляет собой пример того случая, когда окисная и перекисная структуры обладают почти одинаковой теплотой образования (на моль O_2), однако читатель должен помнить, что обсужденные в этом разделе расчеты имеют абсолютную точность порядка $\pm 20\%$; относительная точность расчетов для близких по структуре комплексов, конечно, много лучше. Таким образом, мы должны апеллировать к эксперименту для того, чтобы сделать выбор между окисной и перекисной конфигурациями на поверхности PbTe; в этой связи могут быть полезны исследования кинетики и величины адсорбции кислорода. В окисной группировке один атом кислорода связан с двумя атомами поверхности, это соответствует монослойному покрытию $\theta=0,5$, в то время как эксперимент показывает, что мономолекулярная адсорбция протекает до $\theta=0,7$. Отсюда следует, что окисная конфигурация исключается. Буквально такая же аргументация может быть использована для выбора между окисной и перекисной структурами на поверхностях (111) германия, поскольку адсорбционная кинетика в этом случае такая же [18].

Расчеты теплот адсорбции кислорода на PbTe детально обсуждаются в работе [30], однако в статье имеется ошибка. Эта ошибка заключалась в сравнении теплот адсорбции на моль комплекса, а не на моль O_2 .

§ 4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

Этот параграф посвящен адсорбции, которая не связана с обобществлением либо отдачей электронов. Такая адсорбция возникает вследствие электростатического и вандерваальсова притяжения между адсорбатом и адсорбентом. Полная энергия притяжения φ в хорошем приближении может быть записана в виде суммы

$$\varphi = \varphi_V(r) + \varphi_I(r) + \varphi_E(r), \quad (4.1)$$

где индексы указывают вандерваальсову (V), индукционную (I) и кулоновскую (E) энергии взаимодействия, а r есть расстояние между адсорбентом и адсорбатом (точное определение которого дается ниже). Для большого класса полярных молекул кулоновское взаимодействие играет основную роль. Взаимодействие посредством дисперсионных сил в форме потенциала 6—12 Леннард-Джонса рассматривается [31] с целью выявления его применимости для определения наименьшего расстояния между адсорбируемой молекулой и поверхностью. Расчеты

электростатического взаимодействия требуют весьма детального рассмотрения зарядового распределения, и различные модели такого распределения будут здесь рассмотрены.

1. Вандерваальсова энергия

Выражение для φ_V содержит два рода членов: члены, отвечающие дисперсионным силам притяжения, которые возникают между всеми атомами адсорбента и адсорбата, и члены, которые отвечают силам отталкивания. Убывание потенциала отталкивания, вероятно, лучше всего передается экспоненциальной зависимостью $\exp(-r)$; тем не менее мы используем член вида r^{-12} , потому что он, как показано, адекватен и более широко применяется при описании поведения атомов и молекул. Энергия взаимодействия φ_V атома адсорбата и полубесконечного кристалла дается выражением

$$-\varphi_V = \sum_j^{\infty} a r_j^{-6} - \sum_j^{nn} b r_j^{-12}, \quad (4.2)$$

где a и b — константы, r_j — расстояние между центром атома адсорбата и j -м атомом кристалла, а nn означает, что физически разумно учитывать только взаимодействия между ближайшими соседями. Для молекулы уравнение (4.2) принимает вид

$$-\varphi_V = \sum_j^{\infty} \sum_p^{\infty} a_p r_j^{-6} - \sum_j^{nn} \sum_p^{nn} b_p r_j^{-12}, \quad (4.3)$$

где a_p и b_p — константы для p -го атома адсорбируемой молекулы; отрицательная величина φ соответствует чистому притяжению.

Для взаимодействия между парами одинаковых атомов уравнение (4.2) принимает простую форму, из которой следует, что

$$\frac{a}{b} = r_c^{-6}, \quad (4.4)$$

и

$$\frac{a}{b} = 2r_e^{-6}, \quad (4.5)$$

где r_c — эффективный газокINETический диаметр атома, который отвечает случаю $\varphi = 0$, а r_e — вандерваальсов диаметр, равный расстоянию между атомами, соответствующему максимальной величине φ_V . Если рассматриваются пары различных атомов α и β , то, согласно [31, 32],

$$r(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} [r(\alpha) + r(\beta)]. \quad (4.6)$$

Трудности вычисления выражения (4.3) для различных конфигураций молекул весьма значительны. Здесь мы попытаемся обойти эту проблему¹⁾.

В случае когда электростатические силы существенно больше, чем φ_V при r_c , мы используем приближение, в котором суммы в (4.3) берутся такими, чтобы $\varphi_V = 0$. Это представляется разумным, так как член с r^{-6} в (4.3) почти удваивается, поскольку мы суммируем по полубесконечному кристаллу; отгаливование также возрастает, потому что обычно каждая молекула адсорбата контактирует более чем с одним атомом адсорбента. После этого остается только оценить r_c для системы адсорбат — адсорбент.

Величина $r_c(\alpha)$ — эффективный газокинетический диаметр атомов в адсорбируемой молекуле, который обычно берется из справочника [31]. Если в литературе нет данных по r_c , то, как показано Полингом [33],

$$r_c(\alpha) = 2(\rho + 0,8) \text{ \AA}, \quad (4.7)$$

где ρ — ковалентный радиус (или, как его одно время называли, атомный радиус) атома (табл. 3.5). Формула (4.7) по существу отражает тот факт, что газокинетический диаметр определяется периферийными волновыми функциями внешних электронов. Эффективный диаметр атомов адсорбента, $r_c(\beta)$, обычно получают, используя (4.7). Радиус r_c рассчитывают по формуле (4.6).

В случае ионных соединений, таких, как щелочно-галогидные кристаллы, ионный радиус отрицательных ионов равен газокинетическому радиусу, а ионный радиус положительных ионов на $\sim 0,8 \text{ \AA}$ меньше, чем радиус r_c (см. [34]).

2. Индукционные взаимодействия

Точный расчет энергии индукционного взаимодействия представляет непреодолимую задачу. Вообще говоря, необходимо рассматривать два индукционных эффекта: один есть результат действия полей адсорбируемых молекул на адсорбент, другой — результат действия поля адсорбента на адсорбированные молекулы. При рассмотрении первого из упомянутых эффектов некоторого успеха можно добиться, применяя классическую теорию изображений (см. п. 5). Для этого необходимо знать распределение заряда в адсорбируемой молекуле, соответствующие эффективные радиусы, диэлектрическую проницаемость твердого тела и положение отображающей плоскости. Поиски положения отоб-

¹⁾ В этих и последующих расчетах энергии адсорбционных взаимодействий автор не учитывает ряда серьезных осложнений, которые возникают при применении общей теории межмолекулярных сил к случаю адсорбции (см. [68]). — Прим. ред.

ражающей плоскости — достаточно трудная задача. Разумным приближением было бы проведение плоскости через центры атомов внешней поверхности кристалла. Обоснование этого выбора базируется на представлении о том, что поляризуемость поверхностных атомов максимальна либо вблизи центров атома, либо в химических связях; в том и другом случае грубо усредненные максимумы поляризуемости лежат в плоскости, проходящей через центры атомов.

В качестве иллюстрации рассмотрим молекулу HCl на поверхности германия. Диэлектрическая проницаемость Ge равна 16. Дипольный момент HCl равняется $1,065 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ, а длина связи равна 1,275 Å, что при простой модели зарядового распределения дает +0,174 *e* вблизи центра атома водорода и такой же величины отрицательный заряд вблизи центра атома хлора. Оценить отдельно эффективные радиусы водорода и хлора в HCl из величины потенциала Леннард-Джонса трудно, поэтому мы используем формулу (4.7). В случае твердого тела мы получаем $\rho_c(\text{H}) = 1,0$ Å, $\rho_c(\text{Cl}) = 1,65$ Å и $\rho_c(\text{Ge}) = 1,9$ Å. При этом получаются следующие расстояния между эффективными зарядами молекулы HCl и их зеркальными изображениями (*i*): H — H_{*i*} = 5,8 Å, Cl — Cl_{*i*} = 7,1 Å, H — Cl_{*i*} = Cl — H_{*i*} = 6,54 Å. Энергия взаимодействия молекулы с ее изображением равна

$$-\varphi_I = \frac{(0,835 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 10^{-8}} \left[\frac{1}{5,8} + \frac{1}{7,1} - \frac{2}{6,54} \right] \frac{15}{17} =$$

$$= 2,29 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/молекула} = 0,033 \text{ ккал/моль.}$$

Это совершенно ничтожная энергия.

Индукционные силы притяжения, связанные с поляризацией адсорбированных молекул полем твердого тела, очень малы по сравнению с сильной кулоновской связью, рассмотренной в следующем пункте. Однако этими силами нельзя пренебрегать, когда хемосорбция и кулоновские взаимодействия отсутствуют. Главная проблема заключается в определении электростатического поля над поверхностью твердого тела. Грин и Зейватц [32] оценили энергию индукционного взаимодействия криптона с поверхностью (111) германия, она оказалась равной 0,8 ккал/моль. По всей вероятности, этот порядок величины характерен для всех ковалентных поверхностей. Свойства поверхности ионных полупроводников в этом отношении схожи с таковыми для щелочно-галлоидных кристаллов, для которых поле над поверхностью можно весьма легко рассчитать (см. приложение В). Так, например, атом криптона над положительным ионом плоскости (100) решетки NaCl находится в электростатическом поле $\sim 10^7$ В/см, которое с учетом поляризуемости кристалла, равной $2,46 \cdot 10^{-24}$, дает $\varphi_I = 0,02$ ккал/моль.

3. Кулоновское взаимодействие

Энергия взаимодействия между зарядами, распределенными в адсорбируемой молекуле (А) и твердом теле (В), дается выражением

$$-\varphi_E = \sum_i^A \sum_j^B \left(\frac{q_i^A q_j^B}{r_{ij}} \right), \quad (4.8)$$

где r_{ij} — расстояние между q_i^A и q_j^B . Наша задача состоит прежде всего в том, чтобы найти распределение точечных зарядов, соответствующее физическим свойствам адсорбента и адсорбируемых молекул, а затем оценить φ_E для различных положений адсорбируемых молекул на поверхности твердого тела.

а. Распределение заряда в твердом теле

При рассмотрении твердого тела, в котором основную роль играют ионные связи, такого, как, например, кристаллы ZnO или CdS, распределение потенциала над поверхностью можно определить точно таким же способом, как и в случае щелочно-галоидных кристаллов (см. приложение В). Для этого необходимо оценить эффективный ионный заряд. В случае некоторых пьезоэлектрических полупроводников Берлинкурт и др. [35] сумели точно оценить эффективный заряд ионов, их результаты приведены в табл. 3.6. Как видно из таблицы, лишь ZnO обладает ярко выраженными свойствами тела с ионными связями. Обычно наиболее трудно рассчитать поле поверхности для промежуточных случаев. Поэтому представляется целесообразным рассматривать окислы как ионные структуры, а большинство других полупроводников считать ковалентными.

Таблица 3.6

Эффективный заряд иона (n) атома металла, рассчитанный из длины связи и пьезоэлектрической постоянной [35]

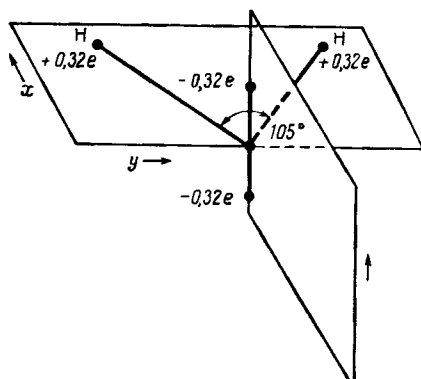
Решетка	Кубическая				Гексагональная		
	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdTe	ZnO	CdS	CdSe
(n)	0,268	0,099	0,066	0,081	1,1	0,77	0,55

Эффективное распределение точечных зарядов для ковалентного полупроводника, например германия, таково: заряд $+4e$ помещен в центр каждого атома, а заряд $-2e$ — в центр каждой связи. Если нет существенного различия в свойствах атомов

на поверхности и внутри кристалла, то каждую разорванную на поверхности связь можно отождествить с зарядом $-1 e$, расположенным по линии связи на расстоянии, равном ковалентному радиусу. Таким образом, можно считать, что каждый атом твердого тела, в том числе и атом поверхности, имеет в центре положительный заряд и по одному электрону на связь на расстоянии ковалентного радиуса. Если подсчитать значение потенциала над каким-либо фиксированным атомом поверхности на расстоянии, равном постоянной решетки, то оказывается, что наибольший вклад дает именно этот атом поверхности, вклад остальных атомов значительно меньше. При подсчете поля в точке на расстоянии a от поверхности следует учесть вклад в потенциал поверхности атомов внутри окружности радиуса a . При $a=3 \text{ \AA}$ типичное значение поля $4 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. Ниже будут обсуждены данные, служащие доказательством разумности описанной выше модели.

б. Распределение зарядов в молекулах

Основными данными при построении любой модели молекулы в виде распределения точечных зарядов служат дипольный момент (или квадрупольный момент) и молекулярная геометрия.



Фиг. 3.4. Полуэмпирическая модель молекулы воды по Роулинсону [36].

Заряды вблизи атомов водорода равны $0,32 e$ каждый и расположены в плоскости xy ($0,584 \pm 0,762$), заряд вблизи атома кислорода составляет $-0,32 e$ и расположен на расстоянии

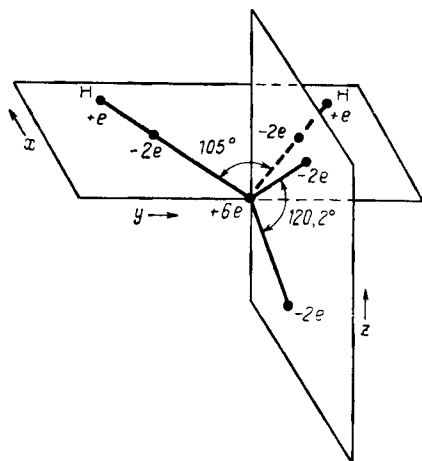
$\pm 0,5$ по оси z (расстояния в \AA).

Пример такой модели в случае молекулы HCl дан в п. 2. Некоторые молекулы хорошо изучены методами квантовой механики. В этом случае имеется возможность построить более детальную модель распределения точечных зарядов.

Роулинсон [36] для молекулы воды построил модельное распределение эффективных точечных зарядов (представлено на фиг. 3.4) на основе данных о дипольном и квадрупольном моментах. Эта модель объясняет многие свойства льда, а также особенности, отличающие вюрцитовые структуры от алмазоподобных структур. Модель Роулинсона явно эмпирическая и сама по себе неудовлетворительна, как и квантовомеханическая

модель. Теоретическая модель, выдвинутая Дункеном и Поплом [37], представлена на фиг. 3.5; на ней показаны как связывающие электроны, так и неподеленные пары электронов. Связывающие электроны группы ОН расположены на расстоянии $0,584 \text{ \AA}$ от центра атома кислорода, это расстояние почти совпадает с атомным радиусом кислорода (табл. 3.5), равным $0,6 \text{ \AA}$.

Важной чертой модели Дункена и Попла является то обстоятельство, что она показывает влияние неподеленной пары электронов на величину дипольного электрического момента молекулы. Дипольные моменты в z -направлении (см. фиг. 3.5), обус-



Фиг. 3.5. Теоретическая модель молекулы воды Дункена и Попла [37].

Неподеленные пары электронов (каждая с зарядом $-2e$) расположены в xz -плоскости на расстоянии $(-0,158 \pm 0,275)$; ядро атома кислорода с зарядом $6e$ находится в начале координат; электроны связей (общий заряд $-2e$) находятся на расстоянии $(0,355 \pm 0,463)$, а протоны (заряд $+1e$) — на расстоянии $(0,586 \pm 0,764)$ в плоскости xu (расстояния в Å).

ловленные протонами, составляют $+5,63 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ; для связывающих электронов $-6,82 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ и для неподеленной пары электронов $+3,03 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ, что в сумме дает правильное значение полного момента $1,84 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ. С учетом этой модели можно построить более удовлетворительные модели точечных зарядов. Например, для HCl мы могли бы поместить заряд $+1e$ в центр атома водорода, $-2e$ (участвует в связи) на расстоянии атомного радиуса хлора и $+5e$ в центр атома хлора (при этом мы пренебрегаем неподеленной парой электронов на $3s$ -орбитали). Остающиеся неподеленные пары электронов (в общей сложности $-4e$) должны быть помещены на p -орбитали, на таком расстоянии от центра атома хлора, чтобы обеспечить правильное значение дипольного момента.

4. Кулоновские комплексы

Грин и Максвелл [27] исследовали взаимодействие многих полярных молекул с чистой поверхностью (111) германия при комнатной температуре и при таком давлении, что адсорбцией

Ван-дер-Ваальса можно было пренебречь; их результаты суммированы в табл. 3.7. Экспериментальные данные полностью соответствуют величинам $-\varphi_E$, вычисленным с использованием модели точечных зарядов как для адсорбента, так и адсорбата. Предполагается, что адсорбирующиеся молекулы находятся в такой конфигурации, что атом водорода находится в контакте с поверхностью германия. Оказывается, что сильное кулоновское взаимодействие свойственно всем молекулам, содержащим сильную полярную связь с атомом водорода. Для атома водорода характерно то, что его эффективный радиус очень мал (1 Å), благодаря чему положительный заряд может сильно приблизиться к поверхности.

Таблица 3.7

Взаимодействие полярных молекул на чистых, непористых поверхностях (111) германия [27]

Газ	Дипольный момент, 10^{-18} ед. СГСЭ	Степень покрытия при 300 К и низком давлении	Рассчитанное $-\varphi_E$, ккал/моль
CO	0,027	0	0,1
CHCl ₃	0,250	0	0,1
C ₆ H ₅ Cl	0,360	0	~0,5
(CH ₃) ₂ O	0,270	0	~0,1
H ₂ O	0,383	1	12,0
CH ₃ OH	0,350	1	14,0
CH ₃ COOH	0,360	1	~13,0
(CH ₃) ₂ CO	0,600 (кетон)	1	~13,0 ¹⁾
(CH ₃) ₃ CNH ₂	0,270	1	~13,0

¹⁾ Данные для ацетона были взяты по адсорбции его энольной модификации, т. е. CH₃(CH₂)CONH.

Используя распределение точечных зарядов, введенное Дункеном и Поплом, Грин и др. [5] вычислили кулоновское взаимодействие молекул воды с поверхностью некоторых щелочно-галлоидных кристаллов. Теоретические и экспериментальные данные сравниваются в табл. 3.8 и, как легко видеть, согласуются друг с другом в пределах 20%. Успех модели точечных зарядов наводит на мысль об интересной возможности, а именно можно использовать экспериментальные измерения теплот адсорбции для вычисления распределения зарядов в атомах на поверхности адсорбента. Другими словами, следует использовать адсорбат

для выяснения природы адсорбента. Предварительные результаты для воды и метанола на поверхности (100) кристалла PbTe [38] согласуются с ковалентной моделью и полностью отвергают ионную решетку $\text{Pb}^{2+}\text{Te}^{2-}$.

Таблица 3.8

Рассчитанные значения кулоновской энергии взаимодействия и экспериментальные значения теплоты адсорбции воды на поверхности (100) некоторых щелочных галоидов [5]

Адсорбент	Рассчитанное значение кулоновской энергии взаимодействия, ккал/моль	Экспериментальное значение теплоты адсорбции, ккал/моль
NaCl	9	11,0 [65]
KCl	10	9,9 [65]; 12,5 [66]
KBr	9	10,4 [65]

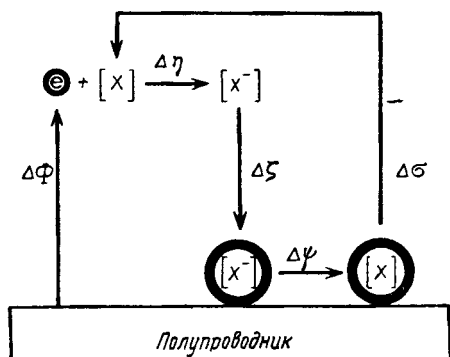
§ 5. АДСОРБЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Когда адсорбция молекулы (или атома) приводит к возникновению локализованного электронного уровня энергии на поверхности полупроводника, будет иметь место перенос заряда между адсорбентом и адсорбатом. Этот вид адсорбции мы будем называть адсорбцией с переносом заряда. Странно то, что существует множество экспериментальных фактов, подтверждающих существование этого вида адсорбции [39], но нет простой системы, которая могла бы проиллюстрировать это явление. Нас здесь не интересуют ни вид изотермы адсорбции [40], ни анализ реакций, определяющих скорость различных каталитических процессов [41]. Мы интересуемся энергией адсорбции, природой поверхностного комплекса и энергетическими уровнями поверхностных состояний.

1. Энергетические циклы

Образование комплекса с переносом заряда при нулевом покрытии можно представить при помощи энергетического цикла. Стадии образования акцепторного поверхностного комплекса из нейтральной частицы X показаны на фиг. 3.6. Процесс происходит так: электрон переносится из полупроводника в бесконечность, проделанная работа равна работе выхода $\Delta\Phi$; электрон соединяется с атомом X , соответствующая работа эквивалентна энергии электронного сродства атома $\Delta\eta$; затем ион X^- адсорбируется на поверхность полупроводника, с которой он взаимо-

действует электростатически, выделившаяся энергия равна $-\Delta\zeta$. Цикл завершается тогда, когда электрон адсорбированного иона X^- возвращается внутрь полупроводника, проделанная работа $\Delta\psi$ равна разности энергий между энергетическим уровнем поверхностного состояния и уровнем Ферми полупроводника; нейтральная частица X , которая удерживается на поверхности адсорбционными силами, которым отвечает энергия $-\Delta\sigma$, в конце концов десорбируется. Цикл, отвечающий образованию положительной (донорной) частицы X^+ , очень похож на предыдущий,



Фиг. 3.6. Энергетический цикл при образовании отрицательного, акцепторного поверхностного комплекса.

за исключением того, что электрон переносится с X ; проделанная работа равна энергии ионизации ΔI . Энергия адсорбции, которая берется отрицательной, если при образовании иона выделяется теплота, дается формулой

$$\Delta E_{(X^-)} = \Delta\Phi + \Delta\eta + \Delta\zeta. \quad (5.1)$$

Для акцепторных частиц

$$\Delta E_{(X^+)} = \Delta\Phi + \Delta I + \Delta\zeta. \quad (5.2)$$

Займемся теперь оценкой слагаемых в выражении для энергии.

2. Работа выхода $\Delta\Phi$

Работу выхода полупроводника можно изменять посредством легирования и создания поверхностных состояний. Если $\Delta\Phi^0$ — работа выхода собственного полупроводника без поверхностных состояний, то влияние легирования и поверхностных состояний можно точно выразить следующей формулой:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^0 + kT \ln \left(\frac{c_e}{c_e^0} \right) - q(\varphi_b - \varphi_s), \quad (5.3)$$

где c_e и c_e^0 — концентрации в легированном и собственном

полупроводнике соответственно, $(\varphi_b - \varphi_s)$ — электростатическая разность потенциалов между объемом полупроводника и его поверхностью. Изменение $\Delta\Phi$ с изменением c_e приводит к изменению ΔE [см. (5.1) — (5.3)], а следовательно, и к изменению величины адсорбции, протекающей по механизму с переносом заряда. Как обнаружил Гарретт [39], связь между скоростью реакции и c_e более сложная. Высокая концентрация поверхностных состояний ($> 10^{13}$ см $^{-2}$) может привести к условию [42]

$$kT \ln \left(\frac{c_e}{c_e^0} \right) \approx \text{const} + q(\varphi_b - \varphi_s), \quad (5.4)$$

которое исключает зависимость $\Delta\Phi$, а следовательно, и ΔE от c_e . Значения работы выхода полупроводников имеются в нашем распоряжении (гл. 4), но следует с осторожностью отнестись к выбору c_e и $(\varphi_b - \varphi_s)$. К сожалению, многие экспериментальные исследования адсорбции и катализа на поверхностях полупроводников приводятся при отсутствии гомогенности объемных легирующих добавок, и поэтому в них используются неправильные значения c_e ; кроме того, подчас не учитываются поверхностные состояния. Трудно ожидать, что в этой области будут достигнуты количественные результаты без полного изучения реальных свойств полупроводников.

3. Сродство к электрону и потенциал ионизации ($\Delta\eta$ и ΔI)

Поскольку существуют многочисленные данные [43] по потенциалам ионизации атомов и молекул, не представляет труда оценить величину $\Delta E_{(x^+)}$. Точно так же не представляется слишком трудным получить вполне надежные значения $\Delta\eta$ для атомов; эти значения можно вычислить так, как показал Боган [44]. Основная трудность — в получении значений $\Delta\eta$ для молекул. Хотя Кайзер [43] и другие авторы [45] приводят значения $\Delta\eta$ примерно для 60 молекул и молекулярных радикалов, такие данные для ряда известных органических молекул отсутствуют.

4. Электростатическая энергия

Электростатическое взаимодействие иона с твердым телом разбивается на два: первое — это взаимодействие типа, описанного в § 4, т. е. кулоновское взаимодействие ион — ион, ион — диполь, диполь — диполь и т. д.; второе — это индуктивное взаимодействие, представляющее собой взаимодействие иона с распределенным зарядом, индуцированным в твердом теле. Энергия

взаимодействия иона с диэлектриком U , согласно классической теории изображений, задается соотношением

$$U = \frac{q_{\text{ион}}^2}{4r} \left(\frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} \right), \quad (5.5)$$

где r — вертикальное расстояние иона от плоскости поверхности твердого тела, диэлектрическая проницаемость которого равна κ . К сожалению, это соотношение не выполняется ни для металлов, ни для диэлектриков при малых расстояниях от поверхности [46]. Мы имеем дело с полупроводниками, а их можно рассматривать как диэлектрики, так как длина экранирования по величине обычно сравнима со значительной частью области электростатического взаимодействия.

Несостоятельность теории изображений для типичных межатомных расстояний можно объяснить двумя причинами. Во-первых, твердое тело имеет дискретную структуру. Это означает, что аппроксимация гомогенно поляризуемой средой не может применяться в точках, близких к иону. Во-вторых, существует поляризуемость, зависящая от поля. Это означает, что при очень большой напряженности поля индуцированный дипольный момент может не быть пропорциональным полю, т. е. следует рассматривать гиперполяризуемость [47]. Для учета этих явлений удобнее всего обратиться к модели диэлектрика.

Диэлектрик, который всегда берется как полубесконечное кристаллическое твердое тело, можно считать состоящим из атомов с поляризуемостью α . Диполь, индуцированный в атоме, ориентирован вдоль линии поля, его индуцировавшего, и расположен в центре атома. Из такой модели получается, что поверхность диэлектрика, если рассматривать взаимодействие с внешним полем, представляет собой плоскость, проходящую через центры самых внешних атомов твердого тела.

Момент m индуцированного диполя дается выражением [47]

$$m = \alpha F + \frac{1}{2} \beta F^2 + \frac{1}{6} \gamma F^3 \dots, \quad (5.6)$$

где F — электрическое поле, β и γ — первая и вторая гиперполяризуемость соответственно. Для выбранной модели β вообще равно нулю, а γ будет значительным лишь при $F > 2 \cdot 10^8$ В/см [47]. Поскольку мы имеем в основном дело со значениями $F < 2 \cdot 10^8$ В/см, мы можем пренебречь для многих систем влиянием гиперполяризуемости.

Влияние дискретности можно учесть при вычислении дипольных моментов, индуцированных в каждом атоме кристалла, используя согласованный метод, состоящий в учете диполь-дипольных взаимодействий и суммировании всех ион-дипольных взаимодействий. Это очень громоздкий подход, но по существу прак-

тически возможный. Годится также модель, в которой ответственными за поляризацию являются связи диэлектрика. Несомненно, важно знать, как распределяется поляризуемость между остовами атомов и связями.

а. Распределение зарядов в молекулярных ионах

Вероятно, разумно рассматривать избыточный заряд атома или трехмерной симметричной молекулы так, как если бы заряд был расположен в центре частицы. Трудность возникает при рассмотрении распределения заряда в несимметричных молекулах. Мы можем спросить: какова эквивалентная модель точечных зарядов для $C_2H_5OH^+$? Сейчас принято объяснять плохую корреляцию между энергиями связей и энергиями ионизации тем, что электрон, удаляющийся из молекулы, удаляется из всей молекулы, а не из отдельной связи или неподеленной пары [48, 49]. Заманчиво, следовательно, распределить избыточный заряд поровну по всем неподеленным парам и связям. Тогда избыточный заряд в $C_2H_5OH^+$ представляется равным одной десятой заряда электрона, удаленного из каждой связи и неподеленной пары. Естественно, этот вопрос требует дальнейших тщательных исследований.

5. Энергетический уровень поверхностного состояния и степень покрытия поверхности¹⁾

Если энергия связи для отдельного иона при нулевом покрытии подсчитана, то можно определить энергетический уровень поверхностного состояния и степень покрытия для условия равновесия. Необходимы еще лишь данные о свободной энергии адсорбции нейтральной частицы X.

В качестве примера возьмем адсорбированные частицы X и X⁻. Частицу X можно рассматривать как незаполненное поверхностное состояние, а частицу X⁻ — как заполненное (акцепторное) поверхностное состояние; вместе они составляют все поверхностные состояния с энергией E⁰. Энергетический уровень E⁰ рассматривается в приближении плоских зон. В равновесии энергия заполненного поверхностного состояния равна

$$E = E^0 + q \Delta\psi, \quad (5.7)$$

где $\Delta\psi$ — приращение электростатического потенциала поверхности относительно объема, а $q\Delta\psi$ — величина, на которую увеличивается энергия поверхностного состояния относительно объема

¹⁾ Ранее эти вопросы были более полно и детально рассмотрены в работах Ф. Ф. Волькенштейна [41]. — Прим. ред.

вследствие переноса заряда. В равновесии доля поверхности, покрытая ионами X^- , будет определяться, согласно статистике Ферми—Дирака, по формуле

$$\theta^- = \frac{\theta + \theta^-}{1 + \exp(A/kT)}, \quad (5.8)$$

где θ — доля поверхности, покрытая нейтральными частицами X , и

$$A = E - E_F \quad (5.9)$$

(E_F — уровень Ферми).

Если взять изотерму ленгмюровского типа, то связь между θ и θ^- устанавливается термодинамическими формулами

$$\theta^- = p(1 - \theta') \exp\left(-\frac{\Delta F_i}{kT}\right) \quad (5.10)$$

и

$$\theta = p(1 - \theta') \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{kT}\right), \quad (5.11)$$

где p — давление газа X , $\theta' = (\theta^- + \theta)$, ΔF_i и ΔF_a — свободные энергии адсорбции соответственно X^- и X . Член ΔF_i связан со значением $\Delta \bar{F}_i^0$, относящимся к нулевому покрытию:

$$\Delta F_i(\theta^-) = \Delta F_i^0 + q \Delta \psi. \quad (5.12)$$

Из уравнений (5.8), (5.10), (5.11) получаем

$$\exp\left(\frac{A}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta F_i - \Delta F_a}{kT}\right); \quad (5.13)$$

отсюда и из (5.7), (5.9) и (5.12) имеем

$$\exp\left(\frac{E^0 - E_F}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta F_i^0 - \Delta F_a}{kT}\right). \quad (5.14)$$

Последняя формула представляет собой выражение энергетического уровня поверхностного состояния через свободные энергии адсорбции для частного, довольно простого случая.

Свободная энергия ΔF_i^0 связана с $\Delta E_{(X^-)}$ [см. (5.1)] соотношением

$$-\Delta F_i^0 = -\Delta E_{(X^-)} + T \Delta S, \quad (5.15)$$

где ΔS — изменение энтропии адсорбции. Энтропию можно вычислить для любой модели. Вырождение акцепторного состояния по спину электрона не принималось во внимание, поскольку оно мало и его рассмотрение лишь усложнило бы изложение.

6. Некоторые приближенные количественные рассмотрения

Вероятно, разумный верхний предел для члена $\Delta\zeta$, определяющего электростатическое взаимодействие, равен примерно -1 эВ. Рассмотрим вначале образование и адсорбцию частиц X^+ . Пользуясь справочными данными, нетрудно установить, что ΔI близко к 10 эВ, а максимальное и, следовательно, наиболее благоприятное значение работы выхода равно около 6 эВ. Таким образом, ΔE_{X^+} может в лучшем случае быть равным $+3$ эВ, т. е. такой процесс энергетически весьма неблагоприятен, и образование положительных ионов при адсорбции с переносом зарядов маловероятно.

Для частицы X^- наиболее благоприятное значение работы выхода около $1,5$ эВ, а $\Delta\eta$ часто равно ~ 0 эВ, откуда ΔE_{X^-} обычно около $+0,5$ эВ. Хотя это значение не совсем благоприятно, оно все же полностью не предотвращает адсорбцию. Энтропия адсорбции для двумерного иона равна около 15 энтропийных единиц, что с учетом $\Delta E_{X^-} = 0,5$ эВ дает при 300 К $\Delta F_i^0/kT = +12$. Если, например, $\Delta F_a/kT = -0,5$ и $p = 1$ атм, то уравнение (5.11) при $\theta \equiv \theta'$ даст $\theta = 0,38$. Зная ΔF_i и ΔF_a , мы получаем величину A/kT из (5.13), которая при известном θ , согласно (5.8), дает θ^- . Величина θ^- , вычисленная для модели плоских зон, равна $4 \cdot 10^{-6}$, что является чрезвычайно малой величиной адсорбции. Следовательно, необходимы благоприятные условия для создания некоторого разумного количества частиц типа X^- .

Руководствуясь приведенными выше грубыми оценками и с помощью соответствующих значений $\Delta\eta$, мы заключаем с определенной смелостью, что только в случае молекул кислорода возможна адсорбция с переносом заряда и при этом адсорбируется ион O_2^- .

Предыдущее рассмотрение было проведено в предположении чисто ионной природы адсорбированной частицы. Если присутствуют химические связи, то член $\Delta\zeta$ должен быть соответственно изменен. Образование химической связи представляется вероятным на поверхностях преимущественно ковалентных полупроводников и маловероятным на чисто ионных полупроводниках, которые часто используются в каталитических исследованиях.

Если вместо проведенного выше рассмотрения адсорбции с переносом заряда на однородной поверхности обратиться к концепции активного центра, то количественные расчеты должны быть радикально изменены. Как пример того, что это означает,

рассмотрим следующую ситуацию. Пусть добавляем в кристалл ZnO окись галлия, так что материал становится n -типа, с ионами, Ga^{3+} , замещающими некоторые ионы Zn^{2+} в решетке. Некоторое количество ионов Ga^{3+} будет на поверхности, так как в сравнении с Zn^{2+} мы будем иметь центр с избыточным положительным зарядом и, следовательно, более сильное электростатическое взаимодействие с ионами X^- : это наш активный центр. Величина $\Delta\xi$ возрастает до примерно 5 эВ, вследствие чего образование отрицательного иона на этом центре будет происходить по энергетическим соображениям с гораздо большей вероятностью. По-видимому, каталитические реакции в основном осуществляются посредством реакции физически адсорбированных частиц с ионами, возникшими на активных центрах.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Расчет энергии деформации связи для отдельного поверхностного комплекса требует знания силовых постоянных молекул адсорбата в газообразном состоянии, для твердого адсорбента и для связей адсорбент — адсорбат. Силовые постоянные для молекул в газовой фазе можно получить, зная основные частоты молекулярных колебаний [20, 50], а эти же величины для твердого тела — из данных по упругим постоянным [51]. В то же время применяются различные эмпирические правила для получения необходимой информации о связях адсорбент — адсорбат.

Валентные частоты колебаний молекулы зависят от масс атомов и возвращающих сил, действующих на смещенные из равновесных положений части молекулы. Точные выражения этих величин могут быть найдены в [52], а здесь существенно отметить два результата анализа:

а) Считается, что возвращающая сила может быть положена пропорциональной смещению, т. е. справедлив закон Гука; константу пропорциональности называют силовой постоянной.

в) Практически силовые постоянные нельзя рассчитать, поскольку число наблюдаемых фундаментальных частот явно недостаточно. Это приводит к необходимости упрощающих предположений относительно поля молекулярных сил (функциональной зависимости потенциальной энергии) для того, чтобы уменьшить число независимых силовых постоянных.

Одно из простейших приближений, используемых для уменьшения числа независимых постоянных, заключается в том, что рассматриваются только центральные силы и считается, что силы, удерживающие атомы в определенных положениях, действуют только вдоль линий, соединяющих пары атомов, независимо от того, связаны они или нет. Это означает, что сил,

действующих под углом, нет. В этом приближении функция потенциальной энергии имеет следующий вид:

$$V = \frac{1}{2} \sum k_{AB} \Delta R_{AB}^2,$$

где ΔR_{AB} — изменение равновесного расстояния между атомами А и В, а k_{AB} — силовая постоянная связи между ними. Практически это приближение не особенно удачно и теперь малоупотребительно.

Приближение, которое всюду употребляется и которое более совместимо с идеями химической связи, — это приближение поля простой валентной связи (ППВС). Это приближение рассматривает только силы между связанными атомами, что разумно, ибо всегда можно ожидать, что силы между связанными атомами будут преобладать. Это означает, что если связь изменяет свою длину (или угол), то немедленно возникают силы, которые стремятся ее восстановить. В этом случае потенциальная энергия может быть записана так:

$$V = \frac{1}{2} \sum k_a \Delta R_a^2 + \frac{1}{2} \sum k_m \Delta \alpha_m^2,$$

где ΔR_a — изменение равновесной длины связи и $\Delta \alpha_m$ — изменение угла связи m ; k_a и k_m — силовые постоянные натяжения и изгиба соответственно. При использовании этого приближения число независимых постоянных становится меньше числа наблюдаемых основных частот, так что постоянные могут быть рассчитаны с применением некоторых из частот, остальные же будут использованы для контроля. В ряде случаев рассчитанные частоты отклоняются от наблюдаемых в пределах 10%. Можно изменить простые силовые функции с целью дать более точное описание валентных частот посредством введения так называемых «перекрестных членов». Физически это означает, что мы принимаем во внимание эффект несвязанных взаимодействий или изменение силовой постоянной связи, являющееся результатом искажения других связей.

Согласно сказанному, потенциальная энергия может быть представлена, например, в виде

$$V = \frac{1}{2} \sum k_a \Delta R_a^2 + \frac{1}{2} \sum k_m \Delta \alpha_m^2 + \frac{1}{2} \sum k_{ab} \Delta R_a \Delta R_b + \\ + \frac{1}{2} \sum k_{mn} \Delta \alpha_m \Delta \alpha_n + \frac{1}{2} \sum k_{ma} \Delta R_a \Delta \alpha_m.$$

В общем случае найдено, что характеристические силовые постоянные для отдельных типов связи принимают довольно определенные значения, и очень соблазнительно перенести эти зна-

чения от одной молекулы к другой, чтобы уменьшить число неизвестных параметров. Однако необходимо помнить, что силовая постоянная чувствительна к разнице в окружении двух рассматриваемых молекул, а также к числу и типу констант взаимодействия, использованных при записи потенциальной энергии.

Было предложено большое число эмпирических формул, связывающих силовые постоянные связи с такими свойствами связей, как порядок связи, электроотрицательность, энергия диссоциации, потенциал ионизации и число валентных электронов. Эти формулы дают удовлетворительные результаты как для двухатомных молекул, так и для многоатомных. Одна из простейших из них — формула Бадгера [53], которую в общей форме можно записать так:

$$r_e = d_{ij} + (a_{ij} - d_{ij}) k_{ij}^{-1/3},$$

где r_e — равновесная длина связи, а a_{ij} и d_{ij} — параметры, фиксированные для связей между атомами i -го и j -го рядов периодической таблицы. Параметр a_{ij} можно рассматривать как стандартную длину связи ($k_{ij} = 1$ при $r_e = a_{ij}$), а d_{ij} — как расстояние наибольшего сближения ($k_{ij} \rightarrow \infty$ при $r_e = d_{ij}$). Бадгер впервые оценил величину $(a_{ij} - d_{ij})$ и нашел ее равной постоянному значению $(1,86)^{1/3}$, однако накопившиеся с тех пор новые данные сделали возможным различные улучшения, в частности для связей, включающих более тяжелые атомы. Например, Хершбах и Лаури [54] рассмотрели не только квадратичные постоянные связи (растяжения), но также и кубические и т. д. постоянные связи и получили степенное соотношение

$$(-1)^n k_{ij} = 10^{- (r_e - a_{ij})/b_{ij}},$$

где $n = 2, 3, 4$ и b_{ij} — постоянная связи между атомами из i -го и j -го рядов периодической таблицы.

Большое число данных по силовым постоянным собрано Енсовским [55], который связал силовую постоянную с равновесной длиной связи и порядком связи посредством эмпирического соотношения [56]

$$k^{1/3} = \frac{4,194}{r_e - 1,477 \lg N + 1,068}.$$

По-видимому, для приложений это соотношение сложно вследствие неизвестности порядка связи.

Силовые постоянные кристаллического адсорбента могут быть рассчитаны из упругих постоянных твердого тела [51]. Вывод энергетических функций для деформированного «пружинообразного» твердого тела можно найти в стандартном курсе [57].

Этого достаточно, чтобы дать пример расчета и сделать разумные приближения.

Рассмотрим простую кубическую решетку с взаимодействием первых и вторых ближайших соседей. Сила, действующая вдоль одной из осей и включающая центральные и нецентральные силы, может быть представлена выражением с пятью силовыми постоянными α , β , γ , δ , κ , где α и β относятся к центральным и нецентральным силам между ближайшими соседними атомами соответственно, γ и κ относятся к центральным, а δ — к нецентральным силам между атомами второй координационной сферы. Оказывается, что если в этой решетке возбуждается упругая волна, то

$$C_{11} = \frac{\alpha + 4\gamma}{a}, \quad C_{44} = \frac{(\beta + 2\gamma + 2\delta)}{a},$$

$$C_{12} + C_{44} = \frac{4\kappa}{a},$$

где a — межатомное расстояние и C_{11} , C_{12} , C_{44} — упругие постоянные; индексы отмечают компоненты тензора.

Так как независимых упругих постоянных для определения пяти атомных силовых постоянных недостаточно, разумно предположить, что нецентральные силы между атомами второй координационной сферы будут малы. Поэтому, полагая $\delta = 0$ и $\gamma = \kappa$, получаем

$$C_{11} = \frac{\alpha + 4\gamma}{a},$$

$$C_{44} = \frac{\beta + 2\gamma}{a},$$

$$C_{44} + C_{12} = \frac{4\gamma}{a}.$$

Для RbTe [58]

$$C_{11} = 10,4 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2,$$

$$C_{12} = -0,437 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2,$$

$$C_{44} = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2.$$

Для $a = 3,23 \text{ \AA}$ эти коэффициенты дают

$$\alpha = 31 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2,$$

$$\beta = 2,8 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2.$$

Расчет силовых постоянных деформационных колебаний более сложен, чем расчет постоянных валентных колебаний, так как они сравнительно меньше и, вероятно, гораздо более зависимы от «перекрестных» членов, введенных в ППВС. Вероятно

также, что многие из полученных значений ненадежны. В случае когда один и тот же тип силового поля применяют для расчетов целой серии молекул (например, метилгаллоидов), получают единственное значение силовой постоянной деформационных колебаний для определенного угла, например $\widehat{НСН}$. Так как данных по силовым постоянным деформационных колебаний очень мало, надо всегда оценивать их точность. В общем случае силовые постоянные деформационных колебаний составляют 0,1 от постоянных валентных колебаний. Некоторые значения силовых констант для обоих видов колебаний молекул приведены в табл. 3.9.

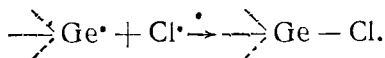
Таблица 3.9

Сравнение экспериментальных значений силовой постоянной валентных колебаний и силовой постоянной деформационных колебаний (10^5 дин/см)

Соединение	Силовая постоянная валентных колебаний	Силовая постоянная деформационных колебаний
Газы		
H ₂ O	8,40	0,770
H ₂ S	4,28	0,430
BF ₃	7,27	0,520
PH ₃	3,10	0,330
CH ₄	4,70	0,460
Твердые тела		
PbTe	0,31	0,028
MgO	0,10	0,064
PbS	0,19	0,019
PbSe	0,25	0,031

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ

Энергии связей часто неизвестны, и в случае, когда это так, желательно иметь надежный метод их оценки. Здесь обсуждается схема, предложенная Полингом [33]. Ее можно объяснить на примере взаимодействия двух свободных радикалов:



Выделившаяся при реакции энергия называется часто энергией диссоциации связи в противоположность средней энергии связи, которая выбирается так, что сумма их по всем связям в молекуле равна теплоте образования этой молекулы¹⁾. Разница между энергией диссоциации и средней энергией связи обязана энергии стабилизации, которая отвечает переходу атома из основного в валентное состояние [59, 60].

Метод Полинга для определения энергий связи основан на использовании энергий одинарной гомополярной связи атомов, образующих гетероядерную молекулу АВ, с учетом поправки на ее ионный характер, связанный с различием в электроотрицательностях составляющих атомов. Энергия связи молекулы АВ в ккал/моль дается выражением

$$E_{AB} = (E_{AA}E_{BB})^{1/2} + 23(\chi_A - \chi_B)^2,$$

где E — энергия связи, а χ — электроотрицательность (в эВ) указанных частиц. Полинг предложил безразмерную шкалу электроотрицательности (табл. 3.10), в основе которой лежит энергия $\chi_H = 2,1$. В таблице использованы и более современные данные, например данные для четвертой группы элементов, уточненные в соответствии с работой Олреда и Рохова [61].

Таблица 3.10

Электроотрицательность элементов групп В
периодической таблицы ($\chi_H = 2,1$)

		B	C	N	O	F
		2,0	2,6	3,0	3,5	4,0
		Al	Si	P	S	Cl
		1,5	1,9	2,1	2,5	3,0
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1,9	1,6	1,6	2,0	2,0	2,4	2,8
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
1,9	1,7	1,7	1,9	1,9	2,1	2,5
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
2,4	1,9	1,8	2,5	1,9	2,0	2,2

Короче говоря, теплота сублимации вещества, такого, как кремний, дает среднюю энергию связи, а энергия раскола по плоскости (111) дает энергию диссоциации связи, аналогичную

¹⁾ См. также [45].

энергии E_{AA} . Для кремния экспериментальное значение средней энергии связи составляет 45 ккал/моль, а измеренная энергия раскола [62] равна 46,2 ккал/моль. В общем случае мы можем пренебречь энергией стабилизации, т. е. можно использовать данные по энергии сублимации. Данные для кремния показывают, что ошибка при этом мала.

ПРИЛОЖЕНИЕ В. КУЛОНОВСКАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Кулоновская энергия взаимодействия φ_E между системами точечных зарядов А и В может быть выражена в виде

$$\varphi_E = \sum_i^A \sum_j^B \frac{q_i^A q_j^B}{r_{ij}},$$

где r_{ij} — расстояние между q_i^A и q_j^B . Нас интересует решение этой задачи для случая молекулы, адсорбированной на ионном кристалле, когда молекула и кристалл представляются в виде соответствующих систем точечных зарядов. Трудность возникает в случае, когда мы имеем дело с распределением зарядов в бесконечном кристалле (см. [63]).

Потенциал в большом числе точек над поверхностью (100) кристалла типа NaCl рассчитан. Метод состоит в использовании конечного, но достаточно большого числа ионов кристалла, в нашем случае — полукуба со стороной 13 ионов вдоль поверхности и 6 ионов вглубь. Следуя Эвьену [64], полукуб можно сохранить нейтральным, если полные заряды тех ионов кристалла, которые находятся на сторонах, ребрах или углах, взять с весами $1/2$, $1/4$, $1/8$ соответственно. Поверхностным ионам на ребрах и углах даются веса $1/2$ и $1/4$ соответственно; ионы внутри куба и внутри соответствующего квадрата на поверхности имеют вес 1. Энергия взаимодействия может быть теперь переписана так:

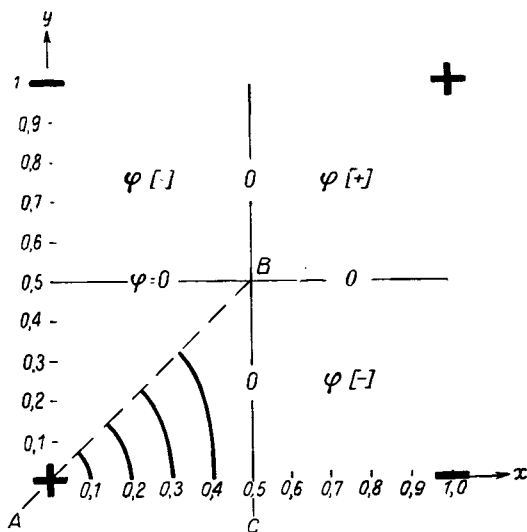
$$\varphi_E = \sum_i^A q_i \varphi_i,$$

где А относится к адсорбату и φ_i — потенциал i -го заряда кристалла.

С применением электронно-вычислительной машины были рассчитаны значения φ_E над кристаллом в единицах q/a , где единица заряда равна ± 1 , а единица длины равна межатомному расстоянию между ближайшими соседями¹⁾. Центр

¹⁾ Мы не приводим имеющуюся в оригинале сводную таблицу значений φ для разных значений координат x и y . Подробное описание расчетов подобного рода имеется в книге Б. В. Ильина [68]. — Прим. ред.

положительного поверхностного иона выбран в качестве начала координат; поверхность расположена в плоскости $x-y$, и ось z направлена по нормали к поверхности от кристалла. Вследствие симметрии кристалла необходимо рассчитывать лишь значения φ в треугольнике ABC, показанном на фиг. 3.7; величина и знак φ ,



Фиг. 3.7. Эквипотенциальные линии в плоскости xy при $z=1,0$.
Потенциалы достаточно рассчитать только для треугольника ABC.

соответствующие другим значениям x и y , получаются простой транспозицией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fraser R., *Molecular Rays*, Cambridge, New York, 1931.
2. McRae E. G., Caldwell C. W., *Surface Sci.*, **2**, 509 (1964).
3. Marklund I. M., Andersson S., *Surface Sci.*, **5**, 197 (1966).
4. Benson G. C., Freeman P. T., Dempsey E., *Journ. Chem. Phys.*, **39**, 302 (1963).
5. Green M., Lee M. J., Taylor C., не опубликовано.
6. Farnworth H. E., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **101**, 658 (1963).
7. Lander J. J., Gobeli G. W., Morrison J., *Journ. Appl. Phys.*, **34**, 2298 (1963).
8. Green M., Seiwatz R., *Journ. Chem. Phys.*, **37**, 458 (1962).
9. Marsh J. B., Farnsworth H. E., *Surface Sci.*, **1**, 3 (1964).
10. MacRae A. U., Gobeli G. W., *Journ. Appl. Phys.*, **35**, 1629 (1964).
11. Jona F., *IBM Journ. Res. Develop.*, **9**, 375 (1965).
12. Johnson D. C., MacRae A. U., *Journ. Appl. Phys.*, **37**, 2298 (1966).
13. Feinstein L. G., Shoemaker D. P., *Surface Sci.*, **3**, 294 (1965).
14. Lander J. J., *Progress in Solid-State Chemistry*, Vol. II, New York, 1965, p. 26.

15. Bauer E., Surface Sci., 7, 351 (1967).
16. Green M., Kafalas J. A., Robinson P. H., Semiconductor Surface Physics, Philadelphia, 1957, p. 349.
17. Green M., Liberman I. A., Phys. Chem. Solids., 23, 1407 (1962).
18. Green M., Progress in Semiconductors, Vol. 4, Heywood, London, 1960, p. 35.
19. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, Chemical Society, London, 1958.
20. Cottrell T. L., Strength of Chemical Bonds, Butterworth, London, 2nd ed., 1958 (см. перевод: Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, 1956).
21. Waser J., Pauling L., Journ. Chem. Phys., 18, 747 (1950).
22. Gillespie R. J., Journ. Am. Chem. Soc., 82, 5978 (1960).
23. Goldfarb T. D., Sujishi S., Journ. Am. Chem. Soc., 86, 1679 (1964).
24. Mettelics W., Zeiss H., Journ. Am. Chem. Soc., 82, 3324 (1960).
25. Brown M. P., Rochow E. G., Journ. Am. Chem. Soc., 82, 4166 (1960).
26. Green M., Maxwell K. H., Phys. Chem. Solids, 20, 274 (1961).
27. Green M., Maxwell K. H., Phys. Chem. Solids, 11, 195 (1959).
28. Maxwell K. H., Green M., Phys. Chem. Solids, 14, 94 (1960).
29. Schlier R. E., Farnsworth H. E., Semiconductors Surface Physics, Philadelphia, 1957, p. 3 (см. перевод: сб. «Физика поверхности полупроводников», ИЛ, 1959, стр. 33).
30. Green M., Lee M. J., Chem. Solids, 27, 797 (1966).
31. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1964 (см. перевод: Дж. Гирифельдер, Ч. Керрис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961).
32. Green M., Seiwatz R., Journ. Chem. Phys., 35, 915 (1961).
33. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, Ithaca, N. Y., 3rd ed., 1960 (см. перевод: Л. Паулинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947).
34. Slater J. C., Journ. Chem. Phys., 41, 3199 (1964).
35. Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L. R., Journ. Chem. Phys., 129, 1009 (1963).
36. Rowlinson J. S., Trans. Farad. Soc., 47, 120 (1951).
37. Duncan A., Pople J., Trans. Farad. Soc., 49, 217 (1953).
38. Green M., Lee M. J., в печати.
39. Garrett C. G. B., Journ. Chem. Phys., 33, 966 (1960).
40. Garcia-Moliner F., Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), 56A, 159 (1960).
41. Волькенштейн Ф. Ф., Электронная теория катализа на полупроводниках, Физматгиз, 1960.
42. Bardeen J., Phys. Rev., 71, 717 (1947).
43. Kiser R. W., Natl. Bur. Std. U. S., Circ., 467 (1960).
44. Vaughan E. C., Trans. Farad. Soc., 57, 863 (1961).
45. Веденеев В. И., Гурвич Л. В. и др., Энергия разрыва химических связей, М., 1962.
46. Sachs R. G., Dexter D. L., Journ. Appl. Phys., 21, 1304 (1950).
47. Buckingham A. D., Orr B. J., Quart. Rev. (London), 21, 195 (1967).
48. Mulliken R. S., Journ. Chem. Phys., 1, 492 (1933); Phys. Rev., 46, 549 (1934).
49. Peters D., Journ. Chem. Phys., 45, 3474 (1966).
50. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., Molecular Vibrations, New York, 1955.
51. Huntington H. B., Solid State Phys., 7, 213 (1958).
52. Linnett J. W., Quart. Rev. (London), 1, 73 (1947).
53. Badger R. M., Journ. Chem. Phys., 2, 128 (1934); 3, 710 (1935).
54. Herschbach D. R., Laurie V. W., Journ. Chem. Phys., 35, 458 (1961).
55. Jensovsky L., Zs. Chem., 3, 453 (1963).
56. Jensovsky L., Zs. Chem., 2, 334 (1962).

57. *Kittel C.* Introduction of Solid State Physics, New York, 2nd ed., 1962 (см. перевод: *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, М.—Л., 1958).
58. *Чудинов А. А.*, в печати.
59. *Skinner H. A., Pritchard H. O.*, Trans. Farad. Soc., **49**, 1254 (1953).
60. *Bailey F., Manca P.*, Compt. Rend., **259**, 1731 (1964).
61. *Allred A. L., Rochow E. G.*, Journ. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 264 (1958).
62. *Gilman J. J.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 2208 (1960).
63. *Fowler R. H.*, Statistical Mechanics, Cambridge, New York, 1936, p. 332.
64. *Evjen H. M.*, Phys. Rev., **39**, 675 (1932).
65. *Hughes M.*, Compt. Rend., **264** (B), 243 (1967).
66. *Hall P. G., Tompkins F. C.*, Journ. Phys. Chem., **66**, 2260 (1962).
- 67*. *Киселев В. Ф.*, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, изд-во «Наука», 1970.
- 68*. *Ильин Б. В.*, Природа адсорбционных сил, Гостехиздат, М.—Л., 1952.

Дополнительная литература

- Боонстра А.*, Поверхностные свойства германия и кремния, изд-во «Мир», 1970.
- «Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников», сборник, изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1967.
- «Поверхностные свойства полупроводников», сборник, АН СССР, 1962.
- Ляшенко В. И., Литовченко В. Г., Степко И. И., Стриха В. И., Ляшенко Л. В.*, Электронные явления на поверхности полупроводников, Наукова Думка, 1968.
- Ржанов А. В.*, Электронные процессы на поверхности полупроводников, изд-во «Наука», 1971.

Работа выхода. Измерения и результаты

Х. Ривьер *

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Термин «работа выхода» в современном его понимании впервые был введен Лестером [1]. Он писал: «Работа для удаления электрона определяется в хорошо известном уравнении Ричардсона $I = a\theta^{1/2} \exp(-b/\theta)$ постоянной b . Чтобы полностью удовлетворить предположениям, связанным с b , надо признать, что *работа выхода* действительно существует и по величине равна b ». Эти слова были опубликованы в 1916 г., и поэтому можно считать, что сейчас ¹⁾ исполняется 50-я годовщина появления термина «работа выхода», и эту годовщину, вероятно, следует подобающим образом отметить. При этом мы, конечно, полностью игнорируем тот факт, что само понятие работы выхода в неявном виде в течение ряда лет существовало в работах Ричардсона, Ленгмюра и других; указать момент возникновения понятия намного труднее, чем термина.

Толчком к первым исследованиям работы выхода в те годы послужили две причины. Одна из них — острая потребность быстро развивавшейся электровакуумной промышленности в долговечных и эффективно работающих катодах. Другая причина — возникшее понимание того, что работа выхода является фундаментальным понятием в новой электронной теории металлов и поэтому измерение этой величины в различных условиях позволяет глубже распознать свойства металлов. Отделить эти две причины друг от друга нельзя, конечно, и до сих пор. Многие эксперименты, преследовавшие чисто технологические цели, внесли вклад в теорию, в то время как успехи теории быстро находили свое воплощение в промышленном изготовлении электронных приборов.

Позднее эта взаимосвязь стала более односторонней, поскольку, во-первых, в теории не было заметного продвижения вперед, а во-вторых, сильно увеличилась потребность техники в измерении работы выхода. Развитие термоэлектронных устройств прямого преобразования, улучшение параметров фоточувствительных детекторов, потребность в стабильных катодах,

* *J. C. Rivièr*e, Solid State Division, Aere, Harwell, England.

¹⁾ Писалось в 1966 г.

работающих при все более высоких давлениях и все более низких температурах, необходимость повышения надежности ионных источников в масс-спектрометрии — вот лишь несколько факторов, стимулировавших интенсивные исследования работы выхода. Сильно возросло количество работ, в которых работа выхода использовалась для исследования поверхности твердого тела, так как она очень чувствительна к условиям на поверхности. Всякое изменение величины работы выхода связано с изменениями условий на поверхности и полностью обусловлено соответствующими нарушениями равновесия в двойном поверхностном слое. В случае адсорбции разница значений работы выхода до и после адсорбции, называемая поверхностным потенциалом, непосредственно связана с дипольным моментом адсорбируемых молекул. В случае термической обработки появление или исчезновение кристаллических плоскостей, образующих структуру поверхности, или укрупнение отдельных пятен может быть точно прослежено по изменениям величины работы выхода поверхности. По изменению эмиссии электронов может наблюдаться и измеряться в функции температуры поверхностная диффузия включений при распространении их по поверхности. Обсуждение подобных экспериментов выходит за рамки этой главы, но необходимо отметить, что при их проведении были получены многие точные значения работы выхода для чистых поверхностей твердых тел — иногда как побочный результат, иногда как необходимое опорное значение.

Объем опубликованных в этой области работ, особенно за последние десять лет, столь велик, что возникла настоятельная потребность провести их критический обзор. Полные таблицы значений работы выхода были опубликованы ранее, но не всегда эти значения подвергались критическому отбору. Так, например, Михаэльсон [2] просто собрал все значения, полученные в течение 1924—1949 годов, независимо от условий проведения эксперимента и правильности применения выбранного метода измерения. Поскольку многие, если не большинство приводимых им результатов измерений были получены в условиях, когда исследуемая поверхность определенно имела посторонние включения, его «средние значения» на самом деле не имеют никакого физического смысла. Во всяком случае, недопустимо смешивать в кучу значения, полученные различными методами, чтобы представить их в качестве «средних» для какого-либо вещества, поскольку (см. § 2) измеряемые в этих случаях величины имеют разную физическую интерпретацию. Херринг и Никольс [3] не сделали подобной ошибочной попытки получить среднее значение работы выхода отдельных элементов; их обзор ценен еще тем, что в нем для каждого приведенного значения указан метод измерения. С другой стороны, они ограничились только теми

методами, в которых электрон действительно эмиттируется с поверхности, и поэтому приведенная в их обзоре таблица не совсем полная.

Другая, более поздняя таблица, составленная Хопкинсом и Ривьере [4] с достаточно критическим отбором экспериментальных результатов, включает результаты, полученные только одним методом — методом измерения контактной разности потенциалов, и в этом смысле является также неполной. В этой главе мы рассмотрим все методы измерения работы выхода и их модификации, предложенные к настоящему времени. Предпочтение будет отдаваться результатам, полученным в адекватных условиях эксперимента, при высокой чистоте образца и правильном применении выбранного метода измерения.

§ 2. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

1. Термоэлектронная эмиссия

Вычисления на основе термодинамики и статистической механики плотности тока насыщения эмиссии J с поверхности проводника при температуре T приводят к хорошо известному уравнению Ричардсона—Дешмана

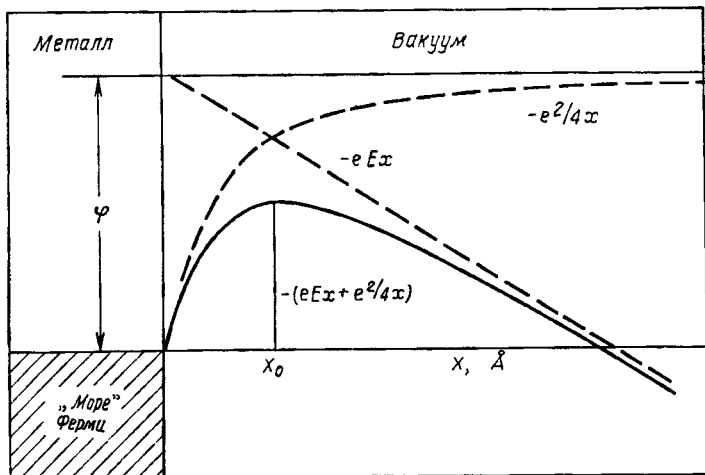
$$J = A (1 - \bar{r}_e) T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad (2.1)$$

где $A = 4\pi mk^2 e/h^3$ — универсальная постоянная, равная $120 \text{ А/см}^2 \cdot \text{К}^2$, \bar{r}_e — коэффициент отражения для электронов при нулевом поле и φ — работа выхода. Не следует забывать те предположения, которые легли в основу вывода уравнения (2.1). Главные из них следующие: а) поверхность проводника однородна, б) поле, необходимое для насыщения тока, настолько мало, что может быть положено равным нулю. На практике эти критерии так редко выполняются, что «постоянные эмиссии», получаемые обычными методами, не имеют очевидного физического смысла и должны рассматриваться только как ориентировочные ожидаемые значения плотности тока с данной поверхности и при данных условиях. Несмотря на это и несмотря на предостережения, высказанные в явной или неявной форме в работах Херринга и Никольса [3], Хенсли [5], Шелтона [6] и Добрецова [7], неизменно продолжается составление таблиц «термоэлектронных» работ выхода и «постоянных Ричардсона» с целью представления их в качестве характерных физических констант. Вследствие этого имеет смысл еще раз подчеркнуть важность учета отклонений от указанных выше основных предположений, хотя это уже достаточно ясно было показано Херрингом и Никольсом [3], а также другими авторами.

В тех случаях, когда напряженностью электрического поля E на однородной поверхности пренебрегать нельзя, работа выхода уменьшается на величину

$$\Delta\varphi = 3,79 \cdot 10^{-4} E^{1/2} \text{ эВ.} \quad (2.2)$$

Здесь E выражено в вольтах на сантиметр. Каким способом происходит это уменьшение, показано на фиг. 4.1, где потенциальная энергия электрона, движущегося нормально к поверхности, представлена в функции расстояния от поверхности; непре-



Фиг. 4.1. Изменение потенциала зеркального изображения $-e^2/4x$ электрона, движущегося нормально к поверхности металла, в результате наложения поля E , также нормального поверхности.

Максимум суммарной потенциальной энергии имеет место на расстоянии x_0 от поверхности.

ривная кривая представляет собой результат наложения поля E на поле изображения. Величина x_0 определяет положение максимума на этой кривой. Это так называемый эффект Шотки. Обычно эффект невелик: в приведенном Хенсли [5] примере (расстояние анод—катод 1 мм, напряжение 1 кВ) уменьшение работы выхода составляет лишь 0,038 эВ, но, вообще говоря, его не следует упускать из виду. Учет эффекта Шотки производится следующим образом: для набора фиксированных температур эмиттера строятся кривые Шотки ($\ln J$ в функции $E^{1/2}$), кривые для каждой температуры экстраполируются к нулевому значению поля; таким образом получается величина J_0 — ток насыщения при нулевом поле. Затем строится кривая зависимости величины $\ln(J_0/T^2)$ от $1/T$. Если поверхность однородна — на прак-

тике это означает, что она является плоскостью монокристалла,— то наклон кривой дает величину «кажущейся работы выхода», равной

$$\varphi^* = -\frac{k}{e} \frac{d}{d(1/T)} \ln \left(\frac{J_0}{T^2} \right). \quad (2.3)$$

Плотность тока насыщения при нулевом поле J_0 должна удовлетворять уравнению Ричардсона—Дешмана (2.1); подстановка (2.3) в (2.1) дает

$$\varphi^* = \varphi - T \frac{d\varphi}{dT} - \frac{kT^2}{e(1-\bar{r}_e)} \frac{d\bar{r}_e}{dT}. \quad (2.4)$$

Если коэффициент отражения мал по сравнению с единицей и не зависит от температуры (оба эти предположения, согласно Херрингу и Никольсу [3], выполняются), то величина φ^* связана с истинной работой выхода соотношением

$$\varphi = \varphi^* + T \frac{d\varphi}{dT}. \quad (2.5)$$

Точка пересечения кривой $\ln(J_0/T^2)$ от $1/T$ с осью $1/T$ может служить оценкой величины A^* — «кажущейся постоянной эмиссии». При тех же самых предположениях относительно коэффициента отражения можно показать, что величина A^* связана с универсальной постоянной A соотношением

$$A = A^* \frac{\exp [e(d\varphi/dT)/k]}{(1-\bar{r}_e)}. \quad (2.6)$$

Поверхности большинства эмиттеров, для которых экспериментально измерялись константы термоэлектронной эмиссии, были очень далеки от однородных. Вообще говоря, они имели неизвестное число пятен в неизвестных местах с неизвестными значениями работы выхода. В этих условиях Херринг и Никольс выделяли и рассматривали два главных предельных случая: а) приложенное поле значительно сильнее полей от пятен (т. е. полей вне эмиттера, возникающих из-за разности значений работы выхода для соседних пятен) и б) приложенное поле настолько мало, что точка x_0 на фиг. 4.1 лежит в области, где поля пятен отсутствуют.

Если φ_i^* — кажущаяся работа выхода для i -го пятна и w_i — часть полного тока при нулевом поле, обусловленная этим пятном, то теория для случая «а» дает для работы выхода составной поверхности выражение

$$\varphi^{**} = \sum_i w_i \varphi_i^*; \quad (2.7)$$

φ^{**} является фактически той величиной, которая получается обычно из так называемых кривых Ричардсона, описанных выше. Из уравнения (2.7) хорошо видно, каким сложным образом зависит величина φ^{**} от значений работы выхода отдельных пятен. Обычно измерить ω_i для каждого пятна не представляется возможным, и это означает, что нельзя говорить о величине φ^{**} как о работе выхода. Точно так же A^{**} — постоянная эмиссии для составной поверхности — никаким простым образом не связана с универсальной постоянной A . Теория для случая «б» говорит, что и здесь интерпретировать величину φ^{**} в терминах работы выхода отнюдь не проще. Все пятна, работа выхода которых меньше среднего значения работы выхода, определяемого выражением

$$\bar{\varphi} = \sum_i f_i \varphi_i, \quad (2.8)$$

где f_i — доля поверхности, занятой i -м пятном, и φ_i — истинная работа выхода этого пятна, будут испускать электроны как отдельное пятно с работой выхода $\bar{\varphi}$ и площадью, равной сумме площадей всех таких пятен. Остальные пятна, для которых работа выхода превышает значение $\bar{\varphi}$, будут испускать электроны согласно теории случая «а». Если все φ_i^* для $i < j$ равны или меньше $\bar{\varphi}$, то

$$\bar{\varphi}^{**} = \sum_{i \geq j} \omega_i \varphi_i^* + \omega \left(\bar{\varphi} - T \frac{d\bar{\varphi}}{dT} \right), \quad (2.9)$$

где ω — доля полного тока эмиссии при нулевом поле, обусловленная всеми пятнами с $\varphi_i^* < \bar{\varphi}$. Анализ показывает, что приближенное значение $\bar{\varphi}^{**}$ несколько превышает величину $\bar{\varphi}$. С другой стороны, φ^{**} сильно смещается в сторону самой низкой работы выхода, имеющейся среди пятен данной поверхности. Разница между $\bar{\varphi}^{**}$ и φ^{**} для данной поверхности с пятнами приближенно равна максимальной разнице работ выхода для отдельных пятен.

До сих пор описание метода термоэлектронной эмиссии относилось к проводникам. Хотя теория, лежащая в основе метода, имеет тот же вид и для полупроводников, следует учитывать некоторые дополнительные факторы, которые сильно усложняют дело.

В то время как для проводников энергетические уровни в зоне проводимости обычно рассматриваются как полностью вырожденные, для полупроводников обычно этого делать нельзя, осо-

бенно при высоких температурах, что связано с сильной температурной зависимостью уровня Ферми. Далее, в случае проводников благодаря высокой концентрации носителей приложение внешнего поля приводит к немедленной экранировке поверхности. Для полупроводников же возможно некоторое проникновение поля в вещество в зависимости от концентрации носителей в данном материале. В результате этого проникновения энергетические зоны вблизи поверхности изгибаются, что приводит к дополнительному понижению потенциального барьера силы изображения, помимо обусловленного эффектом Шотки. Присутствие дискретных зарядов в примесных уровнях и поверхностных состояниях полупроводника также приводит к тому, что свойства вещества вблизи поверхности отличаются от свойств в глубине образца, поскольку результирующая несбалансированность зарядов вблизи поверхности может привести к образованию слоя пространственного заряда существенной толщины. Распределение этого заряда также может изменяться под действием приложенного поля.

Хотя линейные кривые Ричардсона и Шотки могут быть получены и для поверхности полупроводника, как это было показано Бахманом и др. [8] для кремния, интерпретация кажущейся эмиссионной постоянной становится еще более сложной, чем для проводников, ввиду указанных выше факторов. На самом деле наблюдаемая линейность для кривой Ричардсона обусловлена удачным взаимным погашением эффектов сильной температурной зависимости работы выхода и коэффициента отражения, а для кривой Шотки — эффективной диэлектрической проницаемостью, которая в используемом диапазоне полей действительно остается постоянной. Вообще говоря, для полупроводников не следует ожидать линейности этих двух кривых.

Подводя итоги, можно сказать, что метод термоэлектронной эмиссии позволяет измерять величины, которые непосредственно связаны с истинной работой выхода и универсальной эмиссионной постоянной, если он применяется к однородной поверхности проводника (например, к отдельной кристаллической плоскости) и если температурный коэффициент работы выхода для данной поверхности известен. В тех же случаях, когда применяются поликристаллические или другие неоднородные эмиттеры, наклон кривой Ричардсона для нулевого поля не так легко связать с какой-нибудь физической величиной, а получаемые значения эмиссионной постоянной не связаны определенной зависимостью с универсальной постоянной A , хотя иногда наблюдаются удачные совпадения. Ситуация для полупроводников еще более сложная, когда дело доходит до интерпретации результатов, и не существует удовлетворительной модификации теории термоэлектронной эмиссии для полупроводников.

2. Фотозффект

Если кванты света с энергией $h\nu$ падают на однородную поверхность проводника с работой выхода ϕ при температуре T , то при нулевом поле фототок вблизи порога $h\nu_0 = e\phi$, как было показано Фаулером [9], равен

$$J = B (kT)^2 f \left(\frac{h\nu - h\nu_0}{kT} \right). \quad (2.10)$$

В этом выражении величина B является почти постоянной в узкой области энергий фотонов вблизи порога, а f — известная функция аргумента $(h\nu - h\nu_0)/kT$. Первоначальный метод Фаулера состоял в построении кривой зависимости величины $\ln(J/T^2)$ от $h\nu/kT$ вблизи порога и функции f в тех же самых единицах, а затем наложении двух кривых при помощи сдвига вдоль обеих осей, если это оказывалось необходимым. Величина сдвига вдоль оси $\ln(J/T^2)$ давала значение $\ln(k^2B)$, а сдвиг вдоль оси $h\nu/kT$ давал значение $h\nu_0/kT$.

Другой способ использования уравнения (2.10) был предложен Дю Бриджем [10]. Частота падающего света ν поддерживается постоянной, а изменяется температура T поверхности эмиттера. Строится кривая зависимости величины $\ln(J/T^2)$ от $\ln(1/T)$, а затем кривая зависимости $\ln f$ от $\ln[(h\nu - h\nu_0)/kT]$. Кривые затем, как и раньше, совмещаются сдвигом вдоль обеих осей, если требуется. Сдвиг вдоль оси $\ln(1/T)$ дает значение $\ln[h\nu - h\nu_0]/kT$, сдвиг вдоль оси $\ln(J/T^2)$ опять дает значение величины $\ln(k^2B)$. Метод Дю Бриджа в экспериментальном отношении удобнее метода Фаулера, однако следует заметить, что если либо величина B , либо ϕ сильно зависит от температуры, что вполне реально, то полное совмещение экспериментальной и теоретической кривой оказывается невозможным.

Как в случае термоэлектронной эмиссии, так и при фотоэлектронной эмиссии наличие не пренебрежимо малого ускоряющего поля вызывает уменьшение работы выхода. Имеют место термоэлектронный и фотоэлектронный эффект Шотки соответственно. Теория фотозффекта впервые была разработана Гюзом и Муллином [11] и впоследствии пересмотрена Джанкером [12, 13]. Авторы пришли к выводу, что при наличии ускоряющего электрического поля E уравнение фотоэлектронной эмиссии (2.10) должно быть модифицировано и принимает вид

$$J = B (kT^2) F \left(\frac{h\nu - h\nu_0^* + e^{3/2} E^{1/2}}{kT} \right). \quad (2.11)$$

Если величину $[(h\nu - h\nu_0^* + e^{3/2}E^{1/2})/kT]$ обозначить через δ , то для $\delta \geq 0$ функция F имеет вид

$$F = \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-n\delta), \quad (2.12)$$

а для $\delta \leq 0$

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{(n+1)}}{n^2} \exp(n\delta). \quad (2.13)$$

Функция F была табулирована Джанкером [13] для различных температур эмиттера для значений величины $(h\nu - h\nu_0^*)$ от $-0,2$ до $1,00$ с шагом $0,02$ эВ, и для значений $E^{1/2}$ от нуля до 500 $(\text{В/см})^{1/2}$ с шагом 20 $(\text{В/см})^{1/2}$. Ввиду этого есть возможность измерять кажущийся фотоэлектрический порог $h\nu_0^*$ путем сравнения (2.11) с экспериментальными данными, т. е. путем обычного совмещения кривых. Еще раз подчеркнем, что выражения (2.10) и (2.11) относятся к однородной поверхности; влияние пятен обсуждается ниже.

Как и при термоэлектронной эмиссии следует различать два предельных случая: а) приложенное электрическое поле много больше полей пятен и б) приложенное поле настолько мало, что точка x_0 на фиг. 4.1 лежит в области, где отсутствуют поля пятен. В случае «а» эмиссия с каждого пятна происходит независимо от остальных, и если через B_i и $\{h\nu_0^*\}_i$ обозначить соответствующие величины для i -го пятна, то полный фототок определится выражением

$$J = \sum_i f_i B_i (kT)^2 F \left(\frac{h\nu - \{h\nu_0^*\}_i + e^{3/2} E^{1/2}}{kT} \right), \quad (2.14)$$

где f_i — доля поверхности, занятой i -м пятном. На практике эффект уравнения (2.14) сводится к равномерному отклонению от теоретической функции Фаулера, так что в результате кажущийся фотоэлектрический порог $h\nu_0^{**}$ для составной поверхности оказывается (по аналогии с ϕ^{**}) немного выше самого низкого значения работы выхода на данной поверхности. С ростом температуры отклонение уменьшается и $h\nu_0^{**}$ стремится к самому низкому значению работы выхода. Наоборот, отклонение величины ϕ^{**} от самого низкого значения работы выхода увеличивается с ростом температуры.

Поля, соответствующие случаю «б», в фотоэлектрических измерениях используются чаще, чем в термоэлектронных, поскольку для возбуждения фототока слабыми полями могут быть

использованы значительно большие площади фотокаатода. Все пятна с кажущимися порогами $\{h\nu_0^*\}_i$, меньшими среднего значения работы выхода $\bar{\varphi}$, будут испускать электроны, как одно пятно с работой выхода $\bar{\varphi}$, тогда как эмиссия с остальных пятен будет описываться выражением (2.14). В результате

$$J = a\bar{B} (kT)^2 F \left(\frac{h\nu - e\bar{\varphi} + e^{3/2}E^{1/2}}{kT} \right) + \sum_{i > j} f_i B_i (kT)^2 F \left(\frac{h\nu - \{h\nu_0^*\}_i + e^{3/2}E^{1/2}}{kT} \right), \quad (2.15)$$

где $a = \sum_{i < j} f_i$, а \bar{B} — значение постоянной для всех пятен, для которых удовлетворяются условия $\{h\nu_0^*\}_i < \bar{\varphi}$. Из (2.15) следует, что измеряемый при слабых полях фотоэлектрический порог $\overline{h\nu_0^{**}}$ обычно меньше, чем средняя работа выхода $\bar{\varphi}$. При увеличении температуры измеряемый порог в этом случае сильнее приближается к $\bar{\varphi}$. Точно так же, как $\bar{\varphi}^{**}$ всегда больше φ^{**} , так и $\overline{h\nu_0^{**}}$ всегда несколько больше $h\nu_0^{**}$.

Поскольку в большинстве опытов эмиттеры в фотоэлементах были в виде фольги или напыленных в вакууме пленок, то ясно, что большинство измерений было произведено для составных поверхностей. Сравнение (2.14) и (2.15) с (2.11) показывает, что измеряемые в этих случаях величины находятся в сложных соотношениях с истинными физическими величинами. Строго говоря, они могут служить только для описания фотоэмиссии с данного катода при данных условиях.

Уравнение (2.10), описывающее фотоэмиссию проводников, в рамках зонной схемы было получено в приближении свободных электронов, которое несправедливо для полупроводников. Кроме того, для проводников всегда считается, что фотоэлектроны выбиваются с поверхности, так что фотоэлектрическая эмиссия у проводников — почти полностью поверхностный эффект, в то время как теоретические и экспериментальные исследования показывают, что фотоэффект у полупроводников частично носит поверхностный, а частично объемный характер. Различные возможные механизмы образования и рассеяния фотоэлектронов в полупроводниках были исследованы Кейном [14], который показал, что зависимость фотоэлектронного выхода от энергии падающих фотонов вблизи порога может следовать различным энергетическим законам в зависимости от деталей индивидуаль-

ного механизма. Его результаты представлены в табл. 4.1 (взята из его статьи).

Таблица 4.1

Зависимость выхода фотоэффекта Y от энергии фотонов $h\nu$ вблизи порога $h\nu_t$ для различных механизмов фотоэффекта и рассеяния

Объемные явления	
Прямое оптическое возбуждение	
Рассеяние отсутствует	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)$
Упругое рассеяние	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^2$
Непрямое оптическое возбуждение	
Рассеяние отсутствует	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^{5/2}$
Упругое рассеяние	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^{5/2}$
Поверхностные явления	
Объемные состояния; поверхность поглощает импульсы	
Рассеивающая поверхность	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^{5/2}$
Идеальная поверхность	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^{3/2}$
Зона поверхностных состояний	
Прямое оптическое возбуждение	
$h\nu_t > e\varphi$	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)$
$h\nu_t = e\varphi$	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^{3/2}$
Непрямое оптическое возбуждение	
$h\nu_t > e\varphi$	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^2$
$h\nu_t = e\varphi$	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^{5/2}$
Дефекты поверхности	
Распределены по энергиям: $h\nu_t = e\varphi$	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)^2$
Локализованы по энергиям ниже $e\varphi$	$Y \sim (h\nu - h\nu_t)$

На практике, конечно, реальная степенная зависимость выхода фотоэффекта от энергии фотонов неизвестна заранее, и обычно строят кривые зависимости выхода в степенях 1; 0,7; 0,5 и 0,4 от $h\nu$, чтобы определить, какая из них дает лучшее приближение к прямой линии в области порога. Поскольку в каждом данном веществе обычно действует несколько из перечисленных выше механизмов, маловероятно, чтобы кривая была линейной во всем диапазоне энергий фотонов. Экстраполяция к нулевому значению выхода той из названных выше кривых, которая наиболее близка к прямой, дает значение порога $h\nu_t$,

приведенное в табл. 4.1. Нет никаких оснований считать величину $h\nu_i$ истинной работой выхода; последняя для полупроводников может быть измерена только методом контактной разности потенциалов.

3. Холодная эмиссия

Если к поверхности металла или полупроводника приложить очень сильное электрическое поле, то вероятность туннельного прохождения электроном поверхностного потенциального барьера может увеличиться настолько, что величина эмиссионного тока становится достаточной для проведения измерений. Согласно теории Фаулера—Нордгейма [15], модифицированной Нордгеймом [16] с учетом эффекта Шотки, плотность тока равна

$$J = 1,55 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi} \exp \left[\frac{-6,86 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \theta(x)}{E} \right], \quad (2.16)$$

где $\theta(x)$ — эллиптическая функция Нордгейма и

$$x = 3,62 \cdot 10^{-4} \frac{E^{1/2}}{\varphi}. \quad (2.17)$$

Если удалось бы построить экспериментальную кривую зависимости величины $\lg(J/E^2)$ от $1/E$, то угловой коэффициент этой кривой был бы равен

$$\frac{d \lg(J/E^2)}{d(1/E)} = -2,98 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \left(\theta - \frac{x d\theta}{2 dx} \right), \quad (2.18)$$

$$= -2,98 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} S(x). \quad (2.19)$$

Функция $S(x)$ была табулирована Гудом и Мюллером [17]. В диапазоне обычно применяемых полей она меняется очень слабо, и, следовательно, график зависимости $\lg(J/E^2)$ от $1/E$ есть почти прямая линия, наклон которой в принципе является функцией φ , единственной физической константы, входящей в уравнение (2.16). Следовательно, имеется принципиальная возможность определения работы выхода таким методом.

В эксперименте измеряемыми параметрами являются приложенное напряжение V и ток i к коллектору. Эти величины связаны соответственно с напряженностью поля $V = \beta E$ и с плотностью тока $i = AJ$, где β — так называемый фактор поля, а A — площадь эмиттера. Реальный эксперимент дает кривую зависимости величины $\lg(i/V^2)$ от $1/V$, и наклон этой кривой равен

$$\frac{d \lg(i/V^2)}{d(1/V)} = -2,98 \cdot 10^7 \frac{\varphi^{3/2} S(x)}{\beta}, \quad (2.20)$$

поскольку β и A не зависят от V . Нахождение величины работы выхода зависит от возможности оценить фактор поля β . До сих

пор не было сделано экспериментальной попытки провести такую оценку. Не случайно, что все опубликованные до сих пор результаты измерения работы выхода по методу холодной эмиссии относились к отдельным кристаллическим плоскостям. Эти значения получались путем сравнения тока от данной кристаллической плоскости с током от всей эмиттирующей поверхности с последующим предположением о величине средней работы выхода для всей поверхности.

Елинсон и др. [18] на основе собственной теории предложили свой простой метод определения работы выхода и напряженности поля. Их вычисления плотности тока основываются на интеграле

$$J = \frac{4\pi mekT}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + \exp \left\{ \frac{8\pi 2^{1/2} m^{1/2} |W|^{3/2}}{3heE} \cdot \frac{\theta(e^{3/2} E^{1/2})}{|W|} \right\} \right]^{-1} \times \\ \times \ln \left[1 + \exp \left\{ -\frac{W + \varphi}{kT} \right\} \right] dW, \quad (2.21)$$

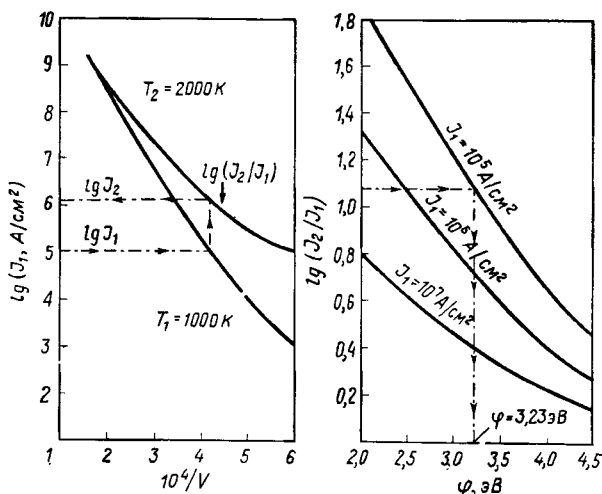
где W — энергия электронов внутри проводника или полупроводника. Выражение (2.21) есть просто произведение равновесного тока электронов с энергией W в интервале $W, W + dW$ на прозрачность потенциального барьера, созданного силами зеркального изображения на поверхности. С помощью численных расчетов плотности тока (2.21) авторы построили зависимость величины $\lg J$ от $1/E$ для значений φ от 2,0 до 4,5 и для T от 0 до 3000°C .

Этот метод требует экспериментального построения вольтамперной характеристики эмиттера для двух температур T_1 и T_2 . Чтобы результаты измерений можно было представить в виде кривых зависимости величины $\lg J_1$ от $1/V$ для T_1 и величины $\lg J_2$ от $1/V$ для T_2 , необходимо точно знать температуры T_1 и T_2 и площадь поверхности эмиттера. Типичные характеристики для $T_1 = 1000 \text{ K}$ и $T_2 = 2000 \text{ K}$ приведены на фиг. 4.2, а.

Авторы построили теоретические кривые зависимости $\lg (J_2/J_1)$ от φ для определенных значений J_1 (фиг. 4.2, б). Точки для кривых берутся из графика $\lg J$ в функции $1/E$, опубликованной Елинсоном и др. Далее выбирается одно произвольное значение, например $J_1 = 10^5 \text{ A/cm}^2$, и соответствующее значение J_2 находится из фиг. 4.2, а, как там показано. Затем вычисляется величина $\lg (J_2/J_1)$, в данном случае она равна 1,07. Точка пересечения кривой $\lg (J_2/J_1) = 1,07$ с кривой для $J_1 = 10^5 \text{ A/cm}^2$ на фиг. 4.2, б непосредственно дает величину работы выхода. В данном примере она равна 3,23 эВ.

Если φ известно, то из приведенного авторами графика можно найти значение величины $d(\lg J)/d(1/E)$ и, поскольку

известно экспериментальное значение величины $d(\lg J)/d(1/V)$, оценить фактор поля β . Погрешность в определении величины β таким способом оказывается меньшей, чем при расчете напряженности поля электростатическими методами.



Фиг. 4.2. Иллюстрация метода определения работы выхода по данным измерения холодной эмиссии, использованного Елинсоном и др. [18].

a — экспериментальная кривая зависимости величины $\lg J$ от $1/V$ для двух температур, T_1 и T_2 ; *b* — теоретические кривые зависимости $\lg(J_2/J_1)$ от ϕ для трех выбранных плотностей тока, взятые из работы [18].

4. Контактная разность потенциалов

Если два проводника А и В с истинными значениями работы выхода φ_A и φ_B при одинаковых температурах находятся в электрическом контакте, то электроны будут течь в одном направлении, пока не будет достигнуто равновесное состояние, при котором уровни Ферми двух проводников станут одинаковыми. Другими словами, электрохимические потенциалы электронов в двух проводниках должны стать равными. Тогда потенциалы в точках X и Y вблизи поверхностей проводников А и В будут равны

$$V_X = -\left(\varphi_A + \frac{\bar{\mu}}{e}\right),$$

$$V_Y = -\left(\varphi_B + \frac{\bar{\mu}}{e}\right), \quad (2.22)$$

где $\bar{\mu}$ — электрохимический потенциал. Очевидно, что

$$V_X - V_Y = \varphi_B - \varphi_A = V_{AB}. \quad (2.23)$$

Величина V_{AB} называется контактной разностью потенциалов (в дальнейшем КРП) между проводниками А и В и может быть положительной, отрицательной или нулем. Если проводники находятся при разных температурах, то к правой части уравнения (2.23) необходимо добавить термоэлектрический член.

Для пятнистой поверхности потенциал i -го пятна с работой выхода φ_i на расстояниях, малых по сравнению с размерами пятна, равен

$$V_i = -\left(\varphi_i + \frac{\bar{\mu}}{e}\right). \quad (2.24)$$

Если внешнее поле отсутствует, то потенциал на расстояниях, больших размеров пятен, просто равен

$$V = -\left(\bar{\varphi} + \frac{\bar{\mu}}{e}\right), \quad (2.25)$$

где

$$\bar{\varphi} = \sum_i f_i \varphi_i. \quad (2.26)$$

Выражение (2.26) идентично (2.8), и оба они определяют среднее значение работы выхода для пятнистой поверхности. Если у проводников А и В именно такие поверхности, то

$$V_X - V_Y = \bar{\varphi}_B - \bar{\varphi}_A = \bar{V}_{AB}. \quad (2.27)$$

Предположим теперь, что проводники А и В не находятся в непосредственном контакте друг с другом, а каким-то образом связаны между собой электрически и что потенциал V_E введен во внешнюю цепь. Тогда

$$V_X - V_Y = \bar{\varphi}_B - \bar{\varphi}_A + V_E = \bar{V}_{AB} + V_E. \quad (2.28)$$

Уравнение (2.28) является основой для различных методов измерения КРП, которые можно разделить на две группы. В первой группе методов проводники А и В находятся в непосредственном контакте, а прикладываемый потенциал V_E подбирается таким образом, чтобы разность потенциалов ($V_X - V_Y$) принимала заданное значение V_0 , которое может быть вычисленно на основе других экспериментальных параметров. В этих условиях $\bar{V}_{AB} = V_0 - V_E$ и для определения \bar{V}_{AB} достаточно одного эксперимента. В этой группе наиболее важными являются метод Кельвина и метод статического конденсатора (для которых $V_0 = 0$). Другими методами являются магнетронный метод Оутли, метод насыщенного диода и метод пробоя. Во второй группе методов проводник А сначала сравнивается с третьим проводником С, для чего к А и С прикладывается такой потенциал V_1 , чтобы измеряемая величина (обычно сила тока) стала равной

некоторому фиксированному значению. Затем при тех же условиях проводник А заменяется проводником В и таким же образом находится потенциал V_2 . Тогда

$$\bar{V}_{CA} + V_1 = \bar{V}_{CB} + V_2. \quad (2.29)$$

Очевидно,

$$\bar{V}_{CB} - \bar{V}_{CA} = \bar{V}_{AB}, \quad (2.30)$$

так что

$$\bar{V}_{AB} = V_1 - V_2. \quad (2.31)$$

Следовательно, для определения \bar{V}_{AB} необходимо поставить два эксперимента. К этой группе принадлежат метод электронного пучка Андерсона, а также метод диода с ограниченным пространственным зарядом.

а. Первая группа

а) *Метод Кельвина.* Проводники А и В образуют плоский конденсатор емкости C . Из-за КРП между ними заряд конденсатора при отсутствии внешнего напряжения равен

$$Q = C\bar{V}_{AB}. \quad (2.32)$$

Если теперь приложена внешняя разность потенциалов V_E , то

$$Q = C(\bar{V}_{AB} + V_E). \quad (2.33)$$

Изменение емкости конденсатора на величину ΔC приводит к перемещению заряда

$$\Delta Q = \Delta C(\bar{V}_{AB} + V_E) \quad (2.34)$$

во внешней цепи. Если теперь V_E подобрать таким образом, чтобы не было потока заряда при изменении емкости, т. е. чтобы $\Delta Q = 0$, то

$$\bar{V}_{AB} = -V_E. \quad (2.35)$$

Обычно для изменения емкости C одна из пластин конденсатора периодически колеблется относительно другой пластины. При этом поток зарядов принимает форму переменного тока, который легко детектировать и усиливать. В принципе возможно менять C , изменяя природу диэлектрика между пластинами, однако это не так легко осуществить в эксперименте.

б) *Метод статического конденсатора.* Этот метод, предложенный Дельхаром и др. [19], в принципиальном отношении схож с методом Кельвина, однако отличается методом компенсации КРП. Проводники А и В опять образуют плоский конденсатор, однако вместо того, чтобы колебаться относительно друг друга, они остаются неподвижными. Определяется утечка зарядов с конденсатора, обусловленная КРП между пластинами, и подбирается внешняя разность потенциалов для компенсации

этой утечки. Для этого метода очень существенно, чтобы потенциал был приложен за время, меньшее постоянной времени RC -контура, состоящего из экспериментального конденсатора и внешнего сопротивления R . Последнее выбирается порядка 10^{12} Ом. Требуемая чувствительность порядка 0,25 мВ.

в) *Магнетронный метод Оутли*. В этом случае проводник A представляет собой проволочный катод малого диаметра, расположенный внутри коаксиально цилиндрического анода B радиусом R . Между анодом и катодом прикладывается внешняя разность потенциалов V , так что эффективная разность потенциалов между ними равна $(V + \bar{V}_{AB})$. Параллельно оси диода прикладывается однородное магнитное поле и находится то значение поля H_0 , при котором ток насыщения достигает половины своего значения при отсутствии поля. Оутли [20] показал, что при этих условиях

$$V + \bar{V}_{AB} + V_T = \frac{H_0^2 R^2 e}{8m}, \quad (2.36)$$

где e/m — удельный заряд электрона, V_T — поправочный член, учитывающий начальные скорости электронов; V_T не зависит от V и H_0 , но зависит от температуры; Оутли показал, как можно вычислить величину V_T . Если построить кривую зависимости величины H_0^2 от V , то она должна быть прямой линией, точка пересечения которой с осью V определяет величину $-(\bar{V}_{AB} + V_T)$. Таким образом может быть найдено и \bar{V}_{AB} .

При практическом использовании этого метода нельзя пренебрегать магнитным полем Земли. Приходится либо для каждого V проводить измерения с двумя противоположными направлениями магнитного поля и из полученных таким образом двух значений H_0^2 брать среднее, либо компенсировать магнитное поле Земли с помощью витка Гельмгольца. Главные недостатки этого метода носят чисто технический характер: катодная проволочка и прикладываемое магнитное поле должны быть с очень высокой точностью коаксиальны с анодом. Всякое отклонение приводит к нелинейной зависимости H_0^2 от V .

г) *Метод насыщенного диода*. Если в обычном диоде, состоящем из нити A и цилиндрического анода B , анодный ток сделать настолько малым, что эффектами пространственного заряда можно будет пренебречь, то в области тормозящего потенциала анода, где величина $(V + \bar{V}_{AB})$ отрицательна, ток выразится формулой

$$i = i_s \exp \left[\frac{e(V + \bar{V}_{AB})}{kT} \right], \quad (2.37)$$

где i_s — ток насыщения. При положительных значениях величины $(V + \bar{V}_{AB})$ ток достигает насыщения и равен i_s . В результате кривая зависимости $\lg i$ от V будет иметь два линейных участка (угловой коэффициент одного из них равен e/kT , другого — нулю), пересекающихся в точке, где $V = -\bar{V}_{AB}$. Величина \bar{V}_{AB} может быть таким образом определена в одном эксперименте.

На практике существует ряд причин, которые могут привести к скруглению вблизи точки излома кривой для тормозящего потенциала, что приводит к трудностям при нахождении правильного значения V в этой точке. К существенным осложнениям приводит присутствие пятен на одном или обоих электродах, геометрические искажения формы электродов и влияние прикладываемого поля на траектории электронов. Последнее обстоятельство может привести к резкому увеличению анодного тока. Однако модификация этого метода, предложенная Шелтоном [6], которая будет описана ниже, позволяет избавиться от большинства этих трудностей и получить кривую тормозящего потенциала с очень резким изломом.

д) *Метод пробоя*. Если между проводниками А и В помещена очень тонкая изолирующая пленка, то внутреннее поле E_I в изоляторе может быть очень большим, поскольку

$$E_I = \frac{\bar{\varphi}_B - \bar{\varphi}_A}{ed}, \quad (2.38)$$

где d — толщина пленки. При достаточно малых d (на практике $< 100 \text{ \AA}$) внутреннее поле E_I может стать близким к критическому полю пробоя E_c изолятора. Предположим, что у нас имеются два таких идентичных конденсатора. Пусть на первый из них напряжение подается так, что отрицательный полюс подсоединяется к проводнику с меньшим значением работы выхода. Напряжение постепенно увеличивается, пока при некотором значении V_1 не произойдет пробой. При этом

$$V_1 = (E_c + E_I) d. \quad (2.39)$$

На второй конденсатор подается напряжение обратной полярности, которое также постепенно увеличивается, пока при некотором значении V_2 опять не произойдет пробой. В этом случае

$$V_2 = (E_c - E_I) d. \quad (2.40)$$

Разница между двумя наблюдаемыми напряжениями пробоя $(V_1 - V_2)$ непосредственно связана с КРП, так как

$$V_1 - V_2 = 2E_I d = \frac{2(\bar{\varphi}_B - \bar{\varphi}_A)}{e}. \quad (2.41)$$

Для практической применимости метода необходимо, чтобы разделяющая пленка являлась истинным изолятором. Если же она обладает свойствами полупроводника, то может быть получен ошибочный результат из-за более низковольтного пробоя, вызванного наличием примесных уровней вблизи края зоны проводимости или валентной зоны.

б. Вторая группа

а) *Метод электронного пучка Андерсона.* В этом методе, предложенном Андерсоном [21], хорошо коллимированный пучок медленных электронов из пушки падает нормально на поверхность проводника А. Площадь, исследуемая пучком, мала по сравнению с размерами проводника А, но велика в атомных масштабах. Строится характеристическая кривая зависимости тока мишени от потенциала на ней. Затем мишень меняется: либо изменяется состояние поверхности мишени, либо помещается другой проводник В, и опять строится характеристическая кривая. Относительное смещение двух кривых по оси напряжений равно КРП между двумя состояниями поверхности А или между проводниками А и В.

Точность метода в значительной степени зависит от параллельности характеристических кривых. Если они непараллельны по всей своей длине, то невозможно определить, каково относительное смещение. Отсутствие параллельности может быть обусловлено значительным неконтролируемым потоком электронов с посторонних поверхностей, несовпадением положений проводников А и В или эффектом пятнистости одной или обеих мишеней, причем пятна могут быть расположены по-разному. Первые два источника ошибок могут быть устранены улучшением техники эксперимента. Что же касается эффекта пятнистости, то метод, по-видимому, дает только среднее значение работы выхода [см. формулу (2.8)] поверхности, облучаемой пучком, а поскольку он применяется почти исключительно к напыленным в вакууме пленкам, разница в пятнистости отдельных пленок не может являться причиной отклонения от параллельности характеристических кривых.

б) *Метод диода с ограниченным пространственным зарядом.* Этот метод по своей теории аналогичен только что описанному методу электронного пучка, но отличается от него экспериментальной установкой. Он также требует построения вольт-амперной характеристики анода для различных состояний одной и той же поверхности. Диод может быть выполнен в виде обычного цилиндрического анода и коаксиальной нити [22], или в виде двух проволок одного диаметра [23, 24], или в виде проволоки и ленты [25]. Анодная характеристика строится при определенном состоянии поверхности А в области тока, где эмиссия

ограничена пространственным зарядом. Затем состояние анода заменяется на В и опять строится характеристика. Если две характеристики параллельны, то их относительное смещение вдоль оси напряжений непосредственно дает величину \bar{V}_{AB} .

Разница между этим методом и методом электронного пучка состоит в том, что в последнем случае электронный источник очень маленький и интенсивный и испускает сильно сфокусированный пучок; в первом же случае источник значительно более протяженный и диффузный. Если в методе электронного пучка стараются, чтобы все электроны попали на мишень, то в диоде с ограниченным пространственным зарядом совершенно невозможно добиться, чтобы все электроны попали на анод, поэтому электроды располагают таким образом, чтобы их самые горячие части, из которых следует ожидать самого большого тока термоэлектронной эмиссии, были расположены ближе всего друг к другу.

Так же как и в методе электронного пучка, в этом методе точность целиком обусловлена параллельностью характеристических кривых, и те же самые источники ошибок приводят к отклонениям от параллельности. Малейшие изменения геометрии диода, неоднородность нагрева катода могут привести к ошибкам того же типа. Изменения природы и распределения пятен на аноде как в условиях А, так и в условиях В могут также привести к неприятностям. Диод не позволяет подавать на анод тормозящий потенциал, иначе попадание эмиттированных электронов на другие компоненты экспериментальной трубки приведет к заниженным значениям измеряемого тока, а следовательно, к нарушению параллельности. Несмотря на упомянутые недостатки, этот метод успешно использовался во многих экспериментах по определению контактной разности потенциалов. Однако он не дает достаточно надежного значения средней работы выхода.

5. Поверхностная ионизация¹⁾

а) *Положительная поверхностная ионизация (ППИ)*. Если однородная поверхность твердого тела находится при абсолютной температуре T в равновесии с одноатомным газом, первый ионизационный потенциал которого I , а плотности положительных ионов, электронов и нейтральных атомов соответственно n_+ , n_e и n_0 , то полное уравнение Саха для системы имеет вид

$$\frac{n_+ n_e}{n_0} = \frac{g_+ g_e}{g_0} \frac{(1 - \bar{r}_+) (1 - \bar{r}_e)}{(1 - \bar{r}_0)} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{eI}{kT}\right), \quad (2.42)$$

¹⁾ Эти вопросы детально рассмотрены в недавно опубликованном фундаментальном исследовании Э. Я. Зандберга и Н. И. Ионова [205]. — *Прим. ред.*

где g_+ , g_e и g_0 — статистические веса, а \bar{r}_+ , \bar{r}_e и \bar{r}_0 — средние коэффициенты отражения соответственно для положительных ионов, электронов и нейтральных атомов. По Фаулеру [26], n_e определяется формулой

$$n_e = 2(1 - \bar{r}_e) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right). \quad (2.43)$$

Однако при ППИ электроны эмитируются с поверхности аналогично случаю термоэлектронной эмиссии, а поскольку в последнем случае измеряемым параметром является φ^* , а не φ , то по аналогии в уравнении (2.43) должен стоять параметр φ_p^* . Величину φ_p^* можно определить как кажущуюся работу выхода для однородной поверхности, измеряемую при ППИ. В большинстве случаев величины φ_p^* и φ^* совпадают, но тем не менее их необходимо различать. Подстановка выражений, аналогичных (2.5) и (2.6), в (2.43) дает

$$n_e = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{A^*}{A} \right) \exp\left(-\frac{e\varphi_p^*}{kT}\right). \quad (2.44)$$

Полагая $\alpha_+ = n_+/n_0$ и учитывая спин электрона $g_e = 2$, преобразуем (2.42) к виду, который можно назвать реальным уравнением Саха—Ленгмюра:

$$\alpha_+ = \frac{g_+}{g_0} \left[\frac{(1 - \bar{r}_+) (1 - \bar{r}_e)}{(1 - \bar{r}_0)} \right] \left(\frac{A}{A^*} \right) \exp\left[\frac{e(\varphi_p^* - I)}{kT} \right]. \quad (2.45)$$

Тришка [27] недавно пришел к такому же выводу, хотя он намеренно не принимал в расчет коэффициенты отражения.

Для отрицательной поверхностной ионизации (ОПИ) выражение, аналогичное (2.45), имеет вид

$$\alpha_- = \frac{Q_-}{Q_0} \left[\frac{(1 - \bar{r}_-) (1 - \bar{r}_e)}{(1 - \bar{r}_0)} \right] \left(\frac{A}{A^*} \right) \exp\left[\frac{e(S - \varphi_p^*)}{kT} \right], \quad (2.46)$$

где S — сродство к электрону. В этом случае фигурирует отношение статистических сумм Q_-/Q_0 , а не статистических весов g_+/g_0 , поскольку разница между основным и первым возбужденным уровнем у элементов, обычно галогенов, не мала по сравнению с kT . Таким образом,

$$Q_- = g_- + \sum_j j_{g_-} \delta \exp\left[-\frac{j_{E_-}}{kT}\right]$$

и

$$Q_0 = g_0 + \sum_j j_{g_0} \exp\left[-\frac{j_{E_0}}{kT}\right], \quad (2.47)$$

где j_E и j_{E_0} — энергии возбуждения j -го квантового состояния иона и атома соответственно.

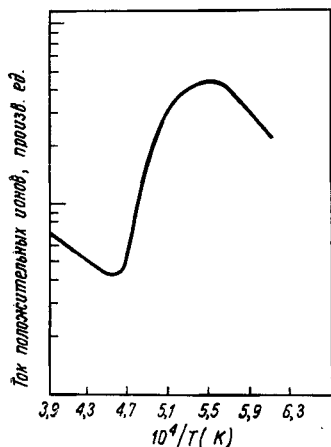
Уравнение (2.45) обычно представляют в виде

$$\alpha_+ = C_+ \exp \left[\frac{e(\varphi_p^* - I)}{kT} \right] \quad (2.48)$$

или

$$\ln \alpha_+ = \ln C_+ + \frac{e(\varphi_p^* - I)}{kT}. \quad (2.49)$$

Обычная процедура измерения ППИ сводится к построению зависимости величины $\ln \alpha_+$ от $1/T$. Если C_+ — постоянная, то зави-



Фиг. 4.3. Типичная зависимость $\ln \alpha_+$ от $1/T$ для положительной поверхностной ионизации.

Стронций на вольфраме; из работы Рейнольдса [62].

симость выражается прямой линией с угловым коэффициентом $e(\varphi_p^* - I)/k$, которая будет пересекать ось $\ln \alpha_+$ в точке $\ln C_+$ при $1/T=0$. Точное знание величины I позволяет тогда определить значение φ_p^* .

На практике зависимость величины $\ln \alpha_+$ от $1/T$ никогда не бывает линейной во всей области; часто она имеет вид S-образной кривой, как это видно на фиг. 4.3. Выше определенной температуры, характерной для данной системы твердое тело — пар, вообще говоря, имеется прямолинейный участок, описываемый формулой (2.49), по которому можно определить φ_p^* . В том случае, когда поверхность ионизации является гранью монокристалла, значения φ_p^* , полученные таким образом, можно сравнивать со значениями φ^* и $h\nu_0^*$ для той же самой грани. Отклонение от линейной зависимости, появляющееся ниже определенной

температуры, может быть обусловлено целым рядом причин, выяснить вклад каждой из них достаточно трудно. Одной из таких причин, по мнению некоторых авторов, являются химические реакции присутствующих в системе примесей активно реагирующих газов с горячей ионизованной поверхностью или реакции их с ионизованным газом. В качестве таких примесей чаще всего упоминают кислород и фтор. Другой причиной может быть понижение температуры ионизованной поверхности при конденсации на ней окружающего газа. Если такая конденсация становится значительной, то кажущаяся работа выхода изменяется и принимает значение, соответствующее конденсату, а не подложке. В этом случае кривая зависимости величины $\ln \alpha_+$ от $1/T$ при низких температурах имеет второй почти прямолинейный участок. В промежуточном диапазоне температур, соответствующем различным степеням покрытия поверхности конденсатом, зависимость очень сильно отличается от линейной.

Еще одна возможная причина нелинейности вытекает из сравнения уравнений (2.48) и (2.45). Поскольку C_+ включает в себя среднее значение коэффициентов отражения всех ингредиентов, так же как и A^* , то предположение о ее постоянстве основывается на предположении об отсутствии температурной зависимости у всех входящих в ее состав величин. Предположение о неизменности величин \bar{r}_+ , \bar{r}_e , \bar{r}_0 и A^* при изменении условий на поверхности, например при понижении температуры, при конденсации или изменении кристаллической структуры, сомнительно. Зависимость от температуры C_+ неизбежно ведет к наблюдаемым отклонениям от линейности кривой $\ln \alpha_+$ в функции $1/T$.

Уравнение (2.49) было получено для однородной поверхности. Тем не менее многие, если не большинство, исследователи, проводящие такого рода измерения, строят кривые $\ln \alpha_+$ от $1/T$ независимо от того, является ионизованная поверхность монокристаллической или поликристаллической. Если поверхность содержит пятна с различными кажущимися работами выхода $\varphi_{p_i}^*$, как это имеет место для поликристаллической поверхности,

то отношение ионного тока к атомному будет различным для разных пятен, и в результате величина α_+ для полной поверхности не будет больше связана с величиной $1/T$ простой экспоненциальной зависимостью. В этом случае зависимость будет описываться суммой экспоненциальных членов. Соответствующим образом модифицированное выражение (2.48) было получено Земелом [28]:

$$\alpha_- = \left[\left(\sum_i C_{+i} f_i \left\{ C_{+i} + \exp \left[\frac{(I - \varphi_{p_i}^*) e}{kT} \right] \right\}^{-1} \right)^{-1} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.50)$$

где

$$C_{+i} = \frac{g_+}{g_0} \frac{(1 - \bar{r}_{+i})(1 - \bar{r}_{e_i})}{(1 - \bar{r}_{0i})} \frac{A}{A_i^*}. \quad (2.51)$$

Здесь f_i — доля поверхности, занятой i -м пятном. При выводе (2.50) предполагалось (так же, как при расчете термоэлектронной эмиссии), что эмиссия каждого пятна не зависит от соседних пятен.

Не трудно видеть, что более сложное выражение (2.50) легко может привести к искажениям простой зависимости $\ln \alpha_+$ от $1/T$. Фактически появление линейных участков на кривой следует рассматривать как счастливое стечение обстоятельств. Хотя такие линейные участки и наблюдались для поликристаллических поверхностей, параметры, определяемые наклонами этих участков, трудно связать с индивидуальными $\varphi_{p_i}^*$.

Как и в случае эффекта Шотки для электронной эмиссии, степень поверхностной ионизации α_+ должна зависеть от приложенного внешнего электрического поля. Нарушение термодинамического равновесия между поверхностью и адсорбированными на ней атомами или атомами вблизи поверхности происходит из-за смещения уровней валентных электронов в атомах и из-за уменьшения взаимодействия между поверхностью и атомами. Если x_c — критическое расстояние от поверхности до границы области, внутри которой еще имеет место обмен зарядами, и если a_+ и a_0 — соответственно поляризуемости иона и атома, то уравнение (2.48) в присутствии электрического поля принимает, согласно Зандбергу и Ионову [29] вид:

$$\alpha_+ = C_+ \exp \left\{ \left[\varphi_p^* - I + Ex_c + (eE)^{1/2} + \frac{E^2(a_0 + a_+)}{2e} \right] \frac{e}{kT} \right\}. \quad (2.52)$$

Если E лежит в диапазоне 10^4 — 10^6 В/см, то уравнение (2.52) упрощается:

$$\alpha_+ = C_+ \exp \left\{ \left[\varphi_p^* - I + (eE)^{1/2} \right] \frac{e}{kT} \right\}. \quad (2.53)$$

С другой стороны, в сильных полях уравнение (2.52) можно аппроксимировать следующим образом:

$$\alpha_+ = C_+ \exp \left\{ \left[\varphi_p^* - I + Ex_c + \frac{e}{4x_c} + \frac{E^2(a_0 - a_+)}{2e} \right] \frac{e}{kT} \right\}. \quad (2.54)$$

Выражения (2.52), (2.53) и (2.54) были получены для однородной поверхности. Коэффициент ионизации для пятнистой поверх-

ности в электрических полях свыше 10^4 В/см по аналогии с (2.50) равен

$$\alpha_+ = \left\{ \left[\sum_i C_{+i} f_i \left(C_{+i} + \exp \left\{ \left[I - \varphi_{p_i}^* - Ex_c - (eE)^{1/2} - \frac{E^2 (a_0 + a_+)}{2e} \right] \frac{e}{kT} \right\} \right)^{-1} - 1 \right]^{-1} \right\}^{-1}. \quad (2.55)$$

По аналогии с термоэлектронной эмиссией параметр, определяемый кривой зависимости величины $\ln \alpha_+$ от $1/T$, обозначается для пятнистой поверхности символом φ_p^{**} и называется кажущейся работой выхода в сильных полях для пятнистых поверхностей; он измеряется посредством ППИ.

Некоторые авторы, особенно Зандберг и др. и Земел, пытались (и не без успеха) учесть пятнистость кристаллической поверхности, а также влияние сильного электрического поля или совместно и то и другое. Зандберг и Ионов [29], например, показали, как можно использовать уравнение (2.55) при следующих трех специальных упрощениях:

$$\begin{aligned} \alpha) \quad & e \left[I - (\varphi_{p_i}^*)_{\max} - \psi \right] \gg kT, \\ \beta) \quad & \left[I - (\varphi_{p_i}^*)_{\min} - \psi \right] < 0, \\ \gamma) \quad & \left[(\varphi_{p_i}^*)_{\min} + \psi \right] < I < \left[(\varphi_{p_i}^*)_{\max} + \psi \right], \end{aligned} \quad (2.56)$$

где $(\varphi_{p_i}^*)_{\max}$ и $(\varphi_{p_i}^*)_{\min}$ — кажущиеся работы выхода, измеренные посредством ППИ, для пятен с максимальным и минимальным значением работы выхода соответственно, и

$$\psi = Ex_c + (eE)^{1/2} + \frac{E^2 (a_0 - a_+)}{2e}. \quad (2.57)$$

Приведем примеры систем, удовлетворяющих этим трем условиям: α) ионизация индия или таллия на вольфраме [30], β) ионизация цезия на вольфраме [31] и γ) ионизация натрия или лития на вольфраме [32, 33].

β) *Отношение коэффициентов положительной и отрицательной поверхностной ионизации.* Поверхностная ионизация щелочных галоидов на горячей поверхности металла, в результате которой получают положительные ионы щелочных металлов и отрицательные ионы галогенов, применялась раньше для оценки сродства к электрону у галогенов. Теперь, когда сродство надежно установлено измерениями другого типа, этот метод может быть использован для оценки работы выхода. И это было недавно выполнено Файном и др. [34].

Если i_+ , i_- , i_m и i_x — соответственно токи покидающих поверхность положительных ионов, отрицательных ионов, нейтральных атомов металла и нейтральных атомов галогена, то по определению

$$\frac{i_+}{i_m} = \alpha_+$$

и

$$\frac{i_-}{i_x} = \alpha_-;$$

если ни один из ингредиентов не вступает в реакцию с поверхностью, то закон сохранения массы требует, чтобы выполнялось равенство

$$i_+ + i_{-1} = i_- + i_x. \quad (2.58)$$

По аналогии с уравнением (2.48) приближенное уравнение для отрицательной поверхностной ионизации имеет вид

$$\alpha_- = C_- \exp \left[\frac{e(S - \varphi_p^*)}{kT} \right]. \quad (2.59)$$

Исключение из уравнений (2.48), (2.58) и (2.59) переменных i_m и i_x позволяет рассчитать φ_p^* :

$$\begin{aligned} \varphi_p^* = S + \left(\frac{kT}{e} \right) \ln 0,5 \left\{ C_- \left(\frac{i_+}{i_-} - 1 \right) + \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{C_-}{C_+} \right) \left\{ \frac{C_+}{C_-} \left(\frac{i_+}{i_-} - 1 \right)^2 - 4 \frac{i_+}{i_-} \exp \left[\frac{e(I - S)}{kT} \right] \right\} \right]^{1/2} \right\}. \quad (2.60) \end{aligned}$$

Поскольку S и I известны, а (i_+/i_-) измеряется в эксперименте, то оценка величины φ_p^* основывается только на предположениях, сделанных относительно величин C_+ и C_- .

в) *Поверхностная ионизация полупроводников.* Переход электрона, приводящий к ионизации адсорбированного атома, может иметь место и на поверхности полупроводника, однако только при выполнении определенных условий. Если энергетический уровень валентного электрона адсорбированного атома попадает в одну из разрешенных зон полупроводника, то, как и в случае металла, возможен переход электрона. Коэффициент ионизации α в этом случае дается выражением, сходным с (2.45), но соответствующим образом модифицированным с учетом различия характеристик термоэлектронной эмиссии металлов и полупроводников. В этом случае изгиб энергетических зон вблизи поверхности полупроводника может существенно влиять на процесс ионизации.

Если, с другой стороны, уровень валентного электрона попадает в запрещенную зону полупроводника, то положение усложняется. Переход электрона может произойти либо посредством заброса на пустой уровень в зоне проводимости, либо посредством перехода дырки в валентную зону; ни один из этих процессов не имеет такой большой вероятности, как изоэнергетический переход. Время жизни адсорбированного атома на поверхности имеет в этом случае решающее значение, поскольку только в том случае, когда оно превышает время установления термодинамического равновесия, имеется заметная вероятность, что атом покинет поверхность в виде иона. Если время жизни слишком мало для установления термодинамического равновесия, то вероятность ионизации ничтожно мала. Кроме того, нет полной уверенности в возможности адекватным образом описать процесс ионизации какой-либо модификацией уравнения Саха—Ленгмюра. В этой области еще предстоит большая экспериментальная и теоретическая работа.

§ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Тугоплавкие металлы

а. Вольфрам

Поскольку до недавнего времени считалось, что все загрязнения, в том числе и пленку окисла, можно удалить с поверхности вольфрамового образца простым нагреванием до температуры свыше 2600 К, то на измерения работы выхода вольфрама было затрачено больше усилий, чем на какой-либо другой материал. Вольфрам обладает также некоторыми другими преимуществами. Его твердость мало уменьшается при высоких температурах. Из-за большой энергии связи очень тонкое вольфрамовое острие способно выдерживать очень большие напряженности поля, прикладываемого в опытах по холодной эмиссии. Вольфрам образует большие монокристаллы просто за счет перекристаллизации проволок или лент, нагретых до температур, необходимых для очистки и дегазации. Однако наблюдением дифракции медленных электронов было установлено, что одну из растворимых примесей, а именно углерод, невозможно удалить с поверхности простым нагреванием. Это было показано Тейлором [35] и Стерном [36] соответственно для кристаллических плоскостей (111) и (110). При обсуждении последующих данных следует всегда помнить, что приводимые значения работы выхода различных плоскостей вольфрама и любых других эмиссионных параметров поликристаллического вольфрама могут

в равной степени относиться к поверхностям, загрязненным неизвестным количеством углерода.

В результате непропорционально большого внимания, уделенного вольфраму, процесс составления таблиц значений работы выхода отдельных граней продвинулся дальше, чем для любого другого металла. В настоящее время мы достаточно точно знаем значения работы выхода для плоскостей с наименьшими значениями работы выхода, 4,3—4,4 эВ, и менее определенно для плоскостей с несколько большими значениями работы выхода, 4,5—4,7 эВ. В то же время относительно значения работы выхода плоскости (110), являющегося наибольшим, имеется резкое расхождение мнений. Большинство измерений для вольфрама проводилось методом термоэлектронной эмиссии и методом холодной эмиссии, но некоторые интересные результаты, особенно для плоскости (110), были получены методом поверхностной ионизации и методом контактной разности потенциалов. Имеется и некоторое число фотоэлектрических измерений.

Хотя Никольс [37] и выполнил ряд тщательных опытов по термоэлектронной эмиссии с монокристаллической вольфрамовой нити накала еще в 1940 г., тем не менее можно сказать, что современные работы в этой области были начаты статьей Брауна и др. [38], появившейся в 1950 г. В их эксперименте из монокристалла вырезалась пластинка со сторонами, параллельными плоскостям (100) и (110), которая затем для получения ровной поверхности полировалась и подвергалась бомбардировке электронами. Кривая зависимости $\lg(J/T^2)$ от $1/T$ строилась без экстраполяции тока при каждой температуре к току при нулевом внешнем поле, однако авторы утверждают, что поля на поверхности кристалла были столь малы, что эффектом Шотки можно было пренебречь. Для доказательства эксперимент был повторен при вдвое большем ускоряющем напряжении: значения ϕ^* в пределах ошибки измерений остались теми же. Описание использованной для измерений экспериментальной трубки, по видимому, подтверждает справедливость утверждения авторов. К сожалению, удалось измерить ϕ^* только для плоскости (100), и его значение оказалось равным $4,59 \pm 0,02$ эВ.

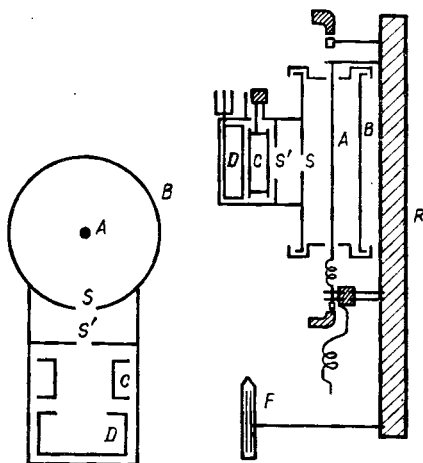
Смит [39] в своих экспериментах использовал установку, аналогичную примененной Никольсом: проволоку из монокристалла можно было поворачивать вокруг ее оси, чтобы эмиссионный ток с различных кристаллических плоскостей попадал через щели на коллектор. Такой же установкой пользовались Хьюз и др. [40]; ее схематическое изображение приведено на фиг. 4.4. Эмиттированные с катода, которым служила нить *A*, электроны ускорялись сильным радиальным полем анода *B*. Часть электронов, пролетев через коллиматорные щели *S*, *S'* и задерживающий электрод *C*, попадала на коллектор *D*. Геомет-

рия щелей была такой, что на коллектор попадали электроны в пределах угла 3° . Поворот нити производился магнитным способом при помощи железного сердечника F и рычага R .

Путем экстраполяции кривой Шоттки определялся ток насыщения при нулевом поле и затем по кривой зависимости величины $\lg(J_0/T^2)$ от $1/T$ находилось ϕ^* . Значения ϕ^* , полученные в двух сериях измерений, приведены в табл. 4.2.

Фиг. 4.4. Экспериментальная установка Никольса [37], Смита [39] и Хьюза и др. [40] для измерения термоэлектронной эмиссии монокристаллической вольфрамовой нити.

A — вольфрамовая проволока; B — анод; S, S' — коллимирующие щели; C — электрод, подавляющий вторичные электроны с S и S' ; D — коллектор; R — рычаг поворота; F — железный стержень, запаянный в стекло.



Главное возражение против подобного использования метода термоэлектронной эмиссии касается задерживающего электрода C , задача которого состоит в подавлении эмиссии вторичных электронов с коллектора и коллиматорных щелей. Такой вторичный ток составляет пренебрежимо малую часть эмиссионного тока с плоскостей монокристалла вольфрама с *малыми* значениями работы выхода, но сопоставим по своей величине с током эмиссии плоскостей с *большим* значением работы выхода. Благодаря этому средние значения ϕ^* могут оказаться заниженными. Описанный способ использования электрода C вызывает сомнение в правильности значений ϕ^* для плоскостей (110) и (112), полученных в этих экспериментах, особенно у Смита. Хьюз и др. показали, что при использовании натрия значения ϕ_p^* для плоскостей (110) и (112) совпадают с соответствующими значениями ϕ^* в пределах ошибок измерения. Хотя такое хорошее согласование и является случайным, поскольку значение ϕ_p^* отдельной плоскости не может быть измерено совершенно независимо от ионизации на других плоскостях, оно все же свидетельствует в пользу того, что полученные ими значения ϕ^* не слишком занижены.

Результаты измерения Φ^* для некоторых граней монокристалла вольфрама, эВ

Литература	110	111	112	113	116	100	Примечание
Браун и др. [38]						$4,59 \pm 0,02$	$\Phi^*(110)$ и $\Phi^*(112)$ занижены; см. текст
Смит [39]	4,58	4,39	4,65		4,29	4,52	
Хьюз и др. [40]	$5,27 \pm 0,05$		$5,24 \pm 0,05$				Вероятно, очень занижены; см. текст
Лав и Дайер [41]				$4,235 \pm 0,04$ $4,18 \pm 0,04$			
Сытая и др. [46]	$5,30 \pm 0,06$					$4,66 \pm 0,06$	
Султанов [47]	$5,33 \pm 0,03$	$4,40 \pm 0,03$			$4,30 \pm 0,03$		
Азизов и Шуп-пе [48]	$5,40 \pm 0,05$	$4,42 \pm 0,03$	$4,80 \pm 0,05$			$4,55 \pm 0,05$	
Файн и др. [34]	$5,18 \pm 0,08$						
Наилучшая оценка	$5,30 \pm 0,12$	$4,40 \pm 0,03$			$4,30 \pm 0,03$	$4,58 \pm 0,08$	

Лав и Дайер [41] при проведении измерений контактной разности потенциалов (см. метод Шелтона, § 3, п. 1, б) между двумя монокристаллами вольфрама, поверхности которых были очень близки к плоскостям (113), выполнили также термоэлектронные измерения. Они строили непосредственно зависимость величины $\ln(J/T^2)$ от $1/T$ без пересчета на ток при нулевом внешнем поле для каждой температуры. Из опубликованных ими кривых видно, что пренебрежение эффектом Шотки было оправдано, поскольку поле вблизи коллектора действительно было очень слабым. С другой стороны, полученные ими значения ϕ^* 4,235 и 4,18 эВ для поверхностей, повернутых относительно плоскости (113) соответственно на 6 и 3°, намного ниже значений, полученных для тех же величин другими авторами: $\phi(113) = 4,55$ эВ по Хольшеру [42]; $h\nu_0^*(133) = 4,54$ эВ по Эйзингеру [43—45].

Некоторые из последних работ по термоэлектронному определению работы выхода вольфрама были проведены в СССР. Традиционные измерения ϕ^* плоскостей (110) и (100) с пересчетом наблюдаемого тока на ток при нулевом поле были произведены Сытой и др. [46]. В этом эксперименте, вместо того чтобы исследовать различные кристаллические плоскости одного монокристаллического образца, вырезались пластины с требуемой ориентацией поверхности из различных монокристаллов. К сожалению, описание экспериментальной установки недостаточно полное; так, упоминается диафрагма между поверхностью кристалла и коллектором, но не говорится об ее функциях. Если задачи диафрагмы были те же, что и у третьего электрода в установке Лава и Дайера [41], использовавших метод Шелтона, то тогда вторичные электроны давали аналогичный вклад в полный ток. С другой стороны, полученные значения $\phi^*(110) = 5,30 \pm 0,06$ эВ и $\phi^*(100) = 4,66 \pm 0,06$ эВ согласуются соответственно с результатами Хьюза и др. [40] и Брауна и др. [38]. Несмотря на указанное выше отсутствие полной информации, использованная Сытой и др. методика является адекватной и полученные ими значения следует признать правильными.

Новый метод измерения величины ϕ^* вольфрама описан в работе Султанова [47]. Из большого монокристалла вольфрама вырезалась полусфера диаметром 6 мм с полостью внутри, в которую помещался подогреватель. Полусфера укреплялась в центре сферической стеклянной колбы, внутренняя поверхность которой покрывалась фосфоресцирующей и проводящей пленками. После соответствующих процедур дегазации и удаления загрязнений на стенках колбы наблюдалась эмиссионная картина для чистого вольфрама, причем температура кристалла составляла 2000 К и прикладывалось ускоряющее напряжение 5—6 кВ. На внешней стороне колбы наблюдались области,

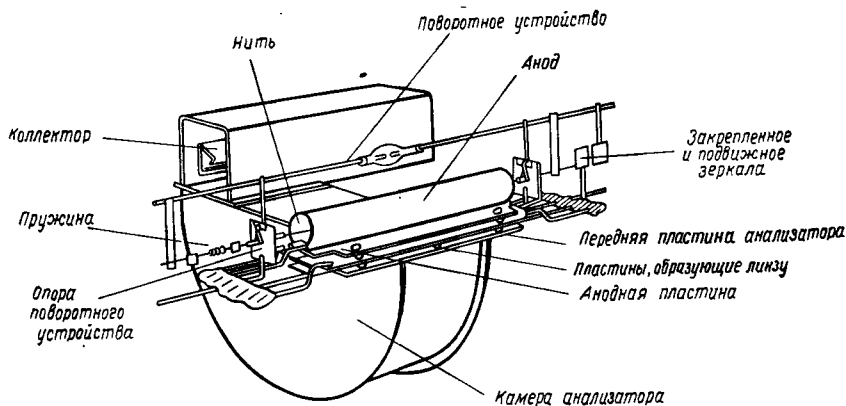
соответствовавшие эмиссии с различных кристаллических направлений, и к этим местам при атмосферном давлении прикреплялись радиальные коллекторные трубки. При повторном эксперименте по данным соответствующих коллекторов строились кривые Ричардсона для различных направлений эмиссии. В работе Султанова нет никаких указаний на пересчет токов к значениям при нулевом поле. Учитывая приведенные значения ускоряющих полей, пренебрегать эффектом Шотки в данном случае было нельзя, хотя он мог быть и малым. Тем не менее полученные значения ϕ^* плоскостей (116), (111) и (110) очень хорошо согласуются с результатами других авторов и приведены в табл. 4.2.

В последующей работе Азизова и Шуппе [48], коллег Султанова, в том же самом эксперименте использовалась совсем другая конфигурация образца. Из монокристалла вольфрама вырезались цилиндры диаметром 10 мм, одним из торцов которого являлась гладкая поверхность, параллельная выбранной для исследования кристаллической плоскости. В полость цилиндра помещался подогреватель. Была использована плоская конструкция электродов, при этом эмиттированные с верхнего торца кристалла электроны фокусировались на коллектор, в то время как эмиссия с боковых поверхностей подавлялась. Хотя в работе не приводится никаких данных о нагреве кристалла, на основании общего подхода к проблеме авторов этой и предыдущей работ можно предположить, что создавалась обычная температура дегазации свыше 2600 К. Ориентация торцевой поверхности цилиндра проверялась при помощи дифракции рентгеновских лучей до и после эксперимента. Полученные в этой работе значения ϕ^* плоскостей (111) и (100), как видно из табл. 4.2, хорошо согласуются с результатами других авторов; значение же ϕ^* для плоскости (112) расходится с результатами других работ. Их значение ϕ^* (110) немного превышает полученные в предшествовавших работах, но в пределах экспериментальной ошибки совпадает с данными Султанова. Эта же экспериментальная установка впоследствии была использована для измерения ϕ^* монокристаллов молибдена (см. п. 1, д).

Самыми последними являются измерения ϕ^* (110), выполненные Файном и др. [34], которые, как Лав и Дайер [41] до них, строили кривую Ричардсона с помощью измерений контактной разности потенциалов по методу Шелтона. Из монокристаллического стержня посредством искровой эрозии вырезалась лента с поверхностью, параллельной кристаллической плоскости (110), и проводилась дегазация при температуре свыше 2500 К. В их работе не приводятся никакие детали термоэлектронных измерений, так что неизвестно, строились ли кривые Шотки. Приложенное поле было сильнее, чем у Лава и Дайера, но, быть может, все еще лежало в области слабых полей, для которых

учет эффекта Шотки несуществен. Их результат $\phi^*(110) = 5,18 \pm 0,08$ эВ очень хорошо согласуется с полученными ранее.

Необходимо теперь упомянуть о тщательных измерениях Хутсона [49], который разработал магнитный анализатор скоростей для исследования энергетического распределения электронов термоэмиссии с различных кристаллографических направлений монокристаллической вольфрамовой нити. Конструкция его экспериментальной трубки показана на фиг. 4.5. Он обнаружил, что в энергетическом распределении электронов, эмиттирован-



Фиг. 4.5. Магнитный анализатор скоростей, разработанный Хутсоном [49] для измерения энергетического распределения электронов термоэлектронной эмиссии с различных кристаллографических направлений монокристаллической вольфрамовой нити.

ных со всех исследованных им кристаллографических направлений, медленных электронов было меньше, чем следует из теоретического максвелловского распределения. Однако для нас важнее тот факт, что он смог определить разности между истинными значениями работы выхода различных кристаллических плоскостей при помощи наложения кривых энергетического распределения. Наложение включало в себя сдвиг по оси напряжений, непосредственно представлявший собой контактную разность потенциалов при температуре измерения 2000 К. Чтобы иметь возможность сравнивать эти значения КРП с соответствующими значениями табл. 4.2, необходимо знать температурный коэффициент для работы выхода каждой плоскости, поскольку данные табл. 4.2 относятся, естественно, к 0 К. Соответствующие температурные коэффициенты (приближенные) приводятся в работе Хутсона, что позволяет произвести грубое сравнение, что и сделано в табл. 4.3.

Таблица 4.3

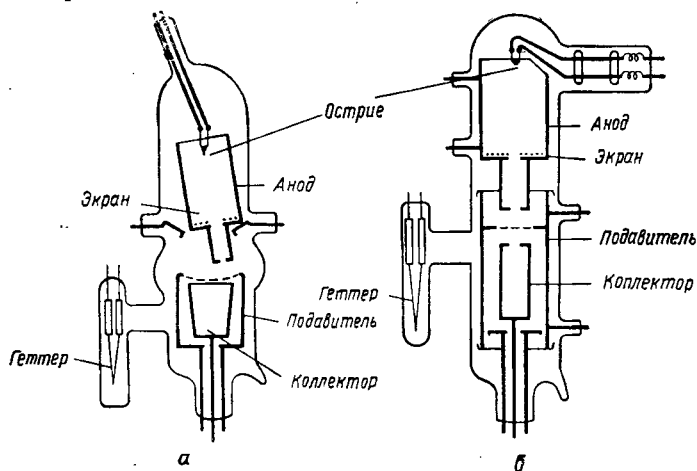
Сравнение величины $[\varphi_a^* - \varphi^* (111)]$ с результатами измерений Хутсоном [49] величины $[\varphi_a - \varphi (111)]$, все значения при 2000 К, эВ

a	$[\varphi_a^* - \varphi^* (111)]$	$[\varphi_a - \varphi (111)]$
110	$+0,90 \pm 0,12$	$+0,71$
116	$-0,10 \pm 0,04$	$-0,01$
100	$+0,09 \pm 0,08$	$+0,02$

Согласие достаточно хорошее, если иметь в виду не только неопределенности в отдельных температурных коэффициентах, но также и вероятность того, что некоторые из кристаллических поверхностей, использованных в термоэлектронных измерениях, табл. 4.2, не были «чистыми», а содержали примеси кристаллических плоскостей соседней ориентации. В последнем случае не был полностью исключен эффект пятнистости.

Сравнительно недавно появились результаты измерений работы выхода отдельных кристаллических плоскостей вольфрама, полученные методом холодной эмиссии, столь же многочисленные, как и полученные с помощью термоэлектронной эмиссии. К сожалению, этот метод сталкивается, по-видимому, с большими трудностями, чем любой другой, и поэтому результаты нескольких ранних экспериментов должны игнорироваться, поскольку не все трудности в свое время были правильно оценены авторами. Под эту категорию попадают работы Бекера [50], Уилкинсона [51] и Дайка и др. [52]. Все эти исследователи применяли разновидности простого по существу метода, состоящего в измерении яркости различных областей фосфоресцирующего экрана, соответствующих различным кристаллографическим направлениям острия эмиттера. Световая отдача фосфора калибровалась в единицах тока, падающего на единицу площади, для соответствующей области энергий электронов согласно теории Ноттингема [53]. В то время как правильность самой калибровки не вызывает сомнений, трудно быть уверенным в том, что свет, испускаемый некоторой областью экрана, целиком обусловлен возбуждением электронов с эмиттера, а не имеет какое-нибудь другое происхождение. Фактически во всех трех упомянутых выше экспериментах имелась возможность свечения экрана не только под действием вторичных электронов и мягких рентгеновских лучей, испускаемых различными областями трубки, но и под действием света, испущенного яркими обла-

тями экрана и затем либо отраженного внутренней поверхностью оболочки трубки, либо рассеянного внутри стеклянных стенок. Можно предполагать, что Дайк и др. [52] принимали меры для уменьшения оптического рассеяния, но они были не в состоянии уменьшить дополнительное фосфоресцирование, вызванное посторонними электронами. Очень обидно, что выбор метода обесценил эти три эксперимента, поскольку в остальных отношениях они были проведены очень тщательно.



Фиг. 4.6. Измерение работы выхода посредством холодной эмиссии по методу пробного отверстия Мюллера.

Все другие измерения работы выхода вольфрама методом холодной эмиссии проводились развитым Мюллером [54] способом пробного отверстия (фиг. 4.6). В флюоресцирующем экран-аноде высверливается маленькая дырочка (1—2 мм); пролетевшие через это отверстие электроны с острия собираются при помощи цилиндра Фарадея, который системой сеток заэкранирован от вторичных и других посторонних электронов, могущих дать вклад в ток. При помощи пробного отверстия перемещением анода или самого образца могут выбираться различные области эмиссионной картины. На фиг. 4.6, а и б показано, как Мюллер [55] осуществлял эти два перемещения в разных экспериментальных трубках. В конструкции, представленной на фиг. 4.6, а, острие легко могло заменяться, но подвижность анода была ограниченной; кроме того, собираемый пучок попадал в различные области коллектора для каждого положения образца. В конструкции, представленной на фиг. 4.6, б, наоборот, собираемый пучок всегда попадает в одно и то же место коллектора, но при этом может быть получена эмиссионная картина

только в сечении пучка; кроме того, затруднена замена образца.

В самых последних экспериментах Янг и Мюллер [56] и Ван-Острем [57] закрепляли и анод, и образец, а эмиттированные электроны отклоняли при помощи магнитного поля; Хольшер [58] же помещал образец в оправу из нержавеющей стали так, что он мог перемещаться в любом направлении. В этих экспериментах можно было измерять как ток, обусловленный холодной эмиссией из данной области (обычно определенной плоскости), выбираемой при помощи пробного отверстия, так и полный ток с острия. Если считать, что среднее значение $\bar{\varphi}$ работы выхода образца определяется наклоном кривой Фаулера—Нордгейма для полного тока, то работы выхода отдельных плоскостей могут быть определены по формуле

$$\varphi(hkl) = \left[\frac{\text{Наклон по } (hkl)}{\text{Наклон по всем граням}} \right]^{2/3} \bar{\varphi}. \quad (3.1)$$

Результаты проведенных таким методом измерений работы выхода отдельных кристаллических плоскостей вольфрама сведены в табл. 4.4. Следует сказать, что все цитированные авторы считали среднее значение $\bar{\varphi}$ вольфрамового кончика равным 4,50 эВ, и поэтому приведенные в таблице значения нельзя считать абсолютными. Тем не менее согласие с результатами табл. 4.2 для плоскостей с хорошей эмиссией (111) и (116) столь хорошее, что почти не остается сомнений в правильности выбора среднего значения $\bar{\varphi}$ равным 4,50 эВ или очень близким к нему.

Несколько измерений работы выхода вольфрама, выполненных методом поверхностной ионизации, дают для плоскости (110) значения, которые ближе к полученным методом термоэлектронной эмиссии, чем методом холодной эмиссии. Шуппе и др. [61] специально исследовали плоскость (110). Они пользовались образцом в форме проволоочки, который в экспериментальной трубке перекристаллизовывался в монокристалл. Хотя подобная процедура и гарантирует образование монокристалла, но при этом отсутствует возможность управлять ориентацией поверхности, и, как обнаружили авторы, на плоскости (110) возникает хорошо заметная фасеточная структура. Сначала они проводили измерения φ^* методом, почти идентичным методу Никольса [37] и Смита [39], и получили, как и их предшественники, очень низкое значение для φ^* (110): 4,61 эВ. Некоторые критические замечания, сделанные выше по поводу экспериментальных установок Никольса и Смита, в равной степени относятся к установке Шуппе и др. Но последние считают, что заниженное значение φ^* (110) только частично может быть объяснено вкладом вто-

ричных электронов. Главную причину они усматривают в указанной выше неоднородности поверхности.

Таблица 4.4

Результаты измерения ϕ для отдельных граней монокристалла вольфрама методом холодной эмиссии, эВ

Литература	110	111	112	113	116
Дрекслер и Мюллер [59]	5,70				
Хустон [60]					4,26
Мюллер [55]	5,70—5,99	4,39	4,65—4,88		4,30
Янг и Мюллер [56]	5,96				
Ван-Острем [57]		4,40			4,20
Хольшер [58]		4,40		4,50	4,30
Наилучшая оценка	$5,84 \pm 0,05$	$4,40 \pm 0,01$			$4,27 \pm 0,05$

Литература	100	012	013	122	123	233
Дрекслер и Мюллер [59]						
Хустон [60]	4,71		4,35			
Мюллер [55]		4,34	4,31	4,35	4,52	4,46
Янг и Мюллер [56]						
Ван-Острем [57]						
Хольшер [58]	5,2		4,35			
Наилучшая оценка			$4,34 \pm 0,02$			

Чтобы доказать правильность своих предположений, они проводили измерения поверхностной ионизации натрия на той же самой нити, которая использовалась при измерениях термоэлектронной эмиссии. Значительные предосторожности были приняты для сохранения абсолютной чистоты натрия, чтобы при плавлении натрия нить не загрязнялась посторонними включениями, могущими дать области с повышенным значением работы выхода. Достаточный для измерения ток положительных ионов наблюдался с двух плоскостей (110) и (112), но со второй плоскости он был значительно слабее. Авторы предположили, что этот маленький ток обусловлен включениями граней (110) в поверхность с преобладающей ориентацией параллельно плоскости (112). Смысл предположения состоит в том, что

положительный ток ионов может наблюдаться только с тех областей нити, для которых работа выхода превышает ионизационный потенциал натрия, равный 5,12 эВ. Однако из уравнения Саха—Ленгмюра (2.45) следует, что, хотя ток из областей с $\varphi_p^* < I$ становится ниже порога измерения, он никогда точно не равен нулю и всегда легко измерим, если φ_p^* лишь немного ниже I . Поэтому наблюдение малого тока с плоскости (112) не может служить доказательством наличия на поверхности областей с большим значением работы выхода. Такого же рода ошибка была допущена ранее Мюллером [55] в опытах по поверхностной ионизации алюминия на вольфраме. На основании уравнения Саха—Ленгмюра, Шуппе и др. нашли, что φ_p^* (110) $> 5,12$ эВ в подтверждение своего мнения, что именно неоднородность поверхности, параллельной плоскости (110), приводила к столь низким наблюдаемым значениям φ^* . Их измерения проводились при температуре 1500 К.

Эксперименты Хьюза и др. [40] были почти идентичны с опытами Шуппе и др., и поэтому очень странно, что в их работе нет упоминаний о работе советских ученых, хотя их эксперимент был выполнен на два года позже и уже был опубликован английский перевод соответствующих статей. Главная разница между этими экспериментами состоит в предварительной обработке вольфрамовой нити: в то время как Шуппе и др. очищали образец шкуркой перед помещением его в установку, Хьюз и др. сильно травили свою нить, чтобы получить преимущественную ориентацию. Последующий нагрев был почти одинаковым, но различие в начальной обработке, по-видимому, сказывается на результатах, поскольку, как уже было сказано, Хьюз и др. получили для φ^* (110) значение 5,27 эВ, а Шуппе и др.—4,61 эВ при измерениях в одних и тех же условиях и на как будто одинаковых экспериментальных установках. Хьюз и др. также провели измерения поверхностной ионизации, используя натрий, и нашли, что φ_p^* (110) = φ_p^* (112) = $5,15 \pm 0,05$ эВ, в хорошем согласии с результатами Шуппе и др.

Рейнольдс [62] также сосредоточил свое внимание на двух кристаллических плоскостях (110) и (111) и изготавливал вольфрамовые образцы таким образом, что поверхности были определено однородными. Из большого монокристалла вырезалась лента, которая затем шлифовалась и полировалась электрическим способом. При изготовлении образца для подтверждения правильности ориентации поверхности использовался рентгеноструктурный анализ на основе диаграмм Лауэ. Для обеих кристаллических плоскостей поверхностная ионизация исследовалась при использовании как стронция, для которого $I = 5,69$ эВ, так и кальция, для которого $I = 6,111$ эВ. Не было никаких призна-

ков присутствия посторонних граней ни на одной из поверхностей, и результаты могут считаться полученными для чистых плоскостей (110) и (111): $\phi_p^*(110) = 5,43 \pm 0,13$ эВ и $\phi_p^*(111) = 4,49 \pm 0,04$ эВ.

Недавно Файн и др. [34] использовали свою модификацию (§ 2, п. 5, б) метода поверхностной ионизации для измерения $\phi_p^*(110)$ вольфрама. Коллимированный пучок молекул NaCl падал на центральную часть вольфрамовой ленты, вырезанной из монокристалла при помощи искровой эрозии и затем отполированной электрическим способом. Рентгеноструктурный анализ показал, что отклонение поверхности образца от кристаллографической плоскости (110) не превышает 2° . До проведения эксперимента с поверхностной ионизацией методом термоэлектронной эмиссии измерялась величина $\phi^*(110)$, для которой было получено значение $5,18 \pm 0,08$ эВ (табл. 4.2). Однако полученные затем значения $\phi_p^*(110)$ в области температур $1840\text{--}2140^\circ$ оказались неожиданно низкими: все они лежали в диапазоне $4,60 \pm 0,03$ эВ. Даже значение $\phi_p^*(110)$ для 0 К, $4,87 \pm 0,10$ эВ, полученное путем сомнительной экстраполяции результатов для узкой области высоких температур, при которых ставился эксперимент, к абсолютному нулю, много меньше любого принятого значения работы выхода плоскости (110). Авторы утверждают, что разница между полученными значениями $\phi_p^*(110)$ и $\phi^*(110)$ является следствием использования различных вакуумных систем и различных режимов нагревания образца. Хотя это и может служить причиной расхождения результатов, но наиболее уязвимым моментом данной работы является предположение авторов об отсутствии каких-либо химических реакций между горячей поверхностью вольфрама и атомами и ионами Na, Na^+ , Cl и Cl^- , которые являются продуктами диссоциации молекул NaCl. Поскольку в экспериментах с поверхностной ионизацией вакуум ($< 2 \cdot 10^{-8}$ тор) был хуже, чем при термоэлектронных измерениях ($< 10^{-10}$ тор), это предположение является сомнительным. Такие же критические замечания относятся к работам Шира и Файна [63] с ниобием, которые будут описаны ниже. В табл. 4.5 суммированы результаты измерений методом поверхностной ионизации.

Имеются только два эксперимента по фотоэлектрическому измерению величины $h\nu_0^*$ отдельных граней вольфрама. В одном из них Эйзингер [43—45] использовал монокристаллические ленты с поверхностью, параллельной плоскости (113). Фототок, возникавший под действием прошедшего через монохроматор света кварцевой ртутной лампы, собирался на молибденовый цилиндр, имевший положительный потенциал 20 В по отношению

к ленте. Значения $h\nu_0^*$ определялись на основании кривых Фаулера (§ 2, п. 2). Среднее значение $h\nu_0^*$ в экспериментах Эйзингера равно $4,54 \pm 0,01$ эВ.

Таблица 4.5

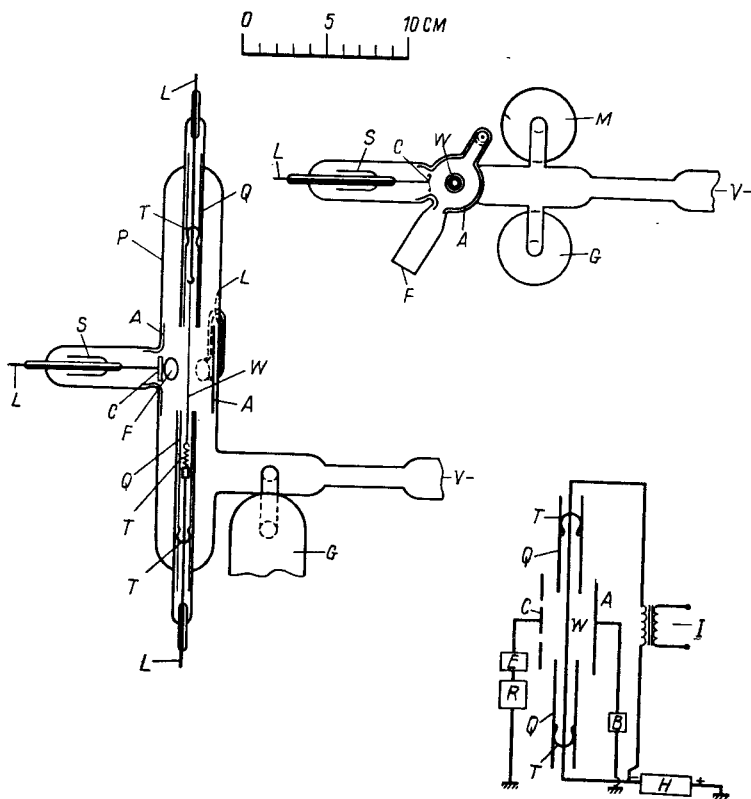
Результаты измерений φ_p^* для различных граней монокристалла вольфрама, эВ

Литература	110	111	112	T, К	Примечание
Шуппе и др. [61]	$> 5,14$			1500	Na
Хьюз и др. [40]	5,25		5,25	1100	Na
Рейнольдс [62]	5,43	4,49		2300—2800	Sr и Ca
Файн и др. [34]	$4,60 \pm 0,03$			1840—2140	NaCl, занижено, вероятно, из-за хим. реакций

Стаффорд и Вебер [64] основные усилия сосредоточили на получении экспериментального подтверждения предсказанного фотоэлектрического эффекта Шотки, а не на измерениях величины $h\nu_0^*$ для различных граней, и поэтому их измерения $h\nu_0^*$ (111) являются побочным результатом. Их работа является прекрасным примером приложения теории Фаулера—Шотки к интерпретации экспериментов по измерению величины $h\nu_0^*$ в ускоряющих полях, данной Джанкером [12, 13] (§ 2, п. 2). Вообще это замечательный пример единства теории и эксперимента. Конструкция их экспериментальной трубки и вспомогательного устройства показана на фиг. 4.7. Образец представлял собой монокристаллическую вольфрамовую нить толщиной 0,1 мм и длиной 20 мм. Чистота поверхности и ориентация устанавливались при помощи рентгеноструктурного анализа и наблюдения дифракционной картины. Для исследований была выбрана грань (111), поскольку считалось, что она имеет низкую работу выхода и поэтому будет давать сильную эмиссию. Согласование результатов измерений с функцией Фаулера, как это описано в § 2, п. 2, дает для величины $h\nu_0^*$ (111) значение 4,32 эВ.

Результаты, полученные фотоэмиссионным методом, систематизированы в табл. 4.6.

Сопоставление значений, приведенных в табл. 4.2—4.6, показывает, что имеет место хорошее согласие результатов измерений работы выхода разными методами для граней (111), (113) и (116), не столь хорошее согласие для граней (100) и (112) и значительное расхождение для грани (110). Однако в этом



Фиг. 4.7. Экспериментальная трубка Стаффорда и Вебера [64] и схематическое изображение вспомогательного контура.

A — анод, изготавливаемый нанесением аквадага на стеклянные стенки; *C* — коллектор; *F* — кварцевое окно; *G* — лампа Байярда—Альперта; *L* — вольфрамовый контакт, *M* — молибденовый геттер; *P* — стеклянная оболочка; *Q* — аквадаговое покрытие; *S* — стеклянная рубашка; *T* — вольфрамовые пружины; *V* — патрубок для откачки; *W* — вольфрамовый катод (0,1 мм), содержащий монокристалл длиной 2 см; *B* — делитель напряжения для подачи смещения на анод; *E* — вибраторный язычковый электрометр; *H* — сухая батарея, 5000 В; *I* — изолирующий трансформатор; *R* — записывающее устройство.

Таблица 4.6

Результаты измерений $h\nu_0^*$ для различных граней монокристалла вольфрама, эВ

Литература	111	113
Эйзингер [43—45]		$4,54 \pm 0,01$
Стаффорд и Вебер [64]	4,32	

расхождении бросается в глаза резкое различие, с одной стороны, результатов, полученных методом холодной эмиссии, и, с другой стороны, результатов, полученных методом термоэлектронной эмиссии и методом поверхностной ионизации.

Результаты, полученные при холодной эмиссии, группируются вокруг значения $\sim 5,8$ эВ, а всеми другими методами — вблизи $\sim 5,3$ эВ. Одно из этих значений должно быть неверным, и, вероятно, одним из лучших способов выбора правильного значения было бы проведение независимой проверки с помощью метода КРП для монокристалла вольфрама. Как раз такой эксперимент совсем недавно был поставлен Хопкинсом и Пендером [65].

В их опытах вольфрамовый образец представлял собой диск, вырезанный из полученного методом зонной плавки кристалла W, так что его поверхность была ориентирована в пределах $\pm 0,5^\circ$ относительно выбранной плоскости (контролировалось с помощью лауэграммы) и затем шлифовалась искровым методом. В дальнейшем поверхность диска полировалась сначала механически (на заключительном этапе применялась алмазная паста), а затем электрическим способом. При измерениях был использован метод Кельвина (§ 2, п. 4). В качестве опорной поверхности применялась подвергнутая старению поликристаллическая вольфрамовая фольга, для которой средняя работа выхода, на основании данных Хопкинса и Ривьере [66], принималась равной 4,55 эВ. После дегазации опорной поверхности и кристалла при температуре 2500 К в течение 100 ч и дополнительного прогрева при 3000 К в течение 3 ч было получено следующее значение КРП: $0,50 \pm 0,02$ В, что дает для ϕ (110) значение $5,05 \pm \pm 0,02$ эВ. Учитывая возможность загрязнения поверхности углеродом, диффундирующим из объема металла, авторы повторили измерения после предварительной обработки кислородом при низком давлении. Эта обработка состояла в прогреве опорной поверхности и кристалла при 2500 К в течение 24 ч в атмосфере чистого кислорода при давлении 10^{-6} тор.

После такой обработки КРП оказалась равной $0,60 \pm 0,03$ В, что дает для ϕ (110) значение $5,15 \pm 0,03$ эВ. Авторы исследовали также грани (113) и (100), их результаты сведены в табл. 4.7.

Значения ϕ (110), полученные Хопкинсом и Пендером как с обработкой образца кислородом, так и без нее, находятся в хорошем согласии с результатами, получаемыми методом термоэлектронной эмиссии и методом поверхностной ионизации. Следовательно, результаты, полученные при помощи холодной эмиссии для грани (110), являются подозрительными. Поскольку все эксперименты, в которых использовался метод «пробного отверстия» Мюллера, были исключительно тщательными, то надо думать, что одно или более из основных предположений теории

Флаулера—Нордгейма для грани (110) не выполняется в условиях эксперимента. Вероятнее всего, не выполняется предположение об идеальной сферичности эмиттирующего вольфрамового острья ¹⁾.

Таблица 4.7

Значения ϕ для отдельных граней монокристалла вольфрама, полученные Хопкинсом и Пеидером [65] из данных измерений КРП, эВ

Обработка	110	113	100
100 ч при 2500 К, 3 ч при 3000 К	$5,05 \pm 0,02$	$4,66 \pm 0,03$	—
10^{-6} тср O_2 в течение 24 ч при 2500 К	$5,15 \pm 0,03$	$4,71 \pm 0,01$	$4,67 \pm 0,04$

Грань (110) неизменно присутствует на оси вольфрамового острья, изготовленного для опытов по холодной или ионной эмиссии, на что указывает и появление темного центрального пятна на дифракционной картине. Если выход грани достаточно плоский, то отклонение сферичности на вершине острья значительно, что приводит соответственно к уменьшению напряженности поля вблизи этой грани и уменьшению числа электронов, попадающих на коллектор, следствием чего является завышенное значение работы выхода. Этот эффект хорошо известен исследователям, проводящим эксперименты по холодной эмиссии, но никто не пытался измерить его точно. Янг и Мюллер [56] утверждают, что, «возможно, на грани (110) поле на 10% меньше среднего значения, в результате чего работа выхода с грани (110) столь низкая: 5,80 эВ». Если принять, что напряженность поля на грани (110) на 20% меньше средней, то на основании данных Янга и Мюллера правильное значение работы выхода будет равно 5,34 эВ, что находится в согласии с результатами, полученными другими методами. Другими словами, неопределенность напряженности поля, вызванная ее понижением вблизи острья образца, может объяснить, почему величина ϕ (110), измеренная методом холодной эмиссии, значительно больше получаемой другими методами. До тех пор пока степень уменьшения напряженности поля не будет вычислена или измерена на опыте, значение ϕ (110), получаемое методом холодной эмиссии, нельзя считать достоверным.

Все другие измерения последних лет проводились на поликристаллических вольфрамовых образцах или напыленных

¹⁾ См. также работы [125], где излагаются другие соображения по этому поводу.

в вакууме пленках и представлены в табл. 4.8. Трудности в интерпретации всех измеренных величин, за исключением полученных методом КРП, для пятнистых поверхностей уже были отмечены в § 2.

Таблица 4.8

Результаты измерений эмиссионных параметров для поликристаллических образцов вольфрама, эВ

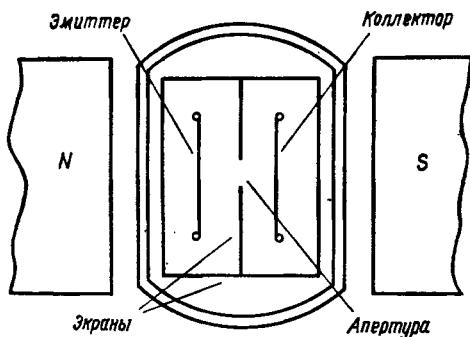
Литература	$\bar{\varphi}$	φ^{**}	$\overline{\varphi^{**}}$	φ_p^{**}	$\overline{\hbar\nu^{**}}$
Ривьере [67]	$4,55 \pm 0,02$				
Раух и Тори [68]		$4,55 \pm 0,01$			
Кемп и Леччини [69]		$4,47 \pm 0,01$	$4,55 \pm 0,01$		
Романов [70]				$4,60 \pm 0,05$	
Веринг [71]				$4,58 \pm 0,01$	
Рейнольдс [62]				$4,61 \pm 0,03$	
Вайерсхаузен [72]				$4,55 \pm 0,1$	
Зурмай и Ведлер [73]					4,55

6. Тантал

Из нескольких последних экспериментов по измерению работы выхода тантала только в трех исследовались грани монокристалла. Это работы Шелтона [6], Норриса [74], а также Боджио и Фарнсворса [75].

В методе насыщенного диода точка излома кривой, используемая для определения КРП, выражена обычно недостаточно четко по причинам, указанным в § 2, п. 4. При сглаженной кривой КРП приходится оценивать путем экстраполяции двух линейных участков вольт-амперной характеристики до точки их пересечения. Такая процедура может привести к значительным ошибкам. Шелтон [6] предложил модификацию метода, при которой факторы, приводящие к сглаживанию кривой, вблизи точки излома почти полностью исключаются. Его экспериментальная установка показана на фиг. 4.8. И эмиттер, и коллектор представляют собой монокристаллические танталовые ленты, поверхности которых совпадают с гранью (112); по своим функциям эмиттер и коллектор взаимозаменяемы. Между ними помещается третий электрод, в центре которого имеется небольшое отверстие прямоугольной формы; этот электрод соединен с общим экраном. Ленты помещаются в нормальное к их поверхно-

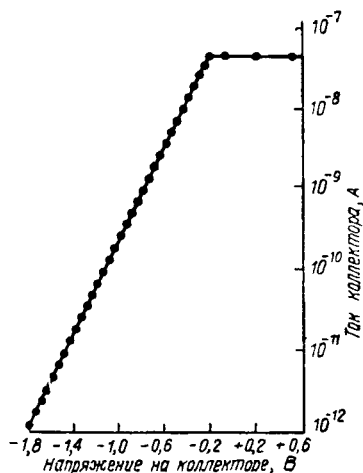
стям магнитное поле с индукцией 3000 Гс. На коллектор попадают только электроны из пучка, определяемого апертурой электрода, так как под действием комбинации магнитного и электростатического полей траектория электрона представляет собой



Фиг. 4.8. Метод тормозящего потенциала Шелтона [6].

спираль с осью, направленной по магнитному полю, что приводит к сильному фокусирующему действию.

На фиг. 4.9 показана типичная кривая задержки, полученная Шелтоном. Следует отметить две характерные черты этой



Фиг. 4.9. Типичная кривая тормозящего потенциала, полученная Шелтоном [6] на установке, схематически изображенной на фиг. 4.8.

кривой. Во-первых, резкость излома: область закругления занимает всего ~ 10 мВ. Во-вторых, постоянство характеристики в области тока насыщения. Тот факт, что ток вплоть до точки насыщения связан с напряжением, приложенным между эмиттером и коллектором, строго экспоненциальным законом, говорит о том, что эффект сильной зависимости коэффициента отражения от энергии электронов, приводивший в эксперименте

Хутсона [49] к потере медленных электронов, здесь исключен. Сильное магнитное поле исключает также сглаживание кривой, обусловленное геометрическими искажениями формы электродов, а использование монокристалла устраняет влияние пятен. Постоянство характеристики в области тока насыщения говорит о том, что приложенное напряжение не искажало траектории электронов и не приводило к попаданию на коллектор посторонних электронов.

По-видимому, методом Шелтона можно очень точно измерить КРП между двумя отдельными гранями кристалла, но этот метод, конечно, не в состоянии дать абсолютное значение работы выхода. Однако эта же установка может быть использована для проведения измерений методом термоэлектронной эмиссии, и Шелтон провел такие измерения.

С другой стороны, коль скоро такие измерения проводятся, необходимо сделать то же самое замечание, которое было сделано выше относительно работы Лава и Дайера [41], а именно попадание вторичных электронов с внутренних электродов приводит к заниженным значениям ϕ^* . Измерения Шелтона дают для ϕ^* (112) значение $4,352 \pm 0,01$ эВ. Следует считать, что правильное значение работы выхода для грани (112) кристалла тантала должно быть больше этой цифры.

Норрис [74] провел измерения работы выхода (методом термоэлектронной эмиссии) для грани (110) кристалла тантала в ходе эксперимента по изучению влияния на эту величину паров цезия. Хотя он и не приводит многих деталей эксперимента, можно предполагать, что с помощью кривой Ричардсона для тока при нулевом поле строилась кривая Шотки. Его результат: ϕ^* (110) = $4,75 \pm 0,06$ эВ; он представляется Норрису слишком завышенным в свете измерений Шелтона для грани (112), поскольку плоскость (112) также обладает плотной упаковкой. Однако, как уже было сказано выше, очень вероятно, что Шелтон действительно получил слишком заниженное значение ϕ^* .

У Боджио и Фарнсворса [75] предварительная обработка монокристалла тантала состояла из чередующихся циклов ионной бомбардировки и отжига; температура отжига повышалась в течение многих сотен часов от 900 до 1400°C , пока шла дегазация. Они обнаружили, что после ионной бомбардировки поверхность кристаллов состоит из пятен граней (130) и (310). Наблюдения проводились с помощью дифракции медленных электронов после низкотемпературного ($< 600^\circ\text{C}$) отжига для упорядочения кристалла. Работа выхода, измеренная по методу Фаулера, до упорядочения и после него оказалась равной соответственно $3,96 \pm 0,04$ и $4,57 \pm 0,02$ эВ. Однако, когда кристалл нагревался выше 700°C в течение цикла очистки, грани (130) и (310) исчезали и появлялись грани (110). Наряду с нормальными дифракцион-

ными максимумами от грани (110) от внутри лежащих слоев металла наблюдалась система дополнительных максимумов, свойственных нарушенной поверхности. Эти дополнительные максимумы авторы относят к возможным пяти структурам поверхности Ta (110) : Ta (110) \times 5.

Фотоэлектрическая работа выхода, или, точнее, кажущийся порог фотоэффекта для этой поверхности, оказалась равной $4,74 \pm 0,02$ эВ, что находится в прекрасном согласии со значением, полученным методом термоэлектронной эмиссии Норриса. Авторы полагают, что предварительная температурная обработка кристалла, проводившаяся Норрисом, приводила, вероятно, к образованию такой же поверхностной структуры.

Таблица 4.9

Результаты измерений работы выхода различных граней монокристалла тантала, эВ

Плоскость	Литература	φ^*	$h\nu_0^*$	Примечание
(110)	Норрис [74] Боджио и Фарнsworth [75]	$4,75 \pm 0,06$	$4,74 \pm 0,02$	После ионной бомбардировки и отжига при $T > 700^\circ \text{C}$ получалась поверхностная структура Ta(110) \times 5
(112)	Шелтон [6]	$4,352 \pm 0,01$		Вероятно, занижено

Перечисленные выше результаты сведены в табл. 4.9. Другие измерения на тантале проводились для поликристаллических нитей или фольг и потому относятся к пятнистым поверхностям. Для пятнистых поверхностей только средняя работа выхода находится в простом отношении со значениями работы выхода для отдельных пятен, и именно эта величина измерялась Хопкинсом и Ривьере [4]. В их экспериментах поверхностью служила поликристаллическая танталовая фольга, подвергнутая старению путем нагревания (2600 К, 30 ч). КРП между ней и подвергнутым старению поликристаллическим вольфрамом оказалась равной $0,327 \pm 0,02$ В, что дает для $\bar{\varphi}$ тантала значение $4,22 \pm 0,02$ эВ, если принять $\bar{\varphi}$ вольфрама равным 4,55 эВ [66]. Интересно отметить, что Джакель и Вагнер [76] провели фотоэлектрические измерения для танталовой фольги, предварительно обработанной аналогичным способом. Измеряемой ими величиной, вероятнее

всего, было $\overline{h\nu_0^{**}}$. Поскольку $\overline{h\nu_0^{**}} \rightarrow e\bar{\varphi}$ при увеличении T или уменьшении E (см. § 2), то их значение $\overline{h\nu_0^{**}} = 4,3 \pm 0,1$ эВ хорошо согласуется в пределах экспериментальных ошибок со значением $\bar{\varphi}$, полученным Хопкинсом и Ривьере.

Зандберг и Тонтегоде [77] таким же способом подвергали старению танталовую проволоку и измеряли φ^{**} , а затем φ_p^{**} при поверхностной ионизации индия. Поскольку значение φ_p^{**} оказалось на 0,55 эВ больше φ^{**} , они сделали вывод, что на поверхности поликристаллической нити имеются пятна со значением работы выхода, много большей 4,33 эВ. Однако из уравнений (2.7) и (2.55) видно, что величины φ^{**} и φ_p^{**} усредняются по распределению значений работы выхода пятен совсем разными, хотя и одинаково сложными способами, и всякие выводы на основе сравнения их значений носят умозрительный характер. В табл. 4.10 собраны результаты измерений для поликристаллических образцов тантала.

Таблица 4.10

Результаты измерения эмиссионных параметров для образцов поликристаллического тантала, эВ

Литература	$\bar{\varphi}$	φ^{**}	φ_p^{**}	$h\nu_0^{**}$	$\overline{h\nu_0^{**}}$
Хопкинс и Ривьере [4]	$4,22 \pm 0,02$				
Муник и др. [78]		$4,03 \pm 0,04$			
Зандберг и Тонтегоде [77]		$4,33 \pm 0,03$	$4,88 \pm 0,05$ (In)		
Вернинг [71]			$4,23 \pm 0,03$ (Ba) $4,17$ (Sr)		
Гумник и Джайкер [79]				4,16	
Джакель и Вагнер [76]					$4,3 \pm 0,1$

в. Рений

Ни для одной из граней кристалла рения работа выхода до сих пор не измерялась. Поскольку интерес к рению как потенциальному эмиттеру с высокой работой выхода для ионных источников растет, то, быть может, в скором времени такие работы появятся.

Из известных экспериментов с поликристаллическим рением четыре проводились методом термоэлектронной эмиссии и один — методом положительной поверхностной ионизации. Как видно из табл. 4.11, различные результаты, полученные методом термоэлектронной эмиссии, находятся в прекрасном согласии между собой. Как мы отмечали, этот метод дает значение φ^{**} — кажущейся работы выхода пятнистой поверхности в сильном поле. Очевидно, что температурная обработка всех рениевых образцов, нагревавшихся в течение многих часов при температуре более 2500 К, была достаточной для получения поверхностей с одинаковыми свойствами.

Таблица 4.11

Результаты измерения эмиссионных параметров для образцов поликристаллического рения, эВ

Литература	φ^{**}	φ_p^{**}
Дюбуа и Попов [81]	4,94	
Андерсон и др. [82]	$4,85 \pm 0,05$	
Зандберг и Тонтегоде [80]	$4,93 \pm 0,04$	Max = 5,45
Кассуто и др. [83]	$4,95 \pm 0,10$	
Вернинг [71]		$5,21 \pm 0,02$ (Ba) $5,17 \pm 0,02$ (Sr)

То, что эти стабильные, повторявшиеся от эксперимента к эксперименту поверхности содержали пятна со значительно большими значениями работы выхода, чем φ^{**} , было показано Зандбергом и Тонтегоде [80], которые измеряли также поверхностную ионизацию индия, кальция, серебра и магния на рении. Для максимальной величины работы выхода ими было получено значение 5,45 эВ. Тот факт, что значение φ_p^{**} , измеренное Вернингом [71] с помощью поверхностной ионизации стронция или бария, значительно превышает φ^{**} , также может служить свидетельством в пользу присутствия областей с высокой работой выхода, но более вероятно, что это связано с различными и сложными способами усреднения этих двух величин по величинам работы выхода отдельных пятен, о чем говорилось выше.

г. Ниобий

Единственное измерение работы выхода грани монокристалла ниобия было выполнено Оманом и Диллоном [84]. Образец вырезался из монокристалла ниобия так, чтобы его поверхность в пределах 1° была параллельна грани (111); ориентация

контролировалась с помощью рентгеноструктурного анализа. Перед помещением в вакуум образец полировался сначала механическим, а потом электрическим способом, затем очищался при помощи бомбардировки ионами аргона и отжигом.

Работа выхода измерялась фотоэлектрическим методом и результаты обрабатывались по способу Фаулера. Хорошее совпадение с кривой Фаулера (§ 2, п. 2) было достигнуто только после нескольких циклов ионной бомбардировки и отжига, причем полная бомбардировка превысила 10^{17} ион/см². Если полная бомбардировка после загрязнения кислородом была меньше этой величины, то совпадение с кривой Фаулера было значительно худшим и получалось более низкое значение работы выхода. Чистая поверхность имела очень высокий коэффициент прилипания, около 0,6 для кислорода, и адсорбированный кислород не мог быть удален нагреванием до 1500° С. Для $h\nu_0^*$ (111) было получено значение 4,66 эВ.

Два других недавних эксперимента с ниобием проводились на поликристаллических лентах. Для измерения КРП между подвергнутыми старению вольфрамовой и ниобиевой лентами Хопкинс и Росс [85] использовали метод Кельвина и метод электронного пучка Андерсона (§ 2, п. 4). Метод Кельвина дал, естественно, значение средней работы выхода, а что за величина измерялась по методу Андерсона — не совсем ясно. Андерсон [86] сам поставил эксперимент, в котором оба метода применялись для одних и тех же поверхностей в одной и той же трубке, и показал, что во всяком случае для использованных им двух поверхностей оба метода дают одно и то же значение КРП с точностью 0,01 В. Хопкинс и Росс проделали тот же самый эксперимент с вольфрамовой и ниобиевой лентами и также обнаружили, что с точностью 0,01 эВ КРП совпадают. На основании этих результатов можно предположить, что фактически метод Андерсона дает значение величины $\bar{\phi}$, хотя поля пятен и оказывают какое-то влияние на электроны, приближающиеся к поверхности. Среднее значение КРП, найденное Хопкинсом и Россом, было $0,175 \pm 0,05$ В, что при $\bar{\phi}$ для поликристаллического вольфрама [66], равном 4,545 эВ, дает для $\bar{\phi}$ поликристаллического ниобия значение $4,37 \pm 0,05$ эВ.

Шир и Файн [63] использовали для определения ϕ_p^{**} ниобия развитый ими метод измерения отношения положительной и отрицательной поверхностной ионизации щелочных галоидов (§ 2, п. 5). Некоторые критические замечания по поводу их эксперимента уже были высказаны в связи с работой Файна и др. [34] по вольфраму, а именно что предположение о полном отсутствии реакций между продуктами диссоциации щелочных галоидов

и ниобием неверно. Как и раньше, вакуумные условия ($\sim 10^{-8}$ тор) в течение эксперимента не обеспечивали сохранения чистоты поверхности. При измерениях на вольфраме полученные значения φ_p^{**} (110) были значительно ниже полученных другими методами, и в данном случае величина $\varphi_p^{**} = 3,90 \pm 0,05$ эВ для рения опять-таки существенно ниже значения φ , полученного Хопкинсом и Россом, хотя, вообще говоря, эти величины нельзя сравнивать между собой. До тех пор пока остаются указанные возражения, результаты Шира и Файна следует считать заниженными (табл. 4.12).

Таблица 4.12

Результаты измерения работы выхода и эмиссионных параметров ниобия, эВ

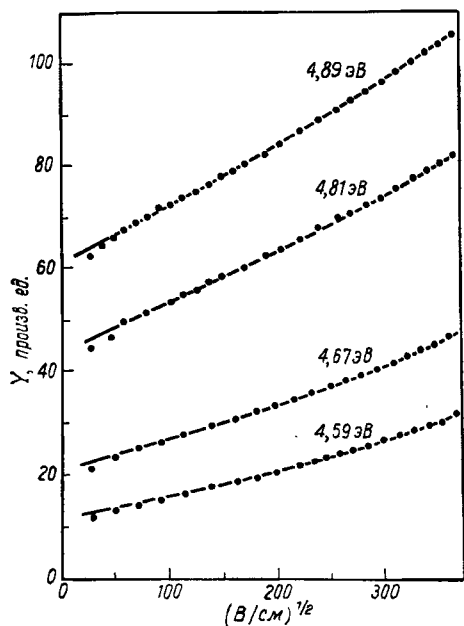
Поверхность	Литература	$h\nu_0^*$	φ	φ_p^{**}	Примечание
Плоскость (110)	Оман и Диллон [84]	4,66			
Поликристалл	Хопкинс и Росс [85]		$4,37 \pm 0,05$		Методы Кельвина и Андерсона
Поликристалл	Шир и Файн [63]			$3,90 \pm 0,05$	Занижено

д. Молибден

Единственные известные до сих пор измерения работы выхода монокристаллических образцов молибдена проводились Азизовым и др. [87]. Применялся тот же метод, который был использован Азизовым и Шуппе [48] для вольфрама. Измерялась величина φ^* по наблюдениям эмиссии с различных граней молибдена, служивших торцами цилиндрических монокристаллов. Авторами получены следующие результаты: $\varphi^{**}(110) = 5,10 \pm 0,05$ эВ, $\varphi^*(100) = 4,40 \pm 0,05$ эВ и $\varphi^*(111) = 4,15 \pm 0,05$ эВ. Эти результаты интересны еще и тем, что они являются первым подтверждением одинакового соотношения эмиссионных свойств различных кристаллических плоскостей у вольфрама и молибдена. Оба металла имеют одинаковую объемноцентрированную кубическую решетку. Фактически вышеуказанные значения φ^* для молибдена всего на 0,2 эВ ниже значений для тех же самых граней вольфрама (табл. 4.2). Этот эксперимент является также первым указанием на то, что у молибдена имеются кристаллические плоскости с высокой работой выхода; все другие измерения,

описанные ниже, ничего не говорят о существовании плоскостей с работой выхода порядка 5,1 эВ.

Тщательное исследование фотоэлектрического эффекта Шотки было проделано Джаклевиком и Джанкером [88], использовавшими монокристаллические молибденовые проволоки. Этот эффект уже был описан в § 2, п. 2. Они применяли цилиндрическую геометрию, необычную для фотоэлектрических измерений, при которой молибденовый эмиттер помещался коакси-



Фиг. 4.10. Результаты исследования фотоэлектрического эффекта Шотки на монокристаллической молибденовой проволоке [88].

Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — теоретический выход, рассчитанный по формуле (2.11).

ально с трубкой, сделанной из стекла, пропускающего ультрафиолет. Коллектор и задерживающий вторичные электроны электрод наносились на внутреннюю поверхность стекла. В коллекторе оставлялись два щелеобразных разреза, расположенных под углом 90° друг к другу. Было проверено, что направления этих разрезов совпадают соответственно с кристаллографическими направлениями [116] и [331] образца с ошибкой $\pm 5^\circ$. При этой геометрии вблизи катода могут быть достигнуты поля вплоть до 140 кВ/см.

По результатам наблюдений строились кривые зависимости фотоэлектрического выхода Y от величины $E^{1/2}$ для энергий падающих фотонов в диапазоне от 4,18 до 5,21 эВ. Фиг. 4.10, взятая из работы Джаклевика и Джанкера, показывает прекрасное согласие между экспериментом (точки) и теорией (сплошные

линии). Теоретические значения выхода при этом вычислялись на основе уравнения (2.11) (стр. 200). Имеется лишь небольшое отклонение от теории при $E^{1/2}$ около 60 (В/см)^{1/2}. Значения $h\nu_0^{**}$ могут быть получены с помощью кривых типа показанной на фиг. 4.9; было обнаружено, что они несколько растут с увеличением энергии фотонов: от $h\nu_0^{**}=4,46$ при $h\nu=4,18$ до $h\nu_0^{**}=4,52$ при $h\nu=5,21$. Такого поведения следовало ожидать при неоднородной (т. е. пятнистой) поверхности эмиттера. Несмотря на то что направления освещения совпадают с кристаллографическими направлениями, в эксперименте мы скорее измеряем $h\nu_0^{**}$, чем $h\nu_0^*$.

Таблица 4.13

Результаты измерения работы выхода и других эмиссионных параметров молибдена, эВ

Поверхность	Литература	$\bar{\varphi}$	φ^*	φ^{**}	$h\nu_0^{**}$	Примечание
Напыленная в вакууме пленка	Ривьере [67]	$4,21 \pm 0,04$				
Плоскость (110)	Азизов и др. [87]		$5,10 \pm 0,05$			
Плоскость (100)			$4,40 \pm 0,05$			
Плоскость (111)			$4,15 \pm 0,05$			
Монокристаллическая проволока	Джаклевик и Джанкер [88]			4,33	4,41	Вероятно, для оси [116]

В дополнение к показанным выше кривым, построенным по теории Джанкера, были также построены кривые Фаулера и Ричардсона, с пересчетом каждый раз коллекторного тока на ток при нулевом поле. Все эти результаты сведены в табл. 4.13 вместе с результатами измерения $\bar{\varphi}$ по методу Кельвина для напыленной в вакууме молибденовой пленки, полученными Ривьере [67].

2. Переходные металлы: никель, железо, хром, кобальт, марганец

Были выполнены два ряда экспериментов по определению работы выхода граней монокристаллов переходных металлов; один — Фарнсворсом и Мадденем [89] для никеля, другой — Си-моном для железа [90]. В обоих случаях была выбрана грань (100).

Фарнсворс и Мадден [89] проводили измерение кажущейся фотоэлектрической работы выхода $h\nu_0^*$ для грани (100) после соответствующей обработки кристалла никеля различными комбинациями бомбардировки и отжига. Дегазация кристалла достигалась нагреванием кристалла в течение нескольких десятков часов при температурах от 800 до 1000° С. После бомбардировки ионами аргона, но без отжига измеренное значение $h\nu_0^*$ составляло 5,08 эВ. Отжиг при температуре 350° С в течение нескольких минут после бомбардировки увеличивал это значение до 5,12 эВ. Полный отжиг нагреванием до 750° С в течение 30 мин с последующим регулируемым охлаждением приводил к дальнейшему повышению $h\nu_0^*$ до 5,22 эВ. Согласно авторам, эти результаты можно интерпретировать как следствие повреждений поверхности, вызванных ионной бомбардировкой. Создание большого числа дефектов на поверхности решетки уменьшает порог $h\nu_0^*$ по сравнению с его значением для упорядоченной решетки, что находится в согласии с общим наблюдением: работа выхода для напыленных пленок ниже, чем для массивных образцов. Однако Фарнсворс и Мадден не приводят никаких ошибок эксперимента для своих результатов, а поскольку вышеуказанные изменения малы, то трудно сказать, насколько они существенны.

Кристаллы железа, использованные Симоном [90], первоначально имели форму стержней с осью, совпадающей с направлением [100]. Они разрезались на маленькие блоки, торцевые поверхности которых были параллельны граням (100); затем в них делался пропи́л и они укреплялись в держателе из нержавеющей стали, в котором их можно было охлаждать до температуры жидкого азота и раскалывать.

Сразу после раскола в очень высоком вакууме измерялась контактная разность потенциалов между поверхностью свежего раскола железа и подвергнутой старению поликристаллической вольфрамовой лентой; среднее значение КРП для нескольких опытов с расколом оказалось равным $0,305 \pm 0,02$ эВ. Принимая значение ϕ подвергнутого старению поликристаллического вольфрама равным 4,545 эВ, для ϕ (110) железа получим значение $4,24 \pm 0,02$ эВ. Этот эксперимент Симона является уникальным на сегодняшний день в том смысле, что он единственный, в котором применялась металлическая поверхность, полученная расколом кристалла в вакууме. Имеется большое количество работ по исследованию атомарно чистой поверхности полупроводников и изоляторов методом раскола кристалла, но автору не удалось найти ни одного примера применения этого метода к металлам. Перечисленные выше результаты приводятся в табл. 4.14.

Таблица 4.14

Результаты измерения работы выхода для плоскости (100) никеля
и железа, эВ

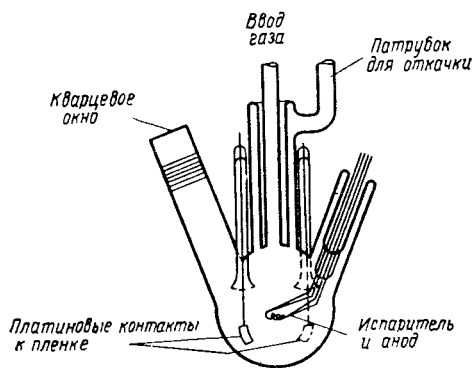
Материал	Литература	φ	$h\nu_0^*$	Примечание
Никель (100)	Фарнсворс и Мадден [89]		5,08	Бомбардировка иснами аргона без отжига
			5,12	Отжиг при 350° С 4 мин
			5,22	Отжиг при 750° С 30 мин
Железо (100)	Симон [90]	4,24 ± 0,02		Раскол при -196° С

Все другие измерения на переходных металлах проводились с поликристаллическими образцами, и большинство из них проводилось фотоэлектрическим методом. Почти все измерения последнего типа проводились Зурманом и его коллегами и студентами в Хановере. В большинстве этих экспериментов изучалось взаимодействие чистых поверхностей с газами при различных температурах. Зурман и Ведлер [91] недавно собрали вместе в одной статье множество значений $h\nu_0^{**}$ для напыленных в вакууме пленок, полученных в ходе исследования адсорбции. Ввиду этого, а также поскольку общее число измерений, проведенных для любого переходного металла, меньше, чем для тугоплавких металлов, удобнее все эти данные обсуждать вместе, а не порознь.

Типичная конструкция фотоэлемента, применявшегося Зурманом и его сотрудниками, показана на фиг. 4.11. Пленка исследуемого металла осаждалась после испарения с нити на стенки сферической стеклянной колбы. Контакты с пленкой в двух местах осуществлялись посредством платиновой фольги, впаянной в стекло; с помощью двух таких контактов можно было измерять сопротивление пленки в зависимости от ее толщины и других менявшихся параметров эксперимента. На пленку через кварцевое стекло, впаянное в боковой патрубков через многокольцевые переходные стекла, можно было направить ультрафиолетовый луч. Коллектором фототока служила нить испарителя, выполнявшая функции анода, когда она не использовалась для напыления пленки.

Измерения значений $\overline{h\nu}_0^{**}$ проводились для пленок, напыленных при различных температурах и освещавшихся затем при тех же или более высоких температурах. По мнению авторов, значения, полученные для пленки, напыленной и затем освещенной при температуре жидкого азота 77 К, относились к неупорядоченным пленкам, а полученные при более высоких температурах — к частично или полностью упорядоченным. В табл. 4.15 приведены температуры напыления и измерения для всех случаев.

Другие фотоэлектрические измерения проводились на никеле Кардуэллом [92] и Андерсоном и Клемперером [93] и на же-



Фиг. 4.11. Типичный фотоэлемент, применявшийся Зурманом и Ведлером [91] для измерения фотоэмиссионных параметров напыленных в вакууме пленок.

лезе Кардуэллом [94]. Все эти авторы анализировали результаты своих измерений при помощи кривых Фаулера. Из описания экспериментальных установок можно заключить, что, как и в экспериментах Зурмана и Ведлера, измерявшейся величиной являлся $\overline{h\nu}_0^{**}$ — кажущийся порог в слабом поле для пятнистых поверхностей. У Кардуэлла образцы имели форму ленты и измерялась фотоэмиссия в зависимости от температуры ленты. Для никеля он наблюдал резкий излом на фотоэмиссионной кривой в точке Кюри (623 К). Поскольку изменения величины $\overline{h\nu}_0^{**}$ были доступны измерениям и были невелики, от 5,06 эВ при 300 К до 5,10 эВ при 770 К, разрыв объяснялся изменением величины V в уравнении Фаулера (2.10) (стр. 200).

Точно такие же изменения фотоэмиссионной кривой наблюдались для железа в точке Кюри (1041 К) и в точке перехода $\beta \rightarrow \gamma$ (1183 К). Изменения же $\overline{h\nu}_0^{**}$ были очень малы: $\overline{h\nu}_0^*$ (α -железо) = 4,70 эВ, $\overline{h\nu}_0^*$ (β -железо) = 4,62 эВ и $\overline{h\nu}_0^*$ (γ -железо) = 4,68 эВ. И в этом случае наблюдаемые изломы

Результаты измерений эмиссионных параметров для переходных металлов, эВ

Металл	Литература	$\overline{h\nu}_0^{**}$	$\overline{\varphi}$	φ^{**}	Примечание
Никель	Кардуэлл [92]	5,06	$4,73 \pm 0,03$	5,24	Лента, 300 К
		5,20			Лента, 1100 К
	Ривьере [67]	5,145			Лента
					Андерсон и Клемперер [93]
	Зурман и Ведлер [91]	4,59			
		4,76			Напыление 77 К, измерения 77 К
	4,90	Напыление 195 К, измерения 293 К			
	5,09	Напыление 293 К, измерения 293 К			
	5,25	Напыление 373 К, измерения 293 К			
	Хольшер [95]	$5,25 \pm 0,03$			Напыление 423 К, измерения 293 К
Железо	Кардуэлл [94]	$4,70 \pm 0,01$	$4,16 \pm 0,02$	4,60	Пленка, 373 К
		$4,62 \pm 0,01$			α -железо
		$4,68 \pm 0,01$			β -железо
	Ривьере [67]	4,13			γ -железо
					Зурман и Ведлер [91]
	4,71	Напыление 77 К, измерения 77 К			
4,60	Напыление 373 К, измерения 293 К				
Хром	Валин [96]	4,19	4,60	Нить	
	Зурман и Ведлер [91]	4,44		Напыление 77 К, измерения 77 К	
				Напыление 373 К, измерения 293 К	

Продолжение табл. 4.15

Металл	Литература	$\overline{h\nu}_0^{**}$	$\overline{\varphi}$	φ^{**}	Примечание
Кобальт	Зурман и Ведлер [91]	4,60			Напыление 77 К, измерения 77 К
		4,97			Напыление 393 К, измерения 293 К
Марганец	Зурман и Ведлер [91]	3,82			Напыление 77 К, измерения 77 К
		4,08			Напыление 373 К, измерения 293 К

фотоэмиссионной кривой связывались с изменениями величины B .

Для пленок никеля, напыленных в вакууме при комнатных температурах, Андерсон и Клемперер [93] получили значение $\overline{h\nu}_0^{**} = 5,14$ эВ, в хорошем согласии с измерениями Кардуэлла на поликристаллических лентах и Зурмана и Ведлера [91] на пленках, напыленных и исследованных при температуре 293 К. Поскольку $\overline{h\nu}_0^{**}$ стремится к φ , измеряемые значения $\overline{h\nu}_0^{**}$ и $\overline{\varphi}$ должны быть близки друг к другу; это относится и к результату Хольшера [95], $5,25 \pm 0,03$ эВ, полученному методом, описанным в § 3, п. 4, но не относится к данным Ривьере $4,73 \pm 0,03$ эВ. Расхождение между двумя последними числами может быть обусловлено различными методами откачки (в одном случае откачка производилась ионным насосом, в другом — диффузионным насосом) или тем фактом, что Хольшер применял абсолютный метод, а Ривьере — метод Кельвина, который дает значение КРП.

Для железа нет согласия между значением $\overline{\varphi} = 4,16 \pm 0,02$ эВ, полученным Ривьере по измерениям КРП напыленных в вакууме пленок, и значениями $\overline{h\nu}_0^{**}$, полученными Зурманом и Ведлером [91] (4,71 эВ) и Кардуэллом [94] (4,70 эВ). Никакого удовлетворительного объяснения для этих расхождений нет. Результаты измерений для переходных металлов сведены в табл. 4.15.

3. Группа IA. Щелочные металлы: литий, калий, цезий

Единственный способ получения чистой поверхности щелочного металла — многократная дистилляция металла, необходимая для удаления медленно испаряющихся примесей, и последующая конденсация на электроды, служащие для измерений. Все работы по трем щелочным металлам, названными выше, велись поэтому с напыленными в вакууме пленками, и различные авторы приняли всевозможные меры, чтобы обеспечить чистоту пленок и чистоту их поверхностей. Андерсон [97] описал один из своих многочисленных экспериментов, выполненных методом задерживающего потенциала на литии. Полученное им значение $\bar{\phi}$, с учетом опорного значения $\bar{\phi} = 4,55$ эВ для поликристаллического вольфрама, равно $2,32 \pm 0,03$ эВ.

Измерения для калия и цезия были проведены фотоэлектрическим методом. Гаррон и Тестард [98] измерили $\overline{h\nu_0^{**}}$ для калия при нескольких значениях температуры и установили, что температурный коэффициент для $\overline{h\nu_0^{**}}$ равен $4,3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К в интервале от 200 до 300 К, но, когда диапазон температур измерения был расширен [99] до 82 К, они не смогли определить, является ли эта зависимость линейной или квадратичной. Определение точной зависимости от температуры величины $\overline{h\nu_0^{**}}$, которая характеризует пятнистые поверхности, имеет сомнительную ценность, но, с другой стороны, невозможно провести соответствующие измерения на поверхности монокристалла щелочного металла. Более ценным было бы измерение величины $\bar{\phi}$ (табл. 4.16).

Таблица 4.16

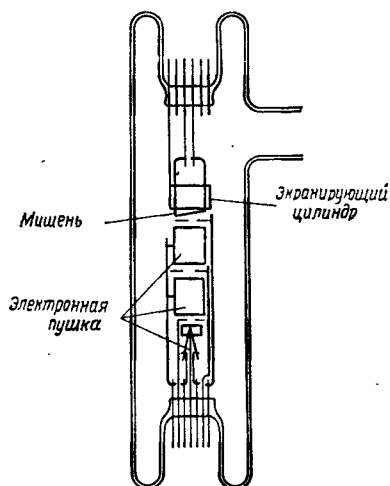
Результаты измерений величин $\bar{\phi}$ и $\overline{h\nu_0^{**}}$ для щелочных металлов лития, калия и цезия, эВ

Металл	Литература	$\bar{\phi}$	$\overline{h\nu_0^{**}}$	Примечание
Литий	Андерсон [97]	$2,32 \pm 0,03$	$2,177 \pm 0,004$	206 К
Калий	Гаррон и Тестард [98]		$2,217 \pm 0,004$	300 К
	Гаррон и др. [99]		$2,137 \pm 0,003$	82 К
Цезий	Боутри и др. [100]		$2,140 \pm 0,050$	77 К

4. Группа IV. Благородные металлы: медь, серебро, золото

За исключением двух измерений на серебре, все измерения для благородных металлов выполнялись на напыленных в вакууме пленках, и почти все они были проведены с помощью той или другой разновидности метода КРП.

Метод задерживающего потенциала Андерсона [21] уже был описан (§ 2, п. 4); Андерсон сам провел измерения ϕ для меди [101] ($4,29 \pm 0,4$ эВ) и для грани (100) серебра [102] ($4,62 \pm \pm 0,03$ эВ). Однако, вероятно, наиболее тщательно и детально



Фиг. 4.12. Экспериментальная трубка с тормозящим потенциалом, применявшаяся Митчеллами [103].

использовали его методику Митчеллы [103]. Схема измерительной части их экспериментальной трубки показана на фиг. 4.12. Мишенью служила подвергнутая старению вольфрамовая полоска, на которую напылялся исследуемый металл из испарителя, не показанного на фигуре. Их электронная пушка имела совершенно симметричную, точно юстированную электронооптическую фокусирующую систему, специально сконструированную, чтобы исключить изменения в характеристиках, обусловленные изменениями поверхностных потенциалов электродов пушки. Цилиндр Венельта, окружавший нить, поддерживался под слегка отрицательным потенциалом по отношению к нити для обеспечения необходимой концентрации электронов в отверстии первой диафрагмы, на которую подавался небольшой положительный потенциал. Электроны ускорялись второй диафрагмой, к которой было приложено напряжение 100 В, после чего они тормозились, попадая на третью и последнюю диафрагму, поддерживавшуюся

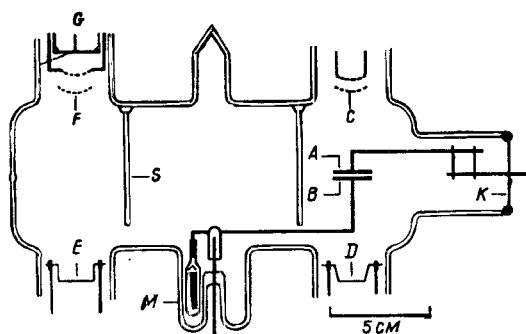
под тем же небольшим положительным потенциалом, что и первая диафрагма. Поверх трубки, окружавшей пушку, был намотан соленоид для создания однородного продольного магнитного поля. При этих условиях изображение эффективного электронного источника на первой диафрагме воспроизводилось и на третьей из-за фокусировки комбинированными электростатическими и магнитными полями. Таким образом, пушка была симметричной относительно оси и относительно центральной плоскости, нормальной к оси.

При подобной конструкции установки были минимизированы ошибки, обусловленные близостью горячей нити к исследуемой поверхности и изменениями потенциала поверхностей электродов пушки. Вольт-амперные характеристики, полученные Митчеллами, были строго параллельны. Они могли измерять КРП между поликристаллическим вольфрамом и напыленными на вольфрам в вакууме пленками меди, серебра и алюминия. Принимая $\bar{\phi}$ для поликристаллического вольфрама равным 4,55 (Хопкинс и Ривьере [66]), они получили для величин $\bar{\phi}$ следующие значения: $\bar{\phi} = 4,60 \pm 0,02$ эВ для меди и $\bar{\phi} = 4,32 \pm 0,03$ эВ для серебра.

Многие авторы применяли метод Кельвина (§ 2, п. 4) для измерения КРП между напыленными в вакууме пленками благородных металлов и различными опорными поверхностями. Недавно Хопкинс и Ривьере собрали вместе все надежные измерения КРП, в том числе и для благородных металлов, и пересчитали их к одной и той же опорной поверхности — поликристаллической вольфрамовой фольге. Поэтому приводимые здесь значения не обязательно взяты из оригинальных работ, а могли быть пересчитаны с учетом разницы между $\bar{\phi}$ для опорных поверхностей, использованных авторами, и $\bar{\phi}$ для поликристаллического вольфрама.

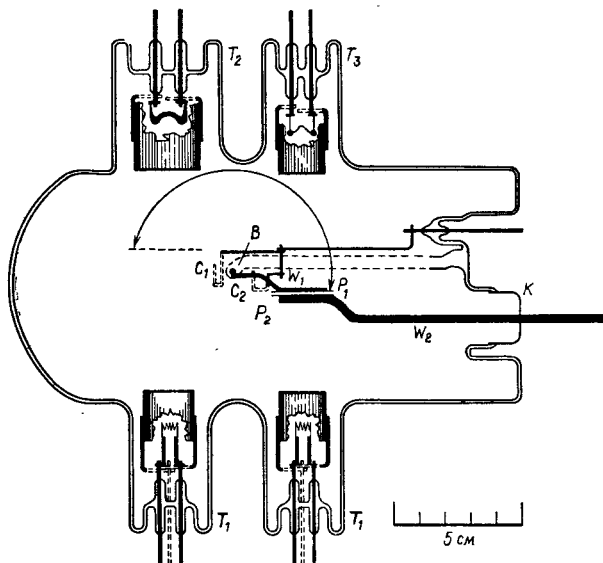
Метод Кельвина может быть использован в различных модификациях. Одна из установок Андерсона [104] показана на фиг. 4.13, а одна из установок Ривьере [105] — на фиг. 4.14. Перемещение электродов для напыления (на одном из них или на обоих) исследуемого материала в этих двух установках производилось различными способами; кроме того, у Ривьере осуществлялась непрерывная вибрация электродов. В установке Андерсона перемещение электродов осуществлялось вручную. Хопкинс [106] использовал еще один вариант установки, также с непрерывной вибрацией. Табл. 4.17 содержит результаты измерений методом Кельвина наряду с результатами, полученными другими методами. Расхождение значений для золота будет обсуждаться ниже.

Недавно Хольшер [95] предложил новый абсолютный метод определения работы выхода. Этот метод является методом за-



Фиг. 4.13. Схематическое изображение установки Андерсона [104] для измерения контактной разности потенциалов методом Кельвина.

A и *B* — танталовые диски, образующие конденсатор Кельвина; *C* и *D* — испарители для напыления на диск *A* золота; *E* и *F* — испарители для напыления на диск *B* бария; *G* — устройство для повторного испарения бария; *M* — устройство для магнитного перемещения диска *B*; *K* — гибкая коваровая диафрагма; *S* — цилиндрический стеклянный экран.



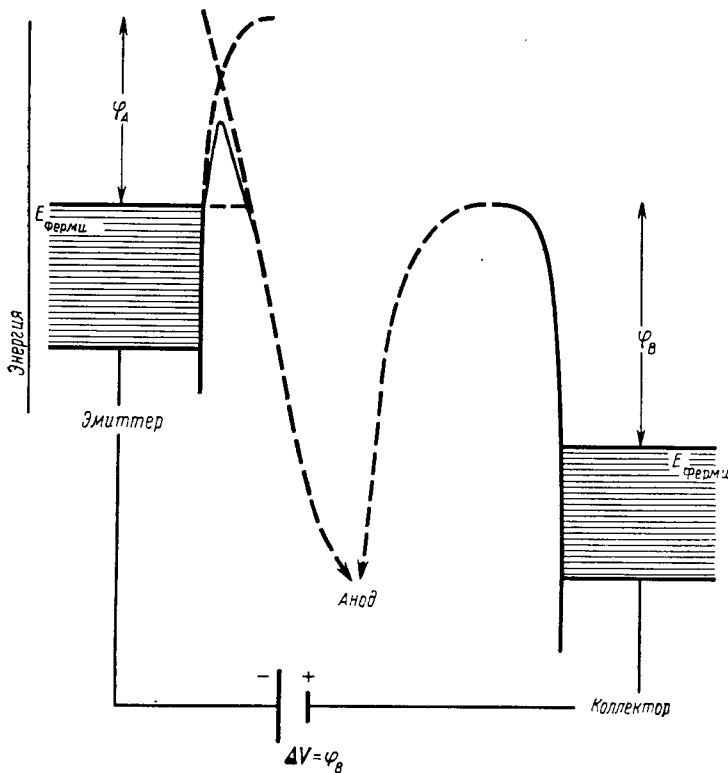
Фиг. 4.14. Схематическое изображение экспериментальной трубки Ривьера [105] для измерения контактной разности потенциалов методом Кельвина.

*P*₁ и *P*₂ — вольфрамовые диски, образующие конденсатор Кельвина; *W*₁ и *W*₂ — вольфрамовые стержни, поддерживающие диски; *B* — коваровая опора для поворота *P*₁; *C*₁ и *C*₂ — никелевые рамки для двух положений *P*₁; *K* — гибкий коваровый колпачок; *T*₁ — электронные пушки; *T*₂ и *T*₃ — испарители.

держивающего потенциала, но поскольку в нем использовалась холодная эмиссия, а не термоэлектронная, то он был назван методом ХЭЗП. Этот метод мы излагаем в данном пункте, по-

скольку с его помощью впервые были измерены значения $\bar{\varphi}$ для золотой и никелевой пленок.

Принципиальная основа метода, впервые использованного Хендерсоном и др. [107] для анализа распределения эмиттированных электронов по энергиям, иллюстрируется на фиг. 4.15.

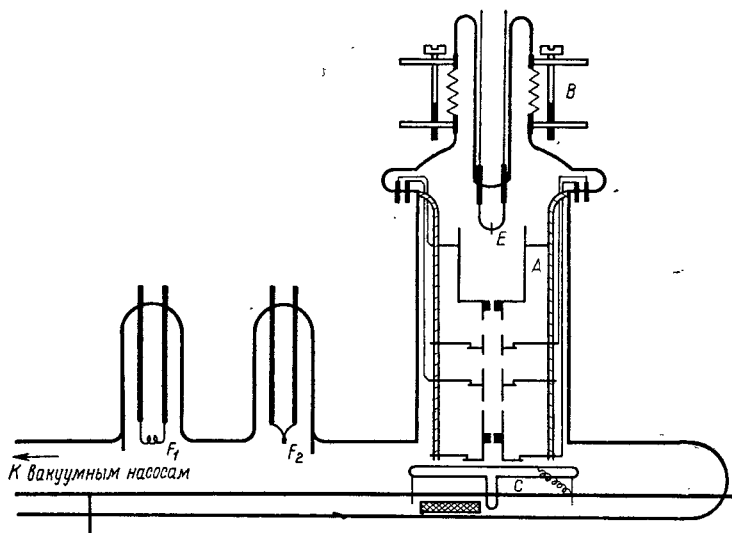


Фиг. 4.15. Схема, поясняющая метод тормозящего потенциала при холодной эмиссии, применявшийся Хольшером [95].

Эмиттер A делается в виде острия, к которому прикладывается сильное электростатическое поле, вызывающее холодную эмиссию электронов с уровня Ферми эмиттера A . Ускоряющий электрод, анод, изготавливается в виде сетки, через которую электроны проходят в область между анодом и коллектором B . В этой области они замедляются и их кинетическая энергия переходит в потенциальную. Если поле между электродами и коллектором очень слабое, то потенциальный поверхностный барьер вблизи B не уменьшается. Из-за этого барьера (он равен φ_B) электроны холодной эмиссии не могут попасть на коллектор B .

Подсоединяя электроды A и B к батарее и подбирая напряжение ΔV так, чтобы электроны только-только достигали B , непосредственно получаем значения работы выхода, поскольку $\Delta V = \phi_B$. В эксперименте измеряется коллекторный ток в функции напряжения, приложенного между A и B , и он экстраполируется к нулевому значению тока.

Конструкция экспериментальной установки Хольшера показана на фиг. 4.16. Ее основными элементами являются вольфра-



Фиг. 4.16. Схематическое изображение трубки Хольшера [95] для реализации метода, иллюстрируемого на фиг. 4.15.

мовый эмиттер E , сетчатый анод A , электронно-оптическая фокусирующая система и стеклянная коллекторная пластина C . Острие эмиттера монтируется на держателях из нержавеющей стали; с помощью винтов оно устанавливается коаксиально с электронно-оптической системой. Остальные четыре электрода цилиндрические, анод и четвертый электрод имеют отверстия диаметром 1 мм, которые служат диафрагмами для электронного пучка. Во время сборки электроды тщательно юстируются, чтобы не было aberrаций. Коллекторная пластина расположена на расстоянии приблизительно 1 мм от четвертого электрода и перпендикулярна к оптической оси системы; она может с помощью магнита передвигаться для нанесения слоя исследуемого материала; контакт осуществляется при помощи платиновой пружины. Анод и третий электрод находятся под напряжением 600 В, четвертый электрод — под напряжением 7 В. На эмиттер

Результаты измерения величин $\bar{\varphi}$ и $\bar{h\nu}_0^{**}$ для меди, серебра и золота, эВ

Металл	Литература	φ	$\bar{h\nu}_0^{**}$	Примечание	
Медь	Андерсон [101]	$4,29 \pm 0,04$	4,395	Пленка на стекле	
	Митчеллы [103]	$4,60 \pm 0,02$		Пленка на вольфрамe	
	Ривьере [67]	$4,51 \pm 0,03$		Пленка на стекле	
	Зурман и Ведлер [91]			Напыление 77 К, измерения 77 К	
Серебро			$5,02 \pm 0,09$	Напыление 340 К, измерения 293 К	
	Андерсон [102]	$4,62 \pm 0,03$	4,68 \pm 0,01	Плоскость (100)	
	Митчеллы [103]	$4,32 \pm 0,05$		Пленка на вольфрамe	
	Хопкинс и Ривьере [4]	$4,30 \pm 0,02$		Пленка на стекле	
		$4,44 \pm 0,01$		Пленка на тантале	
	Паркер [108]	$4,29 \pm 0,02$		Массивный образец	
	Блекмер и Фарнsworth [109]			То же	
				$4,50 \pm 0,02$	Пленка на массивном образце Ag
				$4,41 \pm 0,01$	Пленка на кварце
				$4,41 \pm 0,01$	Пленка на молибдене
	Зурман и Ведлер [91]			4,22	Напыление 77 К, измерения 77 К
Золото			4,44	Напыление 293 К, измерения 293 К	
	Ривьере [67]	$4,68 \pm 0,03$	5,1	Пленка на стекле	
	Андерсон [104]	$4,97 \pm 0,02$		Пленка на тантале	
	Катрич и Сарбей [110]			Пленка на кварце	
	Хопкинс и др. [106]	$4,71 \pm 0,02$		Пленка на стекле	
	Ривьере [111]	$4,714 \pm 0,004$		Пленка на вольфрамe	
	Хольшер [95]	$5,45 \pm 0,01$		Пленка на стекле	
	Хьюбер [112]	$5,22 \pm 0,05$		То же	
	Ривьере [113]	$5,28 \pm 0,02$		Пленка на рутении	

обычно подается отрицательное напряжение 4,5 В, напряжение коллектора изменяется ступенчатым образом от 0 до 1,6 В. Напряжение на втором электроде электронно оптической системы меняется так, чтобы достигнуть нормального падения электронов на коллектор. Правильное энергетическое распределение электронов может быть достигнуто только при нормальном падении электронов на коллектор.

Результаты, полученные Хольшером для напыленных в вакууме на стеклянной подложке пленок золота и никеля, соответственно следующие: $\phi = 5,45$ и $5,22-5,27$ эВ. Рассуждения Хольшера о влиянии пятен на измерения методом задерживающего потенциала указывают на то, что фактически измерялась величина $\bar{\phi}$. Результаты измерений $\bar{\phi}$ и $h\nu_0^{**}$ собраны в табл. 4.17.

Имеется очевидное расхождение между полученными значениями $\bar{\phi}$ для напыленных в вакууме пленок золота, которое недавно нашло свое объяснение в работах Хьюбера [112]. За исключением оценочного значения 5,1 эВ, полученного в 1961 г. Катричем и Сарбеем [110], все измерения $\bar{\phi}$ золота, выполненные вплоть до 1966 г., находятся в хорошем согласии между собой, если правильно учесть материал подложки (дискуссию этого вопроса см. у Хопкинса и Ривьере [4]). Однако более поздние измерения, выполненные Хольшером [95], Хьюбером [112] и Ривьере [113], дали значения, находящиеся в согласии друг с другом, но группирующиеся вблизи значения 5,3 эВ, а не вблизи 4,7 эВ. Расхождение, как было впоследствии показано Хьюбером, было обусловлено присутствием прочно хемосорбированного слоя ртути на золотой пленке, если последняя изготовлялась обычным способом в вакуумной системе, откачиваемой ртутным диффузионным насосом. Все измерения, которые дали значения, близкие к 4,7 эВ, были выполнены в системах с ртутными насосами; все *другие* измерения проводились при откачке ионным насосом. Экспериментальная установка Катрича и Сарбея [110] откачивалась после отпайки ионизационным насосом, но неизвестен метод откачки до отпайки. Поэтому не ясно, относится ли их измерение к золотой пленке, содержащей ртуть, или нет. На основании трех самых последних экспериментов следует принять для $\bar{\phi}$ напыленной в вакууме пленки золота значение $5,32 \pm 0,10$ эВ.

5. Группа IIA. Щелочноземельные металлы: бериллий, магний, барий

Симмонс [114] применил метод пробоя (§ 2, п. 4) для измерения КРП между алюминием, золотом, оловом и бериллием.

Изолирующие прокладки изготавливались окисдированием напыленных в вакууме алюминиевых полосок, после чего напылялись электроды из трех других металлов. Все напыления производились в одной и той же вакуумной системе и при одинаковых условиях. Наблюдался очень устойчивый пробой, так что окисел представлял собой истинный изолятор.

Хотя применявшийся в этом эксперименте способ откачки не указан, из полученных результатов для КРП между алюминием и золотом следует, что поверхность золота содержала ртуть (как об этом уже говорилось в предыдущем пункте). Принимая для золота значение $\bar{\varphi}$ равным 4,695 эВ, таким методом для бериллия получаем $\bar{\varphi} = 3,91 \pm 0,05$ эВ.

Средние значения работы выхода магния [115] и бария [21, 86, 102] измерял Андерсон своим методом электронного пучка (§ 2, п. 4). Данные некоторых из этих измерений трудно назвать свежими, и поэтому их включение в обзор вряд ли уместно. Однако следует сказать, что Андерсон был одним из немногих исследователей в области физики поверхностей, работавших до 1940 г., чья вакуумная техника была достаточно хорошей, чтобы можно было относить его измерения к чистым поверхностям. Почти с полной уверенностью можно сказать, что он мог получать ультравысокий вакуум в экспериментальных трубках, хотя методы измерения столь низких давлений в то время разработаны еще не были. В течение длительного времени Андерсон использовал барий в качестве опорной поверхности, однако, к сожалению, в разных работах он делал различные предположения о величине работы выхода бария и к тому же пользовался различными подложками для бариевых пленок, что еще больше запутывает картину. Недавно Хопкинс и Ривьере [4] обсудили вопрос об

Таблица 4.18

Результаты измерений величины $\bar{\varphi}$ для щелочноземельных металлов: бериллия, магния и бария, эВ

Металл	Литература	$\bar{\varphi}$	Примечание
Бериллий	Симмонс [114]	$3,905 \pm 0,05$	
Магний	Андерсон [115]	$3,610 \pm 0,03$	Пленка на стекле
Барий	Андерсон [102]	$2,350 \pm 0,03$	То же
	Андерсон [21]	$2,420 \pm 0,05$	Пленка на вольфрам-фреме при 90 К
	Андерсон [86]	$2,660 \pm 0,01$	Пленка на тантале

измерениях методом КРП и смогли с помощью двух дополнительных результатов, полученных этим методом и заполнивших недостающее звено в цепи, найти рациональное объяснение результатам Андерсона для бария. Значения в табл. 4.18, взятые из работы Хопкинса и Ривьере, были получены в предположении, что средняя работа выхода поликристаллической вольфрамовой фольги равна 4,55 эВ.

6. Группа IIВ. Металлы: цинк, кадмий

Андерсон измерил методом электронного пучка $\bar{\phi}$ для цинка [116] и для кадмия. Он использовал барий в качестве опорной поверхности, и потому в табл. 4.19 приводятся значения, пересчитанные Хопкинсом и Ривьере [4] с использованием в качестве опорного значения при всех измерениях КРП $\bar{\phi}$ для поликристаллического вольфрама, равное 4,55 эВ. Помимо его измерений, единственно надежными для этой группы металлов являются фотоэлектрические измерения Зурмана и Ведлера [91] на цинке. Никто не пытался (или по крайней мере не публиковал результаты таких попыток) измерить работу выхода для ртути, что было бы интересно, поскольку ртуть — единственный металл, остающийся жидким при комнатной температуре.

Таблица 4 19

Результаты измерения величин $\bar{\phi}$ и $\overline{h\nu_0}^{**}$ для металлов группы IIВ: цинка и кадмия, эВ

Металл	Литература	$\bar{\phi}$	$\overline{h\nu_0}^{**}$	Примечание
Цинк	Андерсон [116]	$4,11 \pm 0,03$		Пленка на стекле
	Зурман и Ведлер [91]		4,33	Напыление 77 К, измерения 77 К
			4,33	Напыление 293 К, измерения 293 К
Кадмий	Андерсон [117]	$4,22 \pm 0,01$		Пленка на тантале

7. Группа IIIА. Металлы: алюминий, галлий, индий

Алюминий представляется наиболее интересным в контексте данной главы, поскольку его средняя работа выхода измерялась тремя различными методами: Митчеллы [103] использовали модификацию метода электронного пучка Андерсона, уже описанную в п. 4 (благородные металлы), Ривьере [67] применил ме-

тод Кельвина, а Симмонс [114] — метод пробоя. Значения для $\bar{\varphi}$ были получены в предположении, что $\bar{\varphi} = 4,55$ эВ для поликристаллического вольфрама в первых двух экспериментах и $\bar{\varphi} = 4,695$ эВ для золота — в третьем. Принимая во внимание эти предположения, а также учитывая, что в каждом случае использовались различные подложки, следует считать приведенные в табл. 4.20 результаты хорошо согласующимися между собой.

Таблица 4.20

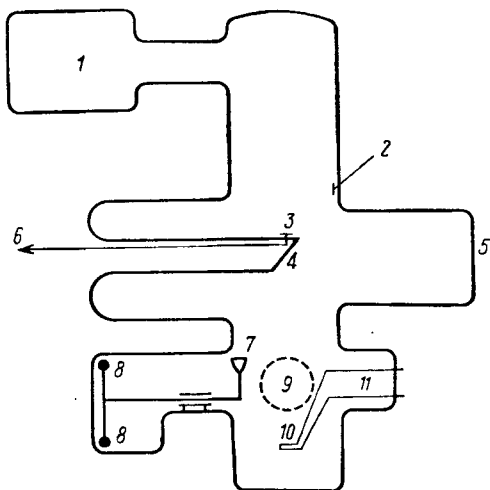
Результаты измерений величин $\bar{\varphi}$ и $\overline{h\nu_0}^{**}$ для металлов группы IIIA: алюминия, галлия и индия, эВ

Металл	Литература	$\bar{\varphi}$	$\overline{h\nu_0}^{**}$	Примечание
Алюминий	Митчеллы [103]	$4,24 \pm 0,03$		Электронный пучок Метод Кельвина Метод пробоя
	Ривьере [67]	$4,19 \pm 0,03$		
	Симмонс [114]	$4,09 \pm 0,05$		
Галлий	Зурман и Ведлер [91]		4,45	Напыление 273 К, измерения 293 К
Индий	Ван-Лаар и Шир [118]		$4,08 \pm 0,01$	Пленка на стекле
	Бедос [119]		$3,85 \pm 0,01$	Пленка на кварце

Для галлия и индия не производились измерения величины $\bar{\varphi}$; для этих двух металлов измерялась лишь величина $\overline{h\nu_0}^{**}$, которая близка к $\bar{\varphi}$. Экспериментальная установка, использованная Ван-Лааром и Широм [118] для исследования индия, приведена на фиг. 4.17, взятой из их работы. Чистый индий во время обычной процедуры вакуумной откачки и очистки молибденской ленты помещался в стеклянный сосуд 7. Когда давление становилось меньше 10^{-10} тор, сосуд при помощи магнитов опрокидывался, индий плавился и стекал на молибденовую полосу. Затем температура молибдена повышалась до тех пор, пока индий быстро не испарялся на стеклянный фотокатод 4. После прекращения испарения сразу же строились кривые Фаулера. Кривые были одинаковыми для пленок, напыленных в вакууме с давлениями $5 \cdot 10^{-10}$, $2 \cdot 10^{-10}$ и $< 10^{-10}$ тор, что говорит об отсутствии загрязнений.

Бедос [119] предпринял попытку измерить влияние магнитного поля на работу выхода железной, медной и индиевой пленок

на кварцевой подложке. Фактически измерялась величина $\overline{h\nu}_0^{**}$. Для железа был обнаружен очень слабый эффект, того же порядка, что и у предшествовавших авторов; эффект отсутствовал у меди, у индия же он оказался относительно большим. Например, при изменении магнитного поля от 0 до $5 \cdot 10^{-2}$ тесла значение ϕ увеличивалось с $3,85 \pm 0,01$ до $3,94 \pm 0,01$ эВ. Анализ результатов проводился методом Фаулера. Причина, почему индий



Фиг. 4.17. Схематическое изображение трубки, сконструированной Ван-Лааром и Широм [118] для измерения фотоэмиссионных параметров пленки индия.

1 — лампа Байярда-Альперта; 2 — контакт с анодом, образующим на стенках трубки; 3 — контакт с алюминиевым кольцом вокруг фотокатода; 4 — стеклянная поверхность фотокатода; 5 — кварцевое окно; 6 — к электрометру; 7 — стеклянный сосуд; 8 — запаянная в стекло арматура из мягкого железа; 9 — патрубок для откачки; 10 — молибденовая полоска для испарения индия; 11 — держатели полоски.

обладает таким большим эффектом в сравнении с железом, не обсуждалась. Значения ϕ при отсутствии магнитного поля помещены в табл. 4.20.

8. Группа IVA. Металлы: олово, свинец

Надежные измерения для этих металлов производились на напыленных в вакууме пленках. Бауман [120] изучал фотоэмиссию таких пленок при очень низких температурах после напыления при низких температурах и последующего отжига при высоких температурах, но такая обработка несущественно влияла на величину $\overline{h\nu}_0^{**}$. Если бы после низкотемпературной конденсации измерения проводились при комнатной температуре, то, вероятно, были бы получены большие колебания величины $\overline{h\nu}_0^{**}$, того же порядка, что Зурман и Ведлер обнаружили для многих металлов.

Измерения ϕ для свинца были проведены Андерсоном и Хантом [121] при помощи метода электронного пучка Андерсона,

а для олова — Симмонсом [114], применившим метод пробоя. Значения ϕ , приведенные для этих металлов в табл. 4.21, были получены на основе установленного Хопкинсом и Ривьере [66] значения средней работы выхода подвергнутого старению поликристаллического вольфрама.

Таблица 4.21

Результаты измерений величин $\bar{\phi}$ и $\overline{h\nu_0}^{**}$ для металлов группы IVA: олова и свинца, эВ

Металл	Литература	$\bar{\phi}$	$\overline{h\nu_0}^{**}$	Примечание
Олово	Симмонс [114]	$4,425 \pm 0,050$		
	Бауман [120]		$4,302 \pm 0,006$	Напыление 14 К, измерения 14 К
			$4,305 \pm 0,005$	Напыление 14 К, отжиг 90 К, измерения 20 К
Свинец	Андерсон и Хант [121] Бауман [120]	$3,83 \pm 0,02$	$4,284 \pm 0,005$	Напыление 14 К, отжиг 260 К, измерения 20 К
			$3,983 \pm 0,004$	Напыление 20 К, измерения 20 К
			$3,995 \pm 0,004$	Напыление 20 К, отжиг 90 К, измерения 20 К
			$4,013 \pm 0,004$	Напыление 20 К, отжиг 250 К, измерения 20 К

9. Группа IVB. Металлы: титан, цирконий, гафний

Для измерения эмиссионных параметров этой группы металлов применялись только поликристаллические образцы, и измерявшимися величинами были ϕ^{**} и $\overline{h\nu_0}^{**}$. Поскольку ни одна из этих величин не находится в простом соотношении с истинной работой выхода, то результаты просто собраны в табл. 4.22 и приводятся без дальнейших комментариев.

10. Группа VA. Полуметаллы: мышьяк, сурьма, висмут

Фотоэмиссия из металлов всех типов вблизи порога точно описывается теорией Фаулера—Дю Бриджа. Применение этой теории дано в § 2, п. 2. Наоборот, структура энергетических

Таблица 4.22

Результаты измерений величин φ^{**} и $\overline{h\nu_0}^{**}$ для металлов группы IVB: титана, циркония и гафния, эВ

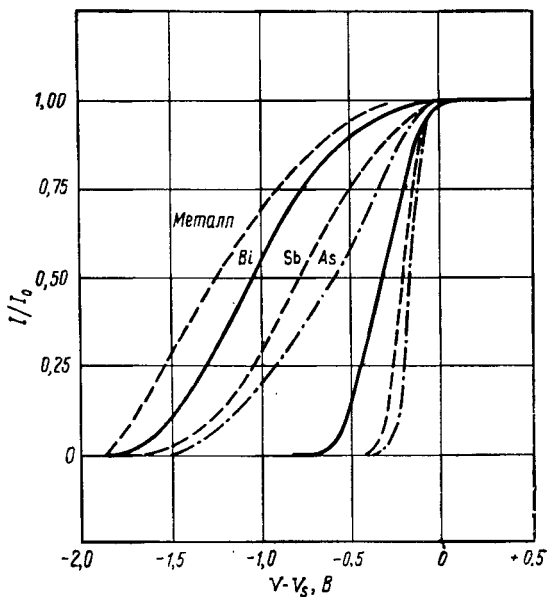
Металл	Литература	φ^{**}	$\overline{h\nu_0}^{**}$	Примечание
Титан	Зурман и Ведлер [91]		3,52	Напыление 77 К, измерения 77 К
			3,57	Напыление 383 К, измерения 293 К
Цирконий	Дюбуа и Попов [81]	4,1		
			4,0	
Гафний	Хягстрем [122] Дюбуа и Попов [81]	3,60 3,65		

полос и положение локализованных уровней в полупроводниках являются определяющими для фотоэмиссии из таких материалов, и обусловленные ими эффекты легко поддаются измерениям. Естественно предположить, что полуметаллы обладают промежуточными свойствами, поскольку структура их энергетических полос имеет сходство как со структурой полос металла, так и полупроводника. Апкер и др. [123] исследовали это предположение путем измерения спектрального и энергетического распределения фотоэмиссии из мышьяка, сурьмы и висмута. Эти три полуметалла исследовались в виде напыленных в вакууме пленок, кристаллическое строение которых, за исключением мышьяка, определялось по дифракции электронов. Поскольку мышьяк конденсируется при комнатной температуре в виде аморфного полупроводникового материала, то мышьяковая пленка нагревалась до тех пор, пока ее измеряемые характеристики не начинали изменяться в сторону сближения с характеристиками металлов, и на этой стадии предполагалось, что пленка имеет кристаллическое строение.

Вольт-амперные характеристики, полученные Апкером и др. [123], приведены на фиг. 4.18. Если V_0 — «останавливающий потенциал», т. е. потенциал, при котором отношение I/I_0 становится равным нулю, то значения $\overline{h\nu_0}^{**}$, определяемые из фиг. 4.18

при помощи соотношения $\overline{h\nu_0}^{**} = h\nu - e(V_s - V_0)$, составляют для висмута 4,34 эВ, для сурьмы 4,60 эВ, для мышьяка 4,72 эВ. На той же самой фигуре для непосредственного сопоставления

с кривыми висмута приведены ожидаемые характеристики металла с $\overline{h\nu}_0^{**} = 4,34$ эВ. Видно, что характеристики полуметалла лежат заметно ниже характеристики металла с тем же самым значением величины $\overline{h\nu}_0^{**}$. Это должно означать, что фотоэлектронный ток из состояний вблизи уровня Ферми в полуметаллах меньше, чем в металлах. Этот результат согласуется с теорией



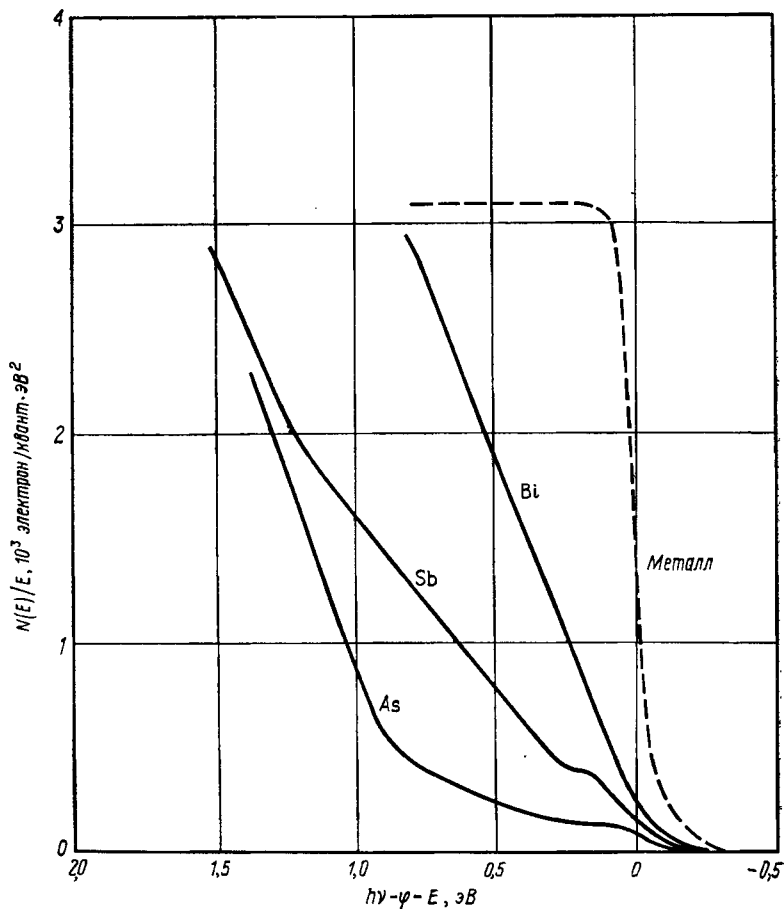
Фиг. 4.18. Вольт-амперные характеристики для полуметаллов, полученные Апкером и др. [123].

Для трех правых кривых $h\nu = 4,89$ эВ, для остальных $h\nu = 6,12$ эВ. Кривая с надписью «металл» получена для простого металла с $\overline{h\nu}_0^{**} = 4,34$ эВ и может быть непосредственно сопоставлена с кривой для висмута, для которого $\overline{h\nu}_0^{**}$ также равно 4,34 эВ.

полуметаллов, которая говорит, что у них как раз вблизи уровня Ферми слегка перекрываются две валентные полосы.

Когда была построена кривая энергетического распределения для одной длины волны, то обнаружилось резкое отличие от соответствующей кривой для металлов. Это показано на фиг. 4.19. Распределение для полуметаллов не похоже и на распределение для полупроводников, характеристики которых обычно гладкие. Различные особенности кривых, представленных на фиг. 4.19, обсуждаются в статье Апкера и др. Авторы смогли также подогнать кривые Фаулера к характеристикам спектрального

распределения. Этот результат может показаться противоречащим предыдущему, если не вспоминать, что спектральное распределение слабо чувствительно к отклонению от поведения,



Фиг. 4.19. Распределение фотоэлектронов по энергиям для полуметаллов при освещении монохроматическим светом с $h\nu=6,12$ эВ, полученное Апкером и др. [123].

Пунктирной кривой показано ожидаемое распределение для простого металла. Кривая для висмута имеет максимум (не показанный на фигуре), который меняет свое положение при изменении $h\nu$ от 5,42 до 6,12 эВ и исчезает при $h\nu=6,71$ эВ.

свойственного металлам. На энергетическое распределение это отклонение влияет непосредственно. Значения $\overline{h\nu}_0^{**}$, полученные из кривых Фаулера, приведены в табл. 4.23.

Таблица 4.23

Результаты измерения величины $\overline{h\nu_0}^{**}$ для полуметаллов: мышьяка, сурьмы и висмута, эВ

Материал	Литература	$\overline{h\nu_0}^{**}$	Примечание
Мышьяк	Апкер и др. [123]	4,79	
Сурьма	Апкер и др. [123]	4,56	
Висмут	Бауман [120]	4,170 ± 0,005	Напыление 12 К, измерения 12 К
		4,212 ± 0,010	Напыление 12 К, измерения 20 К
		4,231 ± 0,003	Напыление 12 К, отжиг 270 К, измерения 20 К
	Зурман и др. [124]	4,223 ± 0,006	Напыление 90 К, измерения 90 К
		4,288 ± 0,005	Напыление 293 К, измерения 293 К
		4,245 и 4,370	Напыление 293 К, измерения 90 К
	Апкер и др. [123]	4,26	

Зурман и др. [124] также провели фотоэлектрические измерения на висмутовых пленках и нашли, что после определенной обработки спектральные характеристики могут быть интерпретированы удовлетворительным образом, если предположить, что имеются два значения $\overline{h\nu_0}^{**}$ для поверхности. Другие исследователи при работе с напыленными пленками наблюдали аналогичное поведение характеристик, например Андерсон и Клемперер [93] в своих экспериментах по взаимодействию никелевых пленок с кислородом.

11. Группа VIII. Платиновая группа металлов: рутений, родий, иридий, палладий, платина

Для металлов этой группы характерны плохое окисление и сопротивление коррозии. Образующиеся окислы могут быть разрушены нагреванием до температур свыше 1550° С, так что, казалось бы, нетрудно получить чистые поверхности этих металлов. Однако удаление других посторонних соединений может оказаться более трудным делом. Систематического исследования возможности получения чистых поверхностей металлов платиновой группы простым нагреванием не проводилось.

Единственным косвенным свидетельством такой возможности является эксперимент Ривьере¹⁾, который при измерении средней работы выхода $\bar{\varphi}$ рутениевой поликристаллической фольги обнаружил монотонное уменьшение $\bar{\varphi}$ при электронной бомбардировке до тех пор, пока выделялся газ. Когда газ переставал выделяться, дальнейших изменений $\bar{\varphi}$ не было. Это не является полным доказательством чистоты поверхности, но именно такого поведения следовало бы ожидать, если бы поверхность таким путем очищалась. Поэтому измерения термоэлектронной эмиссии, выполненные Дюбуа и Поповым [81], и фотоэлектрические

Таблица 4.24

Результаты измерения эмиссионных параметров для платиновой группы металлов: рутения, родия, иридия, палладия и платины, эВ

Металл	Литература	$\bar{\varphi}$	φ^{**}	$\overline{h\nu}_0^{**}$	Примечание
Рутений	Ривьере *	4,730 ± 0,010			Поликристаллическая фольга
		4,865 ± 0,005			Пленка на вольфраме
Родий	Дюбуа и Попов [81]		4,72		
Иридий	Дюбуа и Попов [81]		4,57		
Палладий	Зурман и Ведлер [91]			4,95	Напыление 77 К, измерения 77 К
				5,40	Напыление 388 К, измерения 293 К
	Джакель и Вагнер [76]			4,95 ± 0,05	Пленка на тантале
Платина	Дюбуа и Попов [81]		5,36	4,6	Поликристаллическая фольга
					5,48
	Зурман и Ведлер [91]			5,63	Напыление 293 К, измерения 293 К

* Неопубликованная работа.

¹⁾ J. C. Rivière, неопубликованная работа.

измерения Джакеля и Вагнера [76] можно считать относящимися к чистым поверхностям, хотя поверхности и были поликристаллическими, а потому пятнистыми. Другие измерения для платиновых металлов производились на пленках, напыленных в вакууме (табл. 4.24).

12. Актиниды: торий, уран

Исследования этих двух металлов находятся в интересном соотношении друг с другом: торий и его соединения уже свыше полустолетия представляют промышленный интерес; аналогичный интерес к урану возник сравнительно недавно. Вследствие этого эмиссионные свойства тория и торированных нитей многократно измерялись многими исследователями, а измерения аналогичных параметров для урана очень скудны. Однако, несмотря на это несоответствие, нельзя сказать, что свойства чистых поверхностей тория известны лучше, чем урана, поскольку почти все измерения на тории проводились в те времена, когда техника ультравысокого вакуума не существовала, и ториевые поверхности, несомненно, содержали посторонние включения. Тот факт, что между всеми ранними измерениями на тории имелось замечательное согласие (см. [126]), говорит лишь о том, что включения в тории легко воспроизводятся. Вероятно, они представляли собой слой окисла одной и той же толщины, поскольку известно, что ThO_2 стабилен вплоть до температуры 2250°C .

Самые последние измерения на тории [126] были выполнены как на напыленной в вакууме пленке, так и на фольге. Тогда как поверхности пленок несомненно являлись чистыми, о чистоте поверхности фольги можно говорить лишь после интерпретации поведения средней работы выхода ϕ . После того как выделение газа при нагревании фольги до 1900 K путем электронной бомбардировки прекращалось, значение ϕ непрерывно росло при нагревании вплоть до $3,71 \pm 0,01 \text{ эВ}$, а при дальнейшей бомбардировке не изменялось. Было высказано мнение, что при нагревании имела место внутренняя диффузия поверхностного кислорода, и поверхность в конечном счете становилась химически чистой. Это подтверждалось тем фактом, что предельное значение ϕ превышало любое другое значение, полученное для какого-либо эмиссионного параметра. Хотя никаких других измерений, доказывающих или опровергающих это утверждение, до сих пор не было проведено, вполне возможно, что определенное количество кислорода остается на поверхности даже тогда, когда ϕ достигает своего предельного постоянного значения. При аналогичных экспериментах с урановой фольгой Ривьере [105] предполагал, что после длительного нагревания в конечном счете

поверхностные условия становятся стабильными: поверхность представляет собой либо поверхность монооксида UO , либо пятна монооксида и чистого металла. Подобное предположение для тория неприменимо, так как не известно, существует ли ThO .

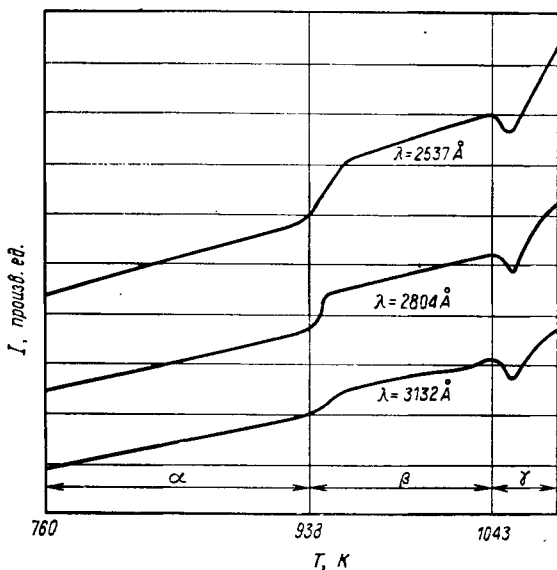
Уран является необычным металлом в том смысле, что у него имеются две критические температуры: $665^\circ C$, при которой происходит переход из α -состояния (орторомбическая решетка) в β -состояние (тетрагональная решетка), и $769^\circ C$, при которой происходит переход из β - в γ -состояние (объемноцентрированная кубическая решетка). Поскольку обе эти температуры лежат в удобном диапазоне и близки между собой, то уран представляет собой идеальный материал для изучения влияния кристаллической структуры на эмиссионные свойства. Фрай и Кардуэлл [127] провели такие исследования, изучая фотоэмиссию из урановой ленты. Из их описания режима нагрева не ясно, являлась ли лента монокристаллом или имела поликристаллическое строение в каждом температурном диапазоне, соответствующем трем возможным строениям решетки. Не ясно также, какую ориентацию имела бы поверхность ленты, если бы последняя была монокристаллом. При непродолжительном нагреве урановой фольги до $700^\circ C$ первоначальная преимущественная ориентация кристаллов нарушается и фольга превращается в совокупность произвольным образом ориентированных кристаллов, но что происходит, если она нагревается до темпе-

Таблица 4.25

Результаты измерений эмиссионных параметров актинидов: тория и урана, эВ

Металл	Литература	ϕ	φ^{**}	$\overline{h\nu}_0^{***}$	Примечание
Торий	Ривьере [126]	$3,44 \pm 0,01$			α -пленка на вольфрам
		$3,71 \pm 0,01$			Поликристаллическая фольга
Уран	Ривьере [105]	$3,19 \pm 0,01$	$3,47 \pm 0,03$		α -пленка на вольфрам
	Блотт и Хопкинс [129]	$3,63 \pm 0,01$			То же
	Раух и Торн [128]				γ -пленка на вольфрам
	Фрай и Кардуэлл [127]				$3,47 \pm 0,01$
				$3,52 \pm 0,01$	β -уран
				$3,39 \pm 0,01$	γ -уран

ратуры около 1000°C и поддерживается при ней в течение многих сотен часов, неизвестно. Поэтому следует предполагать, что измеряемым Фраем и Кардуэллом параметром служил $h\nu_0^{**}$. Из табл. 4.25 видно, что $h\nu_0^{**}$ изменяется при изменении кристаллической структуры, но не сильно. Измерялось также отношение фототока к интенсивности света для трех длин волн; ре-



Фиг. 4.20. Зависимость фототока, отнесенного к интенсивности света, от температуры при трех длинах волн для урановой поликристаллической ленты, совершающей при изменении температуры фазовые переходы: $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$

Из работы Фрая и Кардуэлла [127].

зультаты приведены на фиг. 4.20, из которой ясно видно, что вблизи критических температур происходит заметное изменение фотоэмиссионных свойств.

Другими недавно проведенными экспериментами на уране были измерения величины φ^{**} Раухом и Торном [128] и величины $\bar{\varphi}$ Ривьере [105], а также Блоттом и Хопкинсом¹⁾. Во всех этих трех случаях уран находился в виде пленки, напыленной в вакууме на поверхность подвергнутой старению вольфрамовой фольги. Поскольку Раух и Торн проводили измерения термоэлектронной эмиссии в диапазоне температур $1200\text{--}1550\text{ K}$, то их значение $3,47 \pm 0,03\text{ эВ}$ следует отнести к γ -состоянию урана.

¹⁾ В. Н. Blott, В. J. Hopkins, неопубликованная работа, на которую есть ссылка в [129].

Два измерения $\bar{\phi}$ проводились при комнатной температуре и на первый взгляд в одинаковых условиях, однако их результаты сильно разошлись между собой. Блотт и Хопкинс считают, что применявшийся Ривьере экспериментальный метод получения урановой пленки приводил к посторонним включениям либо в одну, либо в обе поверхности — урана и вольфрама. Но их утверждения не могут считаться обоснованными, пока не опубликованы все детали их работы.

13. Элементарные полупроводники: кремний, германий

Промышленный интерес к кремнию и германию возник сравнительно недавно, но объем уже опубликованных статей, касающихся измерения работы выхода и фотоэмиссии этих материалов, уступает только вольфраму. Более того, следует заметить, что вообще в этом случае экспериментальная техника и понимание стоящих проблем находятся на более высоком уровне, чем во многих измерениях на металлах.

Самая ранняя статья в этой области принадлежит Апкеру и др. [130]. Она датирована 1948 г., и тем не менее изложенные в ней теория, техника, условия эксперимента и результаты являются все еще вполне приемлемыми. В то время было трудно получить монокристалл германия, и авторы были вынуждены работать с напыленными пленками. Они описали и применили фотоэлектрический метод задерживающего потенциала, а не метод Фаулера, который к полупроводникам, естественно, неприменим. В их установке металлический эмиттер помещался в центре сферического коллектора с работой выхода ϕ_c и освещался светом фиксированной частоты, такой, что энергия фотонов $h\nu$ превышала ϕ_c . Ток с эмиттера на коллектор строился в функции задерживающего потенциала между ними V . При «останавливающем потенциале» V_0 ток обращался в нуль, при этом

$$eV_0 = h\nu - e\phi_c, \quad (3.2)$$

и таким образом можно было определить величину ϕ_c . Строго говоря, уравнение (3.2) справедливо только при 0 К, однако температурная поправка вплоть до 300 К пренебрежимо мала. После этого металлический эмиттер заменялся полупроводниковым с работой выхода ϕ , и при тех же условиях освещения строилась другая кривая потенциала задержки. Приложенное напряжение V_s , при котором фототок достигает насыщения, равно КРП, т. е.

$$V_s = \phi_c - \phi, \quad (3.3)$$

и таким образом может быть определена работа выхода ϕ .

В экспериментах Апкера и др. на напыленных пленках, конечно, измерялась величина $\bar{\varphi}$, а не φ . Экстраполяция кривой задерживающего потенциала до пересечения с осью напряжений дает точку V_0' , с помощью которой может быть оценена величина δ — расстояние от верхней границы валентной зоны до уровня Ферми, поскольку

$$\delta = e(V_0 - V_0'). \quad (3.4)$$

Другими словами, в случае, когда нет дискретных уровней между валентной зоной и зоной проводимости, с которых может происходить фотоэмиссия, порог фотоэффекта определяется соотношением

$$h\nu_t = e\varphi + \delta \quad (3.5)$$

или для пятнистой поверхности

$$h\nu_t = e\bar{\varphi} + \delta. \quad (3.6)$$

Апкер и др. нашли, что для почти 50 пленок германия, напыленных в различных вакуумных условиях, начиная от $5 \cdot 10^{-7}$ тор и вплоть до ультравысокого вакуума (хотя авторы и не имели возможности его измерить), значения φ лежат в диапазоне от 4,66 до 4,80 эВ, причем большинство значений группируются вблизи последнего значения. Из их описания не ясно, какой тип проводимости имели пленки; впрочем, в толстом поверхностном слое напыленные пленки германия, по-видимому, всегда p -типа. Они нашли также, что $\delta = 0,18$ эВ, что означает изменение $h\nu_t$ от 4,84 до 4,98 эВ. Эти результаты сравниваются в табл. 4.26 с результатами других исследователей.

Через несколько лет Диллон и Фарнсворс [131] и Аллен и Фаулер [132] опять заинтересовались работой выхода германия, причем их статьи были опубликованы почти одновременно. Измерения этих двух групп ученых сходны между собой в том отношении, что впервые в такого рода исследованиях использовался монокристалл германия, и в том, что обе группы применили для нахождения КРП метод Кельвина. Однако эти эксперименты преследовали различные цели: Диллон и Фарнсворс хотели определить абсолютное значение работы выхода, а Аллен и Фаулер интересовались только разницей работы выхода для различных граней монокристалла германия. К сожалению, нельзя считать, что очень тщательные измерения Диллона и Фарнсворса дали абсолютное значение работы выхода для различных граней монокристалла германия, поскольку авторы сделали одно неправильное фундаментальное предположение. В их эксперименте кажущийся фотоэлектрический порог $\overline{h\nu_0^{**}}$ опорной поверхности (несомненно, пятнистой) золотой пластинки

измерялся методом Фаулера, после чего методом Кельвина определялась КРП между опорной поверхностью и кристаллом германия. Ошибка авторов состояла в предположении, что после этого можно подставлять значение $\overline{h\nu_0^{**}}$ в выражение для КРП, чтобы находить φ для исследуемой грани кристалла. Метод Кельвина дает разность между *истинной* работой выхода с однородной поверхности и *средней* работой выхода с пятнистой поверхности, и непозволительно предполагать, что $\overline{h\nu_0^{**}} = \overline{\varphi}$, если не доказано экспериментально, что при данной температуре эксперимента эти величины случайно совпадали. Это не имеет места для золота, как видно из табл. 4.17, и не существует достаточных оснований для подобного предположения в случаях серебра и меди. Результаты Диллона и Фарнsworthа могут поэтому служить только для оценки КРП между отдельными гранями кристалла германия. Однако даже эта оценка не совсем прямая, поскольку применялись образцы германия с различным типом и величиной проводимости. Сравнение их результатов, где возможно, с результатами Аллена и Фаулера проделано в табл. 4.26.

Таблица 4.26

Контактная разность потенциалов между гранями монокристаллов германия, В

Литература	Сопротивление	$\varphi(100) - \varphi(110)$	$\varphi(110) - \varphi(111)$	Примечание
Диллон и Фарнsworth [131]	42—50 Ом · см, собственное 1—8 Ом · см, л-тип	$-0,010 \pm 0,020$	$-0,060 \pm 0,020$	Нагрев при 700° С в течение 100 ч, 1 ч ионной бомбардировки
Аллен и Фаулер [132]	0,005 Ом · см, л-тип	$0,064 \pm 0,005$	$0,013 \pm 0,005$	Нагрев при 750° С в течение 4 ч, травление
	40 Ом · см, р-тип	$0,055 \pm 0,009$	$0,013 \pm 0,009$	Ионная бомбардировка и отжиг при 500° С
	0,1 Ом · см, р-тип	$0,045 \pm 0,009$	$0,022 \pm 0,009$	Нагрев при 400° С в течение 4 ч, ионная бомбардировка и отжиг при 500° С

Аллен и Фаулер вырезали грани своих монокристаллов Ge параллельно плоскостям (001), (110), (111), и $(\overline{111})$. Используя

в качестве опорной поверхности плоскость (110) никеля, они измеряли КРП между парами кристаллических плоскостей методом Кельвина. Если бы была известна работа выхода никеля для плоскости (110), то их значения КРП давали бы абсолютное значение работы выхода для отдельных граней кристалла германия, однако она, к сожалению, до сих пор неизвестна. Их результаты приводятся в табл. 4.26, в которой даны также некоторые результаты Диллона и Фарнswortha. Поскольку у последних каждый кристалл имел разное сопротивление, то сравнение возможно только качественное; тем не менее между двумя наборами чисел нет никакого соответствия.

Таблица 4.27

Контактная разность потенциалов между гранями монокристалла кремния, эВ

Литература	Сопротивление	$\varphi(100) - \varphi(111)$	$\varphi(110) - \varphi(111)$
Диллон и Фарнsworth [133]	56 Ом · см, <i>p</i> -тип	$0,15 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$
Аллен [134]	15 Ом · см, <i>p</i> -тип	$0,17 \pm 0,05$	

Впоследствии Диллон и Фарнsworth [133] повторили свои измерения, заменив германий на кремний, но опять допустили указанную выше экспериментальную ошибку. Эта ошибка вдвойне обидна, поскольку в остальном по своей тщательности этот эксперимент может служить образцом в области физики поверхности. Полученные ими значения КРП между различными гранями кристалла кремния сопоставляются в табл. 4.27 с результатами Аллена.

Аллен [134] правильно использовал метод Кельвина для измерения работы выхода граней кристалла кремния, поскольку в качестве опорной поверхности он взял грань (113) монокристаллической вольфрамовой ленты, для которой значение φ^* находилось в той же самой трубке перед каждым измерением по методу Кельвина. Единственная ошибка в подстановке φ^* в выражение для КРП обусловлена ничтожным возрастанием работы выхода грани вольфрама (113) при изменении температуры от 0 до 300 К. Процедура очищения поверхности кремния, состоящая из травления в смеси кислот HF—HNO₃, последующей промывки и нагревания в вакууме до 1550 К, была разработана посредством наблюдения картины холодной эмиссии из кремниевого острия для различных вариантов предварительной обработки образца. Утверждение автора о том, что картина воспроизводилась в том же виде для образцов, вырезанных из различных кристаллов, для которых коэффициент прилипания при

действии активных газов был порядка 10^{-2} , служит доказательством чистоты поверхности. Единственный недостаток такого метода очищения поверхности — образование на ней толстого слоя с вырожденной проводимостью p -типа независимо от концентрации примеси или ее типа в толще образца. Ввиду этого большинство последующих экспериментов производилось методом раскола образца в вакууме. Результаты Аллена для кристалла p -типа с сопротивлением $15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ следующие: $\varphi(100) = 4,91 \pm \pm 0,05 \text{ эВ}$ и $\varphi(111) = 4,74 \pm 0,05 \text{ эВ}$. Интересно, что когда Эйсингер [135] проводил измерения порога фотоэффекта $h\nu_t$ для таких же образцов, вырезанных из такого же кристалла, то, строя (выход) $^{1/2}$ в функции $h\nu$ и экстраполируя к нулевому полю, он нашел, что $h\nu_t(111) = 4,72 \pm 0,03 \text{ эВ}$ при 300 К . Вывод, естественно, состоит в том, что при комнатной температуре поверхность является вырожденной p -типа и заполненные уровни действительно лежат очень близко к уровню Ферми. Ниже мы увидим, что для полученной методом раскола поверхности кремния разница между φ и $h\nu_t$ составляет по крайней мере $0,3 \text{ эВ}$ во всем диапазоне изменения концентрации примеси.

Хейнеман [136] повторил эксперименты Апкера и др. [130], используя фотоэлектрический метод задерживающего потенциала, но проводил их не с напыленными в вакууме пленками, а с поверхностями германия, полученными методом раскола кристалла. Он не приводит величины сопротивления своего образца; его результат для германия n -типа: $\varphi(111) = 4,75 \text{ эВ}$. Он также нашел, что $\delta = 0,20 \text{ эВ}$, откуда следует $h\nu_t(111) = 4,95 \text{ эВ}$. Эти результаты приведены в табл. 4.29.

Ван-Лаар и Шир [137] показали, что фотоэмиссия с поверхности грани (111) кристалла кремния как p -, так и n -типа, полученной методом раскола в вакууме, во всем диапазоне $h\nu$ подчиняется закону

$$Y = A (h\nu - E_0)^{3/2}, \quad (3.7)$$

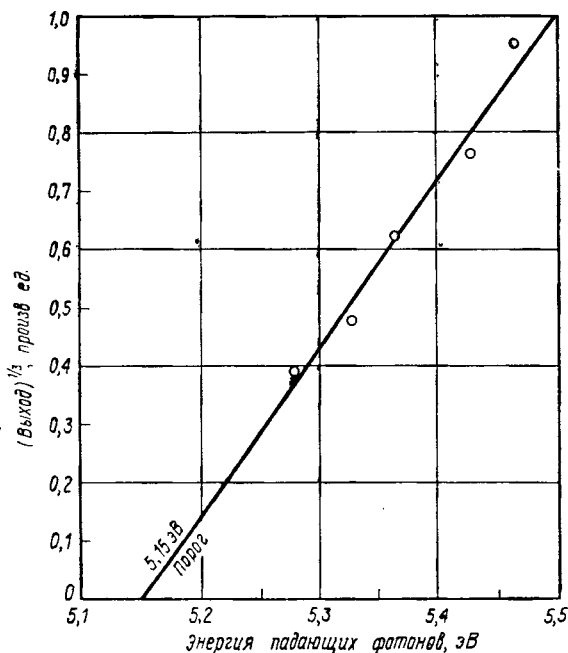
если $E_0 = 5,4 \text{ эВ}$. Однако вблизи порога имеется значительный длинноволновый хвост, не удовлетворяющий соотношению (3.7). После этого Гобели и Аллен [138] в работе, которая будет детально обсуждаться ниже, показали, что для различных полупроводников правильный закон непосредственно вблизи порога имеет вид

$$Y = A (h\nu - h\nu_t)^3. \quad (3.8)$$

Если экспериментальные точки из области хвоста, выход фотоэффекта в которых с разумной точностью может быть получен из диаграмм Ван-Лаара и Шира, перестроить в соответствии с законом (3.8), то они очень хорошо уложатся на прямую линию, как это видно из фиг. 4.21. Экстраполяция к значению

$Y=0$ дает для порога $h\nu_i(111)$ значение $5,15+0,02$ эВ, что точно согласуется со значением, полученным Алленом и Гобели [139] в широком диапазоне концентраций примеси. Ван-Лаар и Шир использовали кристалл p -типа с концентрацией акцепторов 10^{16} см $^{-3}$.

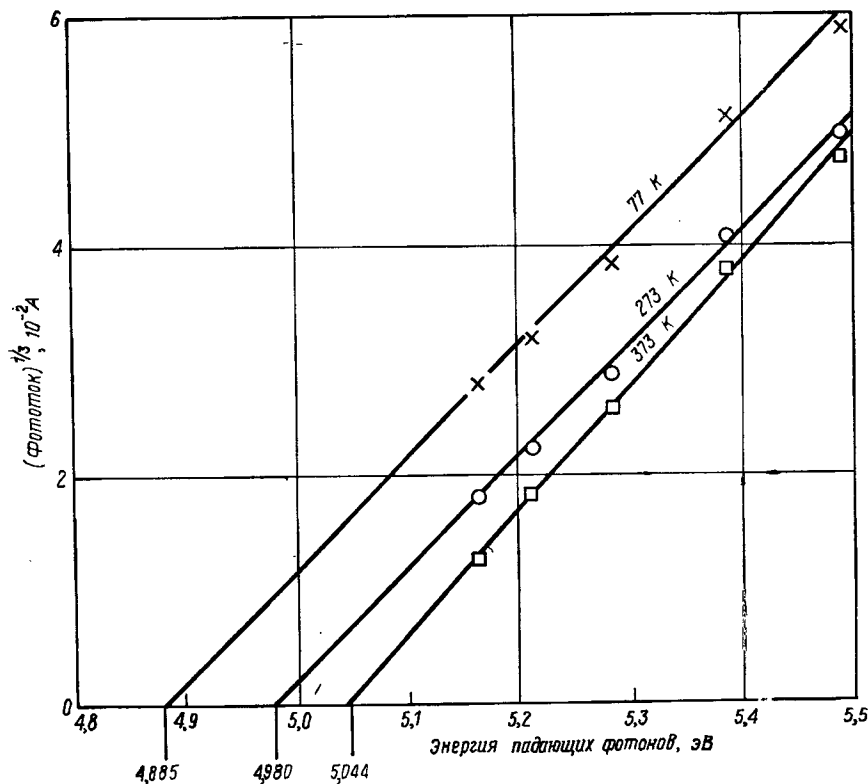
Если не считать работы Зурмана и др. [140], то все последние измерения фотоэффекта кремния и германия выполнены



Фиг. 4.21. Результаты фотоэлектрических измерений Ван-Лаара и Ширы [137] для граней (111), полученных расколом кристалла кремния в вакууме.

в классических работах Аллена и Гобели в «Белл телефон лаборатори». Чтобы собрать воедино все работы последних лет, начнем рассмотрение с измерений Зурмана и др. Эти авторы выполнили ряд тщательных экспериментов с напыленными в вакууме пленками германия, но допустили серьезную ошибку в анализе своих результатов, которая привела их к совершенно ошибочным выводам. Ошибка состояла в использовании метода Фаулера для анализа фотоэффекта полупроводников, тогда как хорошо известно, что метод Фаулера применим только к фотоэмиссии металлов. Авторы пошли даже дальше этого; когда они обнаружили, что из пяти экспериментальных точек, полученных

для каждой температуры образца, только три совпадают с кривой Фаулера, то они подогнали к двум оставшимся точкам *другую* кривую Фаулера. Таким образом они получили для каждой температуры два порога фотоэффекта, причем оба, конечно, ложные.



Фиг. 4.22. Правильный анализ результатов фотоэлектрических измерений Зурмана и др. [140] на напыленных в вакууме пленках германия.

Если взять теперь результаты Зурмана и др., приведенные на фиг. 3.1 их статьи, и перестроить кривые корректным способом, откладывая по одной оси (выход)^{1/3}, а по другой энергию фотонов, то экспериментальные точки хорошо уложатся на прямую линию, и для каждой температуры получится *единственный* порог. Результаты такого построения приведены на фиг. 4.22. Получаемые таким образом пороги составляют: для «неупорядоченной» пленки при 77 К $4,885 \pm 0,025$ эВ, для пленки, подвергнутой отжигу при температуре 293 К, $4,980 \pm 0,020$ эВ и для пленки,

подвергнутой отжигу при температуре 373 К, $5,044 \pm 0,010$ эВ. Как видно из табл. 4.28, результаты для пленки, подвергнутой отжигу при 293 К, согласуются с полученными Апкером и др.

Таблица 4.28

Результаты измерения величин $\bar{\varphi}$ и $h\nu_0$ для напыленных в вакууме пленок германия, эВ

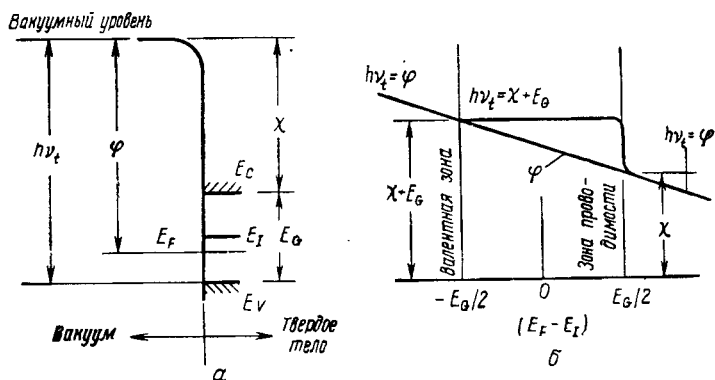
Литература	$\bar{\varphi}$	$h\nu_t$	Примечание
Апкер и др. [130]	4,66—4,80	4,84—4,98	Напыление 293 К, измерения 293 К
Зурман и др. [140]		4,885 \pm 0,025 ¹⁾	Напыление 77 К, измерения 77 К
		4,980 \pm 0,020 ¹⁾	Напыление 77 К, отжиг 293 К, измерения 77 К
		5,044 \pm 0,010 ¹⁾	Напыление 77 К, отжиг 373 К, измерения 77 К

¹⁾ Числа получены пересчетом экспериментальных данных согласно правильной теории; см. текст.

Работа выхода для полупроводника или металла есть разность между энергией электрона на уровне Ферми вблизи поверхности и энергией покоящегося электрона в вакууме на больших расстояниях от поверхности. Для однородной поверхности металла порог фотоэффекта при 0 К равен $h\nu_0 = e\varphi$. Однако порог фотоэффекта полупроводника $h\nu_t$ почти никогда не равен работе выхода, поскольку пороговая энергия фототока — это та энергия, которую необходимо сообщить электрону, чтобы выбить его с наивысшего заполненного уровня в вакуум. Высший заполненный уровень обычно лежит вблизи верхней границы валентной полосы, а не есть, как в металле, уровень Ферми. Если нет изгиба валентной зоны и зоны проводимости вблизи поверхности, т. е. отсутствуют поверхностные уровни, то расположение энергетических уровней соответствует приведенному на фиг. 4.23, а, где χ — сродство к электрону, E_G — ширина запрещенной зоны, E_F — уровень Ферми, E_C — нижняя граница зоны проводимости, E_V — верхняя граница валентной зоны, E_t — положение уровня Ферми для собственного полупроводника. Очевидно, что $h\nu_t = \chi + E_G$.

Уровень Ферми может быть с помощью соответствующих примесей смещен: вниз — для проводимости p -типа, вверх — для

n -типа. Если зоны прямые, то при сдвиге E_F поверхностных состояний не возникает и измеряемое значение φ изменяется, как видно из фиг. 4.23, б, на ту же самую величину $E_F - E_I$. С другой стороны, порог $h\nu_t$ должен оставаться постоянным и равным $\chi + E_G$ до тех пор, пока E_F не приблизится к краю одной из зон на расстояние порядка нескольких kT . В этом случае порог должен резко измениться и стать равным φ , поскольку высшим заполненным уровнем в этом случае будет уровень Ферми. В действительности же в запрещенной зоне обычно существуют поверхностные уровни, в результате чего изменение величины φ не

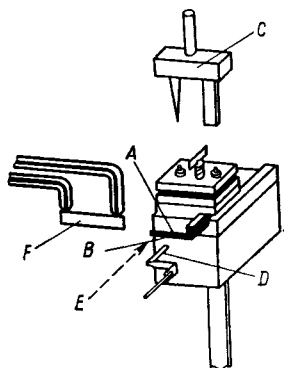


Фиг. 4.23. *a* — диаграмма энергетических уровней для плоской зоны при отсутствии поверхностных состояний полупроводника; *b* — ожидаемое изменение порога фотоэффекта и работы выхода для условий *a*.

следует закону изменения величины $E_F - E_I$ и энергетические зоны изгибаются вблизи поверхности. Поэтому следует ожидать, что при изменении концентрации примеси обе величины, и φ и $h\nu_t$, будут вести себя не так, как предсказывает фиг. 4.23, б.

Аллен и Гобели [139] предложили остроумный способ измерения φ и $h\nu_t$ во всем диапазоне концентраций примесей от вырожденной проводимости p -типа до вырожденной проводимости n -типа, состоящий в помещении в вакуум длинных образцов каждого типа проводимости, сопротивление которых по длине меняется непрерывным образом от собственного до вырожденного, с последующим многократным раскалыванием кристалла. Каждый раскол образует грани с различным уровнем примесей. На фиг. 4.24 показано устройство для закрепления и раскола кристалла. Деталь *C* служит для освобождения закрепленного кристалла *A*, подачи его на требуемое расстояние вперед, закрепления кристалла, нанесения на верхней поверхности царапины и раскола кристалла. Измерения производятся методом Кельвина. Сначала измеряется КРП между молибденовым зондом *D* и

монокристаллической вольфрамовой лентой F , а затем между зондом и свежееобразованной гранью кремния. Вычитание одного значения из другого дает КРП между монокристаллами вольфрама и кремния. Поскольку величина $h\nu_0^*$ может быть измерена для вольфрама независимым способом, то может быть получено значение ϕ для кремния. Хотя эта процедура является длительной и хлопотной, но она, очевидно, дает истинное значение ϕ кремния. Измерения порога $h\nu_t$ каждой свежееобразованной

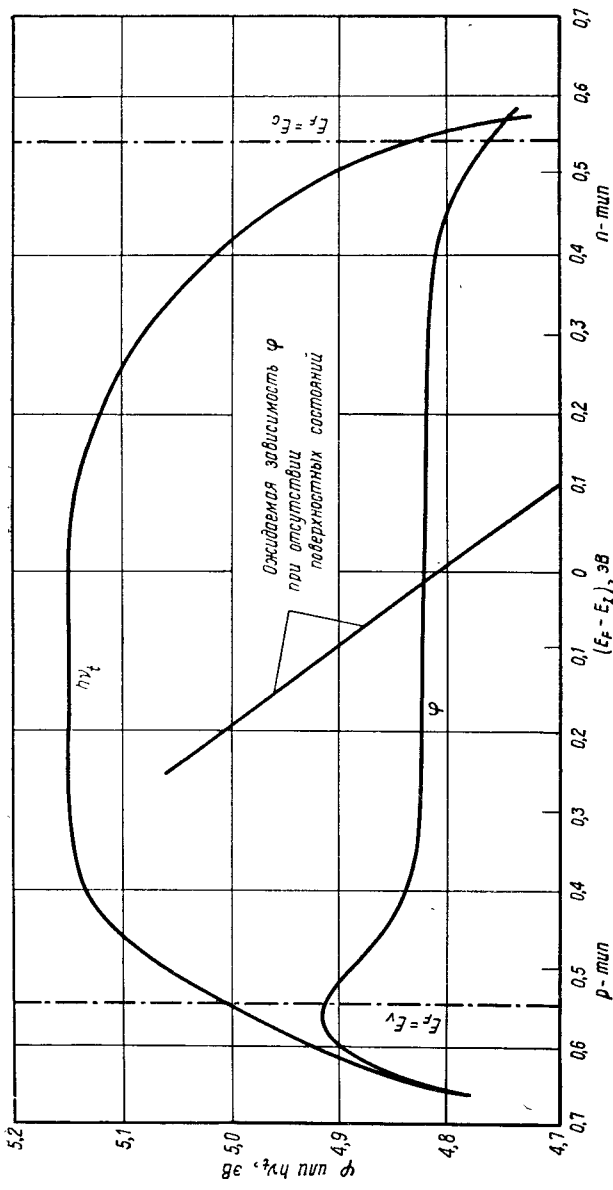


Фиг. 4.24. Устройство, использованное Алленом и Гобели [139] для последовательного раскола в вакууме длинного кристалла полупроводника.

грани кремния проводились освещением кремния монохроматическим ультрафиолетом E через кварцевое окно и собиранием фототока на всю поверхность внутри трубки. Порог $h\nu_t$ для каждой поверхности точно определялся построением кривой зависимости выхода в степени $1/3$ от $h\nu$ и ее экстраполяцией к $Y=0$.

Полученные результаты суммированы на фиг. 4.25, взятой из статьи Аллена и Гобели. На каждом краю диапазона изменения концентрации примеси кажущийся фотоэлектрический порог становится равным ϕ , как это предсказывает модель фиг. 4.23, *a*, когда уровень Ферми приближается к границам зон. В широкой области величина ϕ остается постоянной на уровне 4,83 эВ, а порог $h\nu_t$ остается постоянным на 0,3 эВ выше. Обе величины на границе области быстро стремятся к вырожденным значениям. Поскольку величина ϕ почти инвариантна, то модель фиг. 4.23, *a* неприменима, и, следовательно, существуют поверхностные состояния, которые компенсируют эффект изменения концентрации примеси в образце, поддерживая уровень Ферми постоянным за счет изгиба зон. Аллен и Гобели пришли к выводу, что значение $h\nu_t$ в максимуме кривой фиг. 4.25 является истинным фотоэлектрическим порогом, так что $h\nu_t = 5,15 \pm \pm 0,08$ эВ.

Эта же техника впоследствии была применена Алленом и Гобели [141] к кристаллу германия с соответствующими



Ф и г. 4.25. Результаты Аллена и Гобели для плоскости (111) кремния.

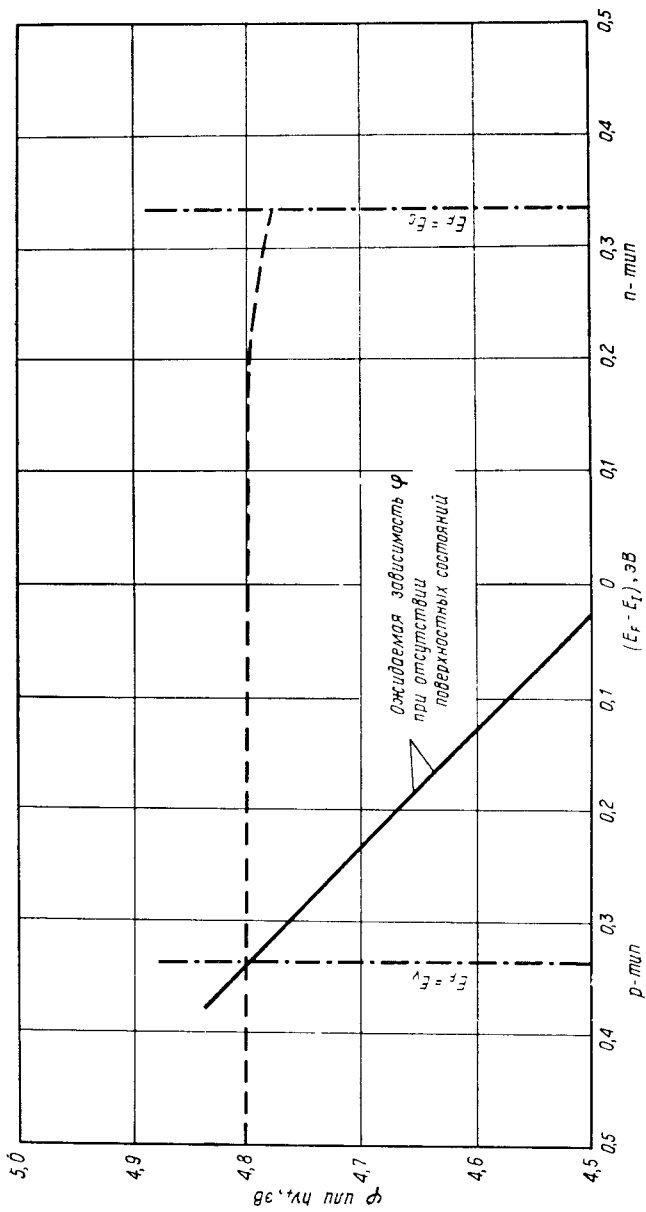
концентрациями примесей, и результаты измерений приведены на фиг. 4.26. Сравнение с фиг. 4.25 показывает резкое различие между двумя полупроводниками. Для германия величина φ (111) остается постоянной в пределах ошибок измерений во всем диапазоне изменения концентрации примеси на уровне $4,80 \pm 0,05$ эВ, указывая на постоянство уровня Ферми при всех условиях. Кроме того, порог $h\nu_t$ остается не только постоянным во всем диапазоне, но он равен $4,80 \pm 0,04$ эВ, что говорит о равенстве величин φ и $h\nu_t$. Сравним этот результат с представленным на фиг. 4.25 для кремния, где порог $h\nu_t$ остается постоянным только в центральной области кривой и он на 0,3 эВ выше, чем φ . Результаты для германия могут означать только, что фотоэмиссия происходит с заполненных уровней, лежащих на уровне Ферми или чуть ниже. Могут быть две возможности: а) имеются поверхностные уровни, лежащие выше валентной зоны близко к уровню Ферми, и б) верхняя граница валентной зоны сама лишь на несколько kT ниже уровня Ферми. Гобели и Аллен более вероятной считают вторую возможность. Если это так, то все исследованные поверхности раскола имели вырожденную проводимость p -типа. Все эти результаты, а также результаты Хейнемана [136] собраны в табл. 4.29.

Таблица 4.29

Результаты измерения работы выхода и порога фотоэффекта для грани (111) германия, эВ

Литература	Сопротивление	φ	$h\nu_t$	Примечание
Хейнеман [136]	n -тип	4,75	4,95	Раскол
Гобели и Аллен [141]	От $9,3 \cdot 10^{-4}$ Ом · см p -типа до $7,1 \cdot 10^{-4}$ Ом · см n -типа	$4,80 \pm 0,05$	$4,80 \pm 0,04$	Раскол
	p -тип	4,61	4,74	Раскол, нагрев до 450 К

Если поверхности раскола кремния и германия подвергались нагреву соответственно до 1000 и 450 К, то структура поверхности перестраивалась, она переходила в состояние с меньшей энергией. Такая же структура получается при ионной бомбардировке и отжиге. В работе Аллена и Гобели [142] приводятся результаты измерений φ и $h\nu_t$ для поверхности раскола кремния до и после нагрева, а в работе Гобели и Аллена [141] — те же данные для германия. Для образца кремния p -типа с сопротивлением 200 Ом · см, нагретого после раскола, значение φ уменьшалось от $4,83 \pm 0,07$ эВ до $4,60 \pm 0,13$ эВ, а порог $h\nu_t$ — от $5,15 \pm$



Ф и г. 4.26. Результаты Гобели и Аллена [141] для плоскости (111) германия.

Работа выхода и порог фотоэффекта для граней монокристалла кремния, эВ

Грань	Литература	Сопротивление	φ	φ^{**} φ_p	$h\nu_t$	Примечание
(100)	Аллен [134]	15 Ом · см <i>p</i> -типа	4,91 ± 0,05			Травление в смеси HF—HNO ₃ , промывка в дистиллированной воде, нагрев в вакууме до 1550 К
(111)	Аллен [134]	15 Ом · см <i>p</i> -типа	4,74 ± 0,05		4,72 ± 0,03	То же
	Эйзингер [135]	15 Ом · см <i>p</i> -типа			5,15 ± 0,02 (1)	"
	Ван-Лаар и Шир [137]	<i>p</i> -типа				Раскол
	Аллен и Гобели [139]	От 2 · 10 ⁻³ Ом · см <i>n</i> -типа до 1,5 × 10 ⁻³ Ом · см <i>p</i> -типа	4,83 в широком диапазоне концентраций при- меси		5,15 ± 0,08	"
	Аллен и Гобели [142]	200 Ом · см <i>n</i> -типа	4,60 ± 0,13		4,55 ± 0,01	Раскол, нагрев до 1000 К
	Зандберг и Палев [143]	150 Ом · см <i>n</i> -типа		4,87 ± 0,03	4,55 ± 0,01	Ионная бомбардировка и отжиг
						Ионизация Na обработка поверхности: травление в смеси HF—HNO ₃ , промывка, нагрев до 1600 К
				4,86 ± 0,07		Ионизация Li, обработка поверхности та же
				4,90 ± 0,10		Ионизация In, обработка поверхности та же

*) После перестроения кривой фотоэффекта в виде (выход)^{1/3} в функции $h\nu$.

$\pm 0,07$ эВ до $4,55 \pm 0,01$ эВ. Значение $h\nu_i$ для подвергнутого ионной бомбардировке и отжигу образца (предварительно не расколото) с таким же сопротивлением также составляло $4,55 \pm 0,01$ эВ. Для образца германия p -типа при нагреве после раскола ϕ падало с $4,79$ до $4,61$ эВ, а $h\nu_i$ — с $4,81$ до $4,74$ эВ. Эти результаты включены в табл. 4.29 и 4.30.

В самой последней работе по измерению работы выхода элементарных полупроводников, работе Зандберга и Палеева [143] по кремнию, был использован метод положительной поверхностной ионизации, до этого к таким материалам не применявшийся. Как сказано в § 2, п. 5, применимость этого метода, или, другими словами, применимость уравнения Саха—Ленгмюра для расчета поверхностной ионизации полупроводника, зависит от нескольких факторов, причем самым важным является взаимное расположение валентного уровня атома, меняющегося при приближении к поверхности, и разрешенных зон в полупроводнике. Если модифицированный валентный уровень попадает в разрешенную зону, то возможен изоэнергетический переход и степень ионизации удовлетворяет уравнению Саха—Ленгмюра. Если валентный уровень попадает в запрещенную зону, то уравнение Саха—Ленгмюра может не удовлетворяться, и похоже, что фактически оно совершенно не удовлетворяется.

Чтобы проанализировать различные возможности, Зандберг и Палеев исследовали ионизацию Cs, K, Na, Li и In, ионизационные потенциалы которых на грани (111) кремниевого образца n -типа с сопротивлением $150 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ последовательно возрастают от $3,89$ до $5,79$ эВ. Кремний очищался травлением в смеси кислот $\text{HF}—\text{HNO}_3$, последующей промывкой и нагреванием в вакууме до 1600 К . Как было сказано выше, такая обработка приводит к образованию на поверхности толстого вырожденного слоя p -типа. Авторы обнаружили, что ионный ток Cs и K, двух элементов с самым низким значением потенциала ионизации, $3,89$ и $4,34$ эВ, не зависел от температуры в широком диапазоне, указывая на насыщение ионного тока; следовательно, работа выхода плоскости (111) кремния должна превышать эти ионизационные потенциалы. Для ионизации Na ($I=5,14$ эВ), Li ($I=5,39$ эВ) и In ($I=5,79$ эВ) температурная зависимость ионного тока удовлетворяла уравнению Саха—Ленгмюра, и значения работы выхода ϕ_p^* могут быть получены из кривых зависимости величины $\ln \alpha_i$ от $1/T$. Эти значения соответственно равны: $4,87 \pm 0,03$, $4,86 \pm 0,07$ и $4,90 \pm 0,10$ эВ; эти значения подтверждают то, что работа выхода значительно превышает потенциал ионизации K $4,34$ эВ.

Поскольку для обычной зонной модели кремния с вырожденной поверхностью p -типа по крайней мере один из трех потен-

циалов ионизации свободных атомов Na, Li или In попадает в запрещенную зону, а температурная зависимость степени ионизации все равно подчиняется уравнению Саха—Ленгмюра, то можно сделать вывод, что время жизни атома на поверхности достаточно для установления термодинамического равновесия. Однако необязательно атомы всех веществ с потенциалами ионизации в запрещенной зоне будут вести себя таким же образом; было бы интересно исследовать поверхностную ионизацию на кремнии Sr, Ba, Eu и La, потенциалы ионизации которых имеют подходящую величину. Результаты различных измерений для монокристаллов кремния собраны в табл. 4.30.

14. Сплавы

До недавнего времени никаких серьезных исследований работы выхода сплавов не производилось, и даже сейчас число опубликованных работ в этой области мало. Однако на основе уже сделанного сплавы представляются многообещающей областью исследований, и, несомненно, исследования в этой области будут расширяться.

Большинство работ в этой области выполнено в лаборатории Дюбуа в СССР и посвящено сплавам тугоплавких металлов с другими тугоплавкими металлами. Первая работа в этой области выполнена Дюбуа и др. [144] и посвящена исследованию сплавов вольфрам—титан и вольфрам—гафний. Образцы требуемого состава изготовлялись методами порошковой металлургии. Конечные продукты представляли собой пруты, из которых нарезались катоды для измерения констант термоэлектронной эмиссии методом Ричардсона. Во всех случаях измерявшимся параметром являлась величина ϕ^{**} . Хотя ни для одного сплава не было получено абсолютного значения работы выхода, интересным результатом эксперимента является выявление корреляции между изменениями ϕ^{**} и характеристиками соответствующей фазовой диаграммы.

Вольфрам растворяется в гафнии до 10 ат. % при температуре выше 1700°С, а гафний растворяется в вольфраме вплоть до 6 ат. %. Однако существует интерметаллическое соединение W_2Hf , и именно образованием этого соединения обусловлен минимум в ϕ^{**} при изменении относительного содержания компоненты. Это хорошо видно из табл. 4.31, причем минимум ϕ^{**} меньше, чем ϕ^{**} , для любой из чистых компонент. С обеих сторон однофазной области W_2Hf величина ϕ^{**} изменяется равномерно в зависимости от соотношения компонент, что и следует ожидать от твердых растворов, подчиняющихся закону Рауля.

Система вольфрам—титан не обладает соединениями, но она относится к перитектическим системам. Вольфрам растворяется

Таблица 4.31

Зависимость φ^{**} от состава сплавов W—Hf и W—Ti

Сплав	% атомов W	φ^{**} , эВ	Примечание
W—Hf	0	3,85	Чистый гафний
	9	3,88	Раствор вольфрама в гафнии
	18	3,87	Две фазы, твердый раствор плюс W ₂ Hf
	39	3,95	То же
	65	4,21	„
	83	3,69	Интерметаллическое соединение W ₂ Hf
	91	3,71	То же
	95	4,53	Раствор гафния в вольфраме
	100	4,60	Чистый вольфрам
W—Ti	0	4,00	Чистый титан
	9	3,73	Раствор вольфрама в титане
	17	3,58	То же
	50	3,64	Две фазы, вольфрам плюс твердый раствор

в титане до концентрации 21 ат.%, а титан в вольфраме до 25 ат.%. В промежуточной области соотношения компонент система является двухфазной, состоящей из соответствующих количеств твердых растворов. Малые вариации φ^{**} при изменении соотношения компонент отражают свойства фазовой диаграммы.

В следующей работе Дюбуа и др. [145] исследуются бинарные сплавы ниобий—тантал, титан—рений и тантал—рений. Методики приготовления сплавов и измерения параметров термоэлектронной эмиссии такие же, как были описаны выше.

В табл. 4.32 приведены результаты, полученные для этих сплавов. Ниобий и тантал образуют непрерывную область твердых растворов, и изменение φ^{**} отражает это обстоятельство: φ^{**} монотонно возрастает от значения, соответствующего чистому ниобию, до значения, соответствующего чистому танталу. С другой стороны, в системе титан—рений растворимость рения в α -титане хорошая, достигает 50 ат.%, а растворимость титана в рении очень плохая, не выше 0,5%. При 82,5% Re возникает так называемая χ -фаза, Ti₅Re₂₄. Эти свойства также отражаются на поведении величины φ^{**} , которая очень медленно меняется

Зависимость φ^{**} от состава сплавов Nb—Ta, Ti—Re, Ta—Re

Сплав	Ат. %	φ^{**} , эВ	Примечание
Nb—Ta	Ta		
	0	4,00	Чистый ниобий
	20	4,02	Твердый раствор
	40	4,03	” ”
	60	4,06	” ”
	80	4,11	” ”
	100	4,22	Чистый тантал
Ti—Re	Re		
	0	4,00	Чистый титан
	11	3,96	Твердый раствор рения в титане
	20	3,96	То же
	39	3,92	”
	83	4,18	Соединение Ti_5Re_{24} (χ -фаза)
	92	4,00	То же
	99	2,85	Твердый раствор титана в рении
	100	4,75	Чистый титан
Ta—Re	Re		
	0	4,22	Чистый титан
	10	4,16	Твердый раствор рения в тантале
	20	4,20	То же
	40	4,18	”
	55	4,28	σ -фаза?
	70	4,88	χ -фаза (состав неизвестен)
	80	4,90	То же
	95	4,70	Две фазы, твердый раствор плюс χ
	99	4,78	Твердый раствор тантала в рении
	100	4,78	Чистый рений

в области твердого раствора рения в титане, но слегка растет при образовании соединения. Наиболее удивительным, однако, является очень низкое значение ϕ^{**} вблизи точки насыщения раствора титана в рении. Авторы объясняют наблюдаемый результат, предполагая, что на поверхности рения образуется слой титана сегрегацией из объема сплава, но, возможно, имеется и другая причина.

Величина ϕ^{**} для титана составляет 4 эВ, тогда как значение ϕ^{**} для сплава 2,85 эВ более чем на 1 эВ ниже. Было бы полезно произвести измерения контактной разности потенциалов для этой же системы, чтобы найти среднюю работу выхода при различных соотношениях компонент, что явилось бы более надежным определением поверхностных свойств.

Сплав тантал—рений в каком-то смысле сходен со сплавом титан—рений, поскольку растворимость рения в тантале также превышает 50 ат.%, тогда как растворимость тантала в рении едва достигает 2 ат.%. У этого сплава также имеется соединение с появлением так называемых σ - и χ -фаз, но точное соотношение компонент в точках перехода неизвестно. Измеренные значения ϕ^{**} изменяются очень мало во всей области растворимости рения в тантале, но испытывают резкий скачок в сторону увеличения при появлении χ -фазы, причем разница значения существенно больше, чем в той же точке у сплава титан—рений. Кроме того, при растворении малых количеств тантала в рении не происходит активации в термоэлектронном смысле в отличие от случая растворения титана. Величина ϕ^{**} остается той же, что и у чистого рения.

Последней в этой серии является работа Дюбуа и др. [146] по твердым растворам вольфрама в молибдене и в тантале. Эти три тугоплавких металла обладают сходной структурой электронных оболочек и почти одинаковым атомным радиусом, имеют один и тот же тип кристаллической структуры и образуют непрерывную последовательность твердых растворов. Можно было бы ожидать, что значения ϕ^{**} , измеряемые при меняющемся соотношении компонент, будут претерпевать монотонные изменения от значения, соответствующего одной чистой компоненте, до значения, соответствующего другой чистой компоненте, как это имело место для сплава ниобий—тантал (табл. 4.32). В действительности же в обоих случаях кривая зависимости ϕ^{**} от соотношения компонент имеет заметный минимум примерно одинаковой глубины в области повышенного содержания вольфрама, как это видно из данных табл. 4.33. Авторы делят сплавы на два класса: сплавы с большим содержанием вольфрама и сплавы, для которых ϕ^{**} близко к значениям для чистой компоненты. Так, для системы W—Ta все сплавы, содержащие менее 70 ат. % вольфрама, а для системы W—Mo содержащие менее

80% вольфрама считаются однотипными и относятся к первому классу. Минимальные значения ϕ^{**} для сплавов другого класса на 0,4—0,5 эВ ниже, чем ϕ^{**} для чистого тантала или молибдена.

Таблица 4.33

Зависимость ϕ^{**} от состава сплавов W—Ta и W—Mo

Сплав	% атомов W	ϕ^{**} , эВ	Примечание
W—Ta	0	4,22	Чистый тантал
	20	4,23	Твердый раствор
	40	4,25	” ”
	60	4,22	” ”
	70	4,12	” ”
	75	3,96	” ”
	80	3,93	” ”
	85	3,90	” ”
	90	3,83	” ”
	98	3,82	” ”
	100	4,60	Чистый вольфрам
W—Mo	0	4,25	Чистый молибден
	15	4,18	Твердый раствор
	30	4,19	” ”
	45	4,24	” ”
	60	4,26	” ”
	80	4,20	” ”
	85	3,80	” ”
	90	3,77	” ”
	95	3,75	” ”
		100	4,60

Минимум кривой ϕ^{**} нельзя объяснить только изменениями параметров решетки. Авторы привлекают для этой цели адсорбционные эффекты на поверхности, как уже было сделано для сплава титан—рений. Они предположили, что сплавы, для которых ϕ^{**} близко к значениям для чистых тантала или молибдена, обладают поверхностью, обогащенной этими металлами, причем их поверхностная концентрация в широкой области не зависит от концентрации в толще образца. С другой стороны, сплавы, обогащенные вольфрамом, имеют на поверхности очень тонкий,

возможно, мономолекулярный сегрегированный слой растворенного элемента, что приводит при определенной степени покрытия к появлению минимума Φ^{**} , наблюдавшегося во многих исследованиях по адсорбции. Измерение одной только величины Φ^{**} , однако, не может подтвердить или опровергнуть объяснение авторов. Подобная система могла бы стать удобным объектом для исследований методом дифракции медленных электронов.

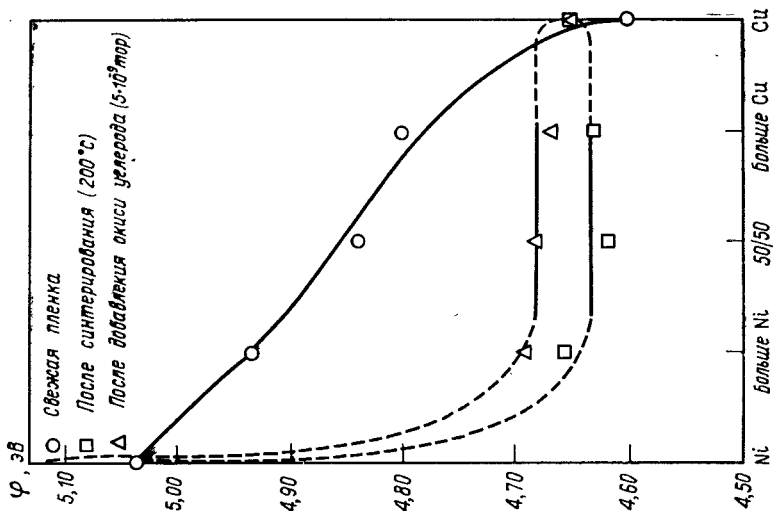
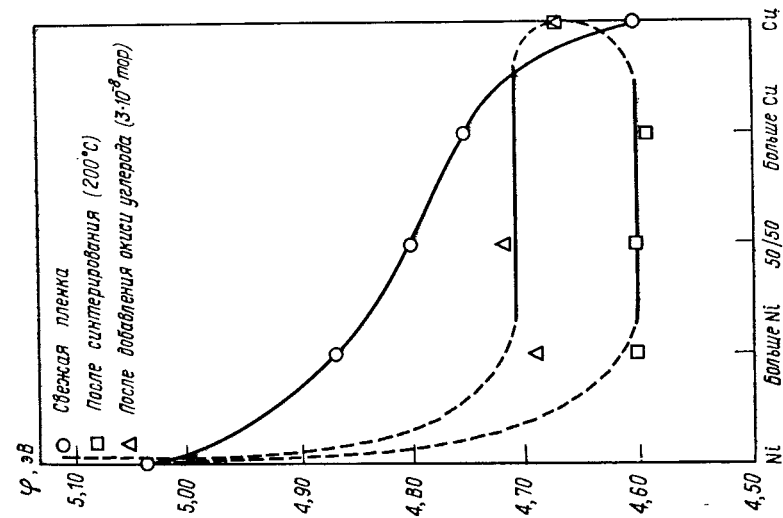
Очень интересное исследование напыленной пленки сплава медь—никель выполнено Зактлером и Доргело [147]. Стимулом их работы служило желание выяснить подробнее электронные свойства поверхностей катализаторов.

Пленки меди и никеля осаждались на полированную стеклянную подложку при помощи различных испарителей таким образом, чтобы соотношение компонент в пленке менялось непрерывно от чистой меди к сплаву, обогащенному медью, сплаву 50:50, сплаву, обогащенному никелем, и, наконец, чистому никелю. Конструкция экспериментальной трубки позволяла выби-

рать отдельные районы пленки для измерения $\overline{h\nu}_0^{**}$ — кажущегося фотоэлектрического порога для пятнистой поверхности. Поэтому результаты измерений не соответствуют истинной работе выхода, но это в данном случае не важно. Значения $\overline{h\nu}_0^{**}$ измерялись немедленно после напыления пленки при комнатной температуре и потом еще раз после гомогенизации сплава благодаря взаимной диффузии компонент. После этого при различных давлениях добавлялась окись углерода, которая хорошо хемосорбируется на никеле при комнатной температуре, но плохо хемосорбируется при этой температуре и низком давлении на меди.

Результаты представлены на фиг. 4.27, на которой имеются два похожих набора экспериментальных кривых, различающихся в основном давлением окиси углерода. Величина $\overline{h\nu}_0^{**}$ сразу после напыления, без нагрева пленки до 200° С, как и ожидалось, монотонно изменяется от чистого никеля к чистой меди.

Нагрев же пленки дает неожиданный эффект. Значения $\overline{h\nu}_0^{**}$ для *всех* сплавов становятся меньше соответствующих чистым металлам и остаются почти неизменными на уровне 4,61 эВ, несмотря на то что соотношение компонент менялось по крайней мере в 4 раза на разных концах пленки. По-видимому, прокаливание приводит к образованию поверхности с одинаковым соотношением компонент и одинаковым $\overline{h\nu}_0^{**}$. Данные по дифракции рентгеновских лучей от таким же способом приготовленной и обработанной пленки подтвердили это предположение. Поверх-



Ф и г. 4.27. Некоторые результаты Заклера и Доргело [147] для напыленной пленки сплава никель—медь.

ностная фаза представляла собой сплав, обогащенный медью, параметры которого были близки (немного меньше) к параметрам чистой меди. Для дополнительной проверки того, что на поверхности имеется избыток меди, добавлялась окись углерода.

Это приводило к изменениям $\overline{h\nu}_0^{**}$, показанным на фиг. 4.27. Так как адсорбция окиси углерода на никеле при комнатной температуре повышает работу выхода приблизительно на 1,0 эВ, то, если бы концентрация никеля на поверхности была такой же, как в толще пленки, результат получился бы совсем другой.

Главный физический результат этой работы: сплавление меди и никеля может повысить уровень Ферми, что представляет очевидный интерес для катализа. Следует еще выяснить, насколько отчетливо измерения эмиссионных параметров, в данном случае фотоэлектрических, позволяют выявить образование отдельных фаз на поверхности. В этой области предстоит еще большая работа.

15. Соединения

Если научную литературу, посвященную измерению работы выхода отдельных элементов, представить образно как лесную чащу, через которую местами виден дневной свет, то литературу, посвященную эмиссионным свойствам соединений, следует уподобить непроходимым джунглям. Разница целиком обусловлена двумя фактами: а) приготовление соединений для эмиссионных измерений может быть обычно осуществлено несколькими различными способами и б) большинство из них может существовать в широком диапазоне стехиометрического состава, так что термическая обработка приводит к образованию поверхностей с неизвестным отношением компонент. Поэтому, как видно из табл. 4.34, наблюдается значительное расхождение между различными измерениями эмиссионных параметров одного и того же соединения. Ввиду невозможности в большинстве случаев ввести характеристики поверхности и идентифицировать поверхностные условия для данных значений эмиссионных параметров при составлении табл. 4.34 мы не придерживались тех же самых стандартов критического отбора результатов, как это делалось для металлов и элементарных полупроводников.

Эмиссионные параметры окислов, нитридов, карбидов, боридов, сульфидов, силицидов и интерметаллических соединений

FEM — метод холодной эмиссии

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{I_{**}}{I_{V_0}}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
MgO	Стивенсон и Хенсли [148]	3,55	$3,0 \cdot 10^{-4}$				Монокристалл
CaO	Ми и Вик [149] Бейнар и Никоннов [150]	$1,6 \pm 0,2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \pm 0,03$			
SrO	Горман [151] Бейнар и Никоннов [150]	1,25	$6,5 \cdot 10^{-4}$ $7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \pm 0,08$			
BaO	Горман [151] Бейнар и Никоннов [152]	1,6	$4 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \pm 0,08$			
	Бейнар и Никоннов [150]		$7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \pm 0,05$			
	Филипп [153]				$2,0-2,7$		
TiO ₂	Бондаренко [154]	3,87	$5,4 \cdot 10^{-4}$				Активирован
		6,21	$-7,0 \cdot 10^{-4}$				Неактивирован
ZrO ₂	Бондаренко [154]	3,12	$5,2 \cdot 10^{-4}$				Активирован, 1700—2000 К
		4,11	$3,2 \cdot 10^{-4}$				Активирован, 1400—2000 К
		5,80	$-7,5 \cdot 10^{-4}$				Неактивирован

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$h\nu^{**}$, эВ	φ (РЕМ), эВ	Примечание
HfO ₂	Бондаренко [154]	2,82	$5,5 \cdot 10^{-4}$				Активирован, 1500—1900 К
		3,76					Активирован, 1300—1500 К
		5,84	$-9,7 \cdot 10^{-4}$				Неактивирован
	Бондаренко [154]	1,66	$1,02 \cdot 10^{-3}$				Активирован, 1350—1650 К
		2,71	$1,5 \cdot 10^{-4}$				Активирован, 1200—1350 К
		6,32	$-1,1 \cdot 10^{-3}$				Неактивирован
UO ₂	Голдуотер и Хадлад [155]	2,55	$3,1 \cdot 10^{-4}$				
	Михайловский [156]	2,60	$3,35 \cdot 10^{-4}$				
	Медведев и Птушинский [157]	2,80	$-2,5 \cdot 10^{-5}$				20 слоев ThO ₂ на вольфрамовой ленте
	Хаас и Йенсен [158]	3,09	$2,1 \cdot 10^{-4}$				Порошок на вольфрамовом стержне
Y ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,0	$5 \cdot 10^{-4}$				
La ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,8	$6,3 \cdot 10^{-4}$				
Pt ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,8	$5,5 \cdot 10^{-4}$				

Соедине- ние	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{h\nu_0^{**}}{h\nu_0}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
Nd ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,3	$6,2 \cdot 10^{-4}$				
Sm ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,8	$4,8 \cdot 10^{-4}$				
Eu ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,6	$6,2 \cdot 10^{-4}$				
Gd ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,1	$4,5 \cdot 10^{-4}$				
Tb ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,1	$5,3 \cdot 10^{-4}$				
Dy ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,1	$4,1 \cdot 10^{-4}$				
Ho ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,3	$5,6 \cdot 10^{-4}$				
Er ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,4	$3,8 \cdot 10^{-4}$				
Yb ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,7	$3,8 \cdot 10^{-4}$				
Lu ₂ O ₃	Кульварская и др. [159]	2,3	$9,8 \cdot 10^{-4}$				
TiN	Самсонов и Уман- ский [160]	2,92	$4,2 \cdot 10^{-4}$				
ZrN	Самсонов и Уман- ский [160]	2,92	$5,2 \cdot 10^{-4}$				
UN	Хаас и Йенсен [158]	3,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$				

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\overline{h\nu_0}^{**}$, эВ	φ (ФЕМ), эВ	Примечание
SiC	Диллон и др. [161]	2,35	$3,3 \cdot 10^{-4}$	4,5		2,72	Монокристалл
	Голдуотер и Хаддад [155]	3,46	$2 \cdot 10^{-4}$				1300—1750 К
TiC	Елинсон и Кудинцева [162]	3,60	$1 \cdot 10^{-4}$				1750—2200 К
	Бондаренко и Ермаков [163]	4,09	$4,1 \cdot 10^{-6}$				Образец спрессован на горячем прессе
ZrC	Ингольд [164]	2,18	$5,1 \cdot 10^{-4}$				Порошок на вольфрамовом стержне
	Голдуотер и Хаддад [155]	2,60	$4,0 \cdot 10^{-4}$				
	Михайловский [156]	2,96	$1,85 \cdot 10^{-4}$				
	Кульварская и др. [165]						Порошок на вольфрамовом стержне
	Елинсон и Кудинцева [162]			$3,62 \pm 0,01$		3,5	Электрофорезное покрытие на углероженном тантале
	Хопкиис и Росс [166]						Порошок на вольфрамовом стержне
	Бондаренко и Ермаков [163]	3,24	$2 \cdot 10^{-4}$				

Продолжение табл. 4.34

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{1}{h\nu_0}^{**}$, эВ	φ (ФЕМ), эВ	Примечание
NiS	Ингольд [164]	4,22	$2,2 \cdot 10^{-5}$				Образец получен на горячем прессе
	Пид и др. [167]	3,8	$-9,2 \cdot 10^{-6}$				Образец получен дуговой плавкой
	Данфорс и Вильямс [168]	4,0	$-1,3 \cdot 10^{-5}$				Таблетки, полученные плавлением
	Фоменко [169]	2,03	$1,4 \cdot 10^{-3}$				Порошок на вольфрамовом или танталовом стержне
ThC	Ингольд [164]	3,98	$2,4 \cdot 10^{-5}$				Образец получен на горячем прессе
	Бондаренко и Ермаков [163]	3,42	$1,75 \cdot 10^{-4}$				Порошок на вольфрамовом стержне
	Голдуотер и Хаддад [155]	3,2	$-4 \cdot 10^{-5}$				
	Моргулис и Корчевый [170]	3,5	$-1 \cdot 10^{-4}$	3,0			
VC	Михайловский и Марченко [171]						
	Бондаренко и Ермаков [163]	3,85	$< 3 \cdot 10^{-5}$				Порошок на вольфрамовом стержне

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{h\nu_0^{**}}{h\nu_0}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
NbС	Бондаренко и Ермаков [163]	4,1	$-2,5 \cdot 10^{-4}$				Порошок на вольфрамовом стержне
	Фоменко [169]	2,24	$1,6 \cdot 10^{-3}$				Порошок на вольфрамовом, танталовом или молибденовом стержне
TaС	Голдуотер и Хаддад [155]	3,05	$3,5 \cdot 10^{-4}$				Суспензия на вольфраме
	Голдуотер и Хаддад [155]	3,14	$5,1 \cdot 10^{-4}$				
	Экштейн и Форман [172]	$3,17 \pm 0,06$	$5,3 \cdot 10^{-4}$				Науглероженная танталовая проволока
	Ингольд [164]	3,97	$2,5 \cdot 10^{-5}$				
MoС	Бондаренко и Ермаков [163]	3,98	$-1,5 \cdot 10^{-4}$				Образец получен на горячем прессе
	Ингольд [164]	3,54	$4 \cdot 10^{-5}$				Порошок на вольфрамовом стержне
	Ингольд [164]	2,92	$1,7 \cdot 10^{-4}$				< 1700 К Образец получен на горячем прессе > 1700 К

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{h\nu_0^{**}}{kT_0}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
W ₂ C	Зубеико и Сокольская [173]	4,58 ± 0,88	—3,6 · 10 ⁻⁵			4,4	Науглероженный вольфрам Нанесен на тантал
	Елисон и Кулинцева [162]					2,6	
UC	Зубеико и Сокольская [174]	2,70	2,8 · 10 ⁻⁴	4,00 ± 0,015			Таблетки, полученные на горячем прессе Образец получен дуговой плавкой Электрофорезное покрытие на науглероженном тантале
	Кульварская и др. [165]	2,94	1,1 · 10 ⁻⁴				
	Хаас и Йенсен [158]	4,57	—7 · 10 ⁻⁴				
	Пид и др. [167]						
	Хопкинс [175]						
CaB ₆	Лаферти [176]	2,86	3,3 · 10 ⁻⁴				1100—1600 К Порошок на стержне из тугоплавкового металла
SrB ₆	Лаферти [176]	2,67	4,4 · 10 ⁻⁴				
BaB ₆	Лаферти [176]	3,15	1,7 · 10 ⁻⁴				
ScB ₂	Фоменко [169]	2,29 ± 0,08	1 · 10 ⁻³				

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{h\nu_0}{h\nu_0}^{**}$, эВ	φ (ФЕ.М.), эВ	Примечание
ScB ₂	Кудинцева и др. [177]	2,90 ± 0,05	2,8 · 10 ⁻⁴				Суспензия на танталовом стержне
ScB ₆	Самсонов и др. [178]	2,96	2,8 · 10 ⁻⁴				
YB ₆	Кудинцева и др. [179]	2,22 ± 0,05	1,8 · 10 ⁻⁴				
LaB ₆	Лаферти [176]	2,66	1,2 · 10 ⁻⁴				
	Кудинцева и Царев [180]	2,68	4,3 · 10 ⁻⁵			2,68	
CeB ₆	Елинсон и Кудинцева [162]						
	Деккер и Стеббинс [181]					2,74	
	Михайловский [156]	2,76	7,6 · 10 ⁻⁵				
PrB ₆	Лаферти [176]	2,59	3,0 · 10 ⁻⁴				
	Кудинцева и Царев [180]	2,93	-1,4 · 10 ⁻⁴				
NdB ₆	Деккер и Стеббинс [181]	3,46	-7,9 · 10 ⁻⁵			3,12	
	Кудинцева и Царев [180]	3,97	-1,0 · 10 ⁻⁴				

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{h\nu_0^{***}}{kT}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
SmB ₆	Деккер и Стеббинс [181]	4,4			4,57		
	Самсонов и др. [182]	4,4					
EuB ₆	Самсонов и др. [183]	4,9	$-2,5 \cdot 10^{-4}$				
	Кудинцева и Царев [180]	3,0	$3,8 \cdot 10^{-4}$				
GdB ₆	Кудинцева и др. [177]	2,06	$6,0 \cdot 10^{-4}$				
	Мирошниченко [184]				4,6		
TbB ₆	Падерно и др. [185]	2,99					
DyB ₆	Кудинцева и Царев [180]	3,53	$1,4 \cdot 10^{-4}$				
	Кудинцева и Царев [180]	3,42	$1,2 \cdot 10^{-4}$				
ErB ₆	Кудинцева и Царев [180]	3,37	$2,2 \cdot 10^{-4}$				
	Ермаков [186]	2,75	$3,3 \cdot 10^{-4}$				
YbB ₆	Кудинцева и Царев [180]	3,13	$3,3 \cdot 10^{-4}$				
	Кудинцева и Царев [180]	3,0	$5,2 \cdot 10^{-4}$				

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\overline{h\nu_0}^{**}$, эВ	φ (ФЕМ), эВ	Примечание
TiB ₂	Кудинцева и др. [187]	3,88	$-1,7 \cdot 10^{-4}$				
	Самсонов и др. [188]	3,95	$1,1 \cdot 10^{-4}$				
	Голдуотер и Хад- дэд [155]	4,48	$-5 \cdot 10^{-4}$				
ZrB	Кудинцева и др. [187]	3,67	$5,5 \cdot 10^{-4}$				
	Самсонов и др. [188]	3,70					
NiB ₂	Мацкевич и др. [189]	$3,90 \pm 0,05$					1900—2360 К
	Мацкевич и др. [189]	4,1					После нагрева свыше 200 К
ThB ₆	Лаферти [176]	2,92	$5,6 \cdot 10^{-4}$				
	Кудинцева и др. [187]	3,95	$1,1 \cdot 10^{-4}$				
NbB ₂	Самсонов и др. [188]	3,88					
	Самсонов и др. [188]	3,65					
TaB	Голдуотер и Хад- дэд [155]	2,89	$2,1 \cdot 10^{-4}$				
	Мацкевич и др. [190]	$2,8-2,9$					

Соедине-ние	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{h\nu_0}{h\nu_0}$, эВ	φ (ФЕМ), эВ	Примечание
СrB ₂	Кудинцева и др. [187]	3,36	7,9 · 10 ⁻⁵				
	Самсонов и др. [188]	3,36					
MoB ₂	Самсонов и др. [188]	3,38					
WB ₂	Самсонов и др. [188]	2,62					
MnB ₂	Кудинцева и др. [187]	4,14					
	Самсонов и др. [188]	4,14					
UB ₂	Хаас и Йенсен [158]	3,3	2 · 10 ⁻⁵				
UB ₄	Хаас и Йенсен [158]	3,4	—8 · 10 ⁻⁴				
BaS	Граггидж и Джон [191]	2,05 ± 0,15	2,5 · 10 ⁻⁴				
CdS	Шуба [192]	4,0—4,1					
	Бибик [193]	4,15			7,0		
	Шир и Ван-Лаар [194]						
LaS	Марченко и др. [195]	0,58	2,1 · 10 ⁻³				1200—1700 К Образец получен на горячем прес-се

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\overline{h\nu_0}^{**}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
La_2S_3	Марченко и др. [195]	0,73	$2,0 \cdot 10^{-3}$				1200—1700 К Образец получен на горячем прессе
CeS	Марченко и др. [195]	0,79	$1,9 \cdot 10^{-3}$				То же
Ce_2S_3	Марченко и др. [195]	0,92	$1,8 \cdot 10^{-3}$				"
PrS	Марченко и др. [196]	1,18	$1,6 \cdot 10^{-3}$				"
Pr_2S_3	Марченко и др. [196]	1,28	$1,5 \cdot 10^{-3}$				"
NdS	Марченко и др. [196]	1,17	$1,6 \cdot 10^{-3}$				"
Nd_2S_3	Марченко и др. [196]	1,22	$1,6 \cdot 10^{-3}$				"
PbS	Оман [197]			$3,5 \pm 0,2$			Грань (100) моно-кристалла
ThS	Оман и Приголо [198] Хенли [199]	3,4	$1,3 \cdot 10^{-5}$		$3,8 \pm 0,1$		Грань (100) скелотого кристалла

Продолжение табл. 4.34

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\overline{h_0^{**}}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
ZrSi ₂	Ермаков и реу [200]	3,95	$-5 \cdot 10^{-4}$				1200—1900 К
NbSi ₂	Ермаков и реу [200]	4,34	$-5,3 \cdot 10^{-4}$				1300—1700 К
TaSi ₂	Ермаков и реу [200]	4,42	$-3,8 \cdot 10^{-4}$				1400—1900 К
Cr ₃ Si	Ермаков и реу [200]	2,35	$6,3 \cdot 10^{-4}$				1100—1400 К
CrSi	Ермаков и реу [200]	3,49	$-5,8 \cdot 10^{-5}$				1200—1400 К
CrSi ₂	Ермаков и реу [200]	3,78	$-1,2 \cdot 10^{-4}$				1200—1450 К
WSi ₂	Ермаков и реу [200]	4,04	$-4,7 \cdot 10^{-4}$				1200—1800 К
ReSi ₂	Ермаков и реу [200]	4,02	$-2,7 \cdot 10^{-4}$				1200—1900 К
USi ₂	Хаас и Йенсен [158]	3,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$				
USi ₃	Хаас и Йенсен [158]	3,22	$1,1 \cdot 10^{-4}$				
CdTe	Сэвидж [201]					6,0	

Соединение	Литература	φ^{**} , эВ	$d\varphi/dT$, эВ/К	$\bar{\varphi}$, эВ	$\frac{\varphi^{**}}{h\nu_0}$, эВ	φ (FEM), эВ	Примечание
V_2Te_3	Хейнеман [136]				5,30		Сколотая грань (0001)
$GaAs$	Хейнеман [136]				4,69		Сколотая грань (110)
$InAs$	Гобели и Аллен [202]			4,71	5,47		То же
$GaSb$	Гобели и Аллен [202]			4,90	5,31		"
$InSb$	Гобели и Аллен [202]			4,76	4,76		"
Sb_2Se_3	Хейнеман [136]				4,57		"
$ZrAl_3$	Гобели и Аллен [202]			4,77	4,77		"
V_5Al_8	Мирошниченко [203]	3,05	$1,9 \cdot 10^{-4}$		5		Образец получен на горячем прессе 1250—1550 К
$NbAl_3$	Дюбуа и Култасhev [204]	4,22	$-4 \cdot 10^{-4}$				1250—1750 К
$NbAl_3$	Дюбуа и Култасhev [204]	3,48	$-4 \cdot 10^{-5}$				1250—1650 К

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

1. Работа выхода и другие эмиссионные параметры

- φ — истинная работа выхода;
- φ_A, φ_B — работа выхода проводников А и В соответственно;
- φ_i — истинная работа выхода i -го пятна;
- φ^* — кажущаяся работа выхода [см. формулу (2.3)];
- φ_i^* — кажущаяся работа выхода i -го пятна;
- φ^{**} — кажущаяся работа выхода пятнистой поверхности при сильном поле;
- $\overline{\varphi^{**}}$ — кажущаяся работа выхода пятнистой поверхности при слабом поле;
- φ_p^* — кажущаяся работа выхода, измеренная при положительной поверхностной ионизации;
- $\varphi_{p_i}^*$ — кажущаяся работа выхода i -го пятна, измеренная при положительной поверхностной ионизации;
- $(\varphi_{p_i}^*)_{\min}$ — минимальная кажущаяся работа выхода пятнистой поверхности, измеренная при положительной поверхностной ионизации;
- $(\varphi_{p_i}^*)_{\max}$ — максимальная кажущаяся работа выхода пятнистой поверхности, измеренная при положительной поверхностной ионизации;
- φ_p^{**} — кажущаяся работа выхода пятнистой поверхности в сильном поле, измеренная при положительной поверхностной ионизации;
- $\overline{\varphi}$ — средняя работа выхода пятнистой поверхности [см. формулу (2.8)];
- $\overline{\varphi_A}, \overline{\varphi_B}$ — средние работы выхода проводников А и В соответственно;
- V_{AB} — контактная разность потенциалов между проводниками А и В с однородными поверхностями, равная $\varphi_B - \varphi_A$, если А и В находятся при одинаковой температуре;

- $\overline{V_{AB}}$ — контактная разность потенциалов между проводниками А и В с пятнистыми поверхностями, равная $\overline{\varphi_B} - \overline{\varphi_A}$, если А и В находятся при одинаковой температуре;
- $h\nu_0$ — истинный порог фотоэффекта ($h\nu_0 = e\varphi$ для металлов);
- $h\nu_0^*$ — кажущийся фотоэлектрический порог;
- $\{h\nu_0^*\}_i$ — кажущийся порог фотоэффекта i -го пятна;
- $h\nu_0^{**}$ — кажущийся порог фотоэффекта пятнистой поверхности в сильном поле;
- $\overline{h\nu_0^{**}}$ — кажущийся порог фотоэффекта пятнистой поверхности в слабом поле;
- $h\nu_t$ — порог фотоэффекта для полупроводника;
- A^* — кажущаяся постоянная термоэлектронной эмиссии [см. формулу (2.6)];
- A^{**} — кажущаяся постоянная термоэлектронной эмиссии пятнистой поверхности в сильном поле;
- $\overline{A^{**}}$ — кажущаяся постоянная термоэлектронной эмиссии пятнистой поверхности в слабом поле;
- B — постоянная в уравнении Фаулера (2.10) для фотоэффекта;
- B_i — значение B для i -го пятна;
- \overline{B} — значение B всех пятен, для которых $\{h\nu_0^*\}_i < \overline{\varphi}$;
- C_+ — постоянная в уравнении Саха—Ленгмюра (2.48) для положительной поверхностной ионизации;
- C_- — постоянная в уравнении Саха—Ленгмюра (2.59) для отрицательной поверхностной ионизации;
- f — функция Фаулера от $[(h\nu - h\nu_0)/kT]$ [см. уравнение (2.10)];
- F — функция Фаулера от $[(h\nu - h\nu_0^* + e^{3/2}E^{1/2})/kT]$ [см. уравнение (2.11)].

2. Параметры веществ, отличные от перечисленных выше

- $\overline{r_e}$ — средний коэффициент отражения электронов при нулевом поле;
- $\overline{r_+}$ — средний коэффициент отражения для положительных ионов;
- $\overline{r_-}$ — средний коэффициент отражения для отрицательных ионов;

- \bar{r}_0 — средний коэффициент отражения для нейтральных атомов;
- $\bar{\mu}$ — электрохимический потенциал;
- \bar{f}_i — относительная площадь i -го пятна;
- E_I — внутреннее поле между двумя проводниками, разделенными слоем изолирующего материала;
- E_c — критическое поле пробоя изолятора;
- I — первый ионизационный потенциал элемента;
- S — электронное сродство элемента;
- a_+ — поляризуемость положительного иона;
- a_0 — поляризуемость нейтрального атома;
- x_c — критическое расстояние от поверхности для обмена зарядом между поверхностью и адсорбированным атомом;
- x_0 — положение максимума потенциальной энергии электрона, движущегося нормально к поверхности под действием приложенного поля;
- g_+ — статистический вес положительных ионов;
- g_- — статистический вес отрицательных ионов;
- g_e — статистический вес электронов;
- g_0 — статистический вес атомов;
- $\theta(x)$ — эллиптическая функция Нордгейма от $x = 3,62 \cdot 10^{-4} \times E^{1/2}/\varphi$ [см. формулу (2.16)];
- $S(x) = \theta(x) - x [d\theta/dx]/2$ [см. формулы (2.18) и (2.19)];
- W — энергия электрона внутри металла или полупроводника.

3. Экспериментальные параметры

- J — плотность тока эмиттированных электронов;
- J_0 — плотность тока насыщения при нулевом поле;
- w_i — доля полного тока при нулевом поле, приходящаяся на i -е пятно;
- i — наблюдаемый ток электронов;
- i_s — наблюдаемый электронный ток насыщения;
- i_+ — ток положительных ионов;
- i_- — ток отрицательных ионов;
- i_m — ток нейтральных атомов металла;
- i_x — ток нейтральных атомов галогенов;
- T — абсолютная температура;
- V, V_E — приложенное напряжение;
- E — напряженность поля;
- β — фактор поля при холодной эмиссии ($V = \beta E$);
- H_0 — напряженность магнитного поля;
- $h\nu$ — энергия кванта света частоты ν ;
- Y — выход фотоэффекта;
- α — толщина слоя изолятора, разделяющего два проводника;
- n_+ — концентрация положительных ионов;

n_e — концентрация электронов;

n_0 — концентрация нейтральных атомов;

α_+ — отношение концентраций положительных ионов и нейтральных атомов;

α_- — отношение концентраций отрицательных ионов и нейтральных атомов.

4. Универсальные константы

A — универсальная постоянная термоэлектронной эмиссии, равная $120,4 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$;

k — постоянная Больцмана;

m — масса электрона;

e — заряд электрона;

h — постоянная Планка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lester H. H., *Phil. Mag.*, **31**, 197 (1916).
2. Michaelson H. B., *Journ. Appl. Phys.*, **21**, 536 (1950).
3. Herring C., Nichols M. H., *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 185 (1949).
4. Hopkins B. J., Rivière J. C., *Brit. Journ. Appl. Phys.*, **15**, 941 (1964).
5. Hensley E. B., *Journ. Appl. Phys.*, **32**, 301 (1961).
6. Shelton H., *Phys. Rev.*, **107**, 1553 (1957).
7. Добрецов Л. Н., *Радиотехника и электроника*, **6**, 2054 (1961).
8. Bachmann R., Busch G., Madjid A. H., *Surface Sci.*, **2**, 396 (1964).
9. Fowler R. H., *Phys. Rev.*, **38**, 45 (1931).
10. Du Bridge L. A., *Phys. Rev.*, **39**, 108 (1932).
11. Guth E., Mullin C. J., *Phys. Rev.*, **59**, 867 (1941).
12. Juenker D. W., *Phys. Rev.*, **99**, 1155 (1955).
13. Juenker D. W., *Journ. Appl. Phys.*, **28**, 1398 (1957).
14. Kane E. O., *Phys. Rev.*, **127**, 131 (1962).
15. Fowler R. H., Nordheim L. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A119**, 173 (1928).
16. Nordheim L. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A121**, 626 (1928).
17. Good R. H., Müller E. W., *Handbuch der Physik*, Bd. 21, Berlin, 1956, S. 190.
18. Елинсон М. И., Добрякова Ф. Ф., Крапивин В. Ф., Малина З. А., Яснопольская А. А., *Радиотехника и электроника*, **6**, 1342 (1961).
19. Delchar T., Eberhagen A., Tompkins F. C., *Journ. Sci. Instr.*, **40**, 105 (1963).
20. Oatley C. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A155**, 218 (1936).
21. Anderson P. A., *Phys. Rev.*, **47**, 958 (1935).
22. Richardson O. W., Robertson F. S., *Phil. Mag.*, **43**, 162 (1922).
23. Langmuir I., Kingdon K. H., *Phys. Rev.*, **34**, 129 (1929).
24. Reiman A. L., *Phil. Mag.*, **20**, 594 (1935).
25. Bosworth R. C. L., Rideal E. K., *Proc. Roy. Soc.*, **A162**, 1 (1937).
26. Fowler R. H., *Statistical Mechanics*, Cambridge, New York, 1929.
27. Trischka J. W., *Journ. Appl. Phys.*, **37**, 455 (1966).
28. Zemel J. N., *Journ. Chem. Phys.*, **28**, 410 (1958).
29. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И., *УФН*, **67**, 581 (1959).
30. Зандберг Э. Я., *ЖТФ*, **30**, 206 (1960).
31. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И., Палеев В. И., Тонтегоде А. Я., *ЖТФ*, **32**, 503 (1962).
32. Зандберг Э. Я., *ЖТФ*, **27**, 2583 (1957).
33. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И., *ЖТФ*, **28**, 2444 (1958).
34. Fine J., Madey T. E., Scheer M. D., *Surface Sci.*, **3**, 227 (1965).

35. *Taylor N. J.*, Surface Sci., **2**, 544 (1964).
36. *Stern R. M.*, Appl. Phys. Letters, **5**, 218 (1964).
37. *Nichols M. H.*, Phys. Rev., **57**, 297 (1940).
38. *Brown A. A., Neelands L. J., Farnsworth H. E.*, Journ. Appl. Phys., **21**, 1 (1950).
39. *Smith G. E.*, Phys. Rev., **94**, 295 (1954).
40. *Hughes F. L., Levinstein H., Kaplan R.*, Phys. Rev., **113**, 1023 (1959).
41. *Love H. M., Dayer G. L.*, Can Journ. Phys., **40**, 1837 (1962).
42. *Holscher A. A.*, Journ. Chem. Phys., **41**, 579 (1964).
43. *Eisinger J.*, Journ. Chem. Phys., **27**, 1206 (1957).
44. *Eisinger J.*, Journ. Chem. Phys., **28**, 165 (1958).
45. *Eisinger J.*, Journ. Chem. Phys., **29**, 1154 (1958).
46. *Сытая Е. П., Смородинова М. И., Имангулова Н. И.*, ФТТ, **4**, 1016 (1962).
47. *Султанов В. М.*, Радиотехника и электроника, **9**, 317 (1964).
48. *Азизов У. В., Шунне Г. Н.*, ФТТ, **7**, 1970 (1965).
49. *Hutson A. R.*, Phys. Rev., **98**, 889 (1955).
50. *Becker J.*, Bell System Tech. Journ., **30**, 907 (1951).
51. *Wilkinson M.*, Journ. Appl. Phys., **24**, 1203 (1953).
52. *Dyke W., Trolan J. K., Dolan W. W., Grundhauser F. J.*, Journ. Appl. Phys., **25**, 106 (1954).
53. *Nottingham W. B.*, Journ. Appl. Phys., **10**, 73 (1939).
54. *Müller E. W.*, Zs. Physik, **120**, 261 (1943).
55. *Müller E. W.*, Journ. Appl. Phys., **26**, 732 (1955).
56. *Young R. D., Müller E. W.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 91 (1962).
57. *Van Oostrom A.*, Phys. Letters, **4**, 34 (1963).
58. *Holscher A. A.*, Journ. Chem. Phys., **41**, 579 (1964).
59. *Drechsler M., Müller E. W.*, Zs. Physik, **134**, 208 (1953).
60. *Houston J. M.*, диссертация, М. I. Т., Cambridge, Mass., 1955.
61. *Шунне Г. Н., Сытая Е. П., Кадыров Р. М.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1142 (1956).
62. *Reynolds F. L.*, Journ. Chem. Phys., **39**, 1107 (1963).
63. *Scheer M. D., Fine J.*, Journ. Chem. Phys., **42**, 3645 (1965).
64. *Stafford D. F., Weber A. H.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 2667 (1963).
65. *Hopkins B. J., Pender K. R.*, Brit. Journ. Appl. Phys., **17**, 281 (1966).
66. *Hopkins B. J., Rivière J. C.*, Proc. Phys. Soc., **81**, 590 (1963).
67. *Rivière J. C.*, Proc. Phys. Soc., **70**, 676 (1957).
68. *Rauh E. G., Thorn R. J.*, Journ. Chem. Phys., **31**, 1481 (1959).
69. *Camp M., Lecchini S. M. A.*, Proc. Phys. Soc., **85**, 815 (1965).
70. *Романов А. М.*, ЖТФ, **27**, 1233 (1957).
71. *Werning J. R.*, UCRL-8455, 1958.
72. *Weiershausen W.*, Ann. Physik, **15**, 30 (1965).
73. *Suhrmann R., Wedler G.*, Zs. Angew. Phys., **14**, 70 (1962).
74. *Norris W. T.*, Journ. Appl. Phys., **35**, 467 (1964).
75. *Boggio J. E., Farnsworth H. E.*, Surface Sci., **1**, 399 (1964).
76. *Jaeckel R., Wagner B.*, Vacuum, **13**, 509 (1963).
77. *Зандберг Э. Я., Тонтегоде А. Я.*, ЖТФ, 1501 (1965).
78. *Munick R. J., La Berge W. B., Coomes E. A.*, Phys. Rev., **80**, 887 (1950).
79. *Gutnick J. L., Juenker D. W.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 102 (1960).
80. *Зандберг Э. Я., Тонтегоде А. Я.*, ЖТФ, **35**, 325 (1965).
81. *Дюбуа Б. Ч., Попов Б. Н.*, Радиотехника и электроника, **7**, 1556 (1962)
82. *Anderson J., Danforth W. E., Williams A. J.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 2260 (1963).
83. *Cassuto A., Pentenero A., Le Goff P.*, Compt. Rend., **260**, 1974 (1965).
84. *Oman R. M., Dillon J. A.*, Surface Sci., **2**, 227 (1964).
85. *Hopkins B. J., Ross K. J.*, Brit. Journ. Appl. Phys., **15**, 89 (1964).
86. *Anderson P. A.*, Phys. Rev., **88**, 655 (1952).

87. Азизов У. В., Вахидов В. В., Султанов В. М., Шейнберг Б. Н., Шун-
пе Г. Н., ФТТ, **9**, 2759 (1966).
88. Jaklevic R. C., Juenker D. W., Journ. Appl. Phys., **33**, 562 (1962).
89. Farnsworth H. E., Madden H. H., Jr., Journ. Appl. Phys., **32**, 1933 (1961).
90. Simon R. E., Phys. Rev., **116**, 613 (1959).
91. Suhrmann R., Wedler G., Zs. Angew. Phys., **14**, 70 (1962).
92. Cardwell A. B., Phys. Rev., **76**, 125 (1949).
93. Anderson J. S., Klemperer D. F., Proc. Roy. Soc., **A258**, 350 (1960).
94. Cardwell A. B., Phys. Rev., **92**, 554 (1953).
95. Holscher A. A., Surface Sci., **4**, 89 (1966).
96. Wahlin H. B., Phys. Rev., **73**, 1458 (1948).
97. Anderson P. A., Phys. Rev., **75**, 1205 (1949).
98. Garron R., Testard D., Compt. Rend., **253**, 1770 (1961).
99. Garron R., Libermann M., Testard D., Compt. Rend., **253**, 2882 (1961).
100. Boutry G.-A., Evrard R., Richard J.-C., Compt. Rend., **258**, 143 (1964).
101. Anderson P. A., Phys. Rev., **76**, 388 (1949).
102. Anderson P. A., Phys. Rev., **59**, 1034 (1941).
103. Mitchell E. W. J., Mitchell J. W., Proc. Roy. Soc., **A210**, 70 (1951).
104. Anderson P. A., Phys. Rev., **115**, 553 (1959).
105. Rivière J. C., Proc. Phys. Soc., **80**, 116 (1962).
106. Hopkins B. J., Mee C. H. B., Parker D., Brit. Journ. Appl. Phys., **15**,
865 (1964).
107. Henderson E., Dahlstrom R. K., Abbott F. R., Phys. Rev., **41**, 261 (1932).
108. Parker D., Ph. D. thesis, University Southampton, 1966.
109. Blackmer L. L., Farnsworth H. E., Phys. Rev., **77**, 826 (1950).
110. Карпуч Г. А., Сапбей О. Г., ФТТ, **3**, 1629 (1961).
111. Rivière J. C., Brit. Journ. Appl. Phys., **15**, 1341 (1964).
112. Huber E. E., Appl. Phys. Letters., **8**, 169 (1966).
113. Rivière J. C., Appl. Phys. Letters, **8**, 172 (1966).
114. Simmons J. G., Phys. Rev. Letters, **10**, 10 (1963).
115. Anderson P. A., Phys. Rev., **54**, 753 (1938).
116. Anderson P. A., Phys. Rev., **57**, 122 (1940).
117. Anderson P. A., Phys. Rev., **98**, 1739 (1955).
118. Van Laar J., Scheer J. J., Philips Res. Rept., **15**, 1 (1960).
119. Bedos R., Compt. Rend., **259**, 1695 (1964).
120. Baumann F., Zs. Physik, **158**, 607 (1960).
121. Anderson P. A., Hunt A. L., Phys. Rev., **102**, 367 (1956).
122. Hagstrum H. D., Journ. Appl. Phys., **28**, 323 (1957).
123. Apher L., Taft E., Dickey J., Phys. Rev., **76**, 270 (1949).
124. Suhrmann R., Wedler G., Dierk E.-A., Zs Physik, **153**, 96 (1958).
125. Swanson L. W., Crouser L. G., Phys. Rev. Letters, **16**, 389 (1966).
Young R. D., Clark H. E., Appl. Phys. Letters, **9**, 265 (1966); Phys. Rev.
Letters, **17**, 351 (1966).
126. Rivière J. C., Proc. Phys. Soc., **80**, 124 (1962).
127. Fry R. K., Cardwell A. B., Phys. Rev., **125**, 471 (1962).
128. Rauh E. G., Thorn R. J., Journ. Chem. Phys., **31**, 1481 (1959).
129. Brit. Journ. Appl. Phys., **16**, 1215 (1965).
130. Apher L., Taft E., Dickey J., Phys. Rev., **74**, 1462 (1948).
131. Dillon J. A., Jr., Farnsworth H. E., Journ. Appl. Phys., **28**, 174 (1957).
132. Allen F. G., Fowler A. B., Phys. Chem. Solids, **3**, 107 (1957).
133. Dillon J. A., Jr., Farnsworth H. E., Journ. Appl. Phys., **29**, 1195 (1958).
134. Allen F. G., Phys. Chem. Solids, **8**, 119 (1959).
135. Eisinger J., Journ. Chem. Phys., **30**, 927 (1959).
136. Hanemann D., Phys. Chem. Solids, **11**, 205 (1959).
137. Van Laar J., Scheer J. J., Philips Res. Rept. **17**, 101 (1962).
138. Gobeli G. W., Allen F. G., Phys. Rev., **137**, A245 (1965).
139. Allen F. G., Gobeli G. W., Phys. Rev., **127**, 150 (1962).

140. Suhrmann R., Kruehl M., Wedler G., Zs. Physik, **173**, 71 (1963).
141. Gobeli G. W., Allen F. G., Surface Sci., **2**, 402 (1964).
142. Allen F. G., Gobeli G. W., Journ. Appl. Phys., **35**, 597 (1964).
143. Зандберг Э. Я., Палеев В. И., ЖТФ, **35**, 2092 (1965).
144. Дюбуа Б. Ч., Пекарев А. И., Попов Б. Н., Тылкина М. А., Радиотехника и электроника, **7**, 1566 (1962).
145. Дюбуа Б. Ч., Култашев О. К., Цыганова И. А., Радиотехника и электроника, **9**, 2061 (1964).
146. Дюбуа Б. Ч., Култашев О. К., Горшкова Л. В., ФТТ, **8**, 1105 (1966).
147. Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H., Journ. Catalysis, **4**, 654 (1965).
148. Stevenson J. R., Hensley E. B., Journ. Appl. Phys., **32**, 166 (1961).
149. Мее С. Н. В., Викк Ф. А., Brit. Journ. Appl. Phys., **12**, 698 (1961).
150. Бейнар К. С., Никонов Б. П., Радиотехника и электроника, **10**, 476 (1965).
151. Gorman J., Journ. Appl. Phys., **33**, 3170 (1962).
152. Бейнар К. С., Никонов Б. П., Радиотехника и электроника, **9**, 1832 (1964).
153. Philipp H., Phys. Rev., **96**, 827 (1954).
154. Бондаренко Б. В., Радиотехника и электроника, **4**, 1059 (1959).
155. Goldwater D., Haddad R., Journ. Appl. Phys., **22**, 70 (1951).
156. Михайловский В. И., Укр. физ. журнал, **7**, 75 (1962).
157. Медведев В. К., Птушинский Ю. Г., Укр. физ. журнал, **6**, 478 (1961).
158. Haas G. A., Jensen J. T., Jr., Journ. Appl. Phys., **34**, 3451 (1963).
159. Кульварская Б. С., Марченко В. Б., Степанов Г. В., Радиотехника и электроника, **8**, 1005 (1958).
160. Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, 1957.
161. Dillon J. A., Schlier R. E., Farnsworth H. E., Journ. Appl. Phys., **30**, 675 (1959).
162. Елинсон М. И., Кудинцева Г. А., Радиотехника и электроника, **7**, 1511 (1962).
163. Бондаренко Б. В., Ермаков С. В., Радиотехника и электроника, **7**, 2199 (1962).
164. Ingold J., Journ. Appl. Phys., **34**, 2033 (1963).
165. Кульварская Б. С., Гродко В. А., Макарьян Б. Н., Рубанович И. М., Радиотехника и электроника, **8**, 675 (1963).
166. Hopkins B. J., Ross K. J., Proc. Phys. Soc., **79**, 447 (1962).
167. Pidd R. W., Grover N. B., Roehling D. J., Salmi E. W., Farr J. D., Krikorian N. H., Witteman W. G., Journ. Appl. Phys., **30**, 1575 (1959).
168. Danforth W. E., Williams A. J., Journ. Appl. Phys., **32**, 1181 (1961).
169. Фоменко В. С., Радиотехника и электроника, **6**, 1406 (1961).
170. Моргулис Н. Д., Корчевой Ю. П., Атомная энергия, **9**, 49 (1960).
171. Михайловский Б. И., Марченко В. Б., Радиотехника и электроника, **8**, 680 (1963).
172. Eckstein V. H., Forman R., Journ. Appl. Phys., **33**, 82 (1962).
173. Зубенко Ю. В., Сокольская И. Л., Радиотехника и электроника, **5**, 1327 (1960).
174. Зибенко Ю. В., Сокольская И. Л., в печати.
175. Hopkins B. J., Nature, **193**, 668 (1962).
176. Lafferty J., Journ. Appl. Phys., **22**, 299 (1951).
177. Кудинцева Г. А., Нешпор В. С., Самсонов Г. В., Царев Б. М., Падерно Ю. Б., в сб. «Высокотемпературные металлокерамические материалы», Изд-во АН УССР, Киев, 1962, стр. 109.
178. Самсонов Г. В., Марковский Л. Я., Жигач А. Ф., Валяшко М. Г., Бор, его соединения и сплавы, Изд-во АН СССР, 1960.
179. Кудинцева Г. А., Полякова М. Д., Самсонов Г. В., Царев В. М., Физика металлов и металловедение, **6**, 119 (1958).
180. Кудинцева Г. А., Царев Б. М., Радиотехника и электроника, **3**, 428 (1958).
181. Decker R. W., Stebbins D. W., Journ. Appl. Phys., **26**, 1004 (1955).

182. Самсонов Г. В., Журавлев Н. Н., Падерно Ю. Б., Мелик-Адамян В. Р., Кристаллография, **4**, 538 (1959).
183. Самсонов Г. В., Дзегановский В. П., Семашко И. А., Кристаллография, **4**, 119 (1959).
184. Мирошниченко Л. С., Радиотехника и электроника, **6**, 673 (1961).
185. Падерно Ю. Б., Серебрякова Т. И., Самсонов Г. В., ДАН СССР, **125**, 317 (1959).
186. Ермаков С. В., Радиотехника и электроника, **9**, 180 (1964).
187. Кудинцева Г. А., Царев В. М., Эпельбаум В. А., в книге «Труды конференции по химии бора и его соединений», М., 1958.
188. Самсонов Г. В., Нешпор В. С., Кудинцева Г. А., Радиотехника и электроника, **2**, 631 (1957).
189. Мацкевич Т. Л., Казанцев А. П., Крачино Т. В., ЖТФ, **32**, 610 (1962).
190. Мацкевич Т. Л., Крачино Т. В., Казанцев А. П., Радиотехника и электроника, **7**, 1972 (1962).
191. Grattidge W., John H., Journ. Appl. Phys., **23**, 1145 (1952).
192. Шуба Ю. А., ЖТФ, **26**, 1104 (1956).
193. Биби В. Ф., Укр. физ. журнал, **7**, 643 (1962).
194. Scheer J. J., Van Laar J., Philips Res. Rept., **16**, 323 (1961).
195. Марченко В. И., Самсонов Г. В., Фоменко В. С., Радиотехника и электроника, **8**, 1076 (1963).
196. Марченко В. И., Самсонов Г. В., Фоменко В. С., ЖТФ, **34**, 128 (1964).
197. Отан Р. М., Journ. Appl. Phys., **36**, 2091 (1965).
198. Отан Р. М., Priolo M. J., Journ. Appl. Phys., **37**, 524 (1966).
199. Hanley T., Journ. Appl. Phys., **21**, 1193 (1950).
200. Ермаков С. В., Царев В. М., Радиотехника и электроника, **7**, 2102 (1962).
201. Savage W., Journ. Appl. Phys., **33**, 3198 (1962).
202. Gobeli G. W., Allen F. G., Phys. Rev., **137**, A245 (1965).
203. Мирошниченко Л. С., Укр. физ. журнал, **6**, 705 (1961).
204. Дюбуа Б. Ч., Култашев О. К., Радиотехника и электроника, **9**, 1725 (1964).
- 205*. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И., Поверхностная ионизация, изд-во «Наука», 1969.

Дополнительная литература

- Каминский М., Атомные и ионные столкновения на поверхности металла, изд-во «Мир», 1967.
- Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В., Эмиссионная электроника, изд-во «Наука», 1966.
- Царев В. М., Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов, Гостехиздат, 1955.
- Арсеньева-Гейль А. Н., Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков, Гостехиздат, 1955.
- Боонстра А., Поверхностные свойства германия и кремния, изд-во «Мир», 1970.

Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственных соединений

Дж. Н. Земел *

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие монокристаллические пленки представляют большой интерес для исследования поверхностных явлений, поскольку они характеризуются большим отношением поверхности к объему и сравнительно высокой чистотой поверхности [1]. Степень совершенства поверхности пленки определяется уровнем техники выращивания, причем такая поверхность допускает дальнейшее наращивание слоя. Несмотря на то что была показана целесообразность применения таких пленок при исследовании поверхности, почти все ранние работы были выполнены на поликристаллических пленках, в которых интерпретация результатов измерения сильно затруднена маскирующими эффектами.

Техника эпитаксиального выращивания в настоящее время достигла такой ступени, когда стало возможным получать вполне совершенные монокристаллические пленки как элементарных полупроводников, так и ряда соединений. Для исследований тонких пленок характерен значительно больший интерес к процессам роста и зародышеобразования, чем к гальваноманитным, оптическим и другим физическим свойствам [2, 9].

Хорошо известна зависимость многих физических свойств полупроводников от состояния их поверхности [3—5]. В случае пленок поверхностные эффекты могут полностью определять все характеристики материала. Именно это послужило Шокли и Пирсону [6] основанием для исследования эффекта поля в напыленных германиевых пленках, что впоследствии привело к созданию полевого транзистора [7]. Как показали дальнейшие исследования, и другие полупроводниковые материалы, например напыленные поликристаллические пленки сульфида кадмия, тоже могут быть применены в таких приборах [8]. Однако этот материал не оправдал надежд из-за недостаточной долговременной стабильности¹⁾. Одной из причин широкого изучения

* J. N. Zemel, The Moore School of Electrical Engineering, Philadelphia, Pennsylvania.

¹⁾ A. Tickle, частное сообщение.

поверхностных свойств пленок является попытка найти подходящие материалы для полевых транзисторов.

Один из старейших полупроводниковых материалов — галенит (PbS) — использовался в качестве кристаллического детектора еще на заре развития радио. Напыленные поликристаллические пленки PbS и родственные соединения $PbSe$ и $PbTe$ применяются в качестве детекторов инфракрасного излучения [10]. Несмотря на то что для объяснения фотопроводимости таких пленок выполнено множество исследований, механизм чувствительности не вполне ясен и до сих пор.

Примерно в то же время, когда начались интенсивные исследования фотопроводимости халькогенидов свинца, Эллеман и Вильман [11] показали возможность получения ориентированных слоев PbS на нагретой подложке $NaCl$. Зимкина и Шмелев [12] исследовали такие слои в связи с изучением окисления фоточувствительных пленок PbS . О подобной же работе сообщали Броквэй и Вассерман [13]. Однако только после 1960 г. началось интенсивное развитие работ по эпитаксиальным пленкам группы халькогенидов свинца¹⁾. Как много раз уже бывало в прошлом, исследования начались почти одновременно в разных лабораториях.

В настоящее время имеются два общих обзора по эпитаксиальным пленкам. Читателям, интересующимся механизмом образования зародышей при росте и структурой монокристаллических пленок, можно рекомендовать весьма основательный обзор Пэшли [2]. Для ознакомления с общими вопросами применения монокристаллических пленок в научных исследованиях можно воспользоваться трудами Института перспективных исследований НАТО [14].

§ 2. ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА

Детальное описание объемных свойств халькогенидов свинца содержится в недавно опубликованном обзоре Патли [15]. В этом параграфе мы ограничимся изложением лишь некоторых из них, наиболее существенных для эпитаксиальных пленок.

1. Физические свойства

Халькогениды свинца и близкого по свойствам теллурида олова имеют решетку типа $NaCl$; постоянные решетки приведены в табл. 5.1. Кристаллы этой группы легко раскалываются вдоль

¹⁾ Автор здесь и в дальнейшем использует термин «соли свинца», не получивший большого распространения в отечественной литературе, поэтому эту группу соединений будем именовать «халькогениды свинца». — *Прим. перев.*

плоскости (100). Мюгге [16] и Бергер [17] показали, что в PbS плоскость совершенной спайности преимущественно расположена вдоль плоскости (100), в то время как в большинстве веществ со структурой NaCl этой плоскостью является (110). Плотность краевых дислокаций в наиболее совершенных кристаллах около 10^3 см^{-2} .

С повышением температуры возрастает пластичность этих веществ. При температурах выше комнатной появляются условия для пластических деформаций, что особенно важно для роста пленок. Как показал Скэнлон [18], остроугольные границы зерен могут играть существенную роль в рассеянии свободных носителей. Высокотемпературный отжиг ($\sim 700^\circ \text{C}$) может приводить к движению дислокаций, что иногда уменьшает рассеяние. В другой статье он сообщает, что при низкотемпературном отжиге PbTe происходит осаждение избыточных компонент на дислокациях, границах зерен и т. д. [19]. Аналогичных эффектов следует ожидать и для других веществ этой группы. Вообще говоря, все эти кристаллы весьма хрупки и требуют бережного обращения с ними. Сводка физических свойств халькогенидов свинца приведена в табл. 5.1.

2. Химические свойства

Халькогениды свинца и SnTe являются веществами нестехиометрического состава. Область устойчивости гомогенной фазы при отклонении от стехиометрии (в атомных процентах) довольно узка, в то же время ей соответствует большой диапазон концентраций свободных носителей. Крегер [20] опубликовал обширный обзор химических свойств PbS. В этих кристаллах преобладающими дефектами служат шотковские вакансии. Как было показано многими авторами [21, 22], стехиометрический состав халькогенидов свинца можно регулировать, задавая определенное парциальное давление анионной компоненты (халькогена) над твердой фазой. Интересные наблюдения Бребрика и Скэнлона [21] показали, что в природных кристаллах PbS быстрее достигается равновесие с серой, введенной при избыточном давлении, чем в синтетических. В природных кристаллах наблюдаются четко очерченные и упорядоченные границы зерен в противоположность синтетическим халькогенидам свинца. Это позволяет предположить, что диффузия по границам блоков или по дислокационным каналам играет важную роль в процессе переноса вещества в этих соединениях.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что испарение халькогенидов свинца происходит в основном ($\sim 90\%$) в молекулярной форме [23, 24]. Легкость, с которой происходит образование высококачественных эпитаксиальных

Свойства кристаллов PbS, PbSe, PbTe и SnTe

Свойство	PbS	PbSe	PbTe	SnTe
Постоянная решетки, Å	$5,9356 \pm 0,0004$	$6,1265 \pm 0,0003$	6,430	(6,303) (6,320)
Коэффициент линейного расширения при 300 К, 10^{-6}	18,73	20,0	27,2 (27,0)	17,6
Плотность, г/см ³	7,596	8,26	8,25	$6,445 \pm 0,010$
Коэффициент упругости, 10^{-13} см ² /дин				
S_{11}	8,00 (12,29)	—	9,65	—
S_{12}	-1,6 (-3,34)	—	0,423	—
S_{14}	59,3 (40,0)	—	76,9	—
Температура плавления, °С	1127	1076	926	806
Теплопроводность при 300 К, Вт/см·К	0,021	0,016	0,021	
Коэффициент преломления при 6 мкм	4,13	4,837	5,763	$6,4 \pm 0,1$
Ширина запрещенной зоны E_g при 4 К, эВ	0,28	0,16	0,19	0,3

Свойство	PbS	PbSe	PbTe	SnTe
Средний температурный коэффициент E_g	$+4 \cdot 10^{-4}$	$+4 \cdot 10^{-4}$	$+4 \cdot 10^{-4}$	
Подвижность при 300 К, см ² /В·с				
<i>n</i> -тип	614	1045	1730	—
<i>p</i> -тип	621	995	839	50—500
Отношение эффективных масс				
Поперечных				
<i>n</i> -тип	$0,080 \pm 0,01$	$0,040 \pm 0,008$	$0,024 \pm 0,003$	—
<i>p</i> -тип	$0,075 \pm 0,01$	$0,034 \pm 0,007$	$0,023 \pm 0,003$	—
Продольных				
<i>n</i> -тип	$0,105 \pm 0,015$	$0,07 \pm 0,015$	$0,240 \pm 0,050$	—
<i>p</i> -тип	$0,105 \pm 0,015$	$0,068 \pm 0,015$	$0,310 \pm 0,050$	—
Анизотропия эффективной массы				
<i>n</i> -тип	$1,300 \pm 0,100$	$1,75 \pm 0,200$	$0,100 \pm 1,500$	—
<i>p</i> -тип	$1,400 \pm 0,100$	$2,00 \pm 0,200$	$0,140 \pm 0,200$	—

пленок, возможно, связана именно с этим. Зависимость давления насыщенного пара соединений от температуры записывается в виде

$$\lg P = \frac{B - A}{T}, \quad (2.1)$$

где A и B — коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.2, P — давление в торах, T — абсолютная температура.

Таблица 5.2

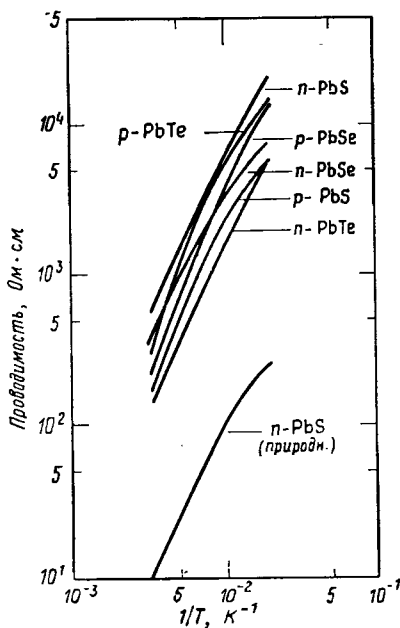
Коэффициенты в формуле для давления паров

	Литература	A	B
PbS	[164]	11,780	10,329
PbSe	[165]	11,032	10,084
PbTe	[166—168]	11,430	10,612
		11,636	10,827
		11,242	10,080
SnTe	[169, 170]	$10,190 \pm 260$	$9,38 \pm 0,26$
		$11,211 \pm 258$	10,553

3. Гальваномагнитные явления

Халькогениды свинца обладают необычными гальваномагнитными свойствами. Холловская подвижность в них возрастает по закону $T^{-5/2}$ [24]. В случае PbTe низкотемпературная подвижность доходит до $1,9 \cdot 10^6$ см²/В·с при концентрации свободных носителей менее 10^{18} см⁻³ [25]. Такая подвижность при сравнительно высоких концентрациях носителей свидетельствует о слабом рассеянии их на ионизованных примесях, что обусловлено, по предположению Бурштейна и Эгли [26], большим значением статической диэлектрической проницаемости. Выполненные Канаи и Сёно [27] измерения емкости p — n -перехода в PbTe при релеевых температурах показали, что статическая диэлектрическая проницаемость равна 400. Опыты Кочрана [28] по рассеянию медленных нейтронов дали очень низкое значение частоты поперечных оптических фононов ($0,98 \pm 0,02 \cdot 10^{12}$ с⁻¹). Подстановка этой величины и высокочастотной диэлектрической проницаемости [29], а также частоты продольных оптических фононов, полученной из опытов Холла и Рейсета по туннельным эффектам [30], в уравнение Лиддана—Сакса—Теллера [31] приводит к зна-

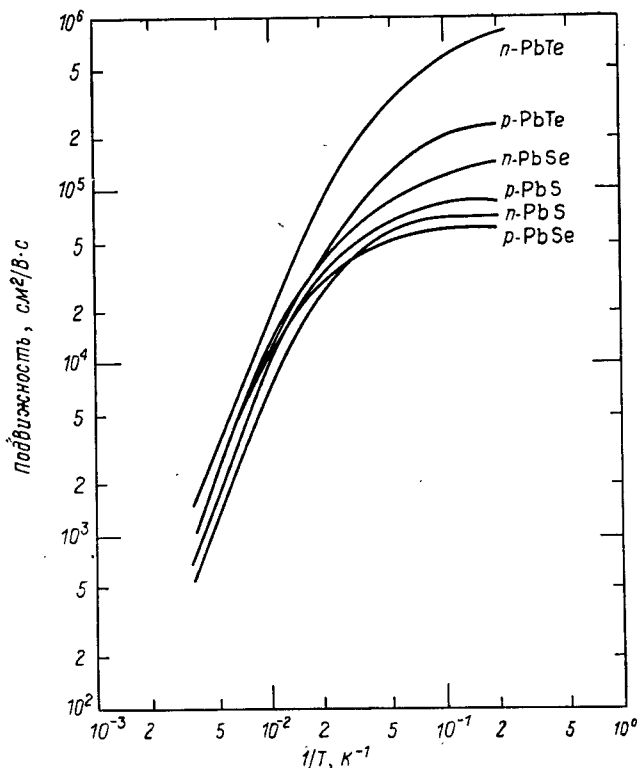
чению диэлектрической проницаемости, удовлетворительно согласующемуся с результатами Канаи и Сёно. Таким образом было сделано заключение, что при низких температурах (~ 77 К) в высококачественных кристаллах халькогенидов свинца подвижность определяется рассеянием на фононах в большей степени, чем на ионизованных примесях. В соединении SnTe концентрация носителей настолько высока, что существенную роль в кинетических явлениях могут играть электрон-электронные взаимодействия. Результаты измерения электропроводности и холловской подвижности приведены на фиг. 5.1—5.4.



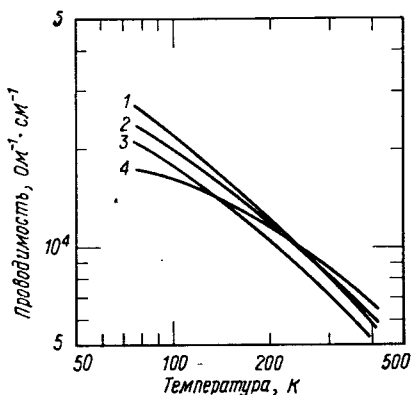
Фиг. 5.1. Температурная зависимость проводимости кристаллов.

Диапазон температур от комнатной до 77 К.

В противоположность электропроводности коэффициент Холла не меняется с температурой от начала примесной проводимости вплоть до 4 К [23]. Отсюда можно сделать предположение, что донорные и акцепторные уровни находятся либо вблизи краев соответствующих зон, либо в самих зонах. Последнее более вероятно, если принять во внимание отсутствие вымерзания. Типичные кривые коэффициента Холла приведены на фиг. 5.5 и 5.6. В халькогенидах свинца концентрация свободных носителей может меняться от 10^{20} см $^{-3}$ для *n*-типа до 10^{20} см $^{-3}$ для *p*-типа соответственно доле сверхстехиометрических свинца или халькогена (в пределах 1 ат. %). С другой стороны, наблюдались и достаточно малые концентрации (10^{16} см $^{-3}$) в материалах *n*- и



Фиг. 5.2. Температурная зависимость холловской подвижности кристаллов. Диапазон температур от комнатной до 4,2 К.

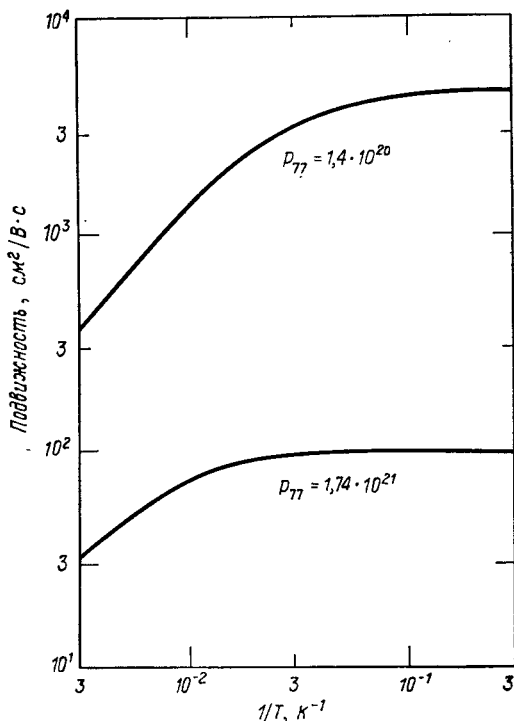


Фиг. 5.3. Температурная зависимость проводимости кристаллов в диапазоне от 400 до 77 К.

Концентрация носителей p_{77} К: 1) $2,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³; 2) $8 \cdot 10^{20}$ см⁻³; 3) $3,5 \cdot 10^{20}$ см⁻³; 4) $18,8 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

p-типа. SnTe является сильно легированным соединением *p*-типа с концентрацией дырок от $5 \cdot 10^{19}$ до более чем $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Изменение сопротивления твердого тела в магнитном поле обусловлено искривлением траектории носителей вследствие анизотропии энергетических зон, энергетической зависимости вре-



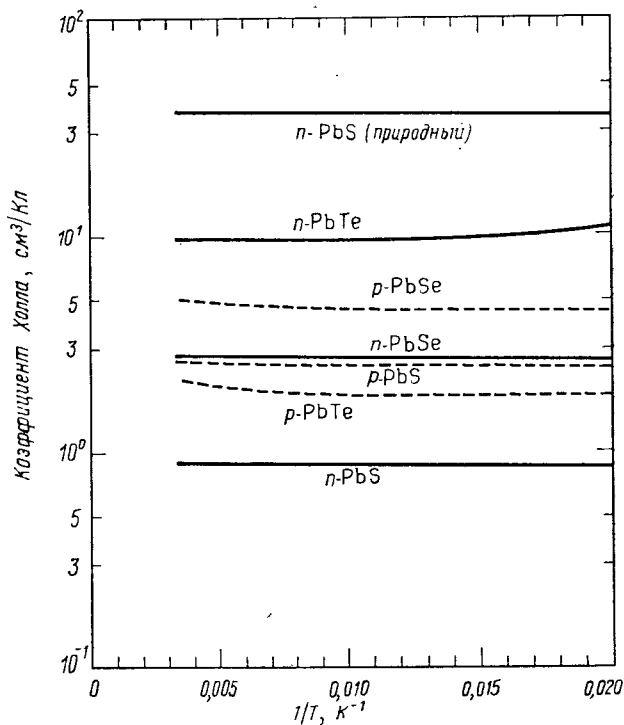
Фиг. 5.4. Температурная зависимость холловской подвижности кристаллов *p* — SnTe в диапазоне от 4,2 до 300 К.

мени релаксации, многоэлектронных эффектов или пространственной неоднородности концентрации носителей [32]. Для случая слабых полей ($\mu_H H < 10^8$, где μ_H — холловская подвижность в $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а H — напряженность магнитного поля в эрстедах) относительное магнитосопротивление в системе СИ равно

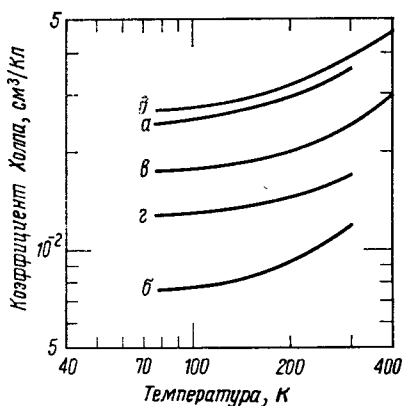
$$\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = M_{\text{ABC}}^{\text{DEF}} \mu_H^2 H^2 \cdot 10^{-16}, \quad (2.2)$$

где ABC — направление тока в кристалле, DEF — направление магнитного поля и $\rho(H)$ и $\rho(0)$ — соответствующие сопротивления при включенном и выключенном магнитном поле. В общем случае коэффициент магнитосопротивления изменяется по закону

$$M_{\text{ABC}}^{\text{DEF}} = M_{\text{ABC}} + AM(\theta)^{\text{DEF}}, \quad (2.3)$$



Ф и г. 5.5. Температурная зависимость коэффициента Холла кристаллов.
 Диапазон температур от комнатной до 30 К.

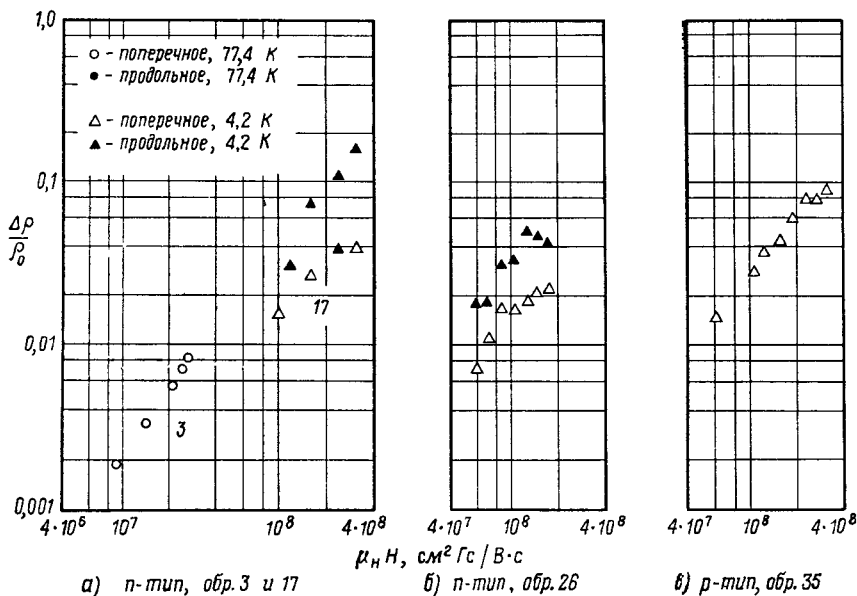


Ф и г. 5.6. Температурная зависимость коэффициента Холла в диапазоне температур от комнатной до 77 К кристаллов $p\text{-SnTe}$.

Концентрация носителей $p_{77\text{ К}}$: а) $2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; б) $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; в) $3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; г) $4,83 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; д) $2,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

где M_{ABC} — коэффициент продольного магнитосопротивления, A — константа и $M(\theta)^{DEF}$ — член, зависящий от угла θ между ABC и DEF . Константа A может быть положительной или отрицательной, член $M(\theta)^{DEF}$ равен нулю при $\theta=0$.

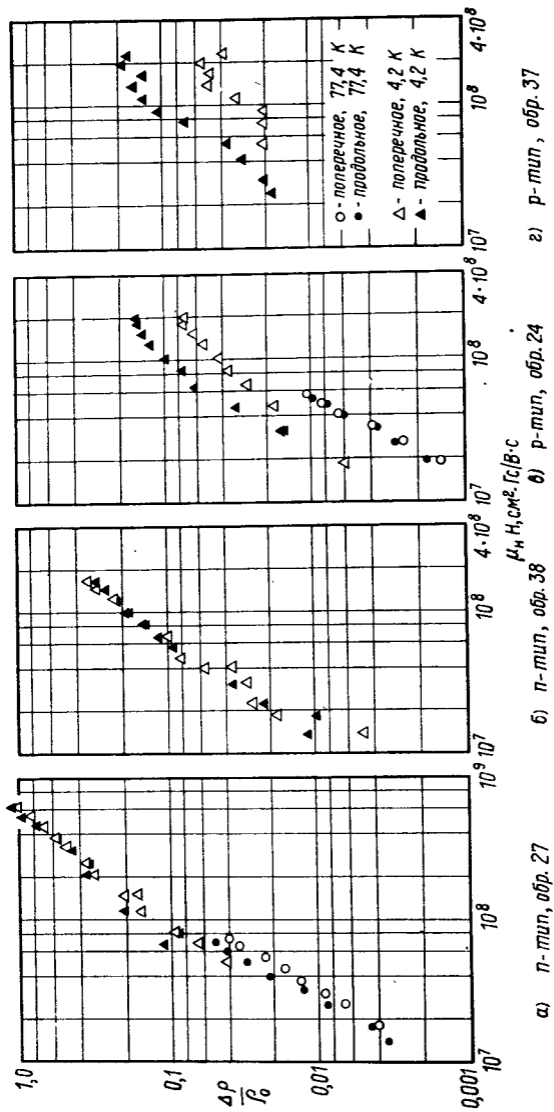
Для изотропной энергетической поверхности $M_{ABC} \approx 0$. Если объемное время релаксации не зависит от энергии, поперечное магнитосопротивление должно быть равно нулю $\{(ABC) \times$



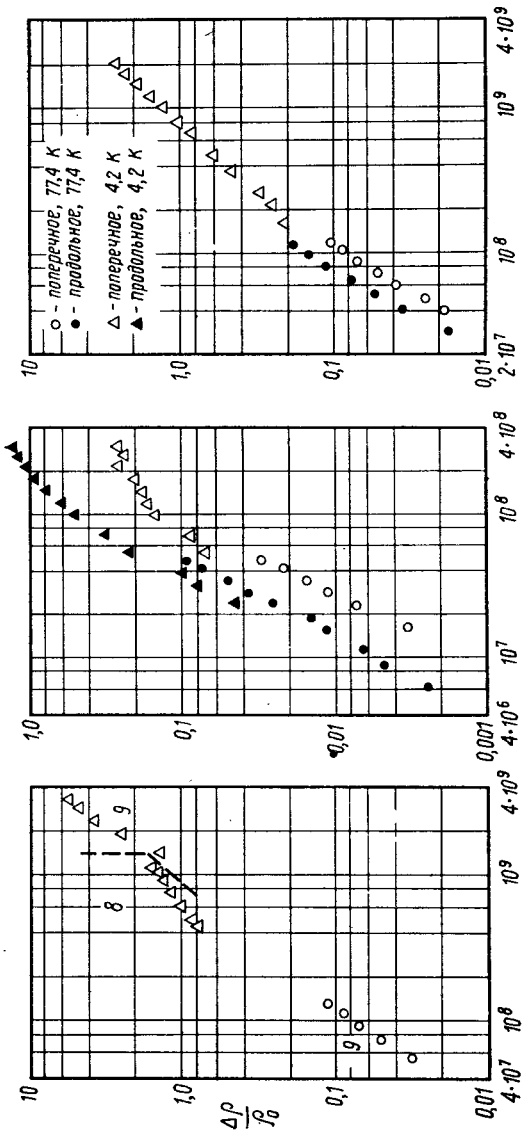
Фиг. 5.7. Зависимость от магнитного поля величины поперечного и продольного магнитосопротивления образцов PbS при 77,4 К и 4,2 К [24].

$\times (DEF) = 0\}$. Халькогениды свинца, за исключением PbS, обладают неизотропной энергетической поверхностью, и время релаксации зависит от энергии. Работами Олгейера [33], Стайлса и др. [34] и Куглина и др. [35] было установлено, что энергетическими поверхностями для валентной зоны и зоны проводимости являются вытянутые эллипсоиды, локализованные в точке (111) зоны Бриллюэна. В результате этого продольное магнитосопротивление больше, чем поперечное.

Исследование магнитосопротивления халькогенидов свинца было проведено Олгейером и Скэнлоном [24] (фиг. 5.7—5.10). Во всех случаях продольное магнитосопротивление было больше поперечного, что позволяет предположить, что у этих соединений многодолинная зонная структура. Неожиданным исключением



Ф и г. 5.8. Зависимость от магнитного поля величины поперечного и продольного магнитосопротивления образцов PbSe при 77,4 К и 4,2 К [24].

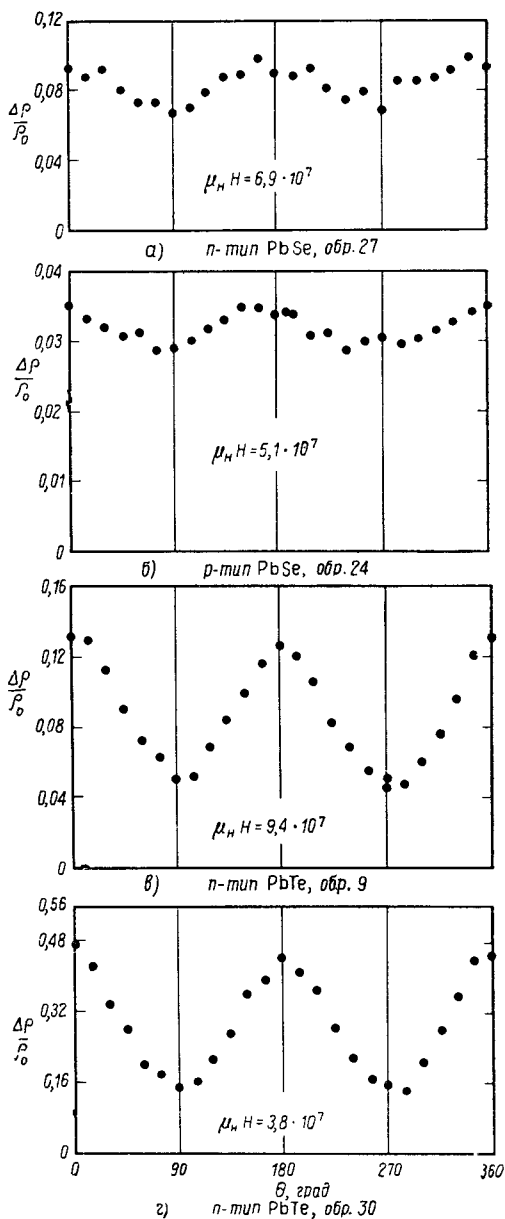


а) п-тип, обр. 9
 р-тип, обр. 8

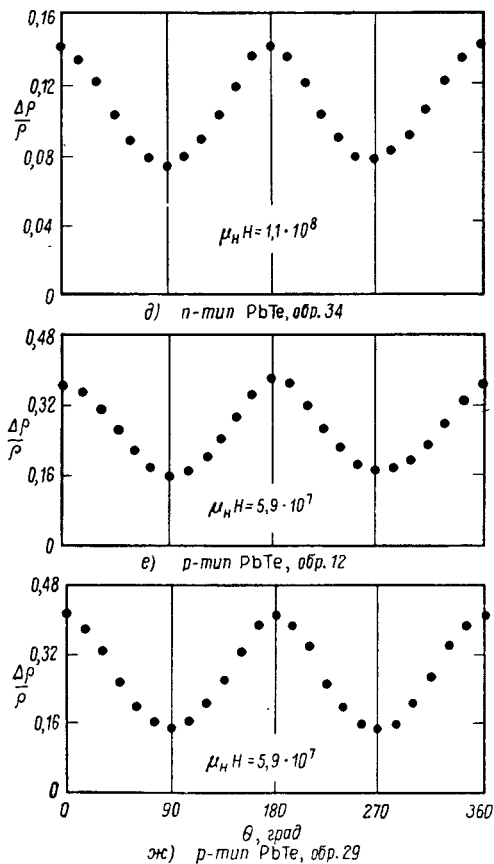
б) п-тип, обр. 30

в) п-тип, обр. 34

Фиг. 5.9. Зависимость от магнитного поля величины поперечного и продольного магнитосопротивления образцов РЬТе при 77,4 К и 4,2 К [24].



Фиг. 5.10. Угловая зависимость магнитосопротивления халькогенидов PbSe и PbTe [24].



Фиг. 5.10. (Продолжение.)

оказались массивные образцы, свойства которых были прямо противоположными. В них были обнаружены неоднородности [24, 36], проявляющиеся и в других физических экспериментах.

4. Оптические свойства

Превосходная сводка данных по оптическим свойствам халькогенидов свинца до 1959 г. содержится в монографии Мосса [37], здесь же мы приводим только краткие выводы. Новые данные, полученные с использованием тонких пленок, рассмотрены в § 5.

Халькогениды свинца являются полупроводниками со сравнительно узкой запрещенной зоной. Полоса плазменных колебаний вследствие высокой концентрации свободных носителей лежит в области 10—50 мкм. Наблюдается также бурштейновский сдвиг края полосы поглощения [38].

При изучении оптических свойств халькогенидов свинца широко используется отражательная методика. Эвери [39] определил коэффициент поглощения, измеряя отражение поляризованного света. Точность таких измерений будет максимальной при условии, если мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости значительно больше действительной части. Это условие выполняется в области, где коэффициент поглощения более или равен 10^4 см^{-1} , т. е. далеко за краем полосы собственного поглощения. Скэнлон провел прямые измерения коэффициента поглощения, используя полированные монокристаллы микронной толщины [40, 41]. Из-за малых размеров образцов потребовалось применение инфракрасного микроскопа. Из этих данных им были получены значения ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов. Оказалось, что во всех случаях значения для непрямых переходов были меньше, чем для прямых. Это было объяснено поглощением с участием фононов, поскольку измерения проводились при комнатной температуре, существенно превышающей дебаевскую температуру для этих соединений.

Ридл [42] показал, что в PbTe p -типа наблюдается аномальное дополнительное поглощение за краем поглощения. В то же время область поглощения на свободных носителях особенностей не имеет. Аномальное поглощение было приписано второй валентной зоне, расположенной на 0,1 эВ ниже потолка зоны. Это находится в согласии с данными Олгейера [33] по электрическим свойствам и Диксона и Ридла [43, 44] по отражению и пропусканию света в этом соединении. С целью изучения структуры краев зоны проводимости в PbS и валентной зоны PbTe Диксон и Ридл провели точные измерения коэффициента отражения в инфракрасной области. Кардонна и Гринуэй [45] нашли основные коротковолновые полосы поглощения в кристаллах и эпитаксиальных пленках халькогенидов свинца. По данным измерений отражения в далекой ИК-области спектра для частоты поперечных оптических фононов было получено значение 66 см^{-1} [46]. При измерениях в этой области спектра появляются серьезные осложнения из-за высокой концентрации свободных носителей, так как они проводятся за краем плазменной частоты. Какие-либо наблюдения фотопроводимости в монокристаллах халькогенидов свинца отсутствуют.

Из-за высокой концентрации свободных носителей еще более сложными представляются исследования оптических свойств SnTe . Вследствие этого очень существенным становится бурш-

тейновский сдвиг [47]. По современным представлениям SnTe является скорее полупроводником с узкой запрещенной зоной, чем полуметаллом [48].

5. Туннельные эффекты

Холл и Рейсет довольно подробно изучили некоторые вопросы туннелирования носителей в халькогенидах свинца [30] и смогли получить точные значения частот продольных оптических фоонов. Более поздние опыты Уошвелла и Каффа [49] по рекомбинационному излучению в основном подтвердили результаты Холла и Рейсета. Уильямс и Шевчун [50] обнаружили аномалии в этом явлении, не понятые до сих пор.

6. Квантовые переходы

В последние пять лет было установлено, что высокая концентрация носителей в полупроводниках не обязательно является помехой в эксперименте; подчас она даже дает ценную информацию об основных свойствах твердого тела. В современных исследованиях зонной структуры весьма перспективно использование сильных магнитных полей. (Величина поля зависит от подвижности носителей μ , и если $H \gg 1/\mu$, то поле должно быть весьма значительным.) Когда длина свободного пробега носителя больше длины его орбиты (окружности) в магнитном поле, появляются эффекты квантования орбитального движения свободных носителей. Для вырожденных полупроводников характерны три важнейших явления: эффект де Гааза — ван Альфена (осцилляции магнитной восприимчивости), эффект Шубникова — де Гааза (осцилляции магнитосопротивления) и резонанс Азбеля—Канера (АКЦР) [51]. Для наблюдения межзонных магнитооптических переходов также необходимо условие $\mu H \geq 1$ (подробнее об этом будет сказано в § 5).

Вследствие квантования орбитального движения носителей плотность состояний группируется в набор магнитных уровней Ландау [5]. При возрастании магнитного поля эти уровни будут пересекать уровень Ферми вырожденной системы. Когда магнитный уровень окажется над уровнем Ферми, происходит разрыв эффективной плотности состояний с соответствующей энергией. В свою очередь это влияет на общую энергию носителей и их концентрацию при энергии Ферми. Намагниченность при постоянной энтропии и температуре определяется как

$$M^s = \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_{T, S}, \quad (2.4)$$

где U — внутренняя энергия системы. Разрыв в M^s следует из

разрыва плотности состояний, который в свою очередь влияет на сопротивление. В результате этого при возрастании H происходит осцилляция магнитосопротивления (эффект Шубникова — де Гааза). Стайлс [52] показал, что в PbS n -типа и в $PbTe$ p -типа может наблюдаться эффект де Гааза — ван Альфена. На основании этих данных Стайлс установил, что валентная зона $PbTe$ и зона проводимости PbS представляют собой вытянутые эллипсоиды, расположенные вблизи точки L [(111) на краю зоны Бриллюэна]. Этот вывод был подтвержден в работе Каффа и др. [35] по исследованию эффекта Шубникова — де Гааза во всех трех халькогенидах свинца. Как показали исследования этого эффекта, проведенные Берком и др. [53], значительно более сложной структурой обладает валентная зона в $SnTe$. Возможно, в PbS и $PbTe$ существуют либо две сильно искривленные энергетические поверхности, разделенные зазором $\sim 0,1$ эВ, либо одна поверхность очень сложной геометрии.

Явление АКЦР значительно ближе к явлению циклотронного ускорения ядерных частиц, чем к циклотронному резонансу в твердом теле. Вследствие высокой концентрации носителей в этих веществах толщина скин-слоя может оказаться меньше циклотронного радиуса. В этом случае носители будут возбуждаться внешним радиочастотным полем только на глубине скин-слоя. АКЦР возникает тогда, когда магнитное поле параллельно поверхности и перпендикулярно направлению распространения радиочастотного поля. Стайлс и др. [34] показали, что данные, полученные из АКЦР, находятся в согласии с моделью многодолинной энергетической поверхности (111) для $PbTe$ p -типа. Най [54] детально проанализировал АКЦР в $PbTe$ n - и p -типа и обнаружил также, что, кроме обычного циклотронного резонанса, могут наблюдаться и два других типа резонанса. Эти диэлектрические аномалии, как их назвал Най, связаны с равенством нулю действительной части диэлектрической проницаемости. Более того, Най обнаружил, что кристаллы становились оптически активными в магнитном поле. Диэлектрические аномалии наблюдались для обыкновенного и необыкновенного лучей на различных длинах волн. Результаты Най находятся в превосходном согласии с моделью многодолинной энергетической поверхности (111) для обеих зон в $PbTe$.

§ 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНОК

Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца изготавливаются тремя различными методами: возгонкой на нагретую подложку, катодным распылением на нагретую подложку и химическим осаждением из раствора. Здесь следует отметить одну общую особенность халькогенидов свинца: тенденция к образо-

ванию больших монокристаллических блоков наблюдается даже в случае использования аморфной стеклянной подложки.

Хотя и удается получать весьма совершенные монокристаллические пленки халькогенидов свинца, механизм их образования не вполне ясен. Существует большая неопределенность в зависимости степени кристалличности от температуры подложки; мало известно о влиянии материала подложки на рост пленки и ее электрические свойства.

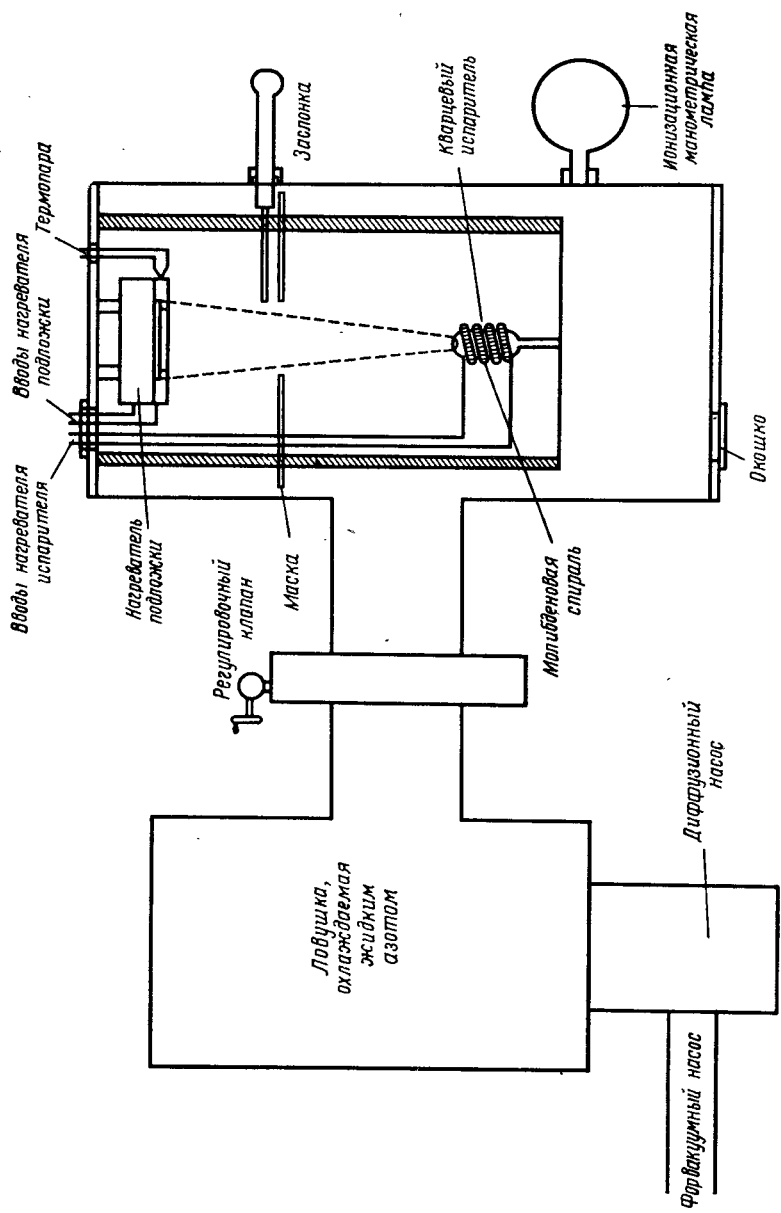
1. Напыление на нагретую подложку

Эллеман и Вильман [11] напыляли пленки сульфида свинца, полученного при реакции H_2S с раствором $PbNO_3$, из пирексового испарителя на нагретый кристалл $NaCl$. При этом они обнаружили, что по мере роста температуры подложки увеличивается степень кристалличности пленки. Зимкина [55] изготавливала напылением сернисто-свинцовые пленки для исследования процесса их окисления. Мэтью и Айзебек испаряли PbS с платиновой спирали на подложку из $NaCl$, нагретую до $300^\circ C$ [56]. Скулар и Земел [57] дали детальное описание методики выращивания, частично изложенное ниже.

а. Методика приготовления

Типичная схема установки для напыления приведена на фиг. 5.11. Давление остаточных газов составляет обычно 10^{-5} — 10^{-6} тор. Эллеману и Вильману [11] удавалось выращивать пленки даже при 10^{-3} тор. Скулар и Земел [57] использовали в качестве подложки скол синтетического кристалла $NaCl$, хотя, судя по данным Эллемана и Вильмана, вполне удовлетворительный результат получался и с природной каменной солью. Размеры подложки обычно составляли $3 \times 15 \times 30$ мм. Кварцевый тигель нагревался молибденовой проволочкой диаметром 0,25 мм, намотанной на него.

Напыление производилось следующим образом. В тигель насыпалось около 2 г свежеприготовленного порошка. Свежий скол для подложки помещался в подогреваемый держатель, и вся система вакуумировалась. Испаритель и подложка изолировались друг от друга в процессе предварительного вакуумирования специальной заслонкой. По достижении заданного остаточного давления подложка нагревалась до соответствующей температуры. Затем температура испарителя повышалась до $700^\circ C$ и начиналось постепенное испарение вещества. Далее заслонка открывалась и производилось напыление, обычно со скоростью 100 Å/мин. После окончания напыления заслонка снова закрывалась, и подложка с пленкой остывала в вакууме. Для предохранения от влаги пленки помещались в сухой аргон.



Фиг. 5.11. Схема установки для напыления пленок халькогенидов свинца [57].

Во время таких опытов авторы [57] обнаружили, что сульфид свинца восстанавливается на горячей поверхности таких металлов, как железо и молибден. Сера, реагируя с металлом, образует устойчивые сульфиды, имеющие упругость паров, сравнимую с таковой для PbS. В результате этого может происходить значительное загрязнение пленки. Аналогичная методика применялась при изготовлении пленок PbSe, PbTe, SnTe и их сплавов в Лаборатории вооружений ВМС США.

Семилетов и Воронина [58] провели широкое исследование роста эпитаксиальных пленок PbSe и PbTe на различных подложках. Ими были использованы графитовый и танталовый испарители. Исходный материал PbSe содержал до 0,5 вес. % избыточного (сверхстехиометрического) селена либо до 2 вес. % избыточного свинца. Теллурид свинца имел почти стехиометрический состав или содержал сверх стехиометрии до 0,1 вес. % свинца. При этом никаких выводов о влиянии состава исходного вещества на свойства пленок, а также о конструкции подогревателя подложек сделано не было. Температура подложки менялась от комнатной до 550°С. Возможно, речь идет о температуре нагревателя подложки, которая, естественно, выше температуры поверхности подложки. Можно оценить уменьшение толщины пленки за счет процесса вторичного испарения слоя с нагретой подложки, используя приведенные в табл. 5.2 упругости паров и полагая коэффициент прилипания равным единице. Скорость изменения толщины равна

$$R_1 = \frac{P}{\rho} \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (3.1)$$

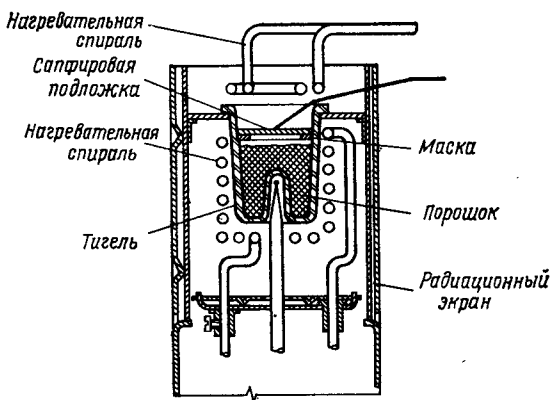
где M — молекулярный вес испаряемого вещества, P — давление его паров (дин·см⁻²), ρ — объемная плотность, R — универсальная газовая постоянная (8,315·10⁷ эрг·К⁻¹), T — абсолютная температура. Допущение о равенстве коэффициента прилипания единице подтверждается данными для PbSe¹⁾. Скорость уменьшения толщины пленки PbSe при 525°С, согласно уравнению (3.1), составляет 1,7·10⁻⁵ см/с, что сравнимо со скоростью напыления. В опытах Семилетова и Ворониной по мере роста температуры подложки необходимо было повышать также температуру источника, по-видимому, для компенсации потери массы слоя за счет вторичного испарения.

Хадок [60] разработал квазиравновесную методику напыления пленок PbS на сапфировую подложку, иллюстрируемую фиг. 5.12. Пленки напылялись с относительно высокой скоростью²⁾ при остаточном давлении ниже 10⁻⁹ тор. Подложка

¹⁾ M. Green, частное сообщение.

²⁾ M. S. Wasserman, частное сообщение.

нагревалась до 450°C , температура источника была на 25°C выше. Если плотность дислокаций на поверхности сапфира была небольшой, полученные пленки обладали высокой подвижностью носителей при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ показал высокую степень совершенства кристаллитов. Особенностью этой методики является отсутствие заслонки и как следствие невозможность прервать напыление при охлаждении



Фиг. 5.12. Установка для напыления сульфида свинца по квазиравновесной методике [60].

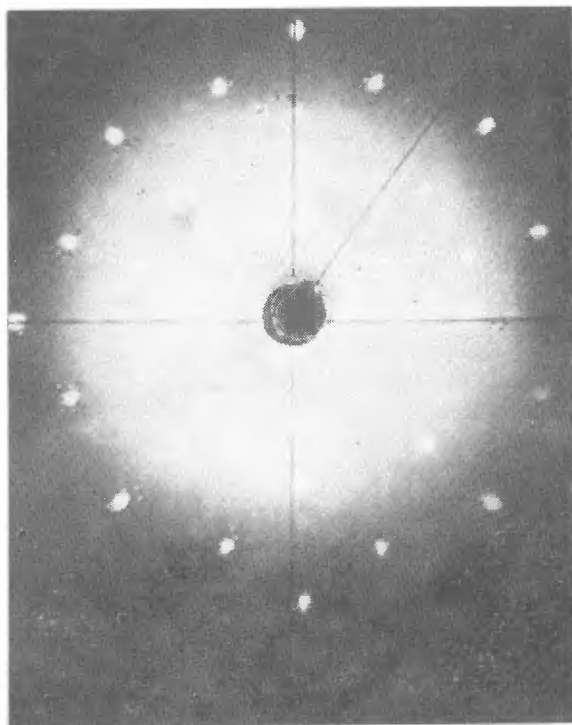
системы. При этих условиях на поверхности эпитаксиальной пленки возникал остаточный поликристаллический слой.

б. Физические характеристики

На фиг. 5.13 представлена лауэграмма пленки PbS толщиной 7 мкм ; нанесенной на NaCl . Наличие оси четвертого порядка и отсутствие дебаевских линий позволяют считать, что пленка является монокристаллической и обладает кубической решеткой. На фиг. 5.14 показано распределение интенсивности дифракционных брегговских линий от пленки PbS толщиной 3 мкм (использовался K_{α} -дублет от Fe) [57]. Полученная отсюда постоянная решетки равна $5,929\text{ \AA}$. Более того, видно, что дублет K_{α} разрешается даже при малых значениях брегговского угла, и это еще раз подтверждает монокристаллический характер пленки. Аналогичные результаты были получены в опытах по дифракции электронов [11, 58].

По данным Эллемана и Вильмана [11], при промежуточных температурах подложки ($100\text{—}200^{\circ}\text{C}$) очень тонкий слой PbS , нанесенный на грань (100) NaCl , имеет две преимущественные

ориентации — (100) и (111); выше и ниже этого температурного интервала преобладает ориентация (100). Оказалось, что примерно одна треть пленок, выращенных на плоскости (100) NaCl, образует двойниковые структуры в плоскостях (332) и (111) PbS. Эллеман и Вильман предполагают, что двойникование происходит позднее при формировании структуры пленки. Следует особо

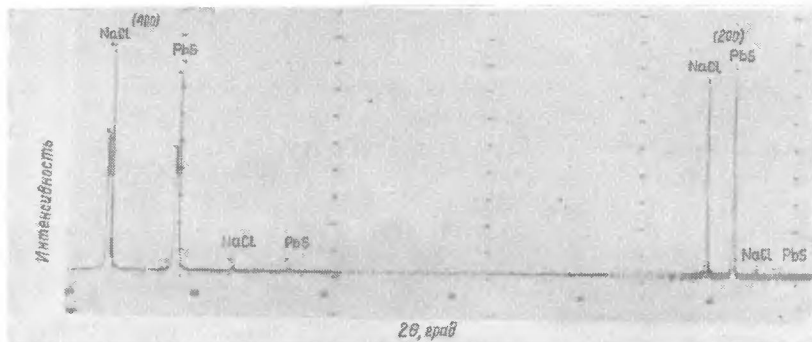


Фиг. 5.13. Лауэграмма пленки PbS толщиной 7 мкм, нанесенной на NaCl (источник излучения Fe) [57].

отметить их наблюдение, что большие скорости испарения позволяют получать хорошо ориентированные пленки при 150°C .

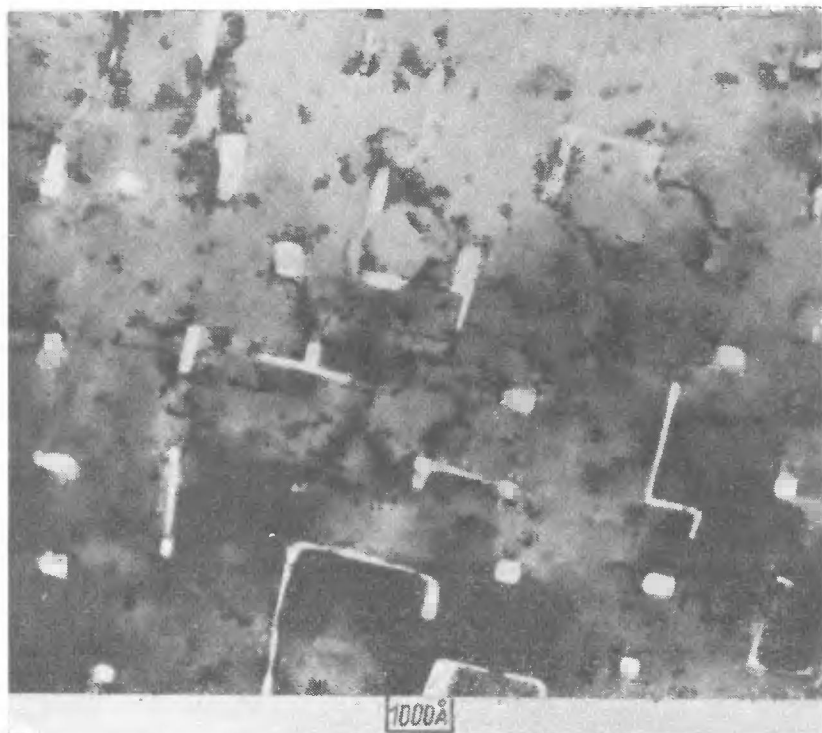
Йенсен и Земел [62] в качестве критерия степени совершенства эпитаксиальных пленок PbS пользовались электрическими свойствами. В работах Ворониной и Семилетова [63] качество пленок PbSe характеризовалось как электрическими свойствами, так и данными по дифракции электронов.

В работе Палатника и др. [64] было показано, что в случае разупорядоченных, согласно лауэграмме, толстых слоев PbTe



Фиг. 5.14. Дифракционная брэгговская диаграмма пленки PbS толщиной 3 мкм, нанесенной на NaCl [57].

Источник излучения — Fe. Обращает на себя внимание разрешение дублета K_{α} .



Фиг. 5.15. Электронно-микроскопический снимок пленки PbS толщиной 800 Å, выращенной на NaCl.

(при низких температурах выращивания) концентрация свободных носителей при комнатной температуре сравнительно невелика. При высоких температурах роста, когда преобладает упорядоченность, подвижность возрастает. Кроме того, существенное влияние оказывает топография сколотой грани. Как и следовало ожидать, в пленках, нанесенных на поверхность с большой концентрацией дефектов, подвижность падает. Холоуэй и Земел¹⁾ не обнаружили связи между полушириной рентгеновской линии от пленки сульфида свинца в пределах до 20 угловых минут и подвижностью носителей в пленке при комнатной температуре, что согласуется с данными Скэнлона²⁾ для монокристаллов PbS. Это не удивительно, поскольку небольшая угловая разориентация мозаичных блоков, составляющих пленку, не должна приводить к существенному увеличению рассеяния свободных носителей при комнатной температуре. При больших же углах между блоками рассеяние на их границах может оказаться значительным. В целом, несмотря на мозаичный характер, структура пленки PbS весьма совершенна, как это видно из фиг. 5.15, где представлен электронно-микроскопический снимок слоя толщиной 800 Å.

2. Катодное распыление в инертном газе на нагретую подложку

В работах Фрэнкомба [67, 68] было показано, что эпитаксиальные пленки теллурида свинца могут быть получены стандартными методами катодного распыления. Основные детали установки представлены на фиг. 5.16. О свойствах полученных таким образом пленок подробно не сообщалось, но обычные микроскопические снимки свидетельствуют о хорошей кристалличности слоев, а рентгенографические данные подтверждают их монокристаллический характер. Интересно получить сведения об электрических свойствах таких пленок.

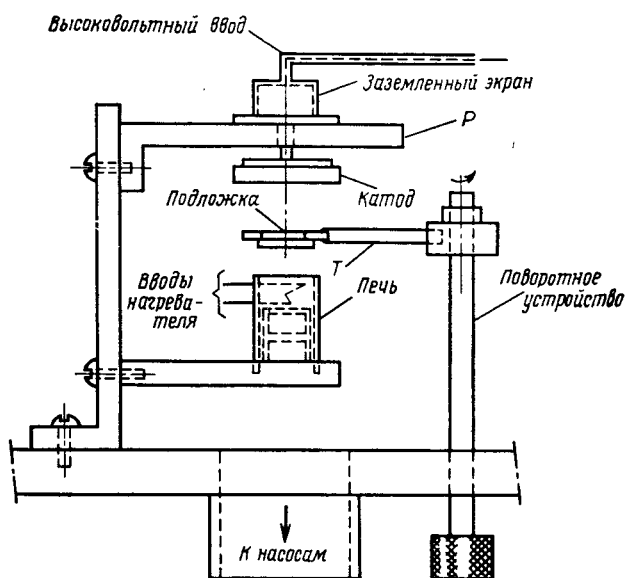
3. Химическое осаждение из раствора

Хорошей иллюстрацией способности халькогенидов свинца образовывать кристаллические слои явилась работа Дэвиса и Норра [69] по химическому осаждению PbS на германий. В этой работе пленки осаждались на гранях Ge (100) и (111) из того же раствора, который применяется при производстве сернисто-свинцовых фотоспротивлений на стеклянной подложке.

¹⁾ H. Holloway, J. N. Zemel, не опубликовано.

²⁾ W. W. Scanlon, не опубликовано.

Рентгенограммы, снятые по методам Лауэ и Брэгга, свидетельствуют о наличии упорядоченных кристаллитов в пленке, осажденной на германиевую поверхность. Постоянная решетки, найденная по дифракционным пикам, согласуется с соответствующим значением для монокристаллов и эпитаксиальных пленок PbS. Авторами не измерялась толщина пленки, но появление линии Ge при записи на дифрактометре позволяет допустить, что эта величина менее 10^{-4} см. На этих пленках были измерены



Фиг. 5.16. Схема установки для катодного распыления PbTe.

только фотовольтаические параметры, так что количественные оценки их электрических свойств невозможны. Было замечено, что фото-э. д. с. на границе с подложками из германия *n*- и *p*-типа или из собственно германия различаются. По аналогичной методике были выращены пленки PbS и на кремнии ¹⁾.

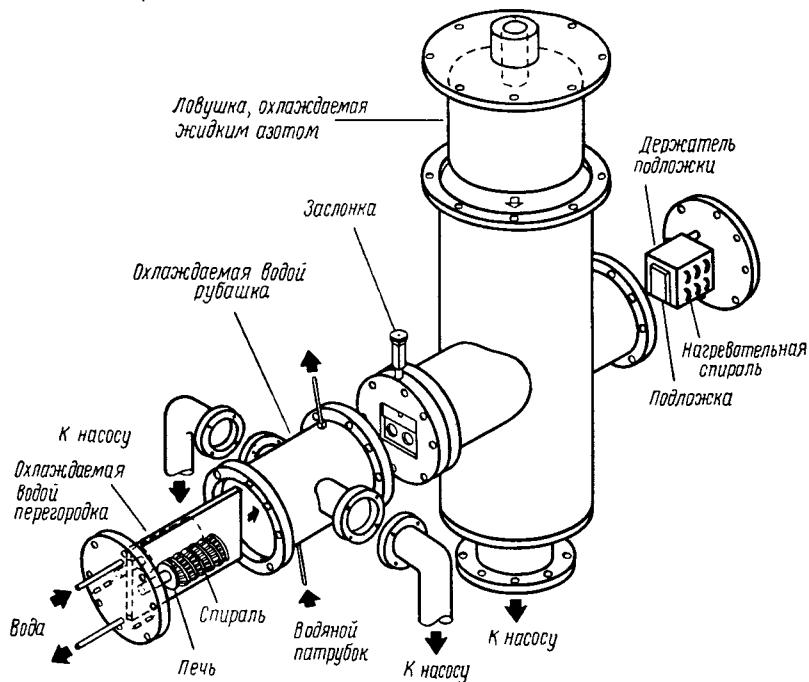
4. Сплавы

Легкость, с которой удается получить эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца, естественно, наталкивает на мысль попытаться вырастить сплавы типа $Pb(VI)_x(VI)_{1-x}'$ и $Pb_{1-x}Sn_x(VI)$. Бис и Земел [71] изготовили сплавные пленки $PbSe_xTe_{1-x}$. Бис

¹⁾ J. L. Davis, M. K. Knorr, частное сообщение.

и др. [72] разработали аппаратуру, пригодную для напыления любых двух компонент и состоящую из двух независимых печей, представленную на фиг. 5.17.

Лауэграммы сплавов $PbTe_xSe_{1-x}$ характеризовались резкими максимумами, лишенными дебаевских колец [72]. Запись на дифрактометре показала наличие весьма четких пиков, хотя и не таких резких, как для чистых компонент. Подвижность при комнатной температуре в образцах n -типа находилась в пределах $350-800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.



Фиг. 5.17. Схема установки для напыления псевдобинарных сплавов халькогенидов свинца.

Байлэндер [73] получал эпитаксиальные пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с использованием как одного, так и двух источников. В случае применения методики с использованием одного источника сплав изготавливался сплавлением компонент в соответствующих весовых пропорциях и далее испарялся, как было описано выше [57]. У методики с двумя источниками не оказалось каких-либо преимуществ перед первой. Интересно отметить, что состав сплава сохраняется при напылении пленки. Оба метода позволяют получить монокристаллические пленки. В табл. 5.3 приведена сводка данных Байлэндера для сплавов разного состава.

Таблица 5.3

Влияние состава испаряемого материала на свойства пленок

Состав материала	Постоянная решетки материала, Å ^a	Постоянная решетки пленки, Å ^a
Sn _{0,06} Pb _{0,94} Te	6,450	6,444
Sn _{0,50} Pb _{0,50} Te	6,385	6,403 ^б
		6,404
		6,386
Sn _{0,25} Pb _{0,75} Te	6,426	6,422
Sn _{0,35} Pb _{0,65} Te	6,412	6,410
Sn _{0,10} Pb _{0,90} Te	6,443	6,448
SnTe	6,3 ^в	6,30
		6,28
PbTe	6,46	6,461

^a Постоянная решетки испаряемого материала определялась с точностью до 0,005 Å, пленки — до 0,001 Å.

^б Отклонения относятся к типичным составам.

^в Постоянная решетки зависела от состава порошка.

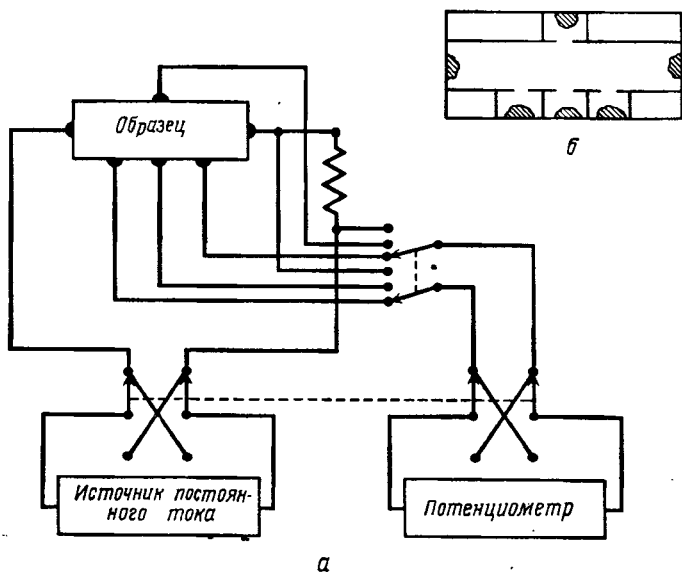
§ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Существенные сдвиги в изучении эпитаксиальных пленок произошли после проведения систематических электрофизических измерений. В предварительных данных не содержалось информации, достаточной для понимания механизмов процессов переноса в пленках. Так, эксперименты по дифракции, выполненные для изучения роста кристаллов и контроля качества эпитаксиальных пленок, не принесли существенной пользы в изучении вакансий и дефектов, в то время как электрические измерения на поликристаллических пленках недостаточны для выяснения механизма рассеяния. Необходимая информация была получена благодаря проведению электрических измерений на относительно совершенных эпитаксиальных пленках.

1. Проводимость

Измерения проводимости были выполнены на пленках PbS, PbSe, PbTe, SnTe и сплавах этих соединений. Электрические свойства сплавов будут излагаться в § 6. Большинство исследователей использовали совершенно стандартную методику измерений, блок-схема которой представлена на фиг. 5.18. Контакты

к пленкам халькогенидов свинца изготавливаются легко вследствие сравнительно высокой проводимости. Удовлетворительные контакты к образцам мостиковой формы получаются с помощью серебряной пасты, индия и напыленного золота. Мостиковая конфигурация пленки, изображенная в верхней части фиг. 5.18; б, получалась путем прорезывания пленки до подложки. Из-за высокого удельного сопротивления единицы поверхности пленки



Фиг. 5.18. а — блок-схема установки для измерения электрических свойств пленок халькогенидов свинца на постоянном токе; б — мостиковая конфигурация пленки; участки контактов заштрихованы.

сопротивление контактов мало по сравнению с сопротивлением плечей моста.

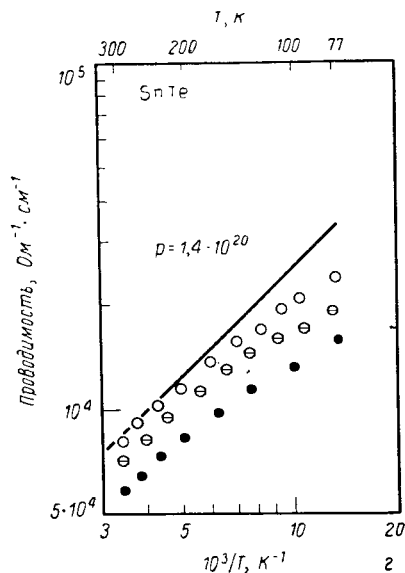
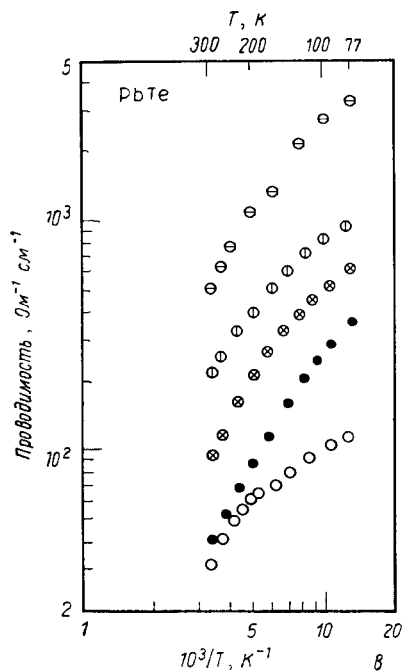
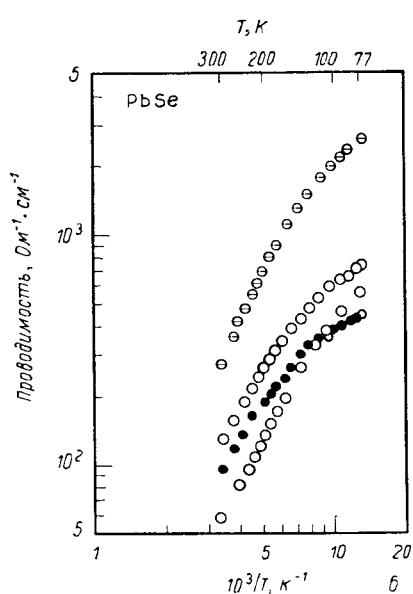
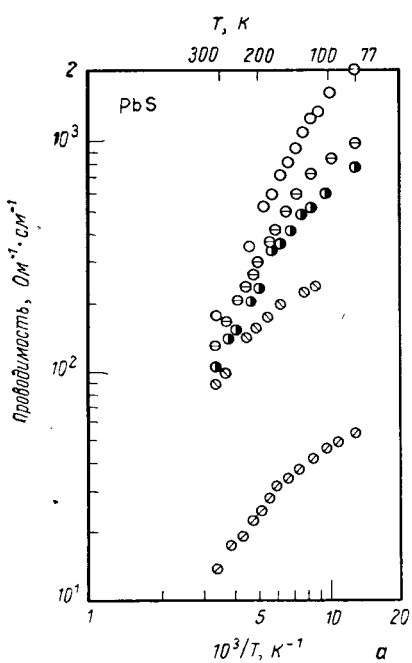
Типичные температурные зависимости проводимости эпитаксиальных пленок представлены на фиг. 5.19 [74] (данные для монокристаллов приведены на фиг. 5.1 и 5.2).

2. Коэффициент Холла

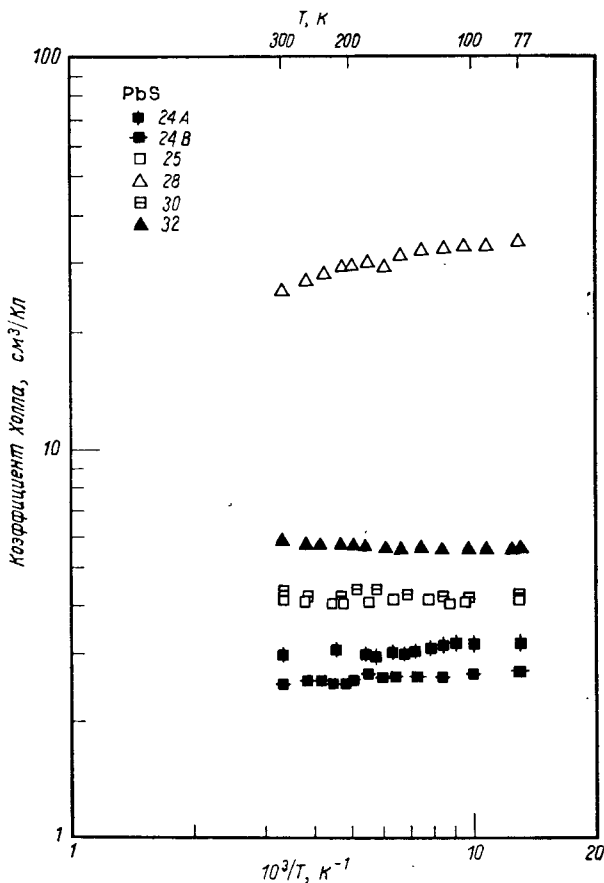
Э. д. с. Холла в эпитаксиальных пленках равна [51]

$$V_H = \frac{R_H H I}{d} \cdot 10^{-8}, \quad (4.1)$$

где V_H — э. д. с. Холла, R_H — коэффициент Холла в $\text{см}^3/\text{Кл}$, H — магнитное поле в эрстедах, I — ток через образец в амперах,



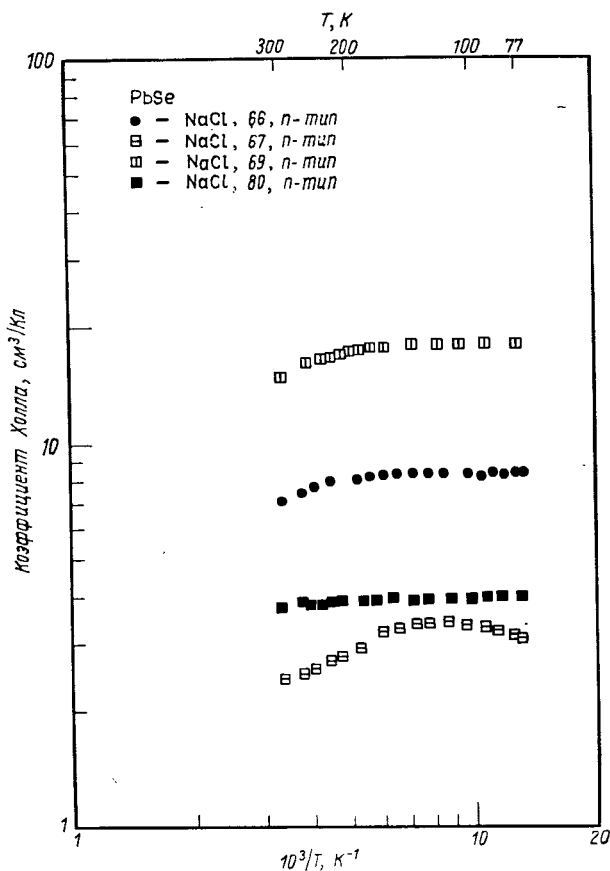
Фиг. 5.19. Температурная зависимость проводимости эпитаксиальных пленок PbS, PbSe, PbTe и SnTe в диапазоне температур от комнатной до 77 К [74].



Фиг. 5.20. Температурная зависимость коэффициента Холла эпитаксиальных пленок PbS в диапазоне температур от комнатной до 77 К.

d — толщина в сантиметрах. Эпитаксиальная пленка может выдержать большие плотности тока, чем монокристаллы, поскольку теплоотвод от пленки через подложку более эффективен, чем через торцы кристалла. В результате этого холловская э. д. с. в пленках составляет милливольты, а в монокристаллах — микровольты при одной и той же концентрации носителей. На фиг. 5.20 и 5.22 представлены типичные температурные зависимости постоянной Холла для тонких пленок. Как показывает сравнение с соответствующими данными для монокристаллов (фиг. 5.5 и 5.6), между ними наблюдается большое сходство.

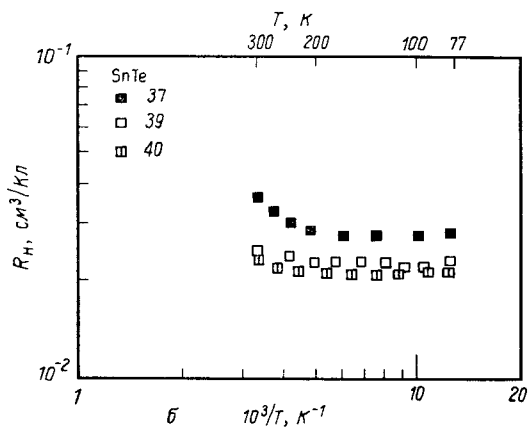
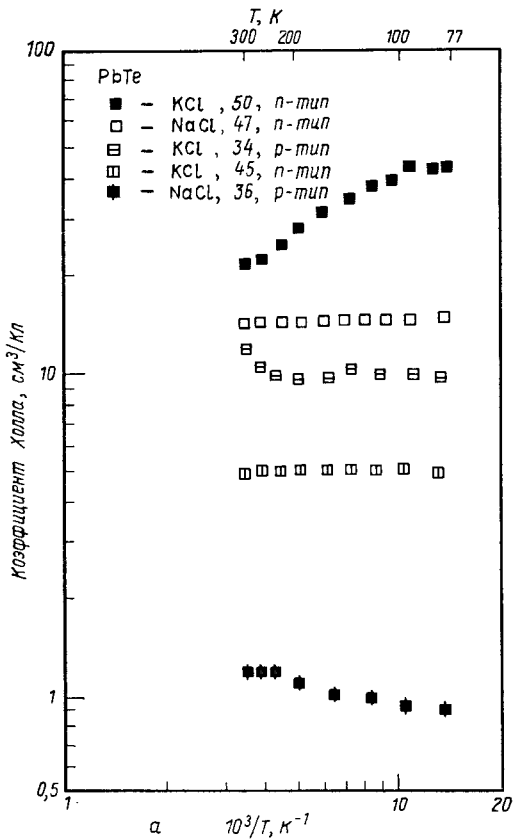
В пленках толщиной более 0,8 мкм не было замечено каких-либо систематических изменений коэффициента Холла [74]. Если



Фиг. 5.21. То же, что и на фиг. 5.20, но для PbSe.

представляют интерес поверхностные эффекты, то надо применять пленки толщиной менее 0,8 мкм, поскольку в более толстых образцах концентрация носителей на квадратный сантиметр 10^{13} — 10^{14} см^{-2} и требуется индуцировать заряд свыше 10^{12} см^{-2} , чтобы получить заметное изменение коэффициента Холла (подробнее об этом см. в п. 5).

Воронина и Семилетов [63] обнаружили, что неотожженные пленки PbSe всегда обладают *p*-типом проводимости, если их толщина менее 0,5 мкм. Это подтверждается данными Гобрехта и др. [75], согласно которым неотожженные образцы PbSe толщиной от 0,3 до 0,6 мкм были *p*-типа. Последующий высокотемпературный отжиг переводит их в *n*-тип, возможно, благодаря

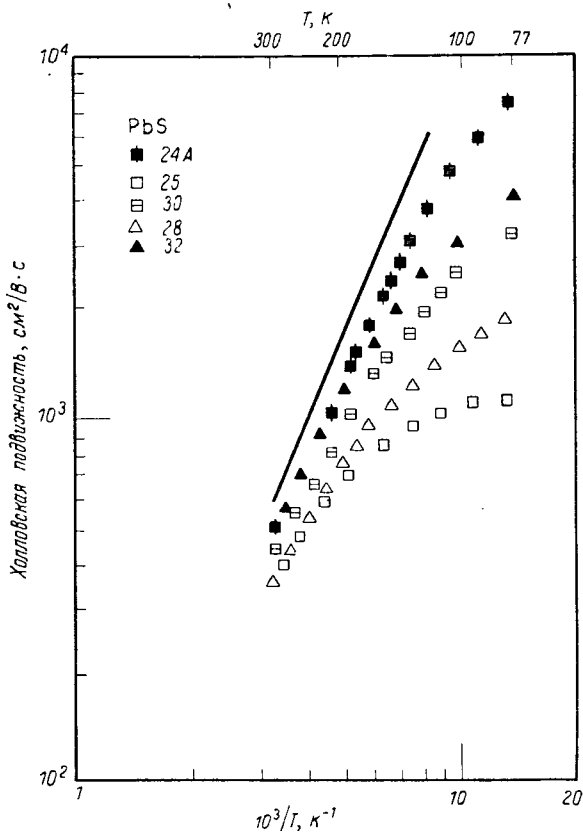


Фиг. 5.22. То же, что и на фиг. 5.20, но для PbTe и SnTe.

удалению части селена. Заметные поверхностные явления наблюдались на пленках PbSe толщиной 0,1 мкм Бродским и Земелом [76].

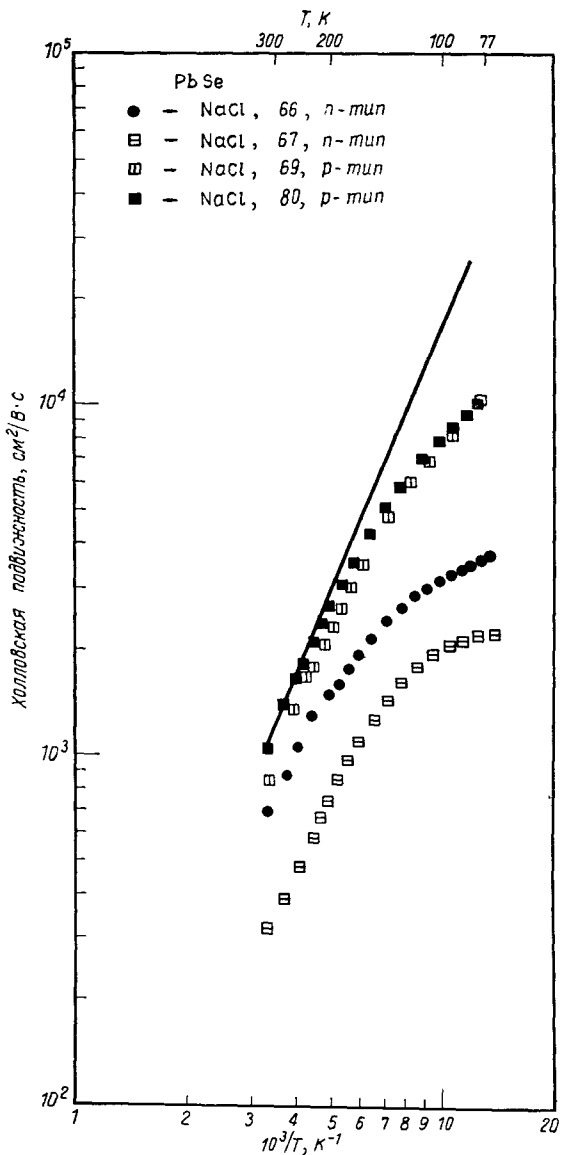
3. Холловская подвижность

Типичные температурные зависимости холловской подвижности приведены на фиг. 5.23—5.26. Видно, что величины подвиж-

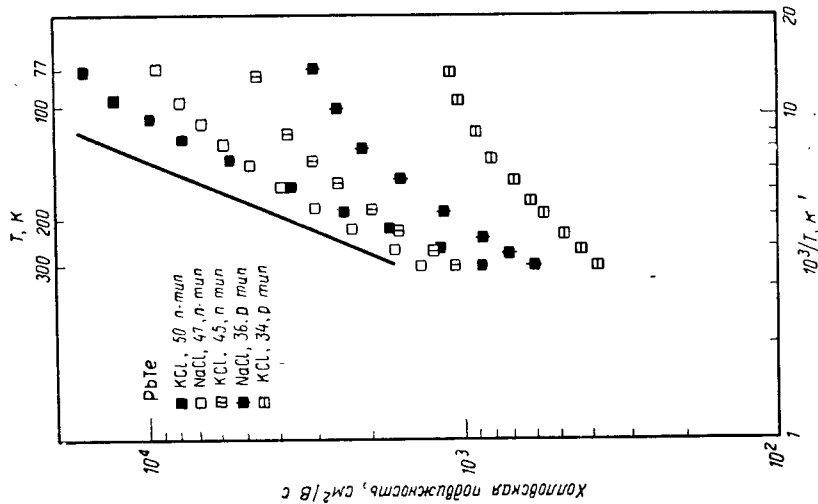


Фиг. 5.23. Температурная зависимость холловской подвижности эпитаксиальных пленок PbS в диапазоне температур от комнатной до 77 К [74].

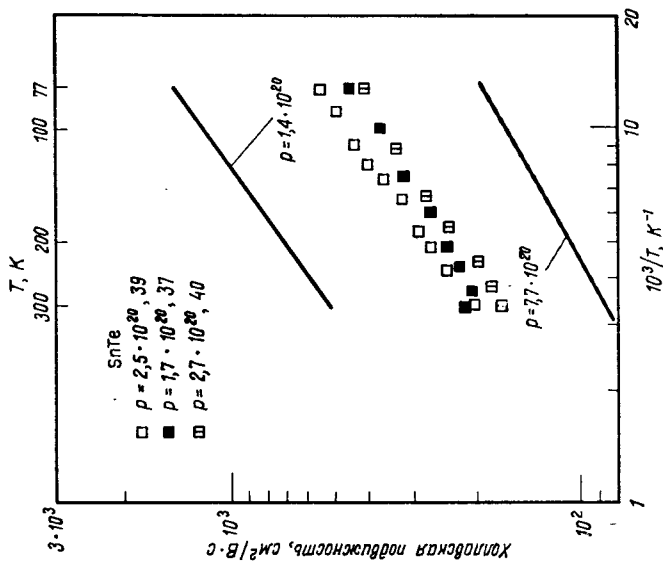
ности и их температурные зависимости для пленок и монокристаллов практически совпадают. На этом основании можно использовать подвижность как критерий качества пленки. Многочисленные исследования показывают, что подвижность при комнатной температуре чувствительна к различным эффектам рассеяния носителей (см. п. 5).



Фиг. 5.24. Температурная зависимость холловской подвижности эпитаксиальных пленок PbSe в диапазоне температур от комнатной до 77 К [74].



Фиг. 5.25. Температурная зависимость холловской подвижности эпитаксиальных пленок PbTe в диапазоне температур от комнатной до 77 К [74].



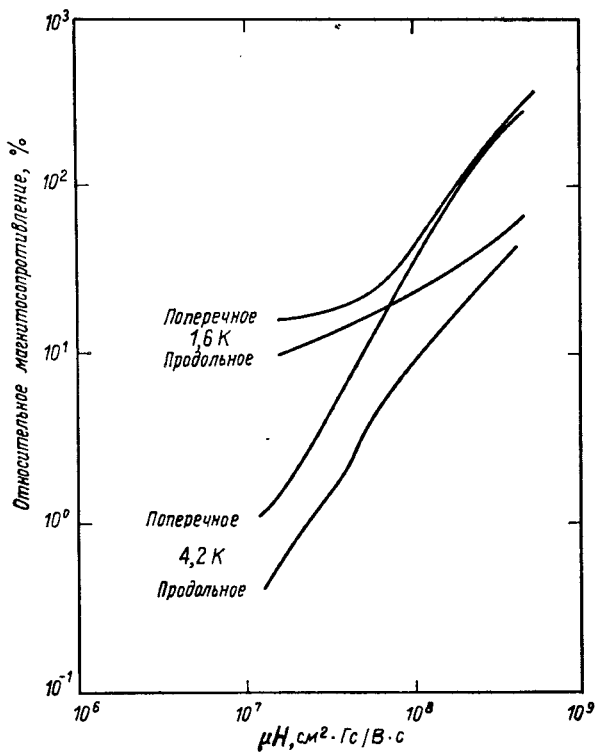
Фиг. 5.26. Температурная зависимость холловской подвижности эпитаксиальных пленок SnTe в диапазоне температур от комнатной до 77 К [74].

4. Магнитосопротивление

Измерения, выполненные на эпитаксиальных пленках [74, 77], находятся в резком противоречии с данными Олгейера [33] для монокристаллов. Было установлено, что в пленках поперечное магнитосопротивление, как правило, больше продольного. Величины продольных коэффициентов для пленок PbTe находились в удовлетворительном согласии с данными для монокристаллов, но для PbSe это соответствие было несколько хуже. Поперечное магнитосопротивление весьма чувствительно к различным неоднородностям [32]. Херринг [36] исследовал влияние хаотически распределенных поперечных неоднородностей (т. е. неоднородностей по направлению тока) твердого тела на поперечное магнитосопротивление. Петриц [78] рассмотрел влияние неоднородностей, нормальных к поверхности пленки, на поперечное магнитосопротивление. Поперечные неоднородности должны играть важную роль в поликристаллических пленках. В монокристаллических пленках могут существовать разориентированные приповерхностные слои в соответствии с моделью Петрица.

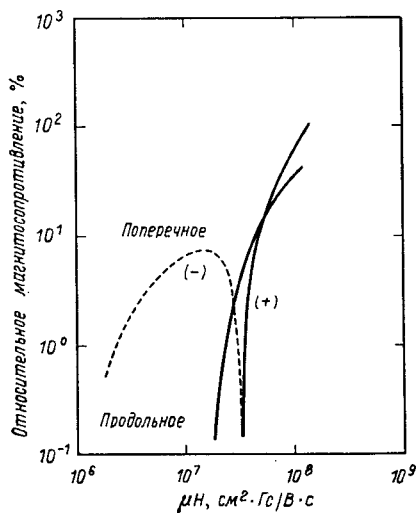
Макино [77] провел детальное изучение изменения сопротивления в сильных магнитных полях эпитаксиальных пленок PbTe, выращенных при различных условиях. Он установил, что в пленках, напыленных в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ тор на слюдяную подложку, поперечное и продольное магнитосопротивление при 4,2 К изменяется как H^2 , если $\mu_H H \ll 10^8$ (фиг. 5.27). При больших значениях $\mu_H H$ зависимость магнитосопротивления от H становится более слабой (H^n , где $n < 2$). В пленках, выращенных при $3 \cdot 10^{-5}$ тор и обладающих низкой подвижностью, наблюдается аномальное отрицательное поперечное магнитосопротивление (фиг. 5.28). Поскольку из данных по магнитосопротивлению монокристаллов халькогенидов свинца [33] вытекают те же выводы о зонной структуре, что и из других опытов [34, 35], различие в магнитосопротивлении пленок и монокристаллов, скорее всего, связано с сильной неоднородностью пленок. Наблюдаются аномалии магнитосопротивления в слабых полях при 1,6 К и в пленках с большой подвижностью, выращенных в высоком вакууме. Это также может быть связано с неоднородностями.

Опыты показали, что пленки PbSe и PbTe при 77 К имеют обычную зависимость типа H^2 для поперечного и продольного магнитосопротивления, если $\mu_H H \ll 10^8$. Типичные кривые представлены на фиг. 5.29 и 5.30. Свидетельством наличия неоднородностей является тот факт, что коэффициент продольного магнитосопротивления меньше, чем поперечного. Это повторяется систематически для всех эпитаксиальных пленок и не оставляет сомнений в исключительной роли поверхности при измерениях магнитосопротивления. Для выяснения вопроса о том, какой из



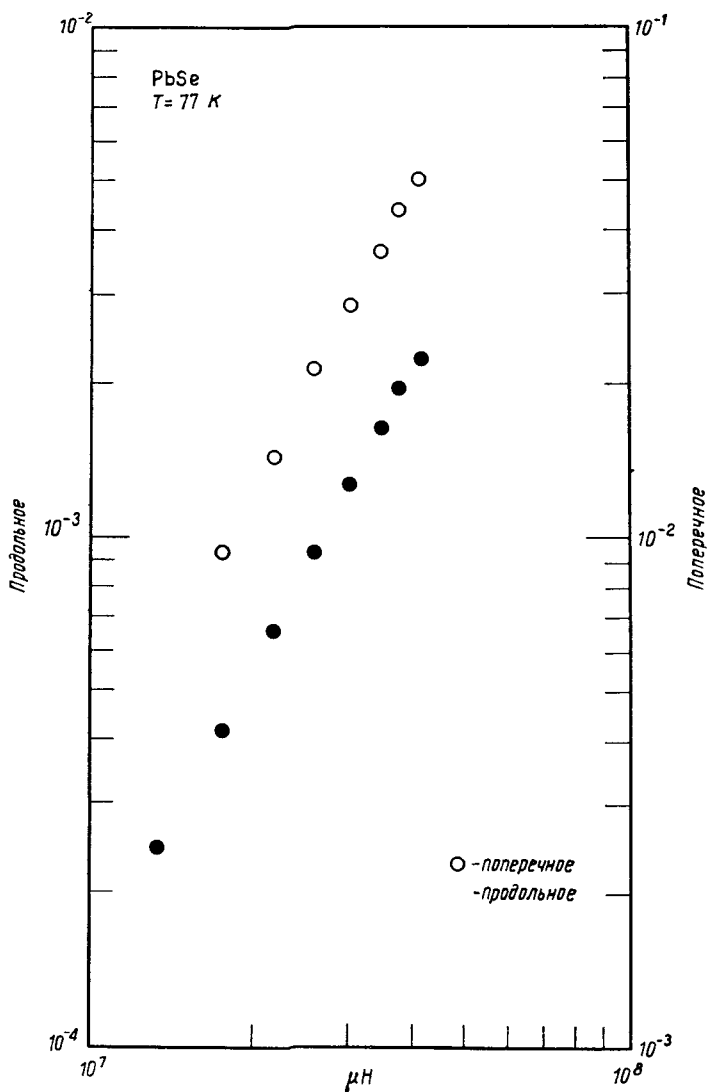
Фиг. 5.27. Зависимость от магнитного поля поперечного и продольного магнитосопротивления эпитаксиальных пленок PbTe на слюде при 1,6 и 4,2 К [77].

Пленки выращивались в высоком вакууме и обладали высокой подвижностью.



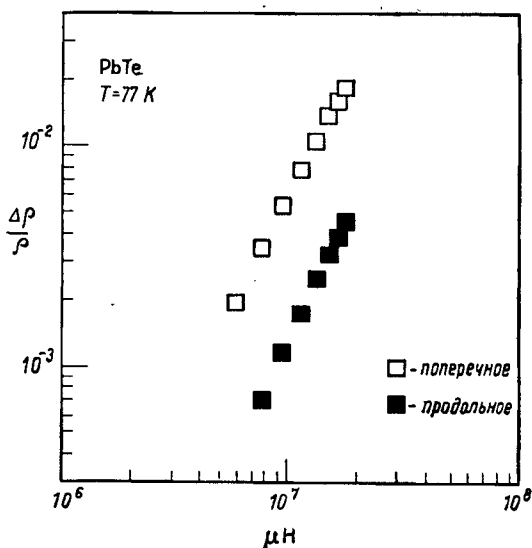
Фиг. 5.28. Зависимость от магнитного поля поперечного и продольного магнитосопротивления эпитаксиальных пленок PbTe на слюде при 4,2 К [77].

Пленки выращивались в среднем вакууме и обладали низкой подвижностью.



Фиг. 5.29. Зависимость от магнитного поля поперечного и продольного магнитосопротивления эпитаксиальных пленок PbSe на NaCl при 77 К [74].

типов неоднородностей (поперечный, перпендикулярный или комбинированный) ответствен за расхождение данных для пленок и монокристаллов, необходимо детальное сравнение теории с экспериментом.



Фиг. 5.30. Зависимость от магнитного поля поперечного и продольного магнетосопротивления эпитаксиальных пленок PbTe на NaCl при 77 К [74].

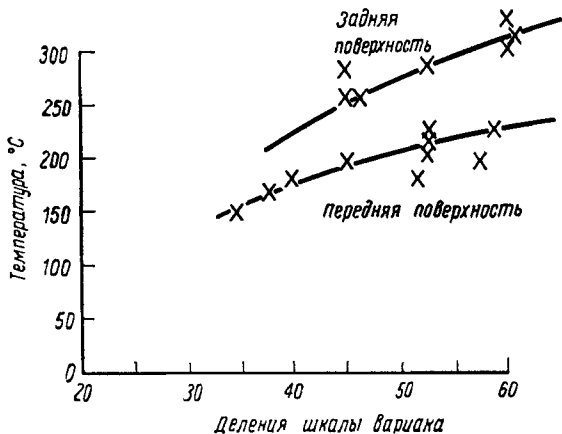
Бродский и Скулар [59] обнаружили, что поперечное магнетосопротивление эпитаксиальных пленок сульфида свинца изменяется в зависимости от ориентации магнитного поля перпендикулярно или параллельно поверхности пленки. Им удалось объяснить изменения на основании модели Петрица и в предположении существования поверхностных слоев p -типа.

5. Влияние структуры подложки и температуры выращивания

а. Экспериментальные результаты

В ранних работах по халькогенидным пленкам было поднято много вопросов о влиянии структуры и температуры подложки на рост эпитаксиальных пленок. Не все из них выяснены и в настоящее время. Этим проблемам посвящено большое число работ. Байлэндер и Земел [79] исследовали влияние температуры подложки и ее материала на подвижность в пленках PbS. Палатник

и др. изучали влияние температуры и макродефектов структуры подложки на рост пленок PbSe [64] и PbTe [80]. Одно время высказывались опасения, что температура наружной поверхности подложки, на которую наносится пленка, может существенно отличаться от температуры нагревателя [11]. Байлэндер и Земел [81] специально исследовали распределение температуры по подложке, которой служил синтетический щелочно-галогидный кристалл, помещенный на стандартный плоский нагреватель. Температурные измерения были выполнены с помощью температурно-чувствительной краски «термохром», показания которой



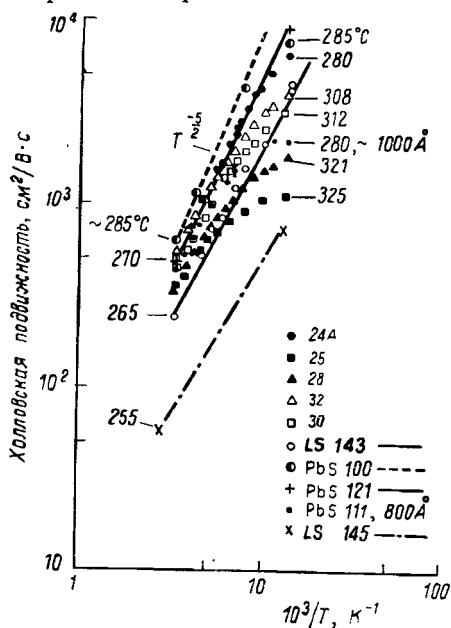
Фиг. 5.31. Температура передней и задней поверхностей подложки NaCl при различных установках вариака.

в диапазоне 150—280°С в пределах 10°С совпадали с данными термопары хромель—алюмель диаметром 0,13 мм, помещенной у наружной поверхности кристалла. Данные фиг. 5.31 показывают серьезное расхождение между температурами внутренней и наружной поверхностей подложки.

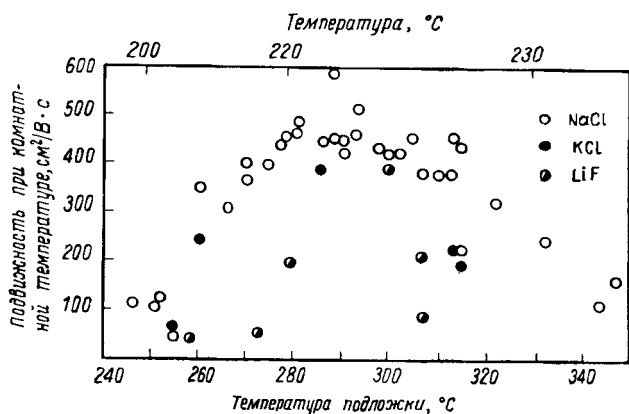
Время отжига, скорость испарения и материал источника если и оказывают, то лишь незначительное влияние на подвижность в пленках PbS. Применялись только подложки, на поверхности которых при освещении под малыми углами скольжения не наблюдались остроугольные границы зерен. Пленки, изготовленные из природного галенита, имели, как правило, более высокую концентрацию носителей, чем пленки, полученные из синтетического сульфида свинца. Химический анализ галенита показывает большую концентрацию серебра, ответственного, вероятно, за обычно наблюдаемый *n*-тип проводимости. С применением галенита связан и другой эффект: за счет внедренной в минерал воды

происходит помутнение пленки. Для уменьшения этого эффекта используется ловушка, охлаждаемая жидким азотом.

Зависимость подвижности свободных носителей в PbS от $1/T$ для различных температур подложки представлена на фиг. 5.32. На фиг. 5.33 приведена зависимость подвижности при комнатной



Фиг. 5.32. Температурная зависимость холловской подвижности эпитаксиальных пленок PbS на NaCl при различных температурах подложки (измеряемых на задней поверхности) [79].



Фиг. 5.33. Зависимость подвижности при комнатной температуре от температуры подложки для эпитаксиальных пленок, выращенных на NaCl, KCl и LiF [79].

Вверху — шкала для передней поверхности, внизу — для задней.

температуре от температуры выращивания, откуда видно, что максимальные значения подвижности, а также величина температуры подложки, при которой они достигаются, оказываются различными для разных материалов. При низких температурах роста подвижность не зависит от материала подложки.

Палатник и др. [64] сообщили о работах по РbTe. Подложки из NaCl и стекла помещались на медном диске. Температура в диапазоне от 50 до 350°С устанавливалась путем соответствующего нагревания диска. Источник находился на оси диска, так что все подложки равномерно покрывались слоем РbTe. На стеклянных подложках обычно получались поликристаллические пленки. Солевые подложки были, по-видимому, совершенно различного качества. На подложках с большим количеством различных дефектов образуются кристаллиты РbTe, плоскости (111) которых ориентируются параллельно плоскости (100) NaCl. При более высоких температурах роста наблюдается переход кристаллитов к ориентации (100). Электрические свойства пленок были измерены при комнатной температуре (табл. 5.4). В диапазоне 180—220°С можно заметить изменение характера структуры пленок, нанесенных как на дефектную, так и на совершенную поверхность, что следует из данных по подвижности и дифракции электронов. В частности, именно в этом диапазоне

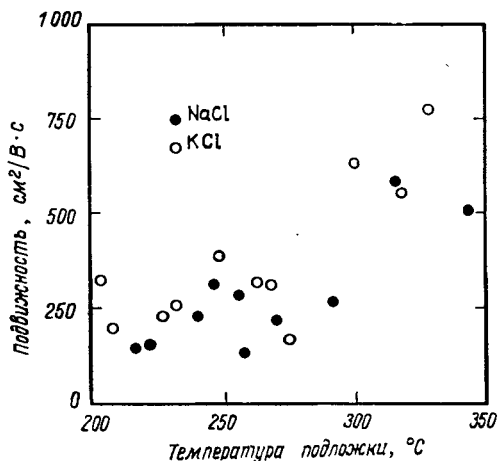
Таблица 5.4

Свойства пленок РbTe при комнатной температуре

Образцы серии А напылялись на подложки с множеством дефектов, образцы серии В — на более совершенные подложки

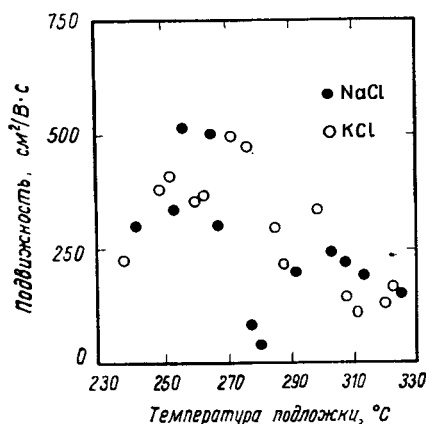
Температура подложки, °С	Серия А		Серия Б		Структура пленки
	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	
40	—	—	12,8	44	Присутствует поликристаллическая фаза
100	11,3	48,4	11,8	61	Текстурированный слой
140	57,3	146	22,2	153	Более совершенная текстура
180	128	412	37,9	1000	Образуются монокристалльные фрагменты
210	71,3	167	98	224	Мозаичная структура
230	98	420	116,0	563	Мозаичная структура
265	782	450	667	1120	Крупные монокристаллические фрагменты
290	765	850	625	1600	Крупные монокристаллические фрагменты

наблюдается минимум подвижности, который не зависит от скорости напыления. Если постараться получить как можно более совершенную подложку, то минимума не наблюдается. Позднее



Фиг. 5.34. Зависимость подвижности при комнатной температуре от температуры подложки для эпитаксиальных пленок PbSe, выращенных на NaCl и KCl [80].

Палатник и Сорокин [80] привели дополнительные данные по электрическим свойствам PbTe и PbSe, нанесенных на NaCl и



Фиг. 5.35. Зависимость подвижности при комнатной температуре от температуры подложки для эпитаксиальных пленок PbTe, выращенных на NaCl и KCl [80].

KCl. На обеих подложках наблюдаются сходные результаты, однако нет явного соответствия между данными по подвижности в PbTe и PbSe. Эти данные для PbSe представлены на фиг. 5.34, а для PbTe — на фиг. 5.35. Палатник и Сорокин утверждают, что минимум подвижности наблюдается в широком диапазоне температур роста. Оценивая данные фиг. 5.34 и 5.35, автор настоящего

обзора склонен считать, что наличие минимума не является однозначным, учитывая большой разброс точек, особенно в случае пленок PbSe.

б. Обсуждение влияния подложки и температуры роста

Количество информации о влиянии подложки на рост и степень совершенства пленок халькогенидов свинца невелико. Чтобы дать обоснованные прогнозы, рассмотрим детально структуру пленок. Общепринятая модель [3] роста эпитаксиальных пленок на нагретых щелочно-галогидных подложках требует образования элементарного зародыша (ядра) на определенном участке поверхности как первой стадии роста. Эти ядра ориентированы параллельно плоскости подложки в направлении (100). Механизм поверхностной диффузии не вполне ясен, однако появляются все новые доказательства того, что наличие поверхностного слоя с высокой концентрацией паров воды способствует процессу роста и ориентации (см., например, [61, 65, 82]).

Возможное объяснение связано с образованием на поверхности гидратированных ионов. Вследствие относительно больших размеров эти ионы дают возможность молекулам халькогенидов свинца быстро диффундировать по поверхности. Взаимодействие молекул воды с веществом пленки ослаблено из-за сильной связи их с гидратированными ионами. Ядра начинают сталкиваться друг с другом и увеличиваться в размерах. На границах кристаллитов не всегда строго соблюдаются межатомные расстояния, что может приводить к образованию пустот и остроугольных границ зерен при смыкании кристаллитов. Электронно-микроскопические снимки тонких пленок халькогенидов свинца подтверждают наличие пустот; пример структуры такого рода в сернисто-свинцовой эпитаксиальной пленке представлен на фиг. 5.15 [74]. Похожие структуры описаны и другими авторами [55, 125].

Данные Байлэндера и Земела [81] были интерпретированы с использованием модели, согласно которой несовершенства решетки (группы вакансий, дефекты по Шоттки и Френкелю и т. д.) обусловлены низкими температурами роста и различием в температурных коэффициентах расширения. В такой модели подвижность выражается в виде [83]

$$\mu = \frac{q}{m^*} \left(\frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_p} \right)^{-1} = \frac{q}{m^*} \left(n_0 c_0 v_T e^{E/kT} + T^{3/2} A_p^{-1} \right)^{-1}, \quad (4.2)$$

где q — заряд электрона, m^* — эффективная масса в зоне проводимости, τ_p — время свободного пробега при рассеянии на фонах, τ_s — время свободного пробега при рассеянии на дефектах, n_0 — концентрация избыточных дефектов при высокой темпера-

туре, c_0 — эффективное сечение рассеяния, v_T — тепловая скорость свободных носителей, E — энергия активации отжига дефектов, T_g — температура выращивания, A_p — константы объемной подвижности. Если T_g мала, преобладающую роль играет первый член в скобках. С ростом T_g возрастает упорядоченность, в результате чего свойства пленок приближаются к свойствам монокристаллов.

Напряжение, возникающее на границе между пленкой и подложкой при термическом расширении, также увеличивается с ростом T_g . Это напряжение может стать достаточным для деформации пленки. Было высказано мнение [74], что частично эти напряжения снимаются за счет пластической деформации поверхности подложки, обусловленной движением дислокационных петель, образующихся после скола. В результате этого возможна некоторая критическая температура, выше которой снятие напряжений подложкой будет недостаточным, и при более высоких температурах оно будет происходить в самой пленке за счет пластической деформации или разрывов.

В общем случае деформация S , обусловленная разницей коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, выражается в виде

$$S = \int_T^{T_g} \{\alpha_s(T) - \alpha_f(T)\} dT \approx (\alpha_s - \alpha_f) (T_g - T), \quad (4.3)$$

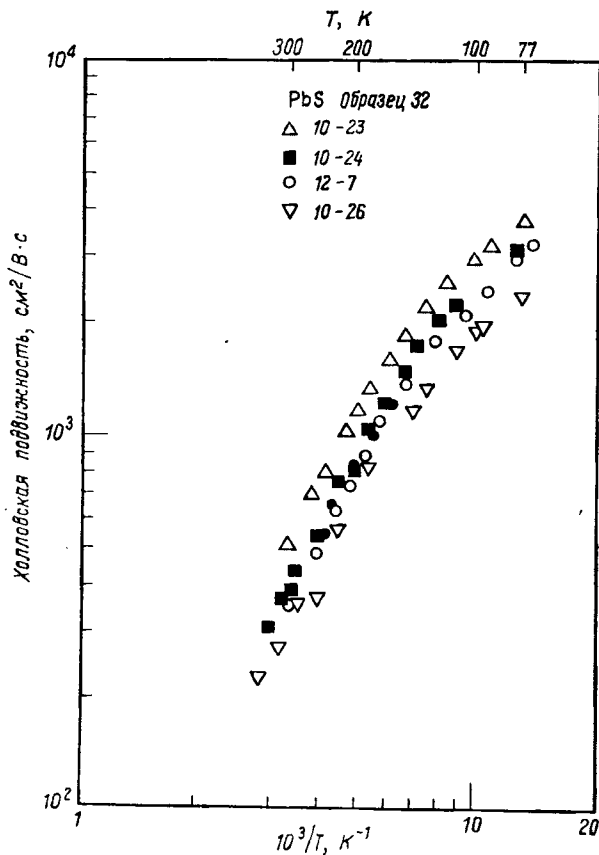
где α_s — коэффициент теплового расширения подложки, α_f — коэффициент теплового расширения пленки, T — температура, при которой выполняются измерения. Если T_r — температура, при которой отпуск напряжений, обусловленный движением дислокационных петель на поверхности подложки, перестает быть эффективным, то напряжение в самой пленке становится равным

$$s = (\alpha_s - \alpha_f) (T_r - T). \quad (4.4)$$

На подложках из щелочно-галлоидных кристаллов пленки будут подвергаться сжатию при охлаждении. На поверхности ее заметна мельчайшая сетка трещин, расположенных в направлениях $\langle 100 \rangle$ ¹⁾. Отсюда вытекает, что меняются и геометрические факторы, входящие в расчет электропроводности: эффективная ширина ω' больше, чем истинная ω . Равноценную поправку можно ввести также и в двух других измерениях. Соотношение между ω и ω' имеет вид

$$\omega' = \omega (1 - \beta S), \quad (4.5)$$

¹⁾ E. G. Bylander, частное сообщение.



Фиг. 5.36. Влияние последовательных отжигов на температурную зависимость холловской подвижности эпитаксиальной пленки PbS [74].

где β — некоторая феноменологическая константа. Наблюдаемая в опыте холловская подвижность равна

$$\mu = R_H \sigma' = R_H \sigma \left(\frac{\sigma'}{\sigma} \right), \quad (4.6)$$

где σ' — эффективная проводимость, полученная в эксперименте, а σ — локальная проводимость. Используя соотношение (4.5), выражение для подвижности можно записать в виде

$$\mu = R_H \sigma (1 - \beta S). \quad (4.7)$$

Оценку величины β можно сделать из данных по отжигу. Как было замечено [74], прогрев пленки PbS в вакууме приводит к общему снижению кривой подвижности (фиг. 5.36). Если это

снижение вызвано появлением микротрещин, обусловленных распределением напряжения по пленке, то β может быть оценено по изменению подвижности. Расчет дает значение $\beta=680$. Для приведения расчета в соответствие с данными фиг. 5.33 Земелу [83] пришлось принять значение 3750. Однако разброс данных фиг. 5.33 настолько велик, что удовлетворительное согласие может быть достигнуто и при экспериментальной величине 680. Этот механизм уменьшения подвижности может оказаться очень важным.

Другая важная причина уменьшения подвижности связана с появлением дополнительных центров рассеяния за счет сдвиговой деформации пленки под действием напряжения. Если бы этот механизм играл существенную роль, число центров рассеяния должно было быть равным

$$N = N_s + \gamma S e^{E/kT_g}, \quad (4.8)$$

где N_s — концентрация дефектов, ответственных за рассеяние:

$$N_s = n_0 e^{E/kT_g}, \quad (4.9)$$

и γ — постоянная, аналогичная β в уравнении (4.7). Тогда выражение для τ_s приобретает вид

$$\tau_s = \frac{1}{NC_0 V_T} = \left[(n_0 + \gamma S) C_0 V_T e^{E/kT_g} \right]^{-1}, \quad (4.10)$$

а общее выражение для подвижности на основании (4.2), (4.7) и (4.10) запишется в форме

$$\mu = \frac{q(1-\beta S)}{m^*} \left\{ (n_0 + \gamma S) C_0 V_T e^{E/kT_g} + \frac{T^{3/2}}{A_p} \right\}^{-1}. \quad (4.11)$$

Формула (4.7) дает монотонное снижение подвижности при уменьшении температуры, в то время как, согласно (4.11), должен наблюдаться немонотонный сдвиг температурной зависимости подвижности. Экспериментальные данные [79], представленные на фиг. 5.32, лучше согласуются с уравнением (4.11), чем с (4.7). Влияние коэффициента α_s показано на фиг. 5.33, где значения подвижности для пленок PbS на подложках из NaCl, KCl и LiF при комнатной температуре вполне удовлетворительно описываются выражением (4.11).

Палатник и Сорокин [80] интерпретировали свои данные, полученные для пленок, нанесенных на кристаллы NaCl очень низкого качества, предположив существование двух типов элементарных ядер. Наблюдавшийся авторами минимум подвижности связывается ими с переходом ядер с преимущественной ориентацией в направлении (111) PbTe, параллельно (100) NaCl, к ориентации (100) PbTe, параллельно (100) NaCl. При этом они вос-

пользовались моделью Сэрса и Кана [85], в которой дается следующее выражение, определяющее условие образования двумерных ядер:

$$(T^*)^2 S_k = \text{const}, \quad S_k = \ln \frac{p}{p_0}, \quad (4.12)$$

где S_k — критическое пересыщение, необходимое для образования двумерных ядер, которое соответствует высокотемпературному пределу T^* , p — избыточное давление, p_0 — давление насыщенного пара сульфида свинца. Это выражение было выведено для условий ядрообразования при сильном пересыщении. Моазед [86] показал недавно, что для эпитаксиального роста необходимо условие слабого пересыщения. Эти данные, а также то обстоятельство, что Палатник и Сорокин наблюдали *изменение* условий ядрообразования, делают их интерпретацию на основе модели Сэрса—Кана сомнительной. Тот факт, что ядра изменяют ориентацию, не ставится под вопрос. Сомнение вызывает механизм этого изменения. Согласно результатам Моазеда, изменение ориентации PbTe от (111) к (100) при повышении температуры указывает на то, что при низких температурах в процессе роста преобладают случайно ориентированные центры, в то время как при более высоких температурах подложки происходит параллельная ориентация. Здесь важно отметить, что на специально отобранных по качеству подложках измеренная Палатником и др. [64] подвижность близка к значениям, полученным Байлэндером и Земелом [79]. Это серьезный аргумент в пользу того, что обнаруженные явления связаны с низким качеством поверхности подложек.

в. Резюме

Многим авторам удалось получить относительно совершенные, обладающие высокой подвижностью эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца. Было установлено, что множество важных переменных факторов влияет на эти пленки: а) температура подложки, б) степень совершенства подложки и качество подготовки поверхности, в) скорость осаждения, г) коэффициент теплового расширения. Несущественным представляется различие в постоянной решетке. Требуется много дополнительных исследований для установления взаимосвязи между различными факторами, прежде чем станет ясным механизм образования ядер и роста пленки.

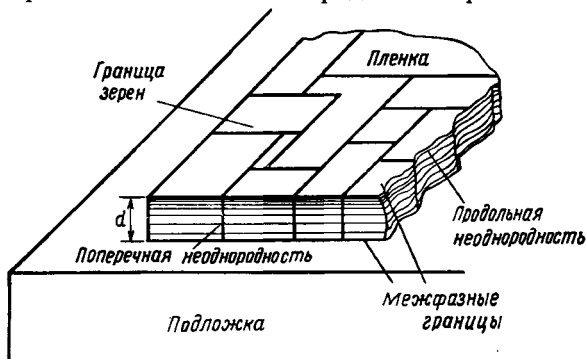
Единственное явление, где систематически наблюдаются отклонения от данных для монокристаллов, — это магнитосопротивление. Природа неоднородности, обуславливающей эти отклонения, не выяснена, но скорее всего она связана с поверхностью пленки. Далеко не ясна корреляция между топографическими

особенностями (плотностью центров, ступеньками и т. д.) тонких пленок ($< 0,5$ мкм) и подвижностью. То обстоятельство, что пленки с малой подвижностью можно вырастить и на низкосортных подложках, не удивительно. Но для того, чтобы эпитаксиальные пленки стали вполне воспроизводимыми объектами исследования, необходимы серии экспериментов в тщательно контролируемых условиях и с использованием подложек высокого качества.

6. Поверхностные явления

а. Экспериментальные результаты

Влияние поверхности на электрические свойства твердых тел проявляется в изменении плотности заряда или явлениях рассеяния на поверхности. В свою очередь поверхностные явления



Фиг. 5.37. Основные типы неоднородностей эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца.

можно подразделить по характеристическим длинам: а) рекомбинационная длина, б) дебаевская длина (или длина экранирования), в) средняя длина свободного пробега носителей, г) дебройлевская длина волны носителей, д) параметры решетки. В пленках проявляется два рода поверхностей: межфазная граница твердого тела с газом или другим твердым телом и граница между кристаллитами или мозаичными блоками. Из-за различия в пространственном распределении неоднородностей на этих границах разным будет и их вклад в явления переноса. Наличие межзеренных границ эквивалентно в электрических свойствах последовательному соединению отдельных зерен, в то время как межфазные границы соответствуют параллельному соединению приповерхностной области и объема. Это иллюстрируется на фиг. 5.37. Для межфазной границы (пленка — подложка или

пленка — газ) важным характеристическим размером является толщина пленки d . Аналогичную роль для межзеренных границ играет размер кристаллитов x_c . Обычно, если $x_c \gg d$, влияние межзеренных границ незначительно. С тем же основанием можно считать, что при $x_c \ll d$ не очень существенна толщина пленки.

Рекомбинационная длина связана с рекомбинацией избыточных носителей, генерируемых либо путем инжекции, либо оптическим возбуждением. Этот параметр играет важную роль в явлении фотопроводимости пленок халькогенидов свинца. В монокристаллах распределение неравновесного заряда наблюдать не удалось, и только сравнительно недавно Дэвис и др. [87] обнаружили заметную фотопроводимость в эпитаксиальных сернисто-свинцовых пленках p -типа. Рекомбинационная длина, которую можно определить формулой

$$L_r = \sqrt{\frac{kT}{q}} \mu \tau_r \quad (4.13)$$

(μ — подвижность и τ_r — время релаксации фотопроводимости), оказывается много большей, чем x_c или d . Рассмотрим, например, пленку с подвижностью при комнатной температуре, равной 1, и временем фотоответа в 1 мс. Тогда, согласно формуле (4.13), L_r должна составлять 50 мкм, что существенно превышает толщины обычно используемых пленок. В результате этого процессы поверхностной рекомбинации не играют важной роли.

Дебаевская длина L_D является характеристическим параметром области пространственного заряда. Как правило, L_D значительно меньше, чем d ; если же это не так, то простая одномерная диаграмма, иллюстрирующая область пространственного заряда, уже не будет справедливой. Это следует иметь в виду при использовании пленок для исследования поверхности. Необходимость решать двумерное уравнение Пуассона существенно осложняет задачу. Для упрощения ее при анализе поверхностных свойств полупроводника лучше всего обеспечить условие $d \geq 5L_D$. Если $d < 5L_D$, приходится решать двумерную задачу.

Средняя длина свободного пробега свободных носителей характеризует роль процессов рассеяния в механизме переноса [88]. Рассеяние может происходить на фононах, примесях, дефектах решетки и т. д. Когда средняя длина свободного пробега становится сравнимой с дебаевской длиной, происходит совмещение объемных и поверхностных процессов рассеяния. Эта ситуация была детально проанализирована Грином [89, 90]. Если средняя длина свободного пробега достаточно велика, она может оказаться сравнимой с d или x_c . Тогда эти размеры могут оказаться лимитирующими в явлениях переноса, если рассеяние на поверхности играет существенную роль [84, 91].

В очень тонких пленках (менее 0,1 мкм) и при высоких концентрациях носителей ($n \geq 10^{18}$ см⁻³) дебройлевская длина волны может стать сравнимой с дебаевской длиной и даже с толщиной пленки. Этот диапазон толщин и концентраций носителей стал в последнее время доступным для исследования благодаря эпитаксиальным пленкам халькогенидов свинца. Можно ожидать сильного искажения области пространственного заряда, обусловленного эффектами квантования, однако детальные исследования пока еще не проведены.

Важным преимуществом эпитаксиальных пленок является простота контроля толщины при испарении, что затруднительно в случае изготовления тонких образцов из монокристаллов. В таких полупроводниках, как халькогениды свинца, обладающих высокой концентрацией носителей, очень трудно или совсем невозможно наблюдать поверхностные эффекты даже на кристаллах толщиной 10 мкм. А это из-за хрупкости кристалла — практически нижний предел. С другой стороны, эпитаксиальным методом можно без труда вырастить пленки в 0,2 мкм и более. Для примера рассмотрим полупроводник с концентрацией носителей 10^{18} см⁻³. На поверхности пластины толщиной 10 мкм концентрация носителей будет 10^{15} см⁻², и при приложении внешнего поля $2 \cdot 10^6$ В/см (практически предельно достижимая величина) в образце индуцируется заряд 10^{13} см⁻². Этот заряд изменяет всего на 1% общее количество носителей в десятимикронной пластинке. А если бы толщина образца была 0,025 мкм, он имел бы всего $2 \cdot 10^{12}$ носителей на см². Индуцированный заряд в 10^{13} см⁻² будет вызывать пятикратное изменение эффективного количества носителей в пленке. Для надежности измерений было бы целесообразно варьировать эту величину.

К сожалению, однако, число исследований поверхностных свойств с использованием эпитаксиальных пленок составляет лишь малую долю от общего числа работ в этой области. Множество данных было получено по свойствам поверхности поликристаллических фоточувствительных пленок. В настоящем обзоре обсуждаются некоторые из них. В связи с исследованиями эпитаксиальных пленок будут рассматриваться работы по адсорбции кислорода на измельченных образцах PbS, PbSe, PbTe.

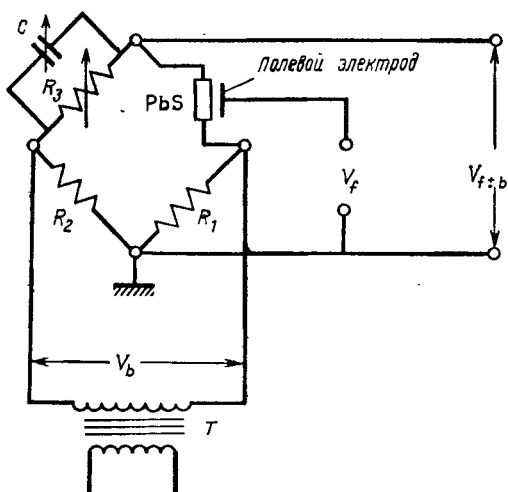
б. Сульфид свинца

Вассерман и Броквэй [13] электронографическим методом показали, что важным продуктом окисления PbS является ланаркит PbO · PbSO₄. Это было подтверждено тем же методом Зимкиной и Шмелевым [55, 12].

Ранние работы по эффекту поля обнаружили наличие как быстрых, так и медленных состояний на поверхности химически

осажденных фоточувствительных пленок PbS [92—94]. Согласно данным Петрица и др. [93, 94], времена релаксации фотопроводимости и эффекта поля равны.

Метод, который использовали в своих опытах Петриц и Сорроуз [94], иллюстрируется фиг. 5.38. В этой схеме напряжение на полевом электроде модулировано проводимостью образца с частотой ω_{FE} . Если ток через образец меняется с частотой ω_0 , возникают биения с частотой $|\omega_{FE} \pm \omega_0|$. Это в принципе отличается



Фиг. 5.38. Схема метода разностной частоты для измерения эффекта поля в фоточувствительных поликристаллических пленках PbS [96].

от стандартной методики, используемой большинством авторов [95]¹⁾. Через сбалансированный мост, представленный на фиг. 5.38, проходит только сигнал с частотой биений. Эффективный сигнал поля на частоте биений будет равен

$$(\Delta V_s)_{\omega = \omega_0 \pm \omega_{FE}} = V_s \left(\frac{\Delta \sigma}{\sigma_b d} \right) \frac{1}{2^{1/2}}, \quad (4.14)$$

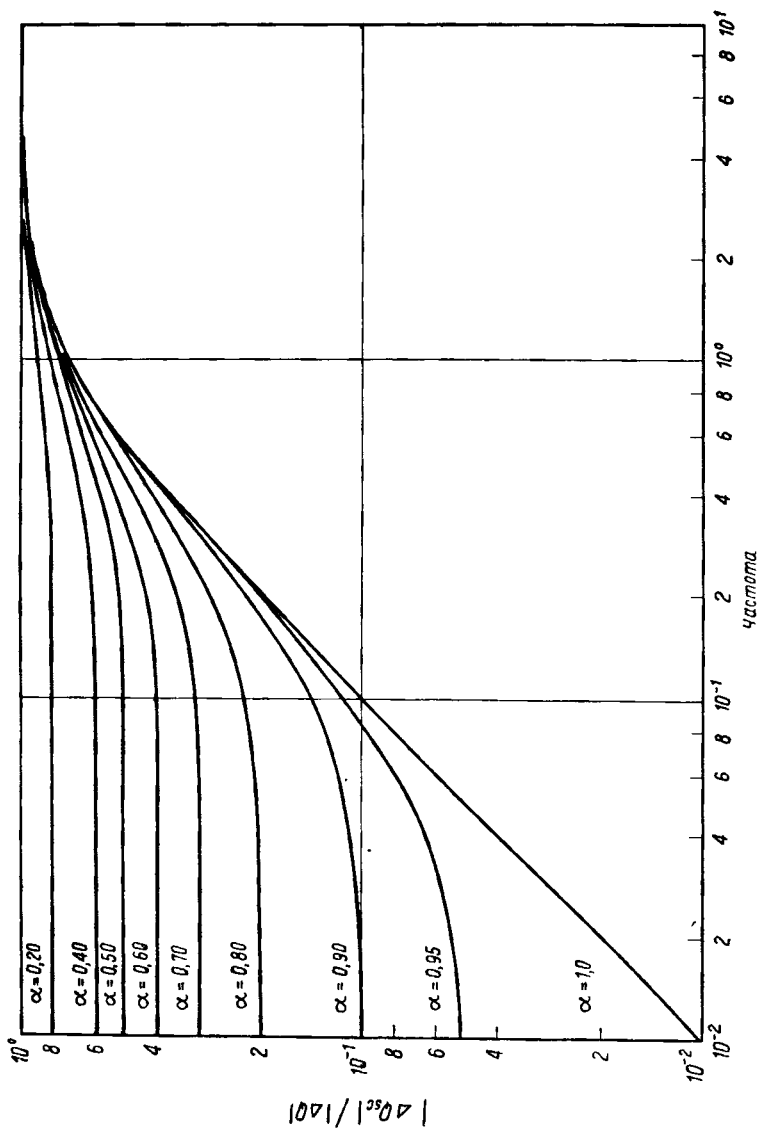
где V_s — напряжение, подводимое к мосту, σ_b — объемная проводимость, d — толщина.

Кинетическая теория эффекта поля дает для избыточного заряда в области пространственного заряда выражение

$$|\Delta Q_{sc}| = |\Delta Q| \left[\frac{(1 - \alpha + \omega^2 \tau_{FE}^2)^2 + \omega^2 \tau_{FE}^2 \alpha^2}{1 + \omega^2 \tau_{FE}^2} \right]^{1/2}, \quad (4.15)$$

где α — доля индуцированного заряда, захваченного на

¹⁾ Кроме всестороннего обсуждения поверхностных явлений в разделе 4 этой книги описаны также экспериментальные методы исследования эффекта поля.

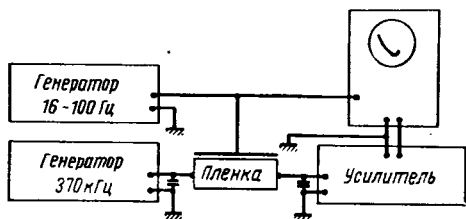


Фиг. 5.39. Частотная зависимость доли заряда, захваченной на поверхностных состояниях [96].

поверхностные состояния на частотах $\omega \ll 1/\tau_{FE}$, и ΔQ — заряд на полевом электроде. На фиг. 5.39 представлена зависимость величин $|\Delta Q_{sc}|/|\Delta Q|$ от ω . Варьируя ω , легко найти τ_{FE} и α по данным фиг. 5.39.

Земел и Варела [96], используя описанную выше методику, подтвердили данные Петрица и др. [93, 94] на химически осажденных пленках. Они показали также, что в пленках с малой концентрацией носителей температурная зависимость процессов захвата и эмиссии дырок с поверхностных состояний одинакова. Температурная зависимость постоянной времени эмиссии дает для энергии активации величину, равную ширине запрещенной

Фиг. 5.40. Схема исследования эффекта поля по методу нулевых биений [98].



зоны при 0 К, в то время как для постоянной времени захвата энергия активации уменьшается с ростом концентрации дырок. Используя статистику Шокли—Рида [97], Земел и Варела установили, что лимитирующей стадией рекомбинации является захват дырок на рекомбинационных центрах.

По данным Рогачева и Чечурина [98], напыленные фотопроводящие пленки PbS обладают теми же свойствами в эффекте поля, что и химически осажденные слои в работах [94, 96]. Блок-схема их установки представлена на фиг. 5.40. Питание моста производится от генератора на частоте 370 кГц. На полевой электрод подается напряжение с частотой 16—100 Гц. Узкополосный усилитель (370 ± 20 кГц) выделяет сигнал на частоте тянущего поля, модулированный напряжением на электроде. За счет использования высокой несущей частоты в узкополосном усилителе подавляется частота полевого электрода. После усиления сигнал детектировался и поступал на вертикально отклоняющие пластины осциллографа. На горизонтальный вход подавалось то же напряжение, что и на полевой электрод. Частотная зависимость эффекта поля измерялась методом нулевых биений, описанным Эйгрэйном и др. [99]. Интересно отметить, что подвижность эффекта поля для дырок на высоких частотах достигала $400 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Эта величина вполне сравнима с подвижностью дырок в эпитаксиальных пленках и монокристаллах. Отсюда следует, что явления на границах зерен, хотя и играют важную роль, тем не менее не определяют полностью

электропроводность и фотопроводимость поликристаллических пленок халькогенидов свинца.

Пенбейкер [100] сделал попытку использовать напыленные поликристаллические пленки PbS для тонкопленочных полевых транзисторов. Методики приготовления и контроля концентрации носителей были аналогичны используемым в случае фотопроводящих слоев. Пленки выращивались при избыточном давлении в кислороде, очувствлялись прогревом (при этом уменьшалась концентрация носителей), и затем на их основе изготавливался тонкопленочный транзистор. Никаких особенностей в характеристиках такого транзистора, кроме чувствительности по отношению к парам воды, замечено не было. Опыты Пенбейкера оставляют мало надежд на практическое использование поликристаллических пленок сульфида свинца для создания тонкопленочных полевых транзисторов.

Быкова и Винокуров [101] исследовали электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) на порошках PbS. В образцах, полученных дроблением монокристалла на воздухе, сигнал ЭПР отсутствует, если проводить измерения на воздухе. После откачки появляется анизотропный сигнал со средним g -фактором, равным $2,002 \pm 0,001$, и шириной линии $\Delta H = 13,4 \pm 0,9$ Гс. Интенсивность сигнала уменьшалась при прогреве образца в водороде и увеличивалась при напуске кислорода при комнатной температуре. По изменению величины сигнала Быкова и Винокуров заключили, что адсорбция кислорода приводит к возникновению спиновых центров с плотностью $5 \pm 3 \cdot 10^{14}$ см⁻². Вакуумирование образца не снижает интенсивности сигнала. Охлаждение в вакууме до 77 К приводит к росту сигнала. При этом происходит расщепление линии на узкую компоненту ($\Delta H = 3,2 \pm 0,5$ Гс и $g_{\text{ср}} = 2,0007 \pm 0,0002$) и широкую компоненту ($\Delta H = 16,5 \pm 0,9$ Гс и $g_{\text{ср}} = 2,002 \pm 0,001$). Напуск кислорода при 77 К сначала приводил к уменьшению сигнала с $g = 2,002$, а затем к медленному росту. Первоначальное состояние поверхности могло быть восстановлено нагревом до комнатной температуры.

Авторы интерпретировали свои результаты в предположении существования двух форм адсорбированного кислорода. Анизотропный сигнал, соответствующий центру с осевой симметрией, был приписан перекисному радикалу O_2^- , образовавшемуся при комнатной температуре. Образование такого центра обусловлено присоединением или захватом электрона и приводит к уменьшению проводимости n -типа и росту проводимости p -типа, что находится в согласии с наблюдаемым влиянием кислорода на электропроводность пленок халькогенидов свинца [102, 103]. Низкотемпературный сигнал ($g = 2,0007 \pm 0,0002$) связан с каким-то другим поверхностным радикалом, идентифицировать который

не удалось. Молекулы H_2O и H_2 сами по себе не влияют на сигнал ЭПР ни при комнатной температуре, ни при 77 К.

Быкова [104] исследовала фотопроводимость эпитаксиальных пленок PbS на NaCl и обнаружила, в согласии с предыдущими работами [74, 75], что свеженапыленные слои не обладают чувствительностью. Фотопроводимость появляется после адсорбции кислорода. Подвижность при адсорбции кислорода не менялась, в то время как концентрация носителей уменьшалась в 2 раза. Поскольку толщина пленки не приводится, нельзя сделать оценки заряда, индуцированного при адсорбции кислорода. Толщины пленок должны, по-видимому, быть малыми, так как концентрация электронов в исходных образцах была $5-7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В связи с изучением фотопроводимости исследовались и фотоэлектрические эффекты в эпитаксиальных пленках PbS. На свеженапыленной пленке (слабый *n*-тип), согласно данным по фото-э. д. с., поверхностный потенциал слегка положительный. Напуск кислорода при комнатной температуре не меняет поверхностную фото-э. д. с. При охлаждении пленки до 77 К происходит изменение знака фото-э. д. с. (поверхность становится *p*-типа) и значительное возрастание ее величины. После откачки кислорода значение ее снова уменьшается. Характер изменений фото-э. д. с. во многом совпадает с поведением узкого сигнала ЭПР [101].

Предложенная Быковой интерпретация этих явлений основывается на допущении об очень большой скорости поверхностной рекомбинации. По целому ряду причин трудно признать обоснованным это предположение. Если взять за верхний предел данные Скэнлона о рекомбинационном времени жизни в монокристаллах при комнатной температуре, то для τ_r в уравнении (4.15) получится значение 10^{-6} с. Величина L_r , считая, что объемная подвижность при 77 К равна $5 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, будет равна 60 мкм. Следовательно, рекомбинационная длина достаточно велика, так что рекомбинация должна полностью определяться поверхностными процессами. Тогда данные по фотопроводимости и фото-э. д. с. должны коррелировать между собой, однако Быковой не удалось этого наблюдать. Большие постоянные времена (300 мкс) говорят о малой скорости поверхностной рекомбинации, если сравнить с данными Скэнлона [18]. Наконец, длинноволновая граница фото-э. д. с. необычна: 1,8 мкм вместо 3,5 мкм, что соответствовало бы ширине запрещенной зоны. Это свидетельствует, скорее, о наличии поверхностных ловушек и больших поверхностных барьеров, чем о рекомбинационных центрах. Сравнительно большие изменения величины фото-э. д. с. и инверсия ее знака могут быть обусловлены заполнением поверхностных ловушек фотоэлектронами при 77 К. Это согласуется с наблюдениями Быковой и Винокурова [101] по ЭПР и с наблюдениями Быковой [104] по фотопроводимости и фото-э. д. с. при

77 К. Отсутствие изменения сигнала фото-э. д. с. и ЭПР при комнатной температуре, возможно, связано с термическим опустошением этих состояний. Имеются ли такие состояния, должны показать данные по эффекту поля. На существование поверхностного барьера указывают более поздние опыты на PbSe [76].

Дэвис и др. [87] сообщили о наблюдениях фотопроводимости в PbS *p*-типа. Инверсия типа проводимости осуществлялась путем диффузии серы по методике Бребрика и Скэнлона [21]. После инверсии возникала фоточувствительность, возможно, вследствие пребывания на воздухе. Ридл и Скулар [162] показали, что эпитаксиальные пленки можно очуствовать прогревом в кислороде. При этом области фоточувствительности были связаны с трещинами в пленке, расположенными параллельно направлению (100). Поскольку по этим направлениям происходит деформация сдвига, естественно предположить, что фоточувствительность возникает благодаря диффузии кислорода вдоль сдвиговых линий, образующихся за счет термического напряжения при отжиге. Это соответствует модели, рассмотренной в § 9, п. 5, б. Поскольку температурные зависимости времени жизни в химически осажденных и эпитаксиальных слоях согласуются между собой, есть основание считать, что и основной механизм фотопроводимости будет одним и тем же. Для выяснения этого механизма необходимы дополнительные исследования. Работа Ридла и Скулара [162] демонстрирует большую пользу, которую могут оказать в этом деле эпитаксиальные пленки.

Адсорбция кислорода на измельченных кристаллах PbS при комнатной температуре очень мала, как было показано Хилленбрандом [105]. При давлении кислорода 230 тор реакция не идет вплоть до температур выше 100° С. И даже в этом случае необходимо несколько часов, чтобы получить монослойное покрытие. Столь медленной адсорбции (или поверхностной реакции) соответствует коэффициент прилипания, меньший чем 10^{-9} , т. е. только одна из 10^9 молекул кислорода, падающих на поверхность, адсорбируется ею. Этим можно объяснить относительную нечувствительность процесса роста пленки к наличию остаточных газов.

в. Селенид свинца

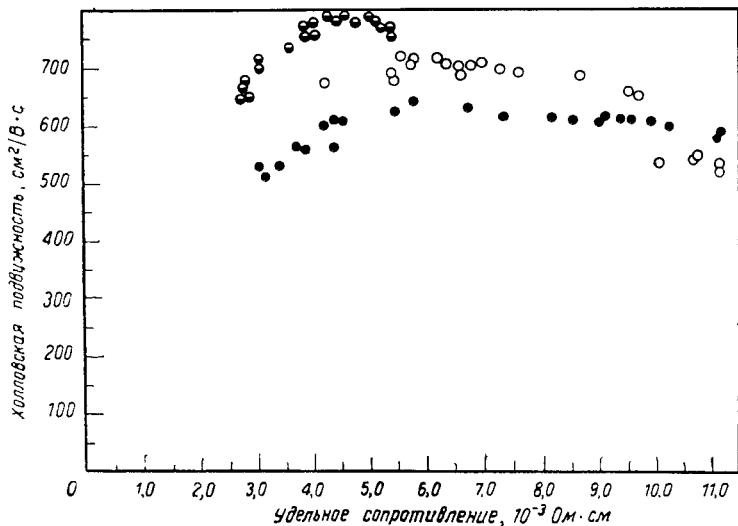
Хамфри и Скэнлон [103] провели обширные исследования напыленных поликристаллических фотопроводящих пленок PbSe. Из их опытов определенно следует, что хотя межкристаллитные прослойки в пленке снижают подвижность, основной причиной фотопроводимости является увеличение концентрации свободных дырок при освещении. Чувствительность обусловлена присутствием адсорбированного или внедренного в объем кислорода. Из-

быточные электроны, генерированные светом, быстро захватываются на ловушки и не принимают участия в фотопроводимости (не считая рекомбинации с дырками). Кислородные центры легко могли быть удалены прогревом в вакууме и откачкой. Было исследовано также влияние таких активных газов, как S_2 , F_2 , Cl_2 , I_2 , которые изменяли темновое сопротивление пленок. Однако только кислород влияет на фоточувствительность.

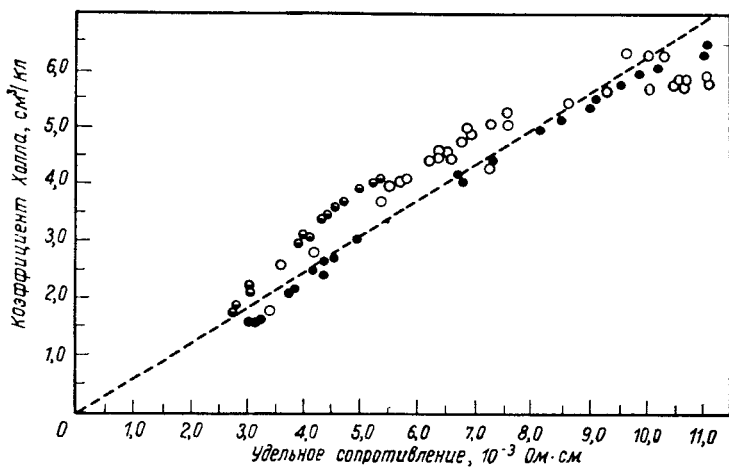
Бродский и Земел [76] изучали явления переноса на поверхности тонких эпитаксиальных пленок PbSe. Эти работы продемонстрировали целесообразность применения эпитаксиальных пленок в исследовании поверхности полупроводников с высокой концентрацией носителей. Была получена серия пленок различной толщины, обладающих разной концентрацией носителей. В работе была использована методика, описанная в [74]. Электрофизические измерения были выполнены при атмосферном давлении, а также в процессе откачки. При вакуумировании происходят медленные изменения электрических свойств. Когда в систему включался ионизационный манометр, электрические свойства начинали меняться с гораздо большей скоростью. Конструкция системы исключала возможность диффузии ионов к образцу. Оставалось предположить, что в ионном источнике на раскаленной нити образовывались продукты распада молекул, которые не взаимодействовали со стенками камеры. Эти радикалы активно реагировали с кислородными комплексами на поверхности PbSe. Масс-спектрометрический анализ остаточных газов не проводился. После длительного выдерживания в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ торс работающим ионизационным манометром электрические свойства пленок стабилизировались, и удельное сопротивление и коэффициент Холла достигали максимального значения. При напуске гелия или аргона никаких изменений не было замечено. После пуска воздуха или кислорода коэффициент Холла и удельное сопротивление резко падали и через некоторое время достигали стационарного значения.

На фиг. 5.41 показана связь между сопротивлением пленок p -типа толщиной 0,1 мкм и холловской подвижностью. Соответствующая зависимость для коэффициента Холла показана на фиг. 5.42. Температурные зависимости коэффициента Холла и подвижности изображены на фиг. 5.43. Коэффициент Холла с температурой практически не меняется. Температурные зависимости обеих величин по существу те же, что и для более толстых пленок (фиг. 5.3 и 5.5).

Два свойства объединяют селенисто-свинцовые пленки с остальными халькогенидами свинца. Во-первых, пленки выродены даже при комнатной температуре, т. е. $p \geq 10^{18}$ см $^{-3}$. Во-вторых, как показано в работах по фотопроводимости, при адсорбции кислорода может индуцироваться большой поверхностный



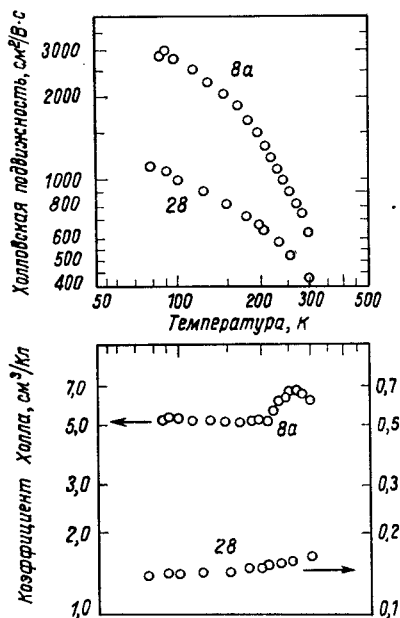
Фиг. 5.41. Зависимость холловской подвижности от состояния поверхности (контролируется по изменению удельного сопротивления) для эпитаксиальных пленок PbSe толщиной 0,1 мкм при комнатной температуре [76].



Фиг. 5.42. Зависимость коэффициента Холла от состояния поверхности для эпитаксиальных пленок PbSe толщиной 0,1 мкм при комнатной температуре [76].

заряд. Поэтому надо обращать особое внимание на те случаи, когда характеристические размеры сравнимы с дебаевской длиной, например на поверхностный перенос, туннелирование через слой окисла, коротковолновое оптическое поглощение и т. д.

Способ описания поведения вырожденного газа дырок в приповерхностной области был предложен Зейватцем и Грином



Фиг. 5.43. Температурная зависимость коэффициента Холла и подвижности для двух образцов тонких эпитаксиальных пленок PbSe [76].

[106] (см. также [163]). Концентрация носителей записывается в виде

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v (E_v - E) f_p(E) dE, \quad (4.16)$$

где E — энергия, E_v — энергия потолка валентной зоны, N_v — плотность состояний в валентной зоне, f_p — функция Ферми для дырок; N_v выражается в форме [58]:

$$N_v = 4\pi \left(\frac{2m_d^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}. \quad (4.17)$$

Функция f_p имеет вид [51]

$$f_p = \frac{1}{1 + \exp[-(\varepsilon + w_{vf})]}, \quad (4.18)$$

где

$$\varepsilon = \frac{E - E_v}{kT}, \quad (4.19)$$

$$w_{vf} = \frac{E_v - E_f}{kT}, \quad (4.20)$$

m_d^* — эффективная масса плотности состояний и E_f — энергия Ферми. Если предположить параболическую форму энергетической поверхности и пренебречь эффектами квантования в области пространственного заряда, то индуцированный заряд в обогащенном слое p -типа можно записать в виде

$$Q_S = 2 (\gamma n_i)^{1/2} qL \left\{ \frac{N_A}{\gamma} \ln \frac{1 + \frac{1}{2} \exp(-w_{ts})}{1 + \frac{1}{2} \exp(-w_{tv})} + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} [F_{3/2}(w_{sf}) - F_{3/2}(w_{vf})] \right\}^{1/2}, \quad (4.21)$$

$$\gamma = 4\pi \left(\frac{2m^*kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (4.22)$$

$$L = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{2q^2 n_i} \right)^{1/2}, \quad (4.23)$$

где N_A — концентрация поверхностных акцепторных уровней с энергией $E_t = E_j$, E_s — энергия края валентной зоны на поверхности. Концентрация носителей в материале с собственной проводимостью

$$n_i = \gamma F_{1/2} \left(\frac{w_{vc}}{2} \right), \quad (4.24)$$

$$F_{n/2}(w_{ij}) = \int_0^\infty \varepsilon^{n/2} [1 + \exp(\varepsilon + w_{ij})]^{-1} d\varepsilon, \quad (4.25)$$

где $F_{n/2}$ — интеграл Ферми, значения которого табулированы [107].

Бродский и Земел [76] использовали теорию Петрица [78], в которой вводится эффективная подвижность, согласно которой проводимость σ записывается как

$$\sigma_b = q p_b \mu_b, \\ \sigma d = \sigma_b d + Q_s \mu_{ps}, \quad (4.26)$$

где σ_b — объемная проводимость, μ_{ps} — поверхностная подвижность, p_b — объемная плотность заряда и μ_b — объемная подвиж-

ность. Определенная таким образом эффективная подвижность приобретает вид

$$\mu_H = R_{H\sigma} = \frac{q\rho_b \mu_b^2 d + Q_s \mu_{ps}^2}{q\rho_b \mu_b d + Q_s \mu_{ps}}. \quad (4.27)$$

Введя обозначение $g_s = \mu_{ps}/\mu_b$, легко показать, что

$$\frac{\rho}{\rho_b} = \frac{1}{1 + (Q_s g_s / q\rho_b d)}. \quad (4.28)$$

и

$$\frac{R}{R_b} = \frac{\rho}{\rho_b} \left[g_s + (1 - g_s) \frac{\rho}{\rho_b} \right], \quad (4.29)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma}, \quad \rho_b = \frac{1}{\sigma_b}. \quad (4.30)$$

Взяв объемную концентрацию носителей $1,23 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_b = 750 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, можно рассчитать коэффициент Холла и удельное сопротивление при комнатной температуре как функции поверхностного потенциала. Расчеты поверхностной подвижности не распространены пока на случай вырождения. Грин¹⁾ получил выражение для подвижности электронного газа, весьма схожее с результатом Земела [109] для невырожденного случая. Из-за отсутствия численных значений для случая вырождения в расчете подвижности были использованы невырожденные величины. Литературные данные по холловской поверхностной подвижности очень ограничены даже для невырожденного случая [110].

Расчет кривой *A* на фиг. 5.44 производился без учета вырождения, а кривой *B* — на основании уравнения (4.29) при $g_s = 1$. Сравнение теоретических кривых на фиг. 5.44 с экспериментальными данными на фиг. 5.42 не оставляет сомнений в том, что выбор $g_s \approx 1$ приводит к лучшему согласию, чем учет зависимости подвижности от поверхностного потенциала. Некоторое отклонение экспериментальных точек на фиг. 5.42 от прямой линии, возможно, обусловлено непараболичностью энергетических поверхностей. Юхас²⁾ рассмотрел влияние непараболичности на свойства вырожденного газа на поверхности.

В этом случае можно провести упрощенное рассмотрение, разложив эффективную массу в ряд как функцию энергии:

$$m^* = m_0^* + \frac{\partial m^*}{\partial \varepsilon} \varepsilon + \dots \quad (4.31)$$

1) R. F. Greene, частное сообщение.

2) C. Juhasz, частное сообщение.

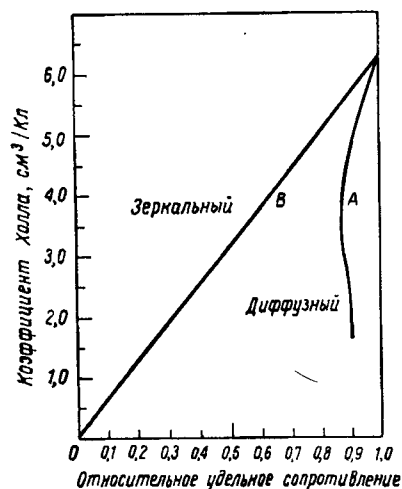
При условии малого отклонения от параболичности

$$m^{*3/2} = m_0^{*3/2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\partial m^*}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon}{m_0} + \dots \right). \quad (4.32)$$

Это даст в первом приближении поправку к заряду Q_s в виде

$$\Delta Q_s \sim \frac{3}{5} [F_{s/2}(\omega_{sF}) - F_{s/2}(\omega_{vf})] m_0^* \left(\frac{\partial m^*}{\partial \varepsilon} \right). \quad (4.33)$$

Юхас использовал также более сложную модель Кейна для непараболических энергетических поверхностей, но пришел к тем же результатам.



Фиг. 5.44. Связь между коэффициентом Холла и удельным сопротивлением при диффузном и зеркальном механизме поверхностного рассеяния [76].

Без учета поправки на непараболичность зоны были бы изогнуты на 9 kT [76], что сравнимо с шириной запрещенной зоны. Используя данные Палика и др. [112] для PbSe, можно написать

$$\frac{\partial m^*}{\partial \varepsilon} \approx \frac{m_0}{\varepsilon_g}. \quad (4.34)$$

Видно, что эффективная масса должна увеличиться вдвое благодаря изгибу зон. В результате этого изменение поверхностного потенциала не обязательно должно быть таким же резким, как при отсутствии непараболичности.

Экстремальные изгибы зон возникают вследствие сильных полей, связанных с большим избыточным зарядом. В сильных полях пространственное распределение поверхностного потенциала имеет вид треугольного желобка, как показано на фиг. 5.45. Ре-

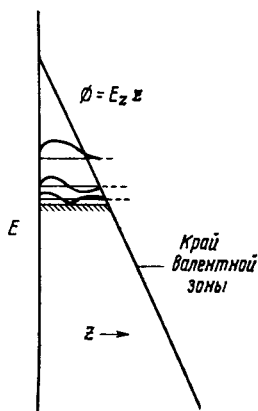
шением уравнения Шредингера для такого потенциала являются бесселевы функции порядка $1/3$ [113]

$$\psi = (E_n - \alpha z)^{1/2} Z_{1/3} \left(\frac{2(E_n - \alpha z)^{3/2}}{3\alpha} \right), \quad (4.35)$$

$$\alpha = \frac{2m_d^* q E_s}{2},$$

где z — расстояние в направлении, перпендикулярном поверхности, E_s — поле на поверхности, E_n — корни бесселевых функций порядка $1/3$. Энергетическими уровнями являются

$$E_n = \frac{1}{2} \frac{\left[3\pi q E_s \left(n + \frac{3}{4} \right) \right]^{2/3}}{m_d^{1/3}} + \dots, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.36)$$



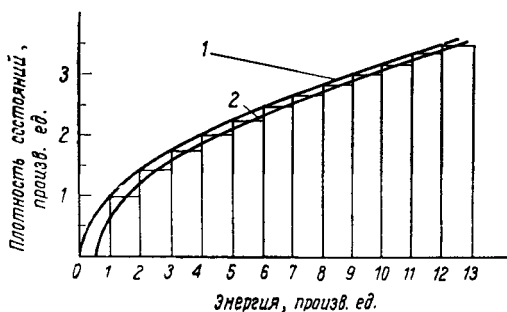
Фиг. 5.45. Схематическое изображение валинтной зоны в области сильного обогащения.

Грин [90] исследовал проблему поверхностного квантования, взяв в качестве модели простую потенциальную яму вблизи поверхности. Энергетические уровни представлены на фиг. 5.46. Для наглядности кривая функции плотности состояний смещена вправо от начала координат на величину энергии уровня. В случае треугольной ямы первый уровень находится на $7 kT$ ниже края валинтной зоны. Отсюда поверхностный потенциал действительно будет больше $9 kT$, как отмечалось выше, и поправка на параболичность будет очень большой. Для корректного подхода к проблеме необходимо одновременное решение уравнений Шредингера и Пуассона [114]. При этом возникают серьезные математические трудности. Различные авторы указывали, что квантование области пространственного заряда должно привести к расширению поверхностного слоя и росту поверхностной подвижности [114—116].

Экспериментальные данные [76] по влиянию концентрации избыточных носителей на μ_H указывают на зеркальный характер рассеяния на поверхности. Дополнительное подтверждение этого было получено из температурной зависимости подвижности. Средняя длина свободного пробега λ возрастает с понижением температуры:

$$\lambda = \frac{\mu_b \hbar}{2q} \left(\frac{2\rho_b}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (4.37)$$

Экстраполяция подвижности в пленках к 0 К дает значение, превышающее $5000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Средняя длина свободного пробега при



Фиг. 5.46. Распределение плотности поверхностных состояний по энергиям при наличии поверхностного квантования.

1 — случай непрерывного хода потенциала; 2 — случай прямоугоньной потенциальной ямы.

концентрации дырок $\sim 1,23 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ равна $0,1 \text{ мкм}$, что приблизительно равно толщине пленки. Если бы поверхностное рассеяние играло важную роль, то средняя длина свободного пробега начинала бы сказываться при толщине $\sim d/2$, при этом подвижность снизилась бы до $2500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Интересно, что изменение сопротивления в магнитном поле обнаружить не удалось.

Гобрехт и др. [75] исследовали температурную зависимость подвижности в эпитаксиальных пленках толщиной $0,3\text{—}0,6 \text{ мкм}$. Экстраполированное к 0 К значение подвижности $30\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Этому соответствует длина свободного пробега $0,6 \text{ мкм}$, весьма близкая к толщине пленки. Столь высокое значение длины свободного пробега делает сомнительным наличие чисто диффузного рассеяния. Данные, полученные Ворониной и Семилетовым [63] при 77 К , содержат дополнительные аргументы в пользу механизма зеркального рассеяния в PbSe.

За исключением висмута при низких температурах [117—119], неизвестны другие полупроводники или полуметаллы, в которых бы наблюдалось зеркальное рассеяние. Сообщалось о зеркальном рассеянии на поверхности золотых пленок, однако чрезвычайно сложные условия приготовления, необходимые для наблюдения зеркального рассеяния, делают сомнительными результаты этих опытов [120—122].

Джонс [123] исследовал адсорбцию кислорода на дробленых кристаллах PbSe. Так же, как и в работе Хилленбранда по PbS [105], наблюдалась медленная адсорбция, что свидетельствует об очень малых значениях коэффициента прилипания молекул кислорода на PbSe. В согласии с этим находятся и качественные наблюдения медленного изменения электрических свойств, которые следуют обычной кинетике адсорбции кислорода. В начальной стадии при атмосферном давлении изменения электрических свойств делятся по крайней мере 20—30 с.

г. Теллурид свинца

Как и в случае PbS, большинство исследований поверхности выполнено на поликристаллических фотопроводящих слоях [102]. Юхас¹⁾ изучал свойства эпитаксиальных пленок, выращенных на слюде. Такие пленки имели преимущественную ориентацию (111). Он обнаружил, что в тонких пленках (0,4 мкм и менее) происходит инверсия типа проводимости от первоначального *n*-типа к *p*-типу после выдержки на воздухе. Такое же явление наблюдается и в PbSe и может быть объяснено адсорбцией кислорода.

До сих пор мы не рассматривали влияние межзеренных границ на электрические свойства. Известно, что в пограничных областях между кристаллитами происходит эффективное рассеяние носителей [18]. Предполагается, что удельные сопротивления внутрикристаллитных и пограничных областей складываются по правилу Матиссона [51]. Если концентрация носителей и эффективная масса постоянны во всех областях, то

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_c}, \quad (4.38)$$

где μ — экспериментально наблюдаемое значение подвижности, μ_L — подвижность внутри кристаллов (с учетом влияния микротрещин и точечных дефектов), μ_c — подвижность в пограничной области. Время между двумя актами рассеяния τ_c выражается как

$$\tau_c = \frac{x_c}{v}, \quad (4.39)$$

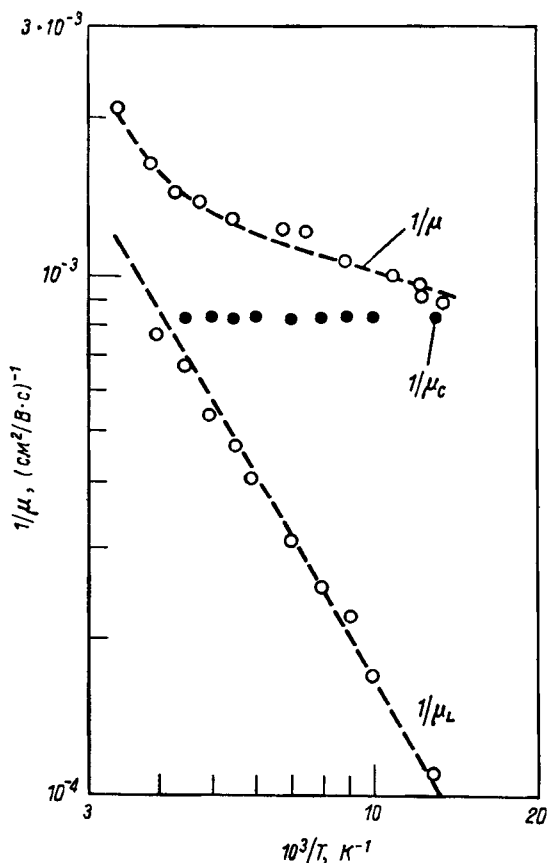
где v — средняя тепловая скорость носителей. Температурная зависимость τ_c обусловлена v . В случае вырождения скорость, согласно статистике, в принципе не зависит от температуры. Для халькогенидов свинца температура вырождения велика из-за

¹⁾ С. Juhasz, частное сообщение.

высокой концентрации носителей вследствие отклонения от стехиометрии. При этих условиях

$$\mu_c = \frac{2q}{h} x_c \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/2}. \quad (4.40)$$

На фиг. 5.47 представлена зависимость $1/\mu$ от $1/T$ для двух пленок РbТе, обладающих одинаковой концентрацией носителей, но



Фиг. 5.47. Температурная зависимость обратной подвижности для двух пленок РbТе толщиной 1600 и 3200 Å.

Кривая $1/\mu$ построена по экспериментальным данным, полученным для обеих пленок.

различающихся вдвое по толщине. Предполагая зависимость μ_L от T в виде $T^{-3/2}$, получаем постоянное значение μ_c . Подставив в формулу (4.40) концентрацию носителей, легко показать, что $x_c \approx 250$ Å. Эта величина в общем согласуется со средним расстоянием между пустотами на фиг. 5.15 (~ 500 Å). Для обсуждения результатов по РbТе мы пользуемся электронно-микроскопическими снимками, полученными на PbS, поскольку, вероятно,

результаты визуальных наблюдений пленок PbS можно приложить ко всем халькогенидам свинца вследствие большого сходства их свойств.

Естественно, что межкристаллитные области играют определяющую роль в формировании электрических свойств эпитаксиальных пленок. Следует иметь в виду, что x_c в скрытом виде является функцией температуры роста. Комплексное применение электронографических, электронно-микроскопических и электрофизических данных позволит существенно продвинуться в решении этой проблемы.

Юхас¹⁾ в своих работах наносил слой SiO на пленки PbTe и других халькогенидов свинца. Далее эти пленки отжигались при разных температурах. При этом наблюдалось уменьшение концентрации носителей в пленках *n*-типа и соответственно рост концентрации в пленках *p*-типа. В достаточно хорошо скомпенсированных образцах наблюдался минимум на кривой эффекта поля. Поле прикладывалось через слюдяную подложку, а поверхностные свойства относились к границе раздела пленка—слюда.

Особенно интересным результатом работы Юхаса является наличие малой плотности поверхностных состояний на границе пленки со слюдой, а также уменьшение подвижности. Плоскость (111) PbTe состоит либо из одних атомов свинца, либо теллура, в то время как в плоскости (100) атомы компонент чередуются. Возможность образования поверхностных состояний на плоскости (111) более вероятна; не исключено, что это обусловлено контактом со слюдой. В любом случае потребуются многочисленные исследования на пленках с различной кристаллографической ориентацией, чтобы классифицировать поверхностные состояния в халькогенидах свинца.

Скальский [126, 127] попытался применить пленки PbTe для тонкопленочных транзисторов. Его результаты близки к данным Пенбейкера [100], правда, нужно учитывать, что Скальский использовал эпитаксиальные пленки на NaCl. Плотность поверхностных состояний была весьма небольшой. Рассмотрение подвижности эффекта поля не проводилось.

Грин и Ли [128] изучали адсорбцию кислорода на дробленых кристаллах PbTe. Эта адсорбция происходит очень медленно: при комнатной температуре и давлении кислорода 0,1 тор требуется почти 40 мин для образования монослойного покрытия. Интерпретация процесса адсорбции проводилась в предположении об образовании неподвижных пар на соседних центрах. Коэффициент прилипания оказался равным $3,2 \cdot 10^{-8}$ при 298 К. Энергия активации адсорбции на плоскости (100) при нулевом заполнении была равна 7,17 ккал/моль и далее возрастала до 14 ккал/моль.

¹⁾ С. Juhasz, частное сообщение.

Что касается SnTe и сплавов на основе халькогенидов свинца, то никаких данных по их поверхностным свойствам неизвестно.

Исследование тонких слоев SnTe показало, что поверхностное рассеяние в них является в значительной степени зеркальным [66]. Свойства пленок толщиной всего в 300 Å (подвижности при комнатной температуре и при 77 К) практически те же самые, что и у монокристаллов (по данным Олгейера и Хаустона [7]). Как показывает опыт, наблюдается систематический рост коэффициента Холла с уменьшением толщины пленки. Объяснения этому явлению пока не дано.

д. Резюме

Вследствие высокой концентрации носителей в халькогенидах свинца особый интерес представляют их поверхностные свойства. Монокристаллические тонкие пленки позволяют исследовать вырожденный электронный газ в приповерхностных слоях. Показано, что для описания заряжения поверхности при наличии вырождения необходимо совместное решение уравнений Пуассона и Шредингера. В исключительных случаях в расчетах поверхностных зарядов и потенциала может быть важен учет непараболичности энергетических поверхностей.

Результаты исследований селенисто-свинцовых пленок показывают, что:

а) рассеяние носителей на поверхности преимущественно зеркальное;

б) плотность поверхностных состояний, связанных с адсорбированным кислородом, может быть очень большой.

Наличие зеркального отражения находится в противоречии с наблюдениями на других полупроводниках. Большая плотность состояний, обусловленная адсорбцией кислорода, согласуется с наблюдениями на других халькогенидах свинца. После того как Юхас доказал существование *n*- и *p*-типа пленок PbTe до вынесения их на воздух, стало ясно, что на чистой поверхности пленки отсутствуют центры захвата или рассеяния.

§ 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом описывается диэлектрическим тензором ϵ . Последний связывает вектор электрического смещения \mathbf{D} с вектором напряженности поля \mathbf{E} :

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}. \quad (5.1)$$

В кубической решетке при отсутствии одноосного напряжения ϵ

является комплексной величиной $\tilde{\epsilon}$, определяемой комплексными показателями преломления n :

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2, \quad (5.2)$$

где n — показатель преломления, а k — показатель поглощения, характеризующий затухание амплитуды колебаний электрического поля.

Соотношение между действительной и мнимой частями диэлектрической проницаемости было установлено Штерном [129] в виде дисперсионных соотношений. Этими соотношениями устанавливалась также связь коэффициента отражения и фазового сдвига при отражении. Зная эти величины во всем диапазоне частот, легко определить оптические константы. Для рассматриваемых здесь пленок оптические константы без труда измеряются, а диэлектрическая проницаемость получается на основе простой поляризационной модели. Вектор смещения может быть выражен через микроскопическую поляризацию:

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\infty} \epsilon_0 \mathbf{E} + \sum_i \mathbf{P}_i. \quad (5.3)$$

Здесь ϵ_{∞} — диэлектрическая проницаемость для частот, существенно превышающих исследуемый диапазон; ϵ_0 — проницаемость вакуума; \mathbf{P}_i — векторы поляризации, соответствующие более низким частотам. Смысл этих величин, пока не вполне определенный, будет ясен из дальнейшего.

Халькогениды свинца обладают полярной решеткой с относительно высокой концентрацией свободных носителей. Электромагнитное излучение на частотах ниже фундаментальной полосы поглощения может возбудить как плазменные колебания, так и оптическую ветвь колебаний решетки. Эти явления были детально проанализированы Штерном [129]. Здесь мы приводим краткое рассмотрение зависимости оптических констант от микроскопических процессов.

Простейшая модель поляризуемости рассматривает смещение на $x(t)$ под действием электрического поля N заряженных частиц в единице объема с зарядом q^* . Электрическое поле не обязательно должно быть только внешним, а может включать в себя и поляризационные эффекты в веществе. В случае собственных колебаний решетки возвращающая сила определяет частоту собственных колебаний, а член с γ_I — ширину полосы. Классическое уравнение движения записывается в виде

$$m' \ddot{x} + m' \gamma_I \dot{x} + Kx = q^* F, \quad (5.4)$$

где m' — приведенная масса молекулы, K — константа жесткости, \mathbf{F} — эффективное поле. Эффективное поле определяется так:

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}, \quad (5.5)$$

где \mathbf{P} — поляризуемость. Штерн показал, что

$$\mathbf{P} = Nq'\mathbf{x} + (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0\mathbf{E}, \quad (5.6)$$

где

$$q' = (\epsilon_\infty + 2)\frac{q^*}{3}. \quad (5.7)$$

Легко показать, что уравнение движения приобретает вид

$$\ddot{\mathbf{x}} + \gamma_1\dot{\mathbf{x}} + \omega_T^2\mathbf{x} = \frac{q'}{m'}\mathbf{E}, \quad (5.8)$$

где

$$m'\omega_T^2 = K - \frac{Nq^*q'}{3\epsilon_0} \quad (5.9)$$

и ω_T — частота оптических поперечных волн, взаимодействующих с решеткой. Предполагая существование решения для \mathbf{x} и \mathbf{E} в форме плоских волн, максимальное смещение \mathbf{x}_0 можно получить из уравнения (5.8):

$$\mathbf{x}_0 = \frac{(q'/m')\mathbf{E}_0}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega}. \quad (5.10)$$

Диэлектрическая проницаемость равна

$$\tilde{\epsilon} = \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{E}} = \epsilon_0 \left[\epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma_1\omega} \right], \quad (5.11)$$

где

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{Nq'^2}{m'\epsilon_0\omega_T^2}, \quad (5.12)$$

ϵ_s — диэлектрическая проницаемость при $\omega=0$. Величины ϵ_s и ϵ_∞ можно определить оптическим методом при условии отсутствия свободных носителей. Уравнение движения при наличии свободных носителей записывается в виде

$$m^*\ddot{\mathbf{x}} + m^*\gamma_e\dot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E}, \quad (5.13)$$

где m^* — эффективная масса в зоне проводимости, γ_e — константа затухания, e — заряд электрона. Вектор поляризации можно выразить в форме

$$\mathbf{P} = n e \mathbf{x}. \quad (5.14)$$

Считая возможным решение в форме плоских волн для мгновенного смещения \mathbf{x} и поля \mathbf{E} , мы найдем максимальное смещение x_0 :

$$x_0 = \frac{eE/m^*}{\omega(\omega - \gamma ei)}. \quad (5.15)$$

Вклад в комплексную диэлектрическую проницаемость свободных носителей определяется выражением

$$\tilde{\epsilon}_e = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{-(ne^2/m^*\epsilon_0)}{\omega(\omega + \gamma ei)}. \quad (5.16)$$

Общее же выражение для этой величины имеет вид

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_\infty \xi \left[1 + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_T^2 / \epsilon_\infty}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - \gamma ei)} \right], \quad (5.17)$$

где

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m^* \epsilon_\infty \epsilon_0} \quad (5.18)$$

есть квадрат плазменной частоты. При достаточно низких частотах преобладает последний член выражения (5.17), что приводит к особенности в формуле для диэлектрической проницаемости.

Тонкие эпитаксиальные пленки чрезвычайно удобны для оптических измерений. Однородность их по толщине, как правило, далеко превосходит достижимую традиционными методами шлифовки и травления. Однородность по концентрации носителей практически та же, что и у монокристаллов. Кроме того, снимаются проблемы обработки поверхности шлифовкой и травлением.

Теоретические расчеты для плоскопараллельной геометрии пленки упрощаются [130]. Условия циклотронных явлений ($\mu H \times 10^{-8} \geq 1$ в практической системе единиц) выполняются в эпитаксиальных пленках при умеренных магнитных полях ($H > 10$ кГс). Измерения межзонных магнитооптических эффектов легко можно проводить в достижимых теперь магнитных полях. Не удивительно поэтому, что для изучения оптических свойств халькогенидов свинца стали преимущественно использовать эпитаксиальные пленки. Оптические методы будут давать ценную информацию о свойствах сплавов на основе халькогенидов свинца, значение которых возрастает. Поверхностные оптические явления в настоящее время еще не исследованы.

Для халькогенидов свинца можно выделить три оптических диапазона:

- 1) частоты поперечных оптических фононов ω_{TO} от нулевого волнового числа до плазменной частоты ω_p ($\omega_{TO} \leq \omega < \omega_p$);
- 2) от плазменной частоты до фундаментальной полосы поглощения ω_G ($\omega_p \leq \omega < \omega_G$);
- 3) фундаментальная полоса поглощения

вплоть до верхнего предела ультрафиолетовой техники (~ 25 эВ) ($\omega_G < \omega$).

Рассмотрим различные явления, наблюдающиеся в каждой из этих областей.

1. Диапазон $\omega_{TO} \leq \omega < \omega_p$

Колебания решетки халькогенида свинца имеют две ветви — оптическую и акустическую, поскольку это соединение ионное. В акустической ветви ионы свинца и халькогена колеблются в фазе, а в оптической ветви — в противофазе [131]. Можно показать, что эти колебания имеют поперечную и продольную компоненты. Поперечная оптическая мода (*TO*-мода) эквивалентна электромагнитной волне, возбуждающей колебания с нулевым волновым числом. Равенство нулю волнового числа вытекает из закона сохранения импульса.

При возбуждении электромагнитной волной соответствующей длины *TO*-моды возникает сильное взаимодействие с решеткой. В случае отсутствия свободных носителей при этой длине волны наблюдается значительное отражение. Прохождение излучения через образец является более сложным процессом. При отражении волны от поверхности твердого тела происходит изменение фазы на π , при внутреннем же отражении фаза остается постоянной. Если оптический путь волны и поглощение достаточно малы, в отраженной волне будут наблюдаться сильные интерференционные явления. При сильном же поглощении луч, отраженный от внутренней границы, будет слабым, и интерференция будет слабой. В результате этого интенсивность отраженной волны будет значительной, а пропускание уменьшится. *TO*-мода с нулевым волновым числом обычно обладает малым коэффициентом затухания и линия поглощения бывает довольно острой. Таким образом, можно ожидать узких минимумов на кривой пропускания при исследовании тонких пленок с помощью *TO*-моды. Этим и объясняются наблюдения Барнса и Черни [132] в щелочно-галлоидных кристаллах. Они обнаружили сильные искажения формы минимума на кривой пропускания для толстых кристаллов. Когда же были использованы пленки толщиной около микрона, наблюдался четкий минимум. В NaCl оптический путь был мал (~ 2 мкм) по сравнению с длиной волны поперечных оптических колебаний в NaCl (~ 65 мкм).

В халькогенидах свинца частоты *TO*-колебаний значительно меньше, но оптическая и статическая диэлектрическая проницаемости достаточно велики. Кроме того, они обладают высокой концентрацией свободных носителей. Как уже говорилось выше, поглощение на свободных носителях в этих соединениях при больших длинах волн весьма сильное. Для исследования пропус-

кания в интересующем нас диапазоне частот необходимо использовать пленки толщиной в сотни ангстрем. Хевенс [130] получил удобное выражение для коэффициента пропускания тонкой пленки на прозрачной подложке.

Коэффициент отражения R и коэффициент пропускания T для тонких пленок взаимосвязаны:

$$R + T = 1. \quad (5.19)$$

Первое исследование полосы TO -колебаний было выполнено на PbS [133]. Толщины пленок, определенные по отражению и пропусканию в диапазоне 1 эВ, варьировались в пределах 200—500 Å. Было обнаружено небольшое различие в поглощении пленок, напыленных на холодные (комнатная температура) и подогретые подложки: в первом случае пленки обладали большими коэффициентами затухания. Измерения проводились следующим образом: пленка приклеивалась термoplastиком (капроцеллюлоза) к кварцевой пластине, вырезанной перпендикулярно оси C . Далее солевая подложка растворялась в воде. После тщательной промывки в деионизированной воде пленка сушилась на воздухе. Кварцевая пластина изготавливалась в виде призмы с малым углом для подавления многократной интерференции при больших длинах волн. На фиг. 5.48 представлены экспериментальные и теоретические зависимости пропускания от длины волны для двух образцов пленок PbS . Расчетная кривая была получена на основе данных табл. 5.5. Измерения были выполнены также и при температуре жидкого азота на пленке, нанесенной на нагретую подложку. Экспериментальные и теоретические данные вполне удовлетворительно согласуются между собой. Интересно отметить, что если принять поверхностную плотность заряда $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (см. § 4, п. 6) и толщину пленки 500 Å, то можно объяснить высокую концентрацию носителей.

Таблица 5.5

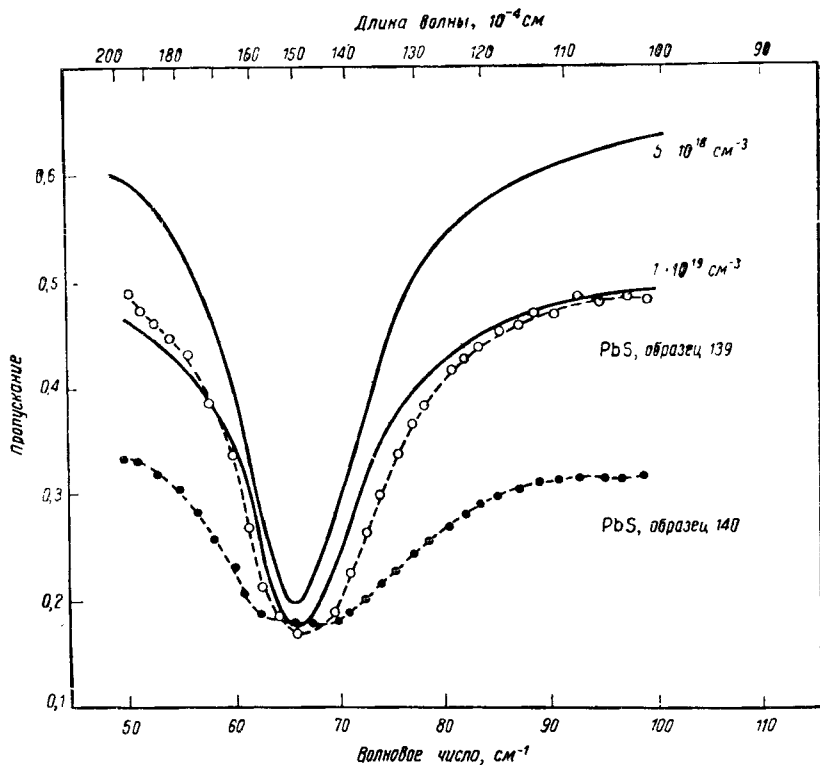
Величины, использованные при расчете теоретических кривых

Холловская подвижность $n=5 \cdot 10^{18}; 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$	350; 3500 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
Толщина образца	$5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$
Эффективная масса m_e	0,10
Оптическая диэлектрическая проницаемость	17,3
Статическая диэлектрическая проницаемость	174,4
Эффективный заряд решетки q_e	0,719
Продольная оптическая мода λ	47,14 мкм
Поперечная оптическая мода λ	150,0 мкм
Постоянная затухания решетки	471,4 мкм

Используя соотношение Лиддана—Сакса—Теллера [31]

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty \left(\frac{\lambda_{TO}}{\lambda_{LO}} \right)^2 \quad (5.20)$$

и данные табл. 5.6, можно определить ϵ_s ($\epsilon_s = 175$). Джейком



Фиг. 5.48. Спектральная зависимость пропускания для двух эпитаксиальных пленок PbS при комнатной температуре [133].

Сплошные линии — теоретические значения, полученные на основании табл. 5.6. Образец 140 был выращен на холодной подложке.

[46] было проведено измерение λ_{TO} на поликристаллических сернисто-свинцовых пленках; результаты совпали с данными для эпитаксиальных пленок.

Значение λ_{TO} в PbSe было определено в пленке толщиной 1500 Å при 1,4 К с помощью интерференционного спектрометра [134]. На основании расчетов по формуле (5.20) с использованием данных табл. 5.5 и $\lambda_{TO} = 227$ мкм значение статической диэлектрической проницаемости оказалось равным 280.

Байлэндер и Хасс [47] произвели опыты на эпитаксиальных пленках PbTe, применяя методику, предложенную Бурштейном и др. [134]. По данным Савада и др. [135], статическая диэлектрическая проницаемость, определенная из магнитооптических измерений, близка к 3000. Это на порядок больше значения, найденного на основании емкостных измерений [27], туннелирования [136], поверхностного импеданса [137] и рассеяния нейтронов [28]. Одним из возможных объяснений может служить сильное, хотя и не вполне понятное, взаимодействие носителей с колебаниями решетки. Байлэндер и Хасс получили для λ_{TO} значение 318 ± 5 мкм, используя в качестве образца напыленную на подложку пленку. Если же бралась отдельно пленка без подложки, то величина λ_{TO} изменялась мало, но ширина линии увеличивалась. Зависимости от магнитного поля обнаружено не было. Интересно заметить, что при комнатной температуре величину λ_{TO} не удалось измерить, используя описанную выше методику перенесения слоя [133]. В этой же работе были подтверждены данные по PbS [46, 133]. Значение λ_{TO} согласуется с результатами Кочрана [28] для монокристаллов PbTe, полученными с помощью дифракции нейтронов.

2. Диапазон $\omega_p \leq \omega \leq \omega_G$

Плазменная частота в халькогенидах свинца при малых концентрациях носителей очень низкая, порядка 10^{12} Гц; ей соответствует длина волны 300 мкм. Гораздо чаще эта длина волны составляет 50 мкм, при типичной концентрации носителей $3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Если принять условие $\omega > \omega_p \gg \omega_l$, то действительная и мнимая части выражения (5.17) примут вид

$$\operatorname{Re} \tilde{\epsilon} = \epsilon_{\infty} \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_e^2} \right), \quad (5.21)$$

$$\operatorname{Im} \tilde{\epsilon} = \epsilon_{\infty} \epsilon_0 \frac{\omega_p^2 \gamma_e}{\omega (\gamma_e^2 + \omega^2)},$$

где

$$\gamma_e = \frac{1}{\tau} \quad (5.22)$$

и τ — среднее время свободного пробега оптического фонона. Было обнаружено расхождение между временем τ , определенным оптическим методом, т. е. из (5.21) и (5.22), и временем, вычисленным из подвижности ($\tau = m^* \mu / q$) [138]. Если τ достаточно велико, то действительная часть диэлектрической проницаемости

имеет простую спектральную зависимость типа λ^2 . Из (5.2) получаем

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \tilde{\varepsilon} &= n^2 - k^2 = \varepsilon_{\infty} \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right), \\ \operatorname{Im} \tilde{\varepsilon} &= 2nk = \frac{\varepsilon_{\infty} \varepsilon_0}{\omega \tau} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Поскольку $\omega_p/\omega < 1$ и $\omega\tau > 1$, k в этой области мало. В результате

$$n^2 \approx \varepsilon_{\infty} \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(2\pi c)^2} \lambda^2 \right). \quad (5.24)$$

Измерения зависимости показателя преломления от длины волны могут дать ε_{∞} и ω_p . Значение ω_p вместе с коэффициентом Холла определяет величину эффективной массы в зоне проводимости.

Измерить показатель преломления эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца весьма просто. Типичный спектр отражения от пленки PbS толщиной 4,3 мкм, снятый на спектрофотометре Перкина—Эльмера, модель 21, представлен на фиг. 5.49 [57]. Форма интерференционных максимумов и минимумов обусловлена большой однородностью по толщине пленки и многократными отражениями. Положение максимумов дается хорошо известным выражением:

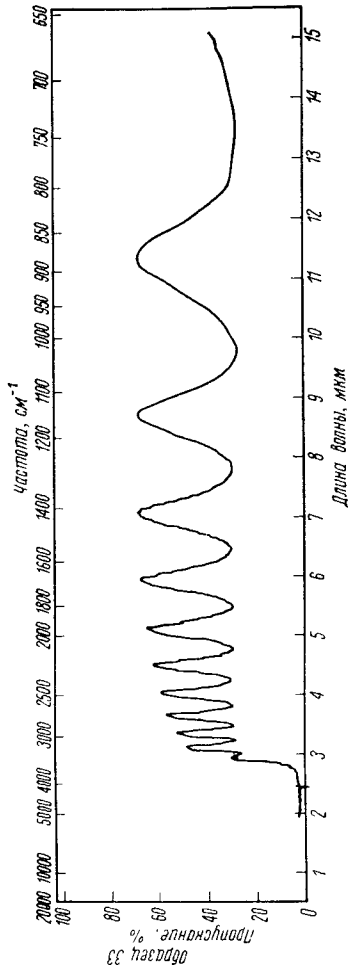
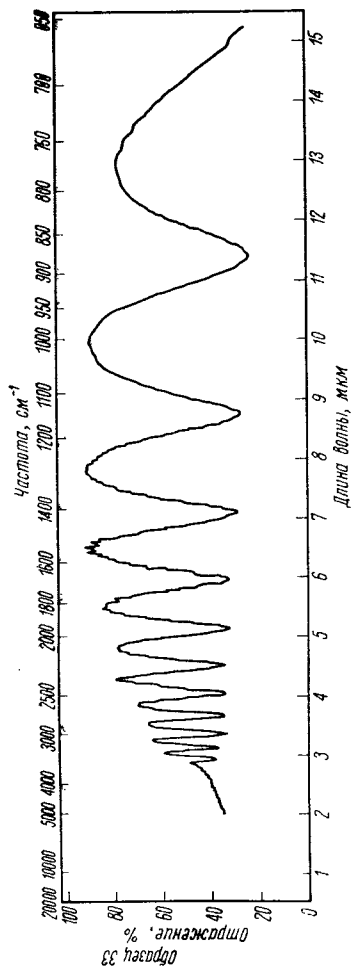
$$m\lambda = 2nd \cos \theta, \quad (5.25)$$

где λ — длина волны падающего света, m — порядок интерференционной полосы, d — толщина, θ — угол падения луча. Величина n зависит от λ , и для точного ее определения, как было показано Моссом [37], надо использовать полосу первого порядка. На обычном призмённом спектрометре можно наблюдать семь полос от пленки толщиной 3,5 мкм. Вес таких пленок можно определить с хорошей точностью. Плотность халькогенидов свинца $\rho \sim 8$. Для однородной эпитаксиальной пленки площади A

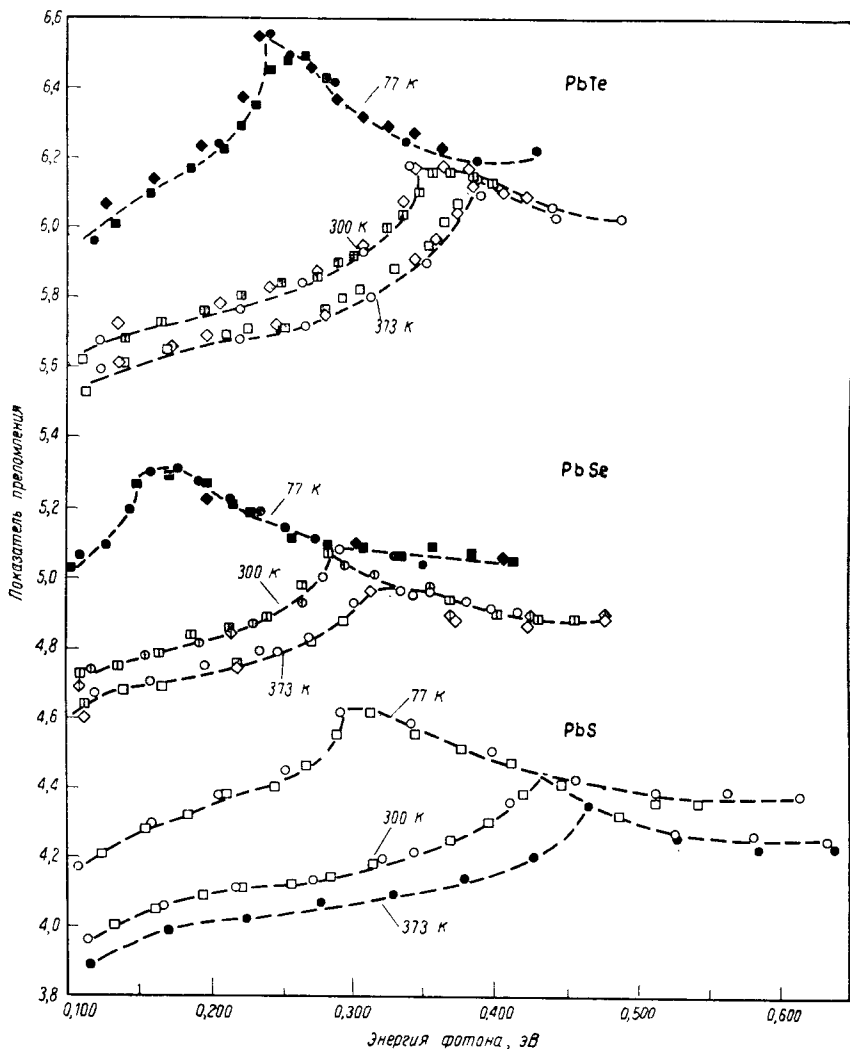
$$d = \frac{w}{\rho A}. \quad (5.26)$$

Вес w , приходящийся на 1 см² пленки, приблизительно равен 2,8 мг. Поскольку реальная ошибка в определении веса $\pm 1\%$, а площади ± 3 —5%, то погрешность при нахождении толщины составит ± 4 —6%. Этим и будет определяться ошибка в значении показателя преломления.

Установив толщину пленки, можно найти показатель преломления по интерференционной диаграмме, пример которой приведен на фиг. 5.49. На фиг. 5.50 представлены значения n в зависимости от энергии фотона для PbS, PbSe, PbTe при разных тем-

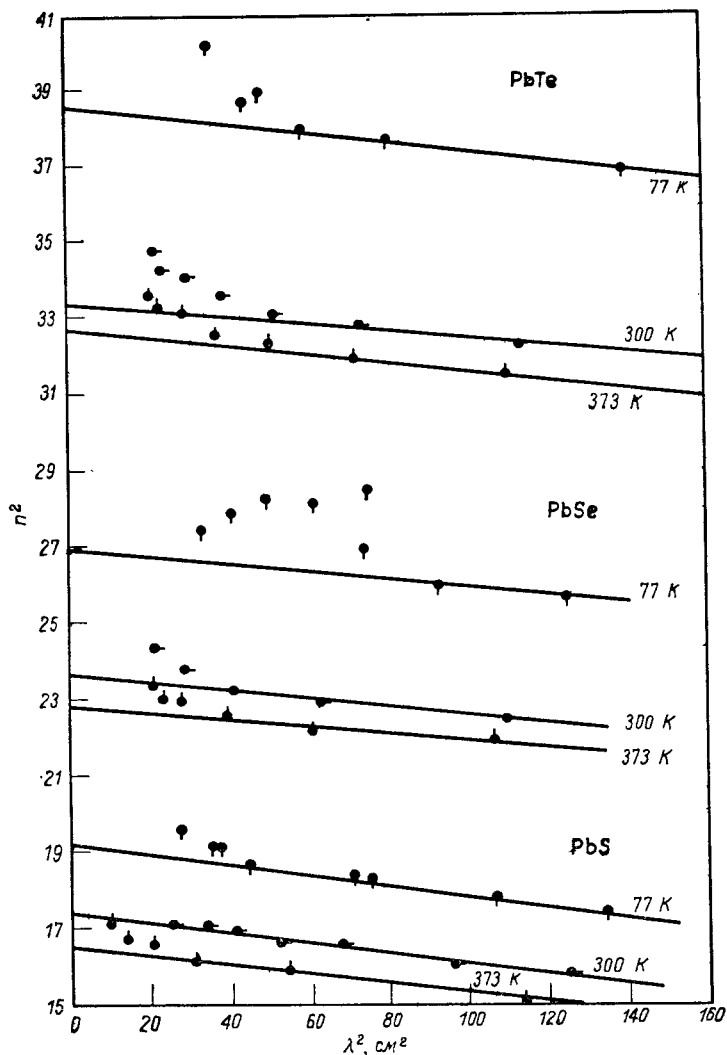


Ф и г. 5.49. Спектральная зависимость пропускания и отражения эпитаксиальной пленки PbS толщиной 4,3 мкм в областн 2—15 мкм [57].



Фиг. 5.50. Спектральная зависимость показателя преломления PbS, PbSe и PbTe при 77, 300 и 373 К [74].

пературах [74]. Как показывают данные фиг. 5.50, при энергиях, меньших ширины запрещенной зоны, показатель преломления падает с уменьшением энергии и зависит от температуры. Связь между n^2 и λ^2 , представленная на фиг. 5.51, линейна, как это и следует из уравнения (5.24). Экстраполяция прямой к нулевым длинам волн дает высокочастотную диэлектрическую проницае-



Фиг. 5.51. Зависимость n^2 от λ^2 в спектральном диапазоне 2–15 мкм [74].

мость. Значения ϵ_∞ , полученные на пленках халькогенидов свинца, собраны в табл. 5.6. Соответствующие данные для монокристаллов представлены в табл. 5.1.

Отсутствуют какие-либо данные об определении эффективной массы в эпитаксиальных пленках с помощью рассеяния на свободных носителях. Как показывает опыт (фиг. 5.51), этот метод вполне пригоден, если перекрывается достаточно широкая

Таблица 5.6

Значения диэлектрических проницаемостей, полученные
на эпитаксиальных пленках

Соединение	Литература	ϵ_{∞}	ϵ_0
		373 K	
PbS	[74]	$16,3 \pm 0,4$	—
PbSe	[74]	$22,2 \pm 0,6$	—
PbTe	[74]	$32,0 \pm 0,7$	—
SnTe	—	—	—
		300 K	
PbS	[74, 133]	$17,2 \pm 0,3$	175
PbSe	[74]	$22,9 \pm 0,8$	—
PbTe	[74]	$32,8 \pm 0,6$	—
SnTe	[171]	50^a	—
		77 K	
PbS	[74, 133]	$18,4 \pm 0,8$	190
PbSe	[74, 133]	$25,2 \pm 1,7$	280^b
PbTe	[47]	$36,9 \pm 1,6$	450^c
SnTe	—	—	—

^a Использовано значение, соответствующее данным [47].

^b Получено на основании измеренной частоты TO -моды при 1,4 К.

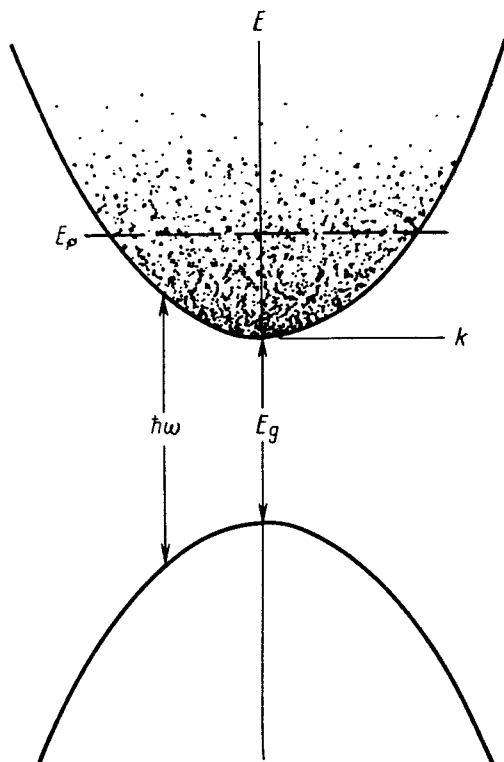
^c Рассчитаны из данных частот TO -моды в [171] и значения ϵ_{∞} из этой таблицы.

область длин волн. Измерения на толстых образцах PbTe не обнаружили особенно сильного поглощения ниже края рассматриваемой области [74]. Последнее не удивительно, учитывая малые значения коэффициента поглощения, найденные Ридлом [42].

3. Диапазон $\omega_G \leq \omega$

Поведение в оптическом диапазоне, начинающемся с энергии E_g (ширина запрещенной зоны) и простирающемся до $2E_g$, в значительной степени определяется свойствами экстремумов валентной зоны и зоны проводимости. В этой области важную роль играют четыре величины: ширина запрещенной зоны, эффективные массы носителей в экстремумах зон, непараболичность экстремумов зон и g -факторы. Влияние концентрации свободных носителей (бурштейновский сдвиг) [138, 139] дает важную информацию о положении краев зон.

В сульфиде свинца область спектра вблизи фундаментальной полосы была изучена на эпитаксиальных пленках [38]. Результаты измерений коэффициента поглощения интерпретировались на основе простой модели сферических и параболических зон,



Фиг. 5.52. Упрощенная модель структуры экстремумов зон PbS [38].

экстремумы которых локализованы в одной и той же точке \mathbf{k} -пространства (\mathbf{k} —волновой вектор), как это изображено на фиг. 5.52. Пунктирная область изображает наличие вырождения электронного газа в зоне проводимости. В полупроводниках с малой концентрацией носителей коэффициент поглощения для прямых разрешенных переходов, показанных на фиг. 5.52, дается выражением

$$\alpha_0(\hbar\omega) = \frac{C(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (5.27)$$

где $\hbar\omega$ — энергия фотона, C — постоянная для данной зонной структуры и вещества. Вывод этого выражения обсуждался Штерном [129].

Появление свободных носителей изменяет поглощение, поскольку некоторые состояния будут запрещены. Несмотря на большую концентрацию заряженных примесей, кулоновские поправки к ширине запрещенной зоны или сильные эффекты электрон-электронного взаимодействия не будут играть существенной роли благодаря эффективному экранированию в среде с высокой статической диэлектрической проницаемостью. Из-за сравнительно малого поглощения на свободных носителях в рассматриваемом диапазоне эти эффекты не возникают и в области пространственного заряда.

При этих условиях общий коэффициент поглощения можно записать в виде произведения коэффициента поглощения для случая малой концентрации носителей на разность вероятностей заполнения начального и конечного состояний:

$$\alpha_N(E) = \alpha_0(E) \left(1 - \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/kT}} \right), \quad (5.28)$$

где E_f — уровень Ферми и E — энергия в зоне проводимости. Вероятность заполнения валентной зоны равна 1, а в зоне проводимости существует распределение электронов по состояниям (фиг. 5.52). Формулу (5.28) можно записать в более удобном виде

$$\alpha_N(E) = \frac{\alpha_0(E)}{1 + e^{(E_f - E)/kT}}. \quad (5.29)$$

В полупроводнике p -типа верхние состояния пусты, а заполнение нижних состояний определяется распределением (5.29). Энергия E_f дается выражением

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_d^*} \left(\frac{3n}{8\pi M} \right)^{2/3}, \quad (5.30)$$

где m_d^* — эффективная масса плотности состояний для вырожденной зоны и M — число эквивалентных зон. Для параболической вырожденной зоны проводимости

$$\hbar\omega - E_g = \left(1 + \frac{m_c^*}{m_v^*} \right) E, \quad (5.31)$$

а для параболической вырожденной валентной зоны

$$\hbar\omega - E_g = \left(1 + \frac{m_v^*}{m_c^*} \right) E. \quad (5.32)$$

Распределение (5.29) можно представить в виде

$$\alpha_N(\hbar\omega) = \frac{\alpha_0(\hbar\omega)}{1 + \exp\left(\frac{E_f' - (\hbar\omega - E_g)}{kT} \left[1 + \left(\frac{m_c^*}{m_v^*} \right) \right] \right)}, \quad (5.33)$$

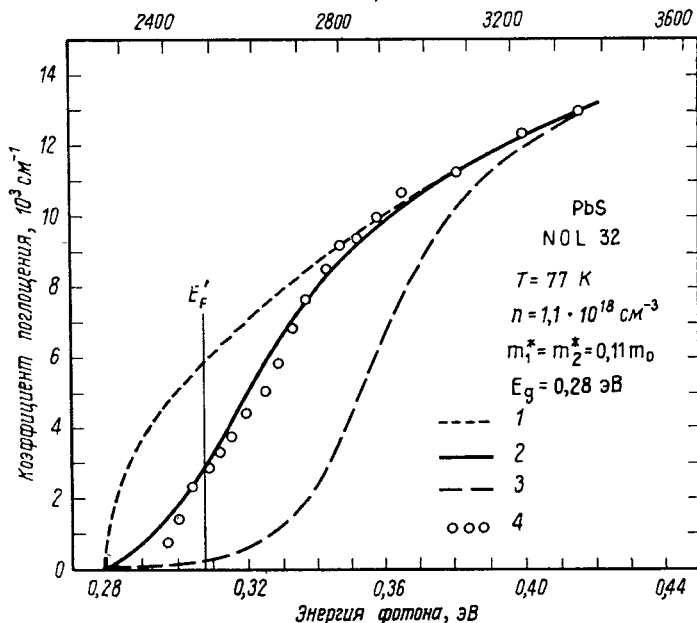
$$E' = \left(1 + \frac{m_v^*}{m_c^*}\right) E_f$$

для вырожденной зоны проводимости и

$$\alpha_p(\hbar\omega) = \frac{\alpha_0(\hbar\omega)}{1 + \exp\left(\frac{E_f - (\hbar\omega - E_g)}{kT} \left[1 + \left(\frac{m_v^*}{m_c^*}\right)\right]\right)}, \quad (5.34)$$

$$E_f = \left(1 + \frac{m_c^*}{m_v^*}\right) E_f$$

$\nu, \text{см}^{-1}$



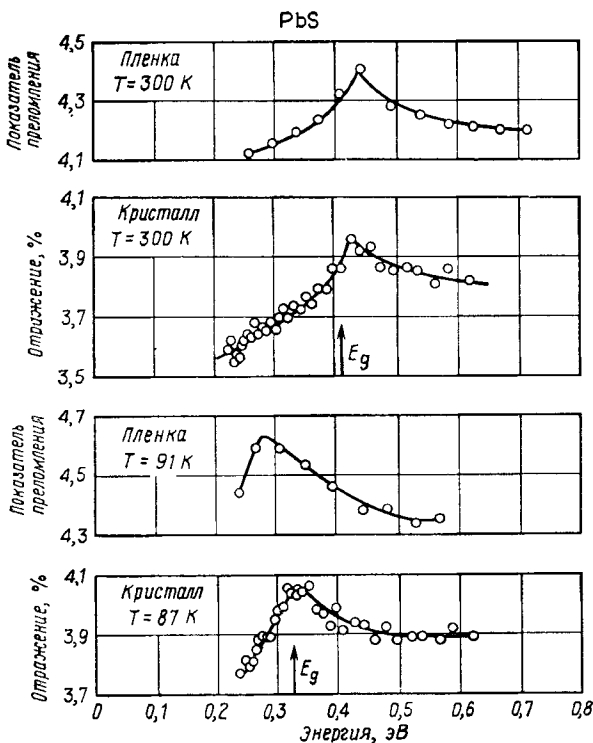
Фиг. 5.53. Спектральные зависимости коэффициента поглощения при 77 К [38]. Кривые рассчитаны для чистого кристалла (1), для четырехдолинной (2) и однодолинной (3) зонных моделей; 4 — экспериментальные значения.

для вырожденной валентной зоны. Для учета отклонения от сферичности и параболичности необходимы дополнительные поправки.

Результаты экспериментов, выполненных в диапазоне 2—4,5 мкм при 77 К, показаны на фиг. 5.53 [38]. Измерения проводились по методу «с образцом — без образца» при погружении образца в жидкий азот. Учитывалось также влияние пластины, на которой находилась пленка. Вследствие сильного межзонного

поглощения разницы в измерениях для охлажденных и неохлажденных образцов практически не было. Поглощение на свободных носителях (в чистом виде) в этой области спектра мало.

Для приведения формулы (5.33) в соответствие с данными фиг. 5.53 был выполнен ряд расчетов. На основании исследования



Фиг. 5.54. Спектральная зависимость показателя преломления и отражения эпитаксиальных пленок и монокристаллов PbS при 87 и 300 К [140].

межзонных магнитооптических явлений (см. § 5, п. 4, б) ширина запрещенной зоны при низких концентрациях носителей была взята равной 0,28 эВ. Для достаточно больших энергий фотонов вкладом в коэффициент поглощения заполненных уровней можно пренебречь. Формулу (5.27) можно использовать при не слишком больших энергиях фотонов независимо от концентрации носителей. При более низких энергиях величина бурштейновского сдвига зависит от числа долин, что видно из анализа выражения (5.30). Если (5.30) подставить в (5.33), то станет ясно, что коэффициент поглощения зависит от числа долин. Различие между

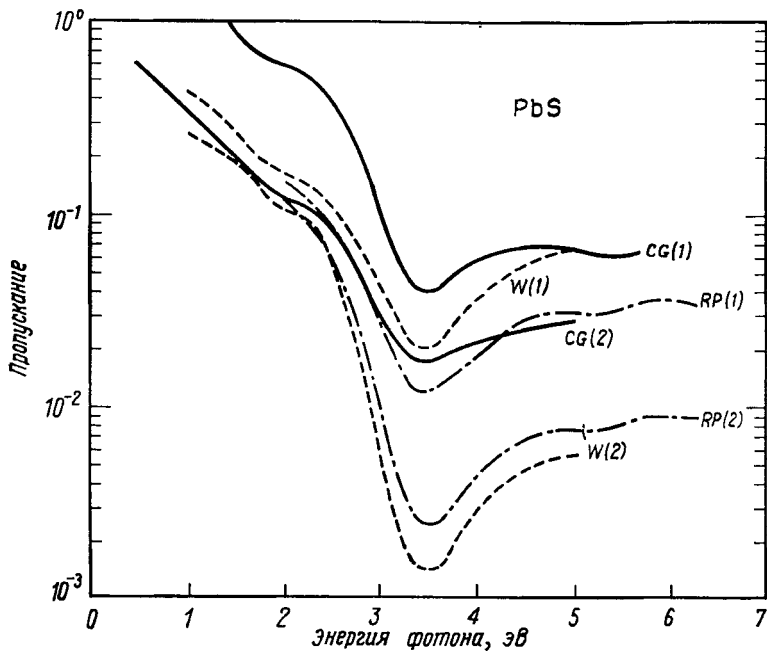
случаями одной и четырех долин очевидно, но между случаями трех и четырех — не вполне. Такая неопределенность в числе зон оставляет возможность выбора между (110)- и (111)-многодолинными моделями зонной структуры сульфида свинца.

Как показали Ридл и Скулар [140], вблизи фундаментальной полосы возникает дисперсия показателя преломления вследствие межзонного поглощения. Эти авторы исследовали монокристаллы и эпитаксиальные пленки при 600 и 87 К. Соответствующие данные представлены на фиг. 5.54. Эпитаксиальные пленки при этом не отделялись от подложек. Пик на кривой показателя преломления подобен изображенному на фиг. 5.50. Штерн [141], использовавший данные Скулара и Диксона [142] для расчета дисперсии показателя преломления, обнаружил прекрасное совпадение экспериментальных и теоретических значений n . Следовательно, наблюдающийся на дисперсионной кривой пик близок к краю фундаментальной полосы. Положение пиков (фиг. 5.54) при комнатной температуре для монокристалла и пленки совпадает. При охлаждении до температуры жидкого азота в пленке возникают термические деформации, как это следует из формулы (4.5). Используя данные Поля и др. [143] по зависимости ширины запрещенной зоны от давления, можно оценить изменение ширины запрещенной зоны при температурной деформации. Наблюдавшиеся в опытах Ридла и Скулара сдвиги находятся в хорошем согласии с рассчитанными значениями.

Совпадение максимумов показателя преломления для монокристаллических и пленочных образцов при комнатной температуре свидетельствует об отсутствии сильных деформаций в пленках. Это обстоятельство на первый взгляд совершенно непонятно, если иметь в виду большое отличие температуры выращивания пленки от комнатной. Если подставить данные табл. 5.1 и температуру выращивания 220°C в формулу (4.5), то получится, что деформация слоев халькогенидов свинца на NaCl составляет $\sim 0,4\%$. Эта величина вполне сравнима с деформацией, возникающей при охлаждении образцов от комнатной температуры до температуры жидкого азота. А поскольку при 77 К наблюдается большой сдвиг, в то время как при комнатной температуре он отсутствует, приходится допустить, что действует иной механизм снятия напряжений [74]. Эксперименты Стэрнса и др. [144] на сколотых кристаллах NaCl показали наличие неупругой области на поверхности, которая легко деформируется при весьма малом уровне напряжений. Если этот механизм играет важную роль, следует ожидать различия в деформации пленок, выращенных на полированных водой и сколотых кристаллах NaCl. Систематических исследований этого вопроса не проводилось.

Скулар и Диксон [142], используя эпитаксиальные пленки, изучили зависимость коэффициента поглощения PbS от энергии

фотонов в области края фундаментальной полосы. Оптические параметры n и α можно получить из данных по отражению и пропусканию с помощью формул Холла и Фергюсона [145]. При этом необходимо знать толщину пленки и показатель преломления пластины-держателя. Толщина определялась по интерференционным пикам, расположенным ниже края полосы поглощения, с использованием значений показателя преломления из работы



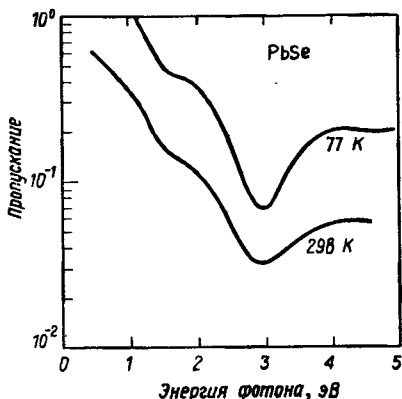
Фиг. 5.55. Спектральная зависимость пропускания эпитаксиальных пленок PbS в видимой и ультрафиолетовой областях при различных температурах. CG-(1) $\sim 300 \text{ \AA}$, 77 К [45]; CG (2) $\sim 300 \text{ \AA}$, 298 К [45]; W (1) 260 \AA , $\sim 300 \text{ К}$ [146]; W (2) $\sim 490 \text{ \AA}$, $\sim 300 \text{ К}$ [146]; RP (1) 335 \AA , $\sim 300 \text{ К}$ [146]; RP (2) 475 \AA , $\sim 300 \text{ К}$ [146].

Ридла и Скулара [140]. Полученные отсюда графически величины n и α находились в хорошем согласии с данными других авторов [39—41].

Кардонна и Гринуэй [45] впервые использовали измерения пропускания эпитаксиальных пленок для проверки выполнимости соотношений Крамерса—Кронига на краю фундаментальной полосы в халькогенидах свинца. Пленки напылялись на NaCl по обычной методике [57]. Кривые пропускания PbS, PbSe, PbTe и SnTe представлены соответственно на фиг. 5.55—5.58. Согласие между этими данными и значениями коэффициента поглощения

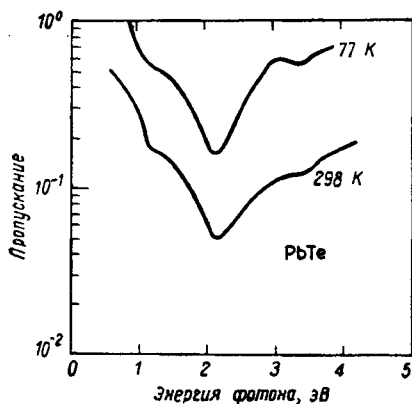
по Крамерсу—Кронигу вполне приемлемое, учитывая толщины использованных пленок ($\sim 300 \text{ \AA}$) и неопределенность в величинах коэффициента отражения, используемых в расчетах.

Вессел [146] и Росси и Поль [147] установили общую частотную зависимость оптических констант PbS. Данные этих авторов



Фиг. 5.56. Спектральная зависимость пропускания эпитаксиальных пленок PbSe в видимой и ультрафиолетовой областях при 298 и 77 К [45].

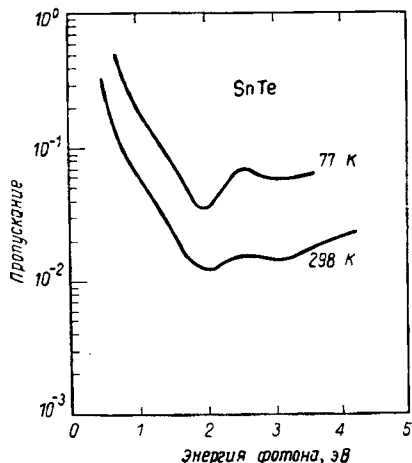
приведены на фиг. 5.58. Изменения показателя поглощения k , обнаруженные рядом авторов, достаточно малы, так что имеется



Фиг. 5.57. Спектральная зависимость пропускания эпитаксиальных пленок PbTe в видимой и ультрафиолетовой областях при 298 и 77 К [45].

определенная уверенность, что приводимые в более поздних работах значения k в зависимости от энергии найдены с достаточной точностью. Совсем не столь благополучно обстоит дело с показателем преломления. Основная неопределенность связана с измерением толщины. Росси и Поль отмечали, что ошибка в 5 \AA может привести к большим изменениям показателя преломления, измеренного по пропусканию и отражению на двух

пленках (335 и 475 Å). Вессел [146] считает, что преимущества использования методики отражения и пропускания настолько велики, что оправдают любые дополнительные усилия по нахождению надежных способов определения толщины пленок. Если бы можно было снизить погрешность при нахождении толщины до 5% и менее, определение оптических свойств на тонких пленках по методу Крамерса—Кронига существенно упростилось бы. Проблема точного определения толщин пленок имеет большое значение не только для оптических измерений, но и для всех направлений исследования тонких пленок.



Ф и г. 5.58. Спектральная зависимость пропускания эпитаксиальных пленок SnTe в видимой и ультрафиолетовой областях при 298 и 77 К [45].

Как было показано Росси и Полем [147], серьезной трудностью в расчетах по методу Крамерса—Кронига является малое изменение отражения в области высоких энергий. Коэффициент затухания в этой области весьма велик, так что следует обратить внимание на необычные поверхностные свойства халькогенидов свинца. Если в слое $\sim 10^{-6}$ см важную роль играют квантовые эффекты (см. § 4, п. 6, в), оптические свойства могут оказаться чувствительными к обработке поверхности. Эти явления представляются заманчивым объектом исследований.

4. Магнитооптические исследования

Традиционные оптические измерения являются основой исследования твердых тел. В настоящее время твердо установлено, что изучение изменений оптических свойств в магнитном поле позволяет получить такие детальные сведения о зонной структуре, которые недоступны другим методам. Тем не менее для наблюдения надежно интерпретируемых магнитооптических эффектов не-

обходимо обеспечить определенные условия. Общим условием является соотношение

$$\mu H \cdot 10^{-8} = \omega_c \tau > 1, \quad (5.35)$$

где μ — подвижность, H — магнитное поле в системе СИ, ω_c — циклотронная частота:

$$\omega_c = \frac{qB}{m_i^*}, \quad (5.36)$$

m_i^* — эффективная масса носителей в соответствующей зоне, τ — объемное время рассеяния, B — магнитная индукция. Ниже края фундаментальной полосы оптические свойства можно описывать классической теорией (как в предыдущих параграфах).

Существуют две области спектра, играющие важную роль в магнитооптических явлениях в полупроводниках.

В отсутствие магнитного поля диэлектрическая проницаемость, описывающая оптические свойства кристалла с кубической решеткой, является скалярной величиной. При наложении магнитного поля диэлектрическая проницаемость становится тензором, подобно тому как проводимость в магнитном поле описывается тензором магнитопроводимости. Существуют оси высокой симметрии для магнитного поля и тянущих полей, по которым упрощается интерпретация данных оптических и электрических измерений. Кроме того, как и в случае обычных оптических измерений, интерпретация зависит от того, свободные или связанные носители играют превалирующую роль (например, если $\hbar\omega \leq E_g$).

Оси высокой симметрии находятся при подстановке силы Лоренца в уравнение (5.13), после чего уравнение движения для свободных носителей приобретает вид

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma_e\dot{\mathbf{r}} = e(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}). \quad (5.37)$$

Выбрав ось z перпендикулярно поверхности, можно показать, что в случае, если магнитное поле и световой луч направлены по оси z , уравнение имеет форму

$$\begin{aligned} m^* (\ddot{x} + \gamma_e \dot{x}) &= q(E_x + \dot{y}B_z), \\ m^* (\ddot{y} + \gamma_e \dot{y}) &= q(E_y - \dot{x}B_z), \\ m^* (\ddot{z} + \gamma_e \dot{z}) &= 0. \end{aligned} \quad (5.38)$$

По-прежнему воспользуемся аппроксимацией тянущего поля и координат гармоническими функциями. Для упрощения положим

$$\begin{aligned} a &= -\omega(\omega - \gamma_e i), \\ b &= i\omega\omega_c, \end{aligned} \quad (5.39)$$

после чего уравнения (5.38) можно записать в виде

$$\begin{aligned} ax_0 - by_0 &= \frac{q}{m^*} E_x, \\ ay_0 + bx_0 &= \frac{q}{m^*} E_y, \\ az_0 &= 0. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Решая систему относительно x_0 и используя формулы (5.14) и (5.16), можно определить вклад свободных носителей в диэлектрическую проницаемость

$$\tilde{\varepsilon}_0 \varepsilon E_x = \frac{-\omega_p^2 (\alpha E_x + b E_y) \varepsilon_\infty \varepsilon_0}{a^2 + b^2}; \quad (5.41)$$

$E_y = i E_x$ соответствует волне с правой круговой поляризацией. В этом случае диэлектрическая проницаемость равна

$$\tilde{\varepsilon}'_+ = \frac{-\omega_p^2}{a - ib} \varepsilon_\infty, \quad (5.42)$$

$E_y = -i E_x$ соответствует волне с левой круговой поляризацией. Диэлектрическая проницаемость будет равна

$$\tilde{\varepsilon}'_- = \frac{-\omega_p^2}{a + ib} \varepsilon_\infty. \quad (5.43)$$

Различие в диэлектрических проницаемостях приводит к оптической активности или эффекту Фарадея в электронном газе. В результате этого распространение поляризованной по кругу волны будет зависеть от направления магнитного поля.

Если магнитное поле направлено параллельно поверхности (вдоль оси y), то уравнение (5.38) запишется в виде

$$\begin{aligned} m^* (\ddot{x} + \gamma_e \dot{x}) &= q (E_x + \dot{z} B_y), \\ m^* (\ddot{y} + \gamma_e \dot{y}) &= q E_y, \\ m^* (\ddot{z} + \gamma_e \dot{z}) &= \dot{x} B_y. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Используя формулы (5.39), получаем

$$\begin{aligned} ax_0 + bz_0 &= \frac{q}{m^*} E_x, \\ ay_0 &= \frac{q}{m^*} E_y, \\ az_0 - bx_0 &= 0. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Решая уравнения относительно x_0 и пользуясь соотношениями (5.14) и (5.16), можно выразить диэлектрическую проницаемость

для лучей, поляризованных в направлении, перпендикулярном оси y , в виде

$$\varepsilon_x = \frac{-a\omega^2 p \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{a^2 + b^2}. \quad (5.46)$$

Диэлектрическая проницаемость для случая поляризации параллельно оси y выражается так:

$$\varepsilon_y = \frac{-\omega^2 p \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{a}. \quad (5.47)$$

Зависимость от магнитного поля наблюдается только для ε_x и отсутствует у ε_y .

В магнитооптических исследованиях используют две конфигурации полей. Направление распространения света всегда перпендикулярно поверхности. В эффекте Фарадея магнитное поле параллельно направлению распространения света, в то время как в эффекте Фойгта — перпендикулярно. Как было показано выше, в эффекте Фарадея диэлектрическая проницаемость зависит от направления магнитного поля, а в эффекте Фойгта — от его величины.

До сих пор обсуждалось только влияние свободных носителей. Введение связанных носителей не изменит основную симметрию магнитооптических взаимодействий. Если в классическом приближении по уравнению (5.37) учесть влияние связанных носителей, то получим выражение, подобное (5.17). Межзонные магнитооптические процессы подчиняются правилам отбора, основанным на рассмотренных выше условиях симметрии.

а. Эффект Фарадея

Если оптическая толщина эпитаксиальной пленки равна некоторому не слишком большому числу длин волн, то при достаточно большом разрешении прибора можно наблюдать многократные отражения. Если приложить магнитное поле, то при совпадении его направления с направлением распространения света свободные носители становятся оптически активными. Можно ожидать, что многократные отражения будут влиять на фарадеевское вращение плоскости поляризации. Донован и Медкалф [148, 149] рассчитали величину этого возмущающего действия.

Суть этих расчетов состояла в учете влияния магнитного поля с помощью тензора магнитосопротивления, рассчитанного Донованом и Вебстером [150]. Константа распространения рассчитывалась через компоненты тензора магнитосопротивления:

$$\mu_\pm = \frac{i\omega}{c} (n_\pm + ik_\pm). \quad (5.48)$$

Воспользуемся упрощенным выражением для комплексной диэлектрической проницаемости, которое выводится из (5.42) и (5.43):

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega [(\omega \pm \omega_c) - i\gamma_e]} \right) = (n_{\pm} + ik_{\pm})^2. \quad (5.49)$$

Легко показать, что

$$n_{\pm} = \left(\frac{V \sqrt{\varepsilon_i^2 \pm \varepsilon_r^2 + \varepsilon_r}}{2} \right)^{1/2}, \quad (5.50)$$

$$k_{\pm} = \left(\frac{V \sqrt{\varepsilon_i^2 + \varepsilon_r^2 - \varepsilon_r}}{2} \right)^{1/2},$$

где

$$\operatorname{Re} \varepsilon_{\pm} = \varepsilon_r = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega - \omega_c)^2 + \gamma_e^2} \right), \quad (5.51)$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{\pm} = \varepsilon_i = - \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2 (\gamma_e \mp \omega_c)}{\omega [(\omega \pm \omega_c)^2 + \gamma_e^2]}.$$

Комплексный коэффициент прозрачности при наличии многократных отражений равен

$$K_{\pm} = K'_{\pm} + iK''_{\pm} = \frac{1 - R_{\pm}}{1 - R_{\pm} \exp(-2\mu_{\pm}z)}, \quad (5.52)$$

где R_{\pm} — коэффициент нормального отражения из формул Френеля. При этом из пленки возникают две волны с круговой поляризацией, компоненты которых имеют разные фазовые сдвиги. Если падающий свет плоско поляризован, то угол поворота плоскости поляризации равен

$$\theta = + \frac{1}{2} \left[\frac{\omega}{c} (k_+ - k_-) - \xi \right], \quad (5.53)$$

где

$$\operatorname{tg} \xi = \frac{K'_+ K''_- - K'_- K''_+}{K'_+ K'_- + K''_+ K''_-}. \quad (5.54)$$

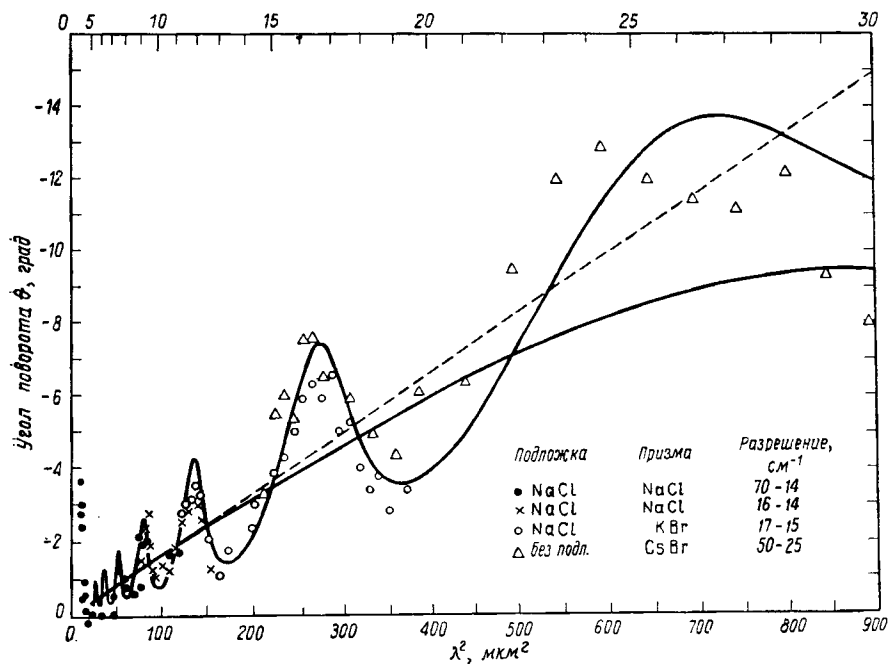
Происходит также изменение эллиптичности:

$$\Delta = \frac{|K_-| \exp \{ (i\omega/c) n_- z_0 \} - |K_+| \exp \{ (i\omega/c) n_+ z_0 \}}{|K_-| \exp \{ (i\omega/c) n_- z_0 \} + |K_+| \exp \{ (i\omega/c) n_+ z_0 \}}. \quad (5.55)$$

Вместо вышеизложенной простой модели диэлектрической проницаемости Donovan и Webster [150] воспользовались для вычисления тока уравнением Больцмана. Отсюда получается тензор

магнитосопротивления и таким образом, по существу, определяются и тензор диэлектрической проницаемости.

Палик и др. [151] использовали хорошо изученные эпитаксиальные пленки PbS для наблюдения интерференционных эффектов в фарадеевском вращении. Экспериментальные данные представлены на фиг. 5.59. Они были получены при полях 132 000 Э



Фиг. 5.59. Спектральная зависимость угла фарадеевского вращения для эпитаксиальной пленки PbS [151].

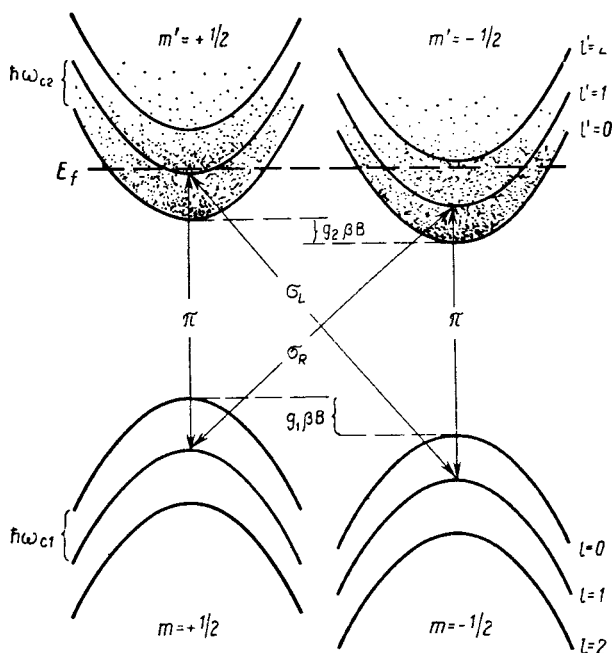
на пленках, нанесенных на NaCl, а также на слоях, отделенных от подложки. Измерения проводились в диапазоне от 3 до 30 мкм на трех однолучевых призмных спектрометрах. Использовалась полиэтиленовая стопа пластинок для поляризации падающего и анализа отраженного света. Точность каждого измерения составляла $\pm 0,5^\circ$; положение пиков четвертого порядка и выше определено с большой погрешностью.

Для согласования теории с экспериментом был выполнен ряд расчетов. При наилучшем согласовании получались концентрации носителей и толщины пленки в удовлетворительном согласии с данными по эффекту Холла ($N \sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и интерференционными пиками пропускания при нулевом поле

($4,45 \cdot 10 \text{ см}^{-4}$). Общую теоретическую модель фарадеевского вращения на свободных носителях в халькогенидах свинца можно считать установленной. В монокристаллах PbS наблюдалось межзонное фарадеевское вращение, интерпретация которого, однако, пока еще неоднозначна [152].

б. Межзонные оптические эффекты

Квазинепрерывный спектр состояний в валентной зоне и зоне проводимости полупроводника при наложении внешнего магнитного поля переходит в квазидискретный спектр уровней Ландау.



Фиг. 5.60. Упрощенная модель экстремумов зон халькогенидов свинца в магнитном поле.

Одноэлектронная модель и в этих условиях остается справедливой. В направлении магнитного поля электроны и дырки сохраняют свойства свободных частиц. В плоскости же, перпендикулярной магнитному полю, имеет место квантование циклотронных орбит. На фиг. 5.60 показаны уровни Ландау (обозначены индексами l и l') для простых параболических зон. Предполагается, что экстремумы зон находятся в одной и той же точке k -пространства. В отсутствие магнитного поля этим простым зонам

свойственно только двукратное вырождение, связанное с инвариантностью относительно обращения времени, обязательной для кристаллов, обладающих центром инверсии. Магнитное поле снимает это вырождение; в валентной зоне и зоне проводимости возникают уровни Ландау, обозначенные на фиг. 5.60 символами m и m' .

Правила отбора для переходов между уровнями Ландау зависят, во-первых, от того, соответствует ли направление магнитного поля конфигурации, необходимой для эффекта Фарадея или эффекта Фойгта, и, во-вторых, от того, параллельна или перпендикулярна плоскость поляризации магнитному полю. Соответствующие спектры для параллельной ориентации плоскости поляризации называют π -спектрами, а для перпендикулярной — σ -спектрами. В эффекте Фарадея наблюдается только σ -спектр. Кроме того, переходы зависят также от направления круговой поляризации. Для правой круговой поляризации принято название σ_r -спектры, для левой круговой поляризации — σ_l -спектры. Если исследуемый плоско поляризованный луч находится в конфигурации, свойственной эффекту Фарадея, то будет наблюдаться суперпозиция σ_r - и σ_l -спектров. В конфигурации, соответствующей эффекту Фойгта, должна наблюдаться суперпозиция π_r - и π_l -спектров.

В случае π -спектра правила отбора для разрешенных переходов следующие: $l - l' = 0$ и $m - m' = 0$. Для σ -спектров $l - l' = 0$ и $m - m' = \pm 1$. Энергия перехода между двумя уровнями Ландау l' и l равна

$$E_{ll'} = E_g + \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_v + \left(l' + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c - g_v \beta B m + g_c \beta B m', \quad (5.56)$$

где β — магнетон Бора, g_i — эффективный g -фактор в каждой из зон; индекс i относится либо к валентной v -зоне, либо к зоне проводимости, c -зоне.

Межзонный магнитооптический спектр состоит из серий максимумов и минимумов на кривой зависимости $I(H)/I(0)$ от энергии фотонов $\hbar\omega$; $I(H)$ — интенсивность прошедшего луча в магнитном поле H и $I(0)$ — интенсивность в отсутствие поля. Расстояние между максимумами можно определить из уравнения (5.56), рассмотрев соответствующие конфигурации и используя правила отбора. Для π -спектра расстояние между максимумами равно

$$\Delta E = \hbar(\omega_v + \omega_c) + \beta B(g_c - g_v), \quad (5.57)$$

а для σ -спектра

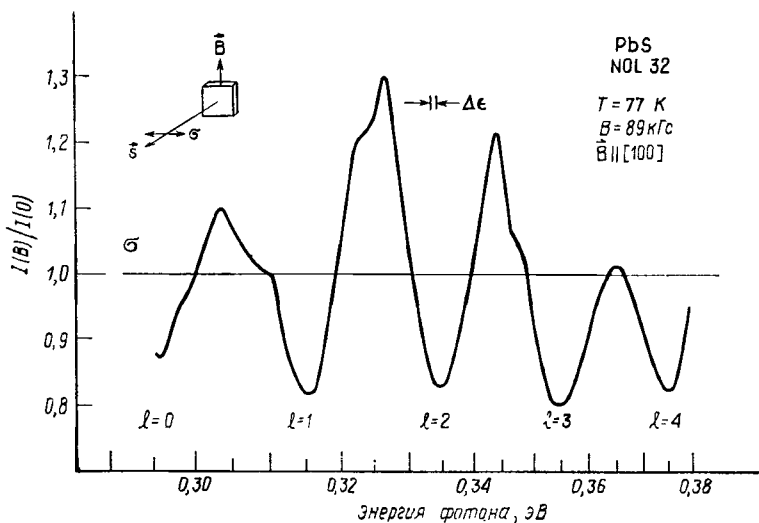
$$\Delta E = \hbar(\omega_v + \omega_c) \pm \beta B(g_c + g_v). \quad (5.58)$$

Типичная экспериментальная кривая эффекта Фойгта для PbS

представлена на фиг. 5.61 [153]. Для π -спектра характерно расщепление, в σ -спектре оно отсутствует. На основании этого можно считать, что

$$g_c \approx -g_v. \quad (5.59)$$

Митчел [154] отметил, что это заключение подтверждается также измерениями σ_r - и σ_l -спектров в эффекте Фарадея. Соответствующие g -факторы зон получаются из разницы в энергиях σ_r - и σ_l -спектров, а также из величины расщепления π -уровней.



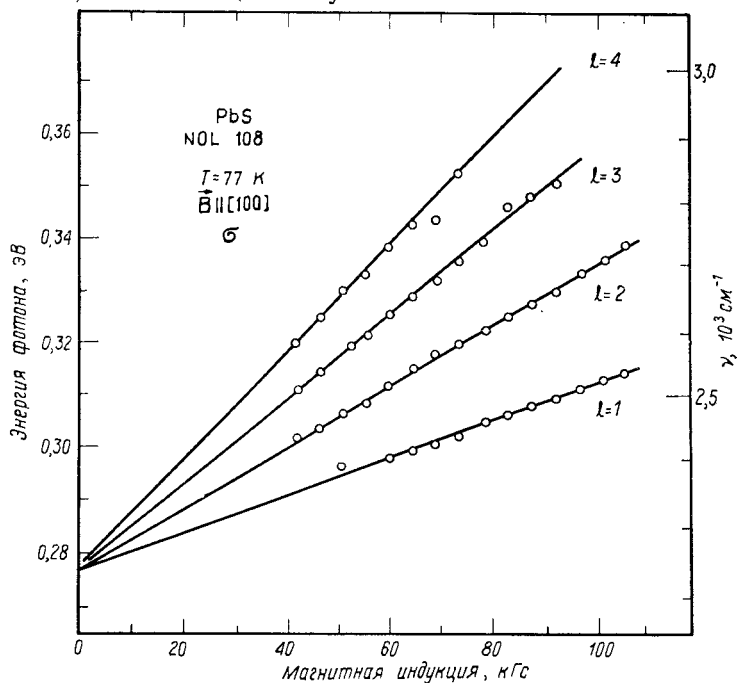
Фиг. 5.61. Межзонные магнитооптические осцилляции пропускания в эпитаксиальной пленке PbS.

Направление магнитного поля соответствует конфигурации Фойгта.

Для наблюдения межзонных магнитооптических эффектов необходимо соблюдение двух условий. Во-первых, подвижность должна быть достаточно высока, чтобы условие (5.35) выполнялось при достижимых магнитных полях. Во-вторых, образец должен быть настолько тонким, чтобы достаточная доля электромагнитной энергии с частотой выше края фундаментальной полосы прошла через него. Надежные результаты могут быть получены, если взять толщину образца приблизительно равной характеристической длине поглощения. Как было показано в § 5, п. 4, коэффициент поглощения быстро возрастает, поэтому эпитаксиальные пленки являются идеальным объектом для изучения магнитооптических эффектов.

Согласно первому условию, для экспериментов требуются все-таки очень большие магнитные поля. В пленках толщиной

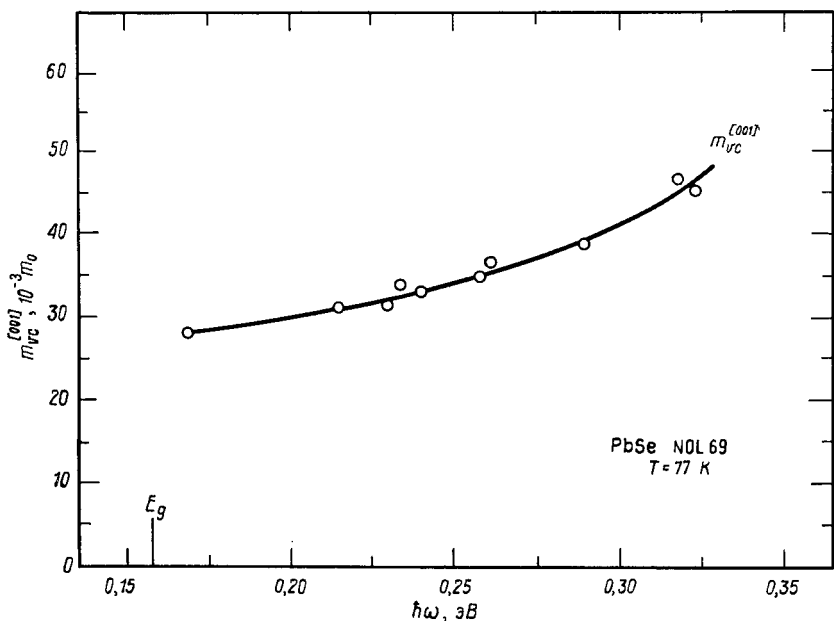
2—5 мкм могут быть получены подвижности от $5000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для PbS и до $10\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для PbTe (см. § 4). Чтобы выполнялось условие (5.35), необходимо магнитное поле с напряженностью не менее $20\,000 \text{ гс}$. Исследование межзонных магнитооптических эффектов в пленках было выполнено Митчелом и др. [38, 112, 153] на специальных установках в Лаборатории вооружений ВМС США, позволяющих получать большие магнитные поля.



Фиг. 5.62. Зависимость от магнитного поля энергии фотона, соответствующей минимуму на кривой магнитооптических осцилляций в эпитаксиальной пленке PbS.

Измерения проводились при 77 и 4,2 К на нанесенных пленках, а также на пленках, отделенных от солевых подложек растворением их в воде. Поскольку все пленки выращивались на сколотой поверхности щелочно-галогидного кристалла, они были ориентированы в направлении (100). При таких низких температурах опыта очень существенную роль играли деформационные эффекты, рассмотренные в § 4, п. 5, б и § 5, п. 4. Если построить зависимость энергии фотонов, соответствующих максимуму пропускания, от величины магнитного поля, то экстраполяция к нулевым значениям H даст край фундаментальной полосы. При этом ошибка будет только в третьем знаке (фиг. 5.62). Если

далее отделить пленку от подложки и повторить опыт, можно с большой точностью измерить изменение ширины запрещенной зоны при деформации. Некоторая неопределенность в этих опытах связана с величиной деформации при комнатной температуре. Однако хорошее совпадение коэффициента отражения монокристаллов и эпитаксиальных пленок в максимуме показателя



Фиг. 5.63. Зависимость приведенной эффективной массы от энергии фотонов. Магнитное поле направлено вдоль оси [001]. Экспериментальные точки соединены сплошной линией.

преломления показывает, что деформация при комнатной температуре пренебрежимо мала (при этом для расчетов использовались значения n и k , полученные из соотношения Крамерса—Кронига и значений коэффициента поглощения для эпитаксиальных пленок). В табл. 5.1 помещены значения межзонного деформационного потенциала, рассчитанные Митчелом и др. [112] по формуле (4.5) для деформации и наблюдавшегося изменения ширины запрещенной зоны. Наблюдались подобные сдвиги и в величинах эффективных масс.

Изменение эффективной массы в зависимости от энергии фотона можно определить таким же способом, какой был использован при нахождении ширины запрещенной зоны [112]. Угловой коэффициент кривой, изображающей зависимость максимумов

пропускания от напряженности магнитного поля при различных значениях $l=l'$, обратно пропорционален циклотронной эффективной массе. На фиг. 5.63 показана зависимость m_{vc}^* от энергии фотонов для PbSe. Эффективные массы носителей в валентной зоне и зоне проводимости почти равны, так что из значений m_{vc}^* можно легко определить непараболичность.

в. Зонная структура (заключение)

Проводя обзор работ по халькогенидам свинца, Митчел [154] показал, что большую помощь в изучении зонной структуры оказывает информация по межзонным магнитооптическим эффектам. Детальное рассмотрение всех вопросов, связанных с зонной структурой, выходит за рамки этой главы. Тем не менее теоретические результаты весьма важны для понимания свойств халькогенидов свинца и их сплавов.

Митчел и Уоллис подробно рассмотрели методом $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -возмущения шестизонную модель зонной структуры халькогенидов свинца, при этом учитывалось сильное спин-орбитальное взаимодействие в зонах. Ниже приводится краткое обсуждение их результатов.

Рассматривается одноэлектронный гамильтониан, действующий на функцию Блоха, в $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -приближении. Если гамильтониан действует только на ту часть волновой функции Блоха, которая имеет вид плоской волны, то гамильтониан для периодической функции решетки [обычно обозначается как $u_{jk}(r)$ для j -й зоны], согласно [156], запишется в виде

$$A = \left[\frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c)^2}{2m_0} + v(r) + \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\nabla \nabla \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \right] + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}. \quad (5.60)$$

Члены в квадратных скобках суть обычные операторы кинетической энергии, периодического потенциала и спин-орбитального взаимодействия. Последние два члена появляются как результат действия кинетического оператора на часть блоховской функции в виде плоской волны. Наличие выражения $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_0$ предполагает параболичность обеих зон в отсутствие $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -взаимодействия.

Из соображений симметрии следует, что экстремумы зон в решетке типа NaCl находятся в точках $\Gamma(000)$, $L(111)$, $X(100)$ зоны Бриллюэна. Во всех точках зоны существует двукратное крамерсовское вырождение. В халькогенидах свинца оба экстремума находятся в точке L и двукратно вырождены. Минимумы зоны проводимости отделены энергетически от обеих зон точки L , что существенно упрощает расчеты.

Член $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ в выражении (5.60) можно рассматривать как возмущение, которое связывает любые две подзоны валентной зоны и зоны проводимости, обладающие противоположной четностью. Эта связь описывается матричным элементом импульса $\mathbf{P}_{ij} = \langle i | \mathbf{p} | j \rangle$, вычисленным в точке симметрии. Дополнительная энергия, обусловленная этим возмущением, равна

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\pm \frac{2(\mathbf{P}_{ij} \cdot \mathbf{k})}{m_0 E_{ij}} \right], \quad (5.61)$$

E_{ij} — разность энергий уровней в точке симметрии, знаки \pm относятся к зоне проводимости и к валентной зоне соответственно. Эффективная масса выражается в виде

$$\left(\frac{m_i^*}{m_0} \right)^{-1} = 1 + \sum_j \frac{2 |P_{ij}^*|^2}{m_0 E_{ij}}, \quad (5.62)$$

где индекс ξ относится к координатам (x, y, z) , а суммирование производится по всем взаимодействующим разрешенным зонам j . В зависимости от знака E_{ij} будет иметь место либо отталкивание между зонами, либо притяжение. Существенный вклад во второй член уравнения (5.62) дадут только соседние зоны, где E_{ij} мало. Уравнение (5.62) объясняет появление малых эффективных масс в узкозонных полупроводниках.

Важным следствием теории Митчела—Уоллиса является тот факт, что приближение сильной связи дает лучшее описание свойств халькогенидов свинца, чем модель свободных электронов. Согласно модели сильной связи, волновые функции атомов свинца образуют зону проводимости, а волновые функции атомов халькогенида — валентную зону. Справедливость такого приближения следует из того, что для PbS форма энергетической поверхности в точке L сферическая. Чтобы получилась такая поверхность в PbS и PbSe, необходимо, чтобы экстремумы имели одинаковую симметрию, но противоположную четность. В PbTe из-за наличия соседних зон с различной симметрией форма поверхности будет отличаться от сферической.

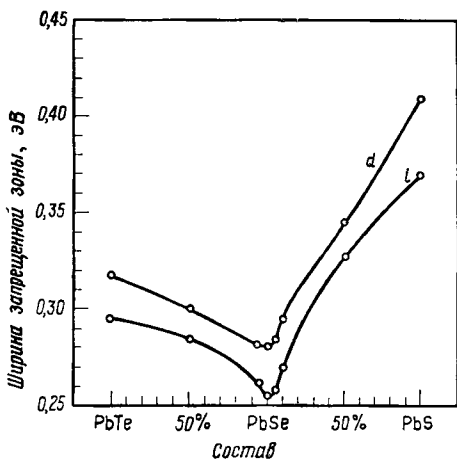
Расчеты g -фактора играют важную роль в установлении порядка зон. Как было показано выше, g -факторы получаются непосредственно из данных магнитооптических измерений. Детального сравнения теоретических и экспериментальных данных пока не проводилось, однако значения g -факторов, полученные Митчелом и Уоллисом, имеют правильной знак и сферическую симметрию.

Проведя общетеоретическое рассмотрение зонной структуры халькогенидов свинца, Митчел и Уоллис установили, что сильная спин-орбитальная связь в зоне проводимости, возникающая за

счет p -орбиталей свинца, ответственна за сферическую форму энергетической поверхности. Подробнее о модели сильной связи будет сказано в следующем параграфе.

§ 6. СПЛАВЫ

За последние два года были приготовлены эпитаксиальные пленки множества интересных однофазных сплавов или твердых растворов халькогенидов свинца и олова. Хотя по этим материалам имеется мало публикаций, их потенциальные возможности



Фиг. 5.64. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава сплавов $PbTe_xSe_{1-x}$ и $PbSe_xS_{1-x}$ [40].

Кривая d соответствует прямым переходам, кривая l — непрямым.

весьма велики, особенно это относится к смешанным халькогенидам свинца и олова. Для удобства изложения сплавы будут рассматриваться отдельно от халькогенидов свинца и олова.

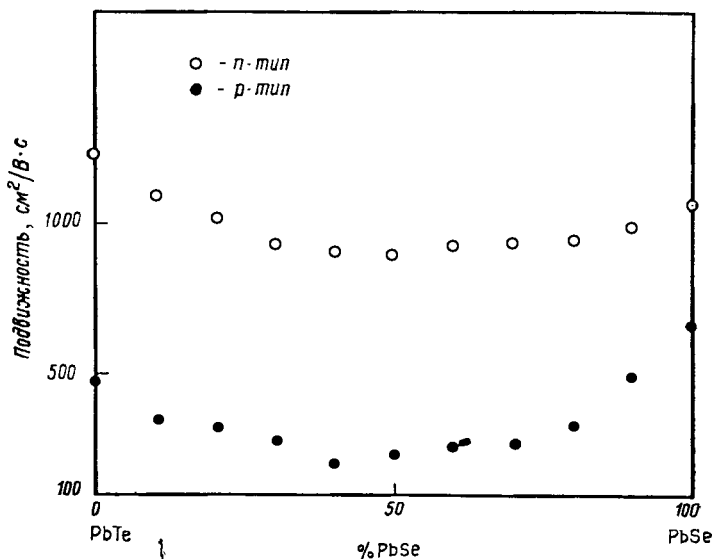
1. Сплавы $Pb(VI)_x(VI)_{1-x}^B$

Исследование фазового состава сплавов PbS_xSe_{1-x} и $PbSe_xTe_{1-x}$ показало изменение x от 0 до 1 [157]¹⁾. Сплав PbS_xTe_{1-x} не всегда достаточно гомогенный, и при некоторых промежуточных значениях происходит сегрегация на две фазы, что в целом согласуется с геометрическим фактором Хьюма—Розери для твердых растворов замещения [158]. Скэнлон показал, что в PbS_xSe_{1-x} ширина запрещенной зоны уменьшается монотонно с ростом x вплоть до ее значения для $PbSe$ и далее монотонно возрастает в сплаве $PbSe_xTe_{1-x}$ до значения ее в $PbTe$ [40], как это изображено на фиг. 5.64. Неоднородность PbS_xTe_{1-x} не

¹⁾ W. W. Scanlon, частное сообщение.

позволяет провести подобных исследований при всех значениях x [158].

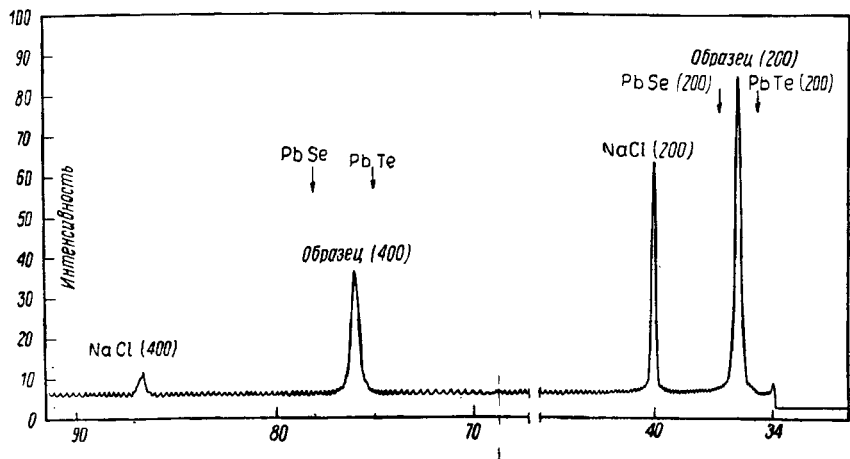
Иоффе и Сильбанс [159] исследовали электрические и тепловые свойства монокристаллов $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ при разных значениях x . Оказалось, что кристаллы p -типа обладали более высокой подвижностью, чем кристаллы n -типа, как показано на фиг. 5.65.



Фиг. 5.65. Зависимость холловской подвижности от состава сплавов $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ n - и p -типа.

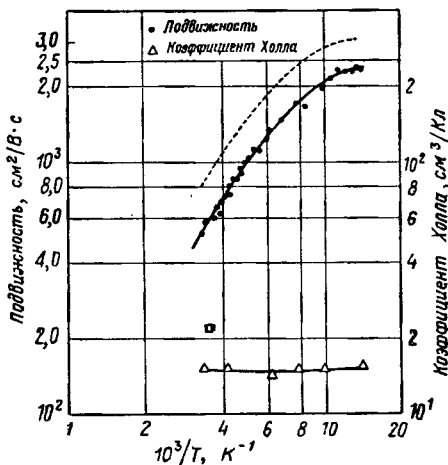
Бису и Земелу [71] удалось вырастить монокристаллические однофазные пленки сплава $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$. Это было доказано формой лауэграммы, характерной для решетки NaCl , и сравнительно малой шириной дифракционных рентгеновских пиков. Вид лауэграммы был таким же, как и на фиг. 5.14, а запись на дифрактометре представлена на фиг. 5.66. Состав сплава определялся по закону Вегарда, полученному на основании работ Ямомото [157]. Пики отражения от $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ идентифицировались так же четко, как и от исходных соединений. При определении толщины использовалось значение показателя преломления, найденное путем линейной интерполяции между значениями показателя составляющих сплава. Представляются желательными более систематические исследования зависимости показателя преломления от состава сплава. Это, впрочем, относится и ко всем остальным свойствам таких систем.

Интересной особенностью сплавов, нанесенных в виде пленок, является их хрупкость, несмотря на предпринимаемые попытки отжига напряжений. Любые резкие изменения окружающей



Фиг. 5.66. Запись на дифрактометре рентнограммы пленки $\text{PbSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ толщиной 0,5 мкм, нанесенной на NaCl.

Источник — фильтрованное излучение от Fe. Стрелками показано обычное положение пиков от PbTe и PbSe.



Фиг. 5.67. Температурная зависимость холловской подвижности (1) и коэффициента Холла (2) эпитаксиальной пленки $\text{PbTe}_{0,47}\text{Se}_{0,53}$ p -типа на NaCl.

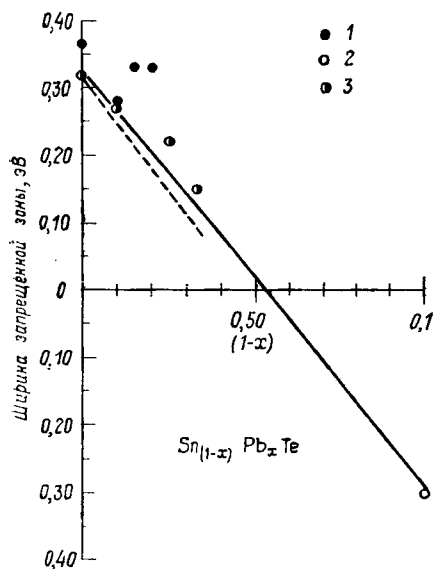
Пунктир — температурная зависимость подвижности монокристалла $\text{PbTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ n -типа. Для p -типа известно только значение при комнатной температуре (\square).

среды могут привести к отслаиванию пленки от подложки. Это происходит, если пленку после напыления вынести на воздух или если приложить напряжение к подложке (согнуть ее или расколоть). Повышению устойчивости таких пленок способствует понижение температуры выращивания.

По электрическим свойствам пленки $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ p -типа мало уступают монокристаллам. Температурная зависимость холловской подвижности для пленок $\text{PbTe}_{0,47}\text{Se}_{0,53}$ и монокристаллов $\text{PbTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ n -типа (по данным Иоффе и Стилбанса) представлена на фиг. 5.67. Там же приведены значения коэффициента Холла. В образце $\text{PbTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ p -типа подвижность удалось измерить только при комнатной температуре.

2. Сплавы $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\{\text{Se}, \text{Te}\}$

В последнее время появился интерес к системам на основе халькогенидов свинца и олова, поскольку было обнаружено, что ширина запрещенной зоны этих соединений уменьшается с увеличением $(1-x)$ ¹⁾. Это свойство присуще не только сплавам



Фиг. 5.68. Связь между составом сплава $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$ и шириной запрещенной зоны.

По данным: 1 — Макониса и Кадофа [124] для «термической» ширины зоны; 2 — Байлэндера [73]; 3 — Эсаки и Стайлса [74]. Пунктир — данные Николика [163].

$\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\{\text{Se}, \text{Te}\}$. Так, в хорошо известном сплаве $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ при малых значениях $(1-x)$ ширина запрещенной зоны близка к нулю [161]. Мазельский и др. [160] показали, что закон Вегарда применим к $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$, если использовать значения постоянной решетки, полученные рентгеновским методом на порошках. Предварительные исследования края фундаментальной полосы поглощения $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$, выполненные Николиком [158], показали его уменьшение при малых значениях $(1-x)$.

¹⁾ R. F. Bis, J. N. Zemel, не опубликовано.

Таблица 5.7

Электрические свойства пленок сплавов

Номер образца	Состав	Холловская подвижность, см ² /В·с		Концентрация носителей, р/см ³ ^a
		300 К	77 К	
I. Источник — смесь компонент ^б				
LT322	PbTe	1490	15 000	2,7 · 10 ¹⁷ (n)
LT335	PbTe	1250	23 000	1,3 · 10 ¹⁸ (n)
TT29	SnTe	310	660	1,6 · 10 ²⁰
TT31	SnTe	270	—	8 · 10 ¹⁹
II. Два независимых источника				
а) SnTe + PbTe				
AT602	Sn _{0,18} Pb _{0,82} Te	6 ^в	—	2 · 10 ¹⁹
б) Sn + Sn _{0,5} Pb _{0,5} Te				
AT607	Sn _{0,70} Pb _{0,30} Te	50	—	4,1 · 10 ¹⁹
III. Источник — монокристалл сплава				
AT605	Sn _{0,38} Pb _{0,62} Te	700	—	2 · 10 ¹⁹
AT614	Sn _{0,35} Pb _{0,65} Te	700	2500	5 · 10 ¹⁸
AT608	Sn _{0,5} Pb _{0,5} Te	440	1100	3,7 · 10 ¹⁹
AT611	Sn _{0,25} Pb _{0,75} Te	340	1000	3 · 10 ¹⁸ ^г
AT612	Sn _{0,25} Pb _{0,75} Te	360	2,500	5 · 10 ¹⁸
AT613	Sn _{0,25} Pb _{0,75} Te	1360	8800	3 · 10 ¹⁸
AT615	Sn _{0,1} Pb _{0,9} Te	90	730	4 · 10 ¹⁷ (n)

^a Рассчитана по формуле $\rho = 1/Re$, где R — коэффициент Холла при малых полях.

^б Пленки PbTe — n -типа. Подвижность сравнима с таковой для монокристаллов.

^в Низкая температура подложки.

^г Толщины определялись методом многолучевой интерференции.

Байлэндер [73] установил, что эпитаксиальные пленки сплавов легко выращивать, как и обычные халькогениды свинца, пользуясь одним источником (§ 3, п. 4). По электрическим свойствам пленки не уступают монокристаллам или даже превосходят их [124]. В случае $\text{PbSe}_x\text{Te}_{1-x}$ холловская подвижность была такой же высокой, как и в монокристаллах, что делает особенно привлекательными эти эпитаксиальные системы. Данные по концентрациям и подвижностям в этих пленках сведены в табл. 5.7 [73]. Все пленки состава $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$, за исключением случая малых концентраций олова, были p -типа.

Благодаря малой толщине пленок оказалось возможным определить положение края фундаментальной полосы поглощения при 300 К. На фиг. 5.68 показана зависимость E_g от состава сплава, там же для сравнения приведены данные Николика.

Диммоку и др. [165] удалось создать лазер на $Pb_xSn_{1-x}Te$ с оптическим возбуждением лазером на диоде из GaAs. Длина волны лазерного излучения для сплава $Pb_{0,81}Sn_{0,19}Te$ составила 15,9 мкм, а для $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$ — 14,9 мкм в соответствии со значениями ширины запрещенной зоны, указанными на фиг. 5.68.

Штраус [108] исследовал эпитаксиальные пленки $Pb_xSn_{1-x}Se$, нанесенные по методике с использованием одного источника. В целом свойства таких систем и теллуридов схожи. Важное отличие состоит в том, что решетка SnSe отличается от кубической, и при малых значениях x следует ожидать изменений структуры решетки пленки. Как и у теллуридов, в этих сплавах ширина запрещенной зоны уменьшается при малых значениях $(1 - x)$.

3. Обсуждение зонной структуры сплавов

Диммок и др. [111] описывали зонную структуру сплавов, взяв за основу структуру халькогенидов свинца. В решетке каменной соли волновые функции зоны проводимости и валентной зоны имеют различный порядок, но одинаковую группу симметрии. Эсаки и Стайлс [48] установили из опытов по туннелированию, что ширина запрещенной зоны SnTe составляет 0,3 эВ. В этом соединении, по предположению Диммока и др., волновые функции имеют противоположный порядок, но группа симметрии сохраняется. В рамках модели сильной связи волновые функции можно записать в виде линейной комбинации волновых функций подрешеток Pb и Sn. Если ширина запрещенной зоны оказывается «отрицательной» величиной (фиг. 5.68), то зависимость ее от $(1 - x)$ приобретает простой вид:

$$E_g = \left| (1 - x) E_g^{PbTe} - x E_g^{SnTe} \right|. \quad (6.1)$$

Подобная же зависимость наблюдается и в сплавах на основе селена [111].

Замена халькогена не сказывается на расположении зон в сплавах. Интересно отметить, что в сплаве $Pb_xGe_{1-x}Te$ ширина запрещенной зоны не стремится к нулю [84]. Отсюда вытекает, что порядки расположения зон в халькогенидах свинца и германия совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Neugebauer C. A., Vermilyea D. A. (eds.), Structure and Properties of Thin Films, New York, 1950.
2. Pashley D. W., Advan. Phys., 5, 174 (1954).

3. Кингстон Р., в сб. «Физика поверхности полупроводников», ИЛ, 1959.
4. Phys. Journ. Chem. Solids, **14** (1960).
5. Surface Sci., **2** (1964).
6. Shockley W., Pearson G. L., Phys. Rev., **74**, 232 (1948).
7. Kahng D., Atalla M. M., IRE Solid State Device Research Conference, Carnegie Inst. of Tech., Pittsburgh, 1960.
8. Weimer P. K., IRE Solid State Device Research Conference, Stanford Univ., Stanford, Calif., 1961.
9. Pashley D. W., Advan. Phys., **14**, 327 (1965).
10. Breckinridge R. G. et al. (eds.), Proc. of the Conf. on Photoconductivity, 1954, New York, 1956.
11. Elleman A. J., Wilman, Proc. Phys. Soc. (London), **61**, 164 (1948).
12. Зумкина Т. М., Шмелев В. Н., ФТТ, **2**, 1643 (1960).
13. Brockway L. O., Wasserman M. S., 5th Quarterly Rep. AF-18 (600), 175 (1953).
14. Anderson J. C. (ed.), Use of Thin Films in Physical Investigations, New York, 1966.
15. Putley E. H., в книге Materials Used in Semiconductor Devices, ed C. A. Hogarth, Wiley—Interscience, 1965, p. 71.
16. Mügge O., Neues Jahrb. Mineral., **1**, 123 (1898); **1**, 48 (1898).
17. Buerger M. J., Am. Mineralogist, **13**, 1 (1928); **15**, 48 (1930).
18. Scanlon W. W., Phys. Rev., **106**, 718 (1957).
19. Scanlon W. W., Phys. Rev., **126**, 509 (1962).
20. Крегер Ф., Химия несовершенных кристаллов, изд-во «Мир», 1969.
21. Brebrick R. F., Scanlon W. W., Phys. Rev., **96**, 598 (1954).
22. Porter R. F., Journ. Chem. Phys., **34**, 583 (1961).
23. Brebrick R. F., Strauss A. J., Journ. Chem. Phys., **40**, 3230 (1964).
24. Allgaier R. S., Scanlon W. W., Phys. Rev., **111**, 1029 (1958).
25. Miller J. F., Moody J. W., Reid F. J., в печати.
26. Burstein E., Egli P. H., Advan. Electron. Phys., **7**, 000 (1955).
27. Kanai Y., Shohno K., Journ. Appl. Phys. (Japan), **2**, 6 (1963).
28. Cochran W., Phys. Letters, **13**, 193 (1964).
29. Walton A. K., Moss T. S., Proc. Phys. Soc. (London), **B81**, 509 (1963).
30. Hall R. N., Racette J. H., Journ. Appl. Phys. Suppl., **32**, 2078 (1961).
31. Lyddane R., Sachs R., Teller E., Phys. Rev., **59**, 673 (1941).
32. Beer A. C., Solid State Phys. Suppl., **4**, 1 (1963).
33. Allgaier R. S., Phys. Rev., **112**, 828 (1958).
34. Stiles P. J., Burstein E., Langenberg D. N., Proc. Intern. Conf. Phys. Semicon., Exeter, 1962.
35. Cuff K. F., Ellet M. R., Kuglin C. D., Journ. Appl. Phys. Suppl., **32**, 2179 (1961).
36. Herring C., Journ. Appl. Phys., **31**, 1939 (1960).
37. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников, ИЛ, 1961.
38. Palik E. D., Mitchell D. L., Zemel J. N., Phys. Rev., **135**, A763 (1964).
39. Avery D. G., Proc. Phys. Soc. (London), **B66**, 134 (1953).
40. Scanlon W. W., Phys. Chem. Solids, **8**, 423 (1959).
41. Scanlon W. W., Phys. Rev., **109**, 47 (1958).
42. Riedl H. R., Phys. Rev., **127**, 162 (1962).
43. Dixon J. R., Riedl H. R., Proc. of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Exeter, 1962 (The Institute of Physics and the Physical Society, London), p. 179.
44. Dixon J. R., Riedl H. R., Phys. Rev., **138**, A873 (1965); **140**, A1283 (1965).
45. Cardonna M., Greenaway D. L., Phys. Rev., **133**, A1635 (1964).
46. Geick R., Phys. Letters, **10**, 5 (1965).
47. Bylander E. G., Hass M., Solid State Commun., **4**, 51 (1966).
48. Esaki L., Stiles P. J., Phys. Rev. Letters, **16**, 1108 (1966).

49. Washwell E. R., Cuff K. F., Proceedings of the Symposium on Recombination Radiation (Paris), Paris, 1964.
50. Williams R. M., Shewchun J., Bull. Am. Phys. Soc., **10**, 593 (1965).
51. Куттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1962.
52. Stiles P. J., Ph. D. thesis, Univ. Pennsylvania, Philadelphia, 1963.
53. Burke J. R., Allgaier R. S., Houston B. B., Babiskin J., Siebenmann P. G., Phys. Rev. Letters, **14**, 360 (1965).
54. Nii R., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 58 (1964).
55. Зумкина Т. М., ЖТФ, **3**, 930 (1958).
56. Matthews J. W., Isebeck K., Phil. Mag., **8**, 469 (1963).
57. Schoolar R. B., Zemel J. N., Journ. Appl. Phys., **35**, 1848 (1964).
58. Семилетов С. А., Воронина И. П., ДАН СССР, **152**, 1350 (1963).
59. Brodsky M. H., Schoolar R. B., Journ. Appl. Phys., **40**, 107, (1969).
60. Hudock P., Journ. Electrochem. Soc., в печати.
61. Matthews J. W., Grunbaum E., Phil. Mag., **11**, 1233 (1965).
62. Jensen J. D., Zemel J. N., Bull. Am. Phys. Soc., **6**, 437 (1961).
63. Воронина И. П., Семилетов С. А., ФТТ, **6**, 1898 (1964).
64. Палатник Л. С., Сорокин В. К., Лебедева М. В., ФТТ, **8**, 1699 (1965).
65. Shinozaki S., Sato H., Journ. Appl. Phys., **36**, 3230 (1965).
66. Scanlon W. W., не опубликовано.
67. Francombe M. H., Proc. Am. Vacuum Soc., 1963, 316.
68. Francombe M. H., Phil. Mag., **10**, 989 (1964).
69. Davis J. L., Knorr M. K., Journ. Appl. Phys., **37**, 1670 (1966).
70. Allgaier R. S., Houston B. B., Proc. Intern. Conf. Semiconduct., Phys., Exeter, 1962.
71. Bis R. F., Zemel J. N., Journ. Appl. Phys., **37**, 228 (1966).
72. Bis R. F., Rodolakis A., Zemel J. N., Rev. Sci. Instr., **36**, 1626 (1965). (См. перевод: «Приборы для научных исследований».)
73. Bylander E. G., Mater. Sci. Eng., **1**, 190 (1966).
74. Zemel J. N., Jensen J. D., Schoolar R. B., Phys. Rev., **140**, A330 (1965).
75. Gobrecht H., Boeters K. E., Fleischer H. J., Zs. Physik, **187**, 232 (1965).
76. Brodsky M. H., Zemel J. N., Phys. Rev., **155**, 780 (1967).
77. Makino Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 1755 (1964).
78. Petritz R. L., Phys. Rev., **110**, 1254 (1958).
79. Bylander E. G., Zemel J. N., в печати.
80. Палатник Л. С., Сорокин В. К., ФТТ, **8**, 1088 (1966).
81. Bylander E. G., Zemel J. N., Journ. Electrochem. Soc., **111**, 194C (1964).
82. Matthews J. W., Vacuum, **3**, 133 (1966).
83. Zemel J. N., см. [14], p. 319.
84. Woolley J. C., Nicolich P. M., Journ. Electrochem. Soc., **112**, 82 (1965).
85. Sears G. W., Cahn J. W., Journ. Chem. Phys., **33**, 494 (1960).
86. Moazed K. L., см. [14], p. 203.
87. Davis J. L., Riedl H. R., Schoolar R. B., Journ. Appl. Phys. Letters, **10**, 139 (1967).
88. Pippard A. B., The Dynamics of Conduction Electrons, New York, 1965.
89. Greene R. F., Phys. Chem. Solids, **14**, 291 (1960).
90. Greene R. F., Surface Sci., **2**, 101 (1964).
91. Campbell D., см. [14], p. 299.
92. Zemel J. N., см. [4], p. 193.
93. Petritz R. L., Lummis F. L., Sorrows H. E., Woods J. F., см. [4], p. 229.
94. Petritz R. L., Sorrows H. E., Solid State Phys. Electron. Telecommun., **1**, 597 (1960).
95. Many A., Goldstein Y., Grover N. B., Semiconductor Surface Physics, New York, 1966.
96. Zemel J. N., Varela J. O., см. [5], p. 145.
97. Shockley W., Read W. T., Phys. Rev., **87**, 835 (1952).
98. Рогачев А. А., Чечурин С. Н., ФТТ, **4**, 3346 (1962).

99. Aigrain P., Lagrenaudi J., Liandrat G., Journ. Phys. Radium, **13**, 587 (1952).
100. Pennebaker W. B., Solid State Electron., **8**, 509 (1965).
101. Быкова Т. Т., Винокуров И. В., ФТТ, **7**, 2597 (1966).
102. Bode D. E., Levinstein H., Phys. Rev., **96**, 259 (1954).
103. Humphrey J. N., Scanlon W. W., Phys. Rev., **105**, 469 (1957).
104. Быкова Т. Т., ФТТ, **8**, 952 (1966).
105. Hillenbrand L. J., Journ. Chem. Phys., **41**, 3971 (1964).
106. Seiwatz R., Green M., Journ. Appl. Phys., **29**, 1034 (1958).
107. McDougall J., Stoner E. C., Trans. Roy. Soc. (London), **A237**, 67 (1938).
108. Strauss A. J., Phys. Rev., **157**, 608 (1967).
109. Zemel J. N., Phys. Rev., **112**, 762 (1958).
110. Amith A., см. [5], p. 271.
111. Dimmock J. O., Melngailis I., Strauss A. J., Phys. Rev. Letters, **16**, 1193 (1966).
112. Palik E. D., Mitchell D. L., Zemel J. N., International Conference on the Physics of Semiconductors, Paris, 1964, p. 325.
113. Kobayashi A., см. [5], p. 37.
114. Handler P., Eisenhauer S., см. [5], p. 64.
115. Zemel J. N., Greene R. F., Proc. International Conference on the Physics of Semiconductors, Prague, 1961, p. 549.
116. Bardeen J., см. [5], p. 381.
117. Friedman A. N., Koenig S. H., IBM Journ. Res. Develop., **4**, 158 (1960).
118. Parrott J. E., Proc. Phys. Soc. (London), **85**, 1143 (1965).
119. Aubrey J. E., James C., Parrott J. E., International Conference on the Physics of Semiconductors (Paris), Paris, 1964, p. 689.
120. Chopra K. L., Bobb L. C., Francombe M. H., Journ. Appl. Phys. **34**, 1899 (1963).
121. Lucas M. S. P., Appl. Phys. Letters, **4**, 73 (1964).
122. Larsen D. C., Boiko B. T., Appl. Phys. Letters, **5**, 155 (1964).
123. Jones R. H., Proc. Phys. Soc. (London), **B70**, 1025 (1957).
124. Machonis A. A., Cadoff I. B., Trans. AIME, **230**, 333 (1964).
125. Wilson A. D., Newman R. C., Bullough R., Phil. Mag., **8**, 2035 (1963).
126. Skalski J. F., IEEE, **53**, 1792 (1965).
127. Skalski J. F., NOLTR 65—155, U. S. Naval Ordnance Lab., Silver Spring, Md.
128. Green M., Lee M. J., Phys. Chem. Solids, **27**, 797 (1966).
129. Stern F., Solid State Phys., **15**, 299 (1964).
130. Heavnes O., Optical Properties of Thin Solid Films, New York, 1955, p. 77.
131. Born M., Huang K., The Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, New York, 1954. (См. перевод: М. Борн, Хуань Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
132. Barnes R. B., Czerny M., Z. Physik, **72**, 447 (1931).
133. Zemel J. N., International Conference on the Physics of Semiconductors (Paris), Paris, 1964, p. 1061.
134. Burstein E., Wheeler R. G., Zemel J. N., International Conference on the Physics of Semiconductors (Paris), Paris, 1964, p. 1065.
135. Sawada Y., Burstein E., Carter D. L., Testardi L., Plasma Effects in Solids, Paris, 1965, p. 71.
136. Day H. M., MacPherson A. S., Proc. IEEE, **51**, 166 (1964).
137. Watanabe N., Journ. Appl. Phys. Japan, **3**, 166 (1964).
138. Burstein E., Phys. Rev., **93**, 632 (1954).
139. Moss T. S., Proc. Phys. Soc. (London), **67**, 775 (1954).
140. Riedl H. R., Schoolar R. B., Phys. Rev., **131**, 2082 (1963).
141. Stern F., Phys. Rev., **133**, A1653 (1964).
142. Schoolar R. B., Dixon J. R., Phys. Rev., **137**, A667 (1965).

143. Paul W., DeMeis M., Finegold L. C., Proc. of the International Conference on the Physics of Semiconductors (Exeter, 1962, The Institute of Physics and the Physical Society), London, p. 712.
144. Stearns C. A., Pack A. E., Lad R. A., Journ. Appl. Phys., **31**, 231 (1960).
145. Hall J. F., Ferguson W. F. C., Journ. Opt. Soc. Am., **45**, 714 (1955).
146. Wessel P., Phys. Rev., **153**, 863 (1967).
147. Rossi C., Paul W., в печати.
148. Donovan B., Medcalf T., Phys. Letters, **7**, 304 (1963).
149. Donovan B., Medcalf T., Brit. Journ. Appl. Phys., **15**, 1139 (1964).
150. Donovan B., Webster J., Proc. Phys. Soc. (London), **78**, 120 (1961).
151. Palik E. D., Stevenson J. R., Webster J., Journ. Appl. Phys., **37**, 1982 (1966).
152. Palik E. D., Teitler S., Henvis B. W., Wallis R. F., Proc. of the International Conference on the Physics of Semiconductors (Exeter, 1962, The Institute of Physics and the Physical Society), London, p. 288.
153. Mitchell D. L., Palik E. D., Jensen J. D., Schoolar R. B., Zemel J. N., Phys. Letters, **4**, 262 (1963).
154. Mitchell D. L., см. [14], p. 363.
155. Mitchell D. L., Wallis R. F., Phys. Rev., **151**, 581 (1966).
156. Kane E. O., Phys. Chem. Solids, **6**, 236 (1958); **8**, 38 (1959).
157. Yamamoto S., Sci. Rep. Tohoku Univ. First Ser., **40**, 11 (1956).
158. Nikolic P. M., Brit. Journ. Appl. Phys. **16**, 1075 (1965).
159. Joffe A. F., Stil'bans L. S., Rep. Prog. Phys., **22**, 167 (1959).
160. Mazelsky R., Lubell M. S., Kramer W. E., Journ. Chem. Phys., **37**, 45 (1962).
161. Kruse P. W., Appl. Opt., **4**, 687 (1965).
162. Riedl H. R., Schoolar R. B., Journ. Appl. Phys., **39**, 5086 (1968).
163. Горкун Ю. И., ФТТ, **3**, 1061 (1961).
164. Sudo K., Sci. Rept. Res. Inst., Tohoku Univ. Ser. A, **12**, 54 (1960).
165. Зломанов В. П., Поповкин Б. А., Новоселова А. В., ЖНХ, **4**, 2661 (1959).
166. Brebrick R. F., Strauss A. J., Journ. Chem. Phys., **40**, 3230 (1964).
167. Пашинкин А. С., Новоселова А. В., ЖНХ, **4**, 2657 (1959).
168. Исакова Р. А., Нестеров В. Н., Шендяпин А. С., ЖНХ, в печати.
169. Brebrick R. F., Strauss A. J., Journ. Chem. Phys., **41**, 197 (1964).
170. Hirayama C., Ichikawa Y., DeRoos A. M., Journ. Phys. Chem., **67**, 1039 (1963).
171. Bylander E. G., Dixon J. K., Riedl H. R., Schoolar R. B., Phys. Rev., **138**, A864 (1965).

Дополнительная литература

- Палатник Л. С., Папиров И. И., Эпитаксиальные пленки, Физматгиз, 1971.
 Proceedings of the A^{IV} V^{VI} conference, Paris, 1968.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	9
Глава 1. Хемосорбция водорода (Д. Хориути и Т. Тоя)	11
§ 1. Введение	11
§ 2. Волновые функции и энергии электронов	13
1. Волновые функции в твердом теле: структуры зон	13
2. Поверхностные состояния	16
а. Таммовские состояния	16
б. «Индукированные» поверхностные состояния	19
в. Состояния Шокли	20
3. Распределение электронов на поверхности металла	21
§ 3. Природа хемосорбционной связи водорода на поверхности полупроводников	25
1. Адсорбция водорода на германии и кремнии	25
2. Адсорбция водорода на окиси цинка	26
§ 4. Природа хемосорбционной связи водорода на поверхности металла	31
1. Связь r -атома на поверхности металла	33
2. Связь s -атома на металле	35
3. Влияние адсорбции на сопротивление и работу выхода металлов	38
а. Сопротивление тонких металлических пленок	38
б. Влияние адсорбции на сопротивление напыленных пленок никеля	40
в. Влияние адсорбции на работу выхода	44
г. Влияние адсорбции на сопротивление и работу выхода напыленных платиновых пленок	45
д. Влияние хемосорбции на сопротивление вольфрама и железа	48
4. Инфракрасные спектры адсорбированного водорода	50
5. Ширина инфракрасных полос поглощения водорода, адсорбированного на платине	54
а. Общие замечания о ширине полосы	54
б. Ширина полосы для r -атомов	55
в. Ширина полосы для s -атомов	56
§ 5. Статистическая термодинамика адсорбированного водорода на металлах	57
1. Описание хемосорбированного состояния	57
а. Уравнения статистической механики для адсорбции	58
б. Получение q^r	60
в. Свободная энергия отталкивания	62
г. Получение q^s	67
д. Параметры в $\theta(T, P)$	70
е. Определение параметров	72
ж. Оценка W^r, q^r, q^s, θ^r и θ^s	74
2. Дифференциальная теплота адсорбции на поверхностях никеля	75
3. Энтропия атомов водорода на поверхностях металлов	82
а. Теоретическая оценка энтропии адсорбированных атомов водорода	82

б. Экспериментальное значение энтропии	85
в. Энтропия при очень низком покрытии	90
г. Энтропия при более высоких покрытиях	91
4. Применение дифференциального изотопного метода для выбора модели адсорбента	92
§ 6. Заключительные замечания	97
Литература	100
Глава 2. Перенос и рассеяние у поверхности кристалла (Р. Ф. Грин)	104
§ 1. Введение	104
§ 2. Метод Больцмана—Фукса	105
§ 3. Размерный эффект	107
1. Удельное сопротивление тонких металлических пленок и проволок	107
2. Размерный эффект в магнитосопротивлении	109
§ 4. Эффект поля в полупроводниках	109
§ 5. Угловая зависимость параметра Фукса	114
§ 6. Обоснованность метода Больцмана—Фукса	116
§ 7. Механизмы поверхностного рассеяния	120
1. Рассеяние на локальных поверхностных зарядах	120
2. Рассеяние на колебаниях решетки	124
3. Рассеяние на поверхностных неровностях	125
§ 8. Природа зеркального отражения	127
§ 9. Квантовые эффекты	131
1. Поверхностные слои сильного обогащения и сильной ин- версии	131
2. Квантовый предел в каналах пространственного заряда	136
3. Магнитные поверхностные состояния	141
4. Размерное квантование в тонких пленках	145
Приложение. Кинетический метод Чемберса и метод Больцмана— Фукса	146
Литература	151
Глава 3. Простые комплексы на поверхностях полупроводников (М. Грин и М. Дж. Ли)	155
§ 1. Введение	155
§ 2. Поверхность кристалла	156
1. «Смещенные» поверхности	156
а. Германий и кремний	157
б. Полупроводники типа $A^{III} B^V$	160
в. Другие полупроводники	160
2. «Перестроенные» поверхности	160
§ 3. Простые ковалентные комплексы	161
1. Германий — кислород	162
2. Германий — хлор	165
3. Германий — водород	166
4. Теллурид свинца — кислород	166
§ 4. Электростатические комплексы	167
1. Вандерваальсова энергия	168
2. Индукционные взаимодействия	170
3. Кулоновское взаимодействие	172

а. Распределение заряда в твердом теле	172
б. Распределение зарядов в молекулах	173
4. Кулоновские комплексы	174
§ 5. Адсорбция с переносом заряда	176
1. Энергетические циклы	176
2. Работа выхода $\Delta\Phi$	177
3. Сродство к электрону и потенциал ионизации ($\Delta\eta$ и ΔI)	178
4. Электростатическая энергия	178
а. Распределение зарядов в молекулярных ионах	180
5. Энергетический уровень поверхностного состояния и степень покрытия поверхности	180
6. Некоторые приближенные количественные рассмотрения	182
Приложение А. Силовые постоянные	183
Приложение Б. Оценка энергий связи	187
Приложение В. Кулоновская энергия взаимодействия	189
Литература	190
Глава 4. Работа выхода. Измерения и результаты (Х. Ривьер)	193
§ 1. Введение	193
§ 2. Основные методы измерения	195
1. Термоэлектронная эмиссия	195
2. Фотоэффект	200
3. Холодная эмиссия	204
4. Контактная разность потенциалов	206
а. Первая группа	208
б. Вторая группа	211
5. Поверхностная ионизация	212
§ 3. Результаты	219
1. Тугоплавкие металлы	219
а. Вольфрам	219
б. Тантал	236
в. Рений	240
г. Ниобий	241
д. Молибден	243
2. Переходные металлы: никель, железо, хром, кобальт, марганец	245
3. Группа IA. Щелочные металлы: литий, калий, цезий	251
4. Группа IB. благородные металлы: медь, серебро, золото	252
5. Группа IIA. Щелочноземельные металлы: бериллий, магний, барий	258
6. Группа IIB. Металлы: цинк, кадмий	260
7. Группа IIIA. Металлы: алюминий, галлий, индий	260
8. Группа IVA. Металлы: олово, свинец	262
9. Группа IVB. Металлы: титан, цирконий, графний	263
10. Группа VA. Полуметаллы: мышьяк, сурьма, висмут	263
11. Группа VIII. Платиновая группа металлов: рутений, родий, иридий, палладий, платина	267
12. Actиниды: торий, уран	269
13. Элементарные полупроводники: кремний, германий	272
14. Сплавы	287
15. Соединения	294

Список обозначений	309
Литература	312
Глава 5. Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственных соединений (Дж. Н. Земел)	317
§ 1. Введение	317
§ 2. Объемные свойства	318
1. Физические свойства	318
2. Химические свойства	319
3. Гальваномагнитные явления	322
4. Оптические свойства	331
5. Туннельные эффекты	333
6. Квантовые переходы	333
§ 3. Приготовление пленок	334
1. Напыление на нагретую подложку	335
а. Методика приготовления	335
б. Физические характеристики	338
2. Катодное распыление в инертном газе на нагретую подложку	341
3. Химическое осаждение из раствора	341
4. Сплавы	342
§ 4. Электрические свойства	344
1. Проводимость	344
2. Коэффициент Холла	345
3. Холловская подвижность	350
4. Магнитосопротивление	353
5. Влияние структуры подложки и температуры выращивания	356
а. Экспериментальные результаты	356
б. Обсуждение влияния подложки и температуры роста	361
в. Резюме	365
6. Поверхностные явления	366
а. Экспериментальные результаты	366
б. Сульфид свинца	368
в. Селенид свинца	374
г. Теллурид свинца	383
д. Резюме	386
§ 5. Оптические свойства	386
1. Диапазон $\omega_{TO} \leq \omega < \omega_p$	390
2. Диапазон $\omega_p \leq \omega \leq \omega_G$	393
3. Диапазон $\omega_G \leq \omega$	398
4. Магнитооптические исследования	406
а. Эффект Фарадея	409
б. Межзонные оптические эффекты	412
в. Зонная структура (заключение)	417
§ 6. Сплавы	419
1. Сплавы $Pb(VI)_x^A(VI)_{1-x}^B$	419
2. Сплавы $Pb_xSn_{1-x}\{Se, Te\}$	422
3. Обсуждение зонной структуры сплавов	424
Литература	424