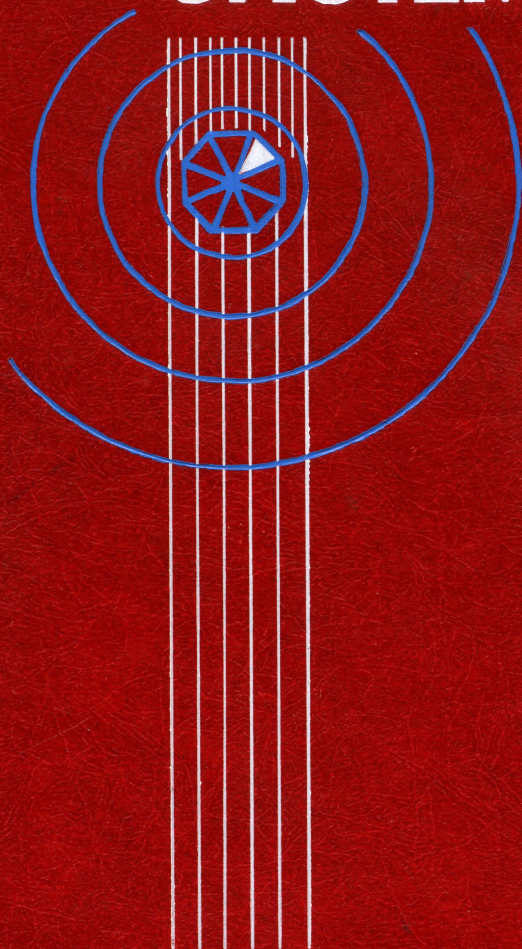


А.Г.КОТОВ В.В.ГРОМОВ

РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА И ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ



А.Г.КОТОВ В.В.ГРОМОВ

РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА И ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ



МОСКВА
ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ
1988

Котов А. Г., Громов В. В. Радиационная физика и химия гетерогенных систем. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 232 с. — ISBN 5-283-02948-4

Посвящена закономерностям радиационно-химических процессов на границе раздела фаз (одна из фаз — твердое тело). Впервые сформулированы цели, основные методические принципы и методология исследования радиационной физики и химии поверхности твердых тел. Определены области применения радиационно-стимулированных гетерогенных процессов на практике. Основное внимание уделено общим закономерностям, которые иллюстрируются примерами из различных областей исследований (адсорбция, катализ, массоперенос, радиационная коррозия, растворение и др.).

Для научных и инженерно-технических работников, связанных с использованием ионизирующих излучений.

Рецензенты В.К. Милинчук, В.И. Тупиков

Научное издание

КОТОВ Александр Гордеевич
ГРОМОВ Владимир Всеволодович

РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА И ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Редактор *Т. А. Зайцева*. Художественный редактор *А. Т. Кирьянов*
Технический редактор *Т. Н. Тюрина*. Корректор *С.В. Малышева*
ИБ № 2115

Набор выполнен в Энергоатомиздате. Подписано в печать 14.01.88. Т-04647. Формат 60х88 1/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,21. Усл. кр.-отт. 14,21. Уч.-изд. л. 15,84. Тираж 1530 экз. Заказ 6337. Цена 3 р. 50 к.

Энергоатомиздат 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени МПО
"Первая Образцовая типография имени А.А. Жданова" Союзполиграфпрома при
Госкомиздате СССР. 113054, Москва, Валуевская, 28

К $\frac{1802000000-304}{051(01)-88}$ 30-88

ISBN 5-283-02948-4

© Энергоатомиздат, 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

Радиационная физика и химия гетерогенных систем (РФХГС) в наиболее активной фазе своего развития насчитывает около четверти века, хотя первые экспериментальные данные, указывавшие на важную роль поверхности раздела фаз в химических превращениях вещества под действием ионизирующего излучения, были получены еще ранее. Основная доля этого времени затрачена на накопление фактического метариала, и только последние 5—7 лет можно рассматривать как время осмысления полученных фактов и проверки выдвинутых гипотез. Большую роль в последнем сыграли научные контакты исследователей в рамках Всесоюзных совещаний "Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы", организуемых в нашей стране. Определенное стимулирующее влияние на развитие данного направления оказывает постоянно расширяющееся использование ионизирующего излучения и (или) светового воздействия в различных областях техники, в микроэлектронике, квантовой электронике, в технологии получения специальных изоляционных материалов, в космической технике и др.

Одна из причин, побудивших авторов взяться за труд обобщения и анализа обширного опубликованного материала по РФХГС, заключается в необходимости обратить внимание исследователей, работающих в данной области, на исключительную важность тщательного контроля условий подготовки и проведения экспериментов. Помимо этого представляется очевидным, что настало время изложить с единых позиций накопленный за последние годы экспериментальный и теоретический материал. Естественно, авторы не ставили цель — дать исчерпывающий обзор всего опубликованного материала. Основное внимание обращено на такие экспериментальные методы и факты, которые, с нашей точки зрения, перспективны или удовлетворительно объясняют известные явления и закономерности.

К РФХГС обычно относят процессы внешнего массопереноса (испарение, растворение, сублимацию, кристаллизацию), радиационную и фотоадсорбцию, радиоллиз смесей твердых веществ, радиационно- и фотохимические превращения на границе раздела фаз, некоторые вопросы радиационной коррозии, фазообразования, межфазного переноса и т.д.

Несмотря на довольно продолжительный период развития РФХГС, предлагаемая читателю книга является первой попыткой обобщения, казалось бы, непохожих друг на друга процессов. Имеющиеся к данно-

му моменту книги и монографии [48, 88, 104, 109] содержат только некоторые аспекты развивающегося направления. В данной книге широко использованы последние достижения физики твердого тела и физики поверхности, позволившие выявить связь между различными аспектами РФХГС и структурными и электронными свойствами поверхности.

Методической особенностью книги можно считать то, что рубрикация основана на принципе преимущественного характера химических связей в объеме твердого тела — ионных, ионно-ковалентных, ковалентных и др. Природа этих связей определяет как структурные, так и электронные свойства поверхности, что, в конечном счете, определяет адсорбционное взаимодействие с молекулами на поверхности. Для ионных связей, например щелочногалоидных кристаллов (ЩГК), преобладают кулоновские силы и в адсорбции, следствием чего является специфика процессов РФХГС, содержащих ЩГК как компонент. Наряду с этим большое внимание уделено различным процессам, приводящим к брутто-эффектам, подобным тем, которые известны как "передача энергии поглощенного излучения".

В предварительных неоднократных обсуждениях отобранного материала и форм его изложения авторы стремились к тому, чтобы вся книга представляла собой труд, основанный на единой научной позиции авторов. Насколько это удалось, предлагаем судить читателям, замечания которых по всем вопросам и указания на отмеченные недостатки, направленные в адрес издательства, будут приняты с благодарностью.

Авторы

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Латинский алфавит

A	— вектор-потенциал
A_e	— сродство к электрону
A_j	— химическое сродство реакции
A_{ZnO}	— амплитуда сигнала ЭПР в ZnO
A_{11}^w, a^H	— анизотропная и изотропная константы СТВ
a_s	— коэффициент поглощения солнечного света
a_λ	— полусферическая монохроматическая поглощательная способность
a	— вектор некоторой физической величины
b	— постоянная
c	— скорость света
c_{12}, c_{44}	— упругие константы кристалла
$c(T)$	— теплоемкость
c_n	— степень недосыщения раствора
c_0	— концентрация вещества в растворе
$D, D^A, D_\Sigma, D(r)$	— доза поглощенного излучения компонентов в различных точках, экспозиционная, локальная доза
D_D	— коэффициент диффузии
d, d_0	— межионное расстояние, толщина слоя; размер
$d_{изл}$	— размер излучающей области
$E, E(x), E_{ai}, E_{pij}$	— напряженность электрического поля от разных источников
E	— полная энергия
E_g	— ширина запрещенной зоны
$E_{пр}, E_{вз}$	— значения энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны
e	— элементарный заряд
F, F_s, F_v, F_n, F_p	— уровень Ферми, его положение на поверхности и в объеме, квазиуровни Ферми для электронов и дырок
$F_{ред}$	— электрохимический потенциал электрона в электролите
F_k	— электрохимический потенциал k -го компонента
F	— сила
G_R, G^*, G	— радиационно-химический выход промежуточных и конечных продуктов радиолиза
G_Φ	— выход фотогенерации зарядов
ΔG	— разность радиационно-химических выходов
g	— же-фактор

g	– вектор обратной решетки
H, H_0	– высота слоя резиста
h	– постоянная Планка
I, I_0, I_s	– интенсивности светового потока, рефлексов, излучения Солнца
i_c^+	– междоузельный ион катионной подрешетки
i_Φ	– фототок ФЭХ элемента
J	– мощность дозы
$J_a, J_q, J_\pm, J_n, J_k, J_j$	– поток физической величины a , тепла, зарядов, нейтронов, диффузионный поток компонента " k ", продуктов j -й химической реакции
j_e	– плотность электронного тока
$k_n, k_p, k_{ст}, k_v$	– константы скоростей реакций
k	– волновой вектор
k	– постоянная Больцмана, натуральное число
$k_{пор}, k'_{пор}, k_{прб}$	– пороговые коэффициенты преобразования ФЭХ элемента
L_D	– дебаевская длина экранирования
L_p	– диффузионная длина дырок
L, l	– линейный размер, расстояние, натуральное число
M, M^+	– молекула, молекулярная масса, молекулярный ион
$[M^+]$	– концентрация молекулярных ионов
m_e, m_p, m	– масса электрона, протона, частицы, натуральное число
$N(h\nu), N_d, N_\infty(x)$	– число квантов, доноров, адсорбированных частиц
N_A	– число Авогадро
n	– натуральное число
n_e, n_{tr}, n_0, n_p	– концентрация электронов, ловушек, частиц в веществе
$\Delta n_e, \Delta n_p$	– изменения концентрации электронов, дырок
n	– единичный вектор направления
P	– электрическая поляризация
P	– давление газа
P_D	– мощность дозы
P_i	– интенсивный термодинамический параметр
$p, p(x), p^+(x), p_\gamma(x)$	– вероятность локализации молекулы, туннельной нейтрализации, десорбции иона и других процессов
$Q_{ад}, Q_T, Q_{T1}, Q_{T2}$	– теплота адсорбции, тепловой эффект в разных точках
$Q_{лок}$	– теплота (работа) локализации электрона
$Q(t), Q_r, Q_s$	– общий заряд различных частей системы
$q, q(t), q_r, q_s, \Delta q$	– плотности заряда различных частей и его изменение
q_T	– тротильный эквивалент
R	– газовая постоянная
$R(h\nu)$	– коэффициент отражения
R_e, R_c	– пробег электронов в веществе
$[R]$	– концентрация радикалов
r	– радиус-вектор
r_1, r_2	– радиусы различных элементов
R_γ, r_γ	– радиационная стойкость

$S, S_{уд}, S_{\perp}$	– общая, удельная площадь поверхности, сечение
$S_T, S_{эл}, S_{фон}$	– энтропия общая, электронной и фононной подсистем
$T, T_{макс}$	– температура, максимальная температура
t	– время
$U, U(x), U_0, \Delta U$	– потенциальная энергия, изменения потенциальной энергии
U	– напряжение (разность потенциалов)
$U_{зи}$	– напряжение между затвором и истоком
$U_{ss}, U_{пз}$	– поверхностный загиб зон
V	– объем
v	– скорость (реакции)
v_i	– катионная вакансия
$W, W_{пор}, W_{макс}, W_{\gamma}$	– кинетическая энергия, ее пороговое и максимальное значение, энергия ионизирующих частиц
$w_{фон}, w_{эл}, w_{полн}$	– функции распределения по состояниям в фононной, электронной и полной системах
X, X_i	– обобщенная координата, экстенсивный параметр системы
x	– координата, путь
x_p, x_{Σ}	– массовая, электронная доля компонента в системе
Y	– квантовый выход
y	– координата
$z_A, z_B, z_{эф}$	– зарядовое число

Греческий алфавит

$\alpha_k, \alpha_p, \alpha_m$	– степень ковалентности, ионности, металличности связи
β, β_0, β_1	– коэффициенты пропорциональности
Γ	– центр зоны Бриллюэна
$\Gamma_{ш}$	– контраст (шаблона)
γ	– квант излучения
Δ_1, Δ_2	– поверхностные смещения атомов, ионов
$\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$	– разрешающая способность рентгенорезиста
$\epsilon_s, \epsilon_p, \epsilon_h, \epsilon_{св}, \epsilon_{ион}$	– энергии различных видов связи в молекуле, ионе
ϵ	– энергия релаксации, ее изменение
$\epsilon, \epsilon_0, \epsilon_{\infty}, \epsilon_1, \epsilon_2$	– диэлектрическая проницаемость на разных частотах и разных веществ
$\epsilon_T(T)$	– степень черноты покрытия КА
ϵ_{λ}	– монохроматическая поглощательная способность вещества
ϵ_K, ϵ_L	– энергии связи электронов на K - и L -уровнях атома
ξ	– коэффициент пропорциональности

η	– вязкость
$\theta_{\infty\Phi}, \theta_{\infty\rho}$	– фото- и рентгеносорбционная емкость поверхности
ϑ	– угол
ϑ_e	– коэффициент вторичной эмиссии
K_γ, K_γ	– радиационно-химическая восприимчивость
K_D	– обратная длина дебаевского экранирования
$\kappa, \kappa_e, \kappa_\gamma$	– массовая, электронная, ядерная тормозная способность
Λ	– параметр с размерностью длины
λ	– длина волны
μ_e	– подвижность электрона
μ	– магнитный момент
ν, ν_k	– частота, частотный фактор
ν_{kj}	– стехиометрические коэффициенты реакции
Ω	– телесный угол
$\omega(r, t)$	– плотность вероятности
ρ, ρ_B, ρ_e	– плотность вещества, электронная плотность
ρ_{ij}	– безразмерное расстояние между ионами
σ_n	– сечение рассеяния в направлении n
σ, σ_0	– проводимость
σ_u, σ	– сечение процесса
σ_J	– локальное производство энтропии
τ_x, τ_y	– элементарные векторы трансляций
τ	– параметр
$\Phi, \Phi(r, \vartheta)$	– флюенс, мощность флюенса
φ, φ_{BH}	– потенциал, внешняя разность потенциалов
$\Delta\varphi_s$	– работа выхода
$\chi_{(100)}, \chi_{(110)}$	– коэффициенты пропорциональности для разных плоскостей
$\chi_{MV}, \chi_{Ms}, \chi_{Ma}$	– объемная, поверхностная, адсорбционная константы Маделунга

ВВЕДЕНИЕ

ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ГЕТЕРОГЕННАЯ СИСТЕМА

Развитие физики и химии гетерогенных систем невозможно без информации, полученной в физике поверхности твердого тела, частью которой в определенном смысле является это направление. При анализе результатов исследований в данной области существует ряд фундаментальных методологических проблем. В первую очередь они связаны с неопределенностью таких понятий, как "поверхность" и "гетерогенная система". Так, например, даже ограничившись классическим определением фазы как однородного по свойствам вещества, получим, принимая во внимание известные экспериментальные факты, что диспергированные кристаллы не всегда можно считать однофазной системой в силу того, что кристаллохимические параметры, концентрация примесей и точечных дефектов могут измениться при переходе из объема к поверхности микрокристалла.

Немалые трудности возникают также и при трактовке понятия "поверхность". Одно из возможных определений, справедливое для металлов, можно сформулировать следующим образом. Поверхность металла — это плоскость зеркальной симметрии электрического поля, образующегося между пробным зарядом, расположенным над металлом, и его электрическим изображением. Это определение справедливо, однако, только в случае, когда расстояние между пробным зарядом и ядром ближайшего к нему атома больше постоянной решетки. В таких условиях плоскость симметрии поля совпадает с воображаемой плоскостью, проходящей через центры граничных атомов металла. При уменьшении расстояния между пробным зарядом и ближайшим атомом металла конфигурация электрического поля изменяется и плоскость симметрии не совпадает с плоскостью центров граничных атомов. Нечто подобное происходит и в случае ионных кристаллов*.

При исследовании механизма радиационных гетерогенных процессов экспериментатор, как правило, имеет дело с системой, один из компонентов которой находится в твердой фазе. Подготовка поверхности этой фазы проводится в относительно "мягких" условиях при остаточном давлении около 10^{-4} Па. Свойства такой поверхности зависят от

* Необходимо подчеркнуть, что это характерно для гладких атомарно-чистых поверхностей, которые даже в условиях глубокого вакуума, предельно достижимого в настоящий момент, существуют ограниченное время.

природы и количества газов, хемосорбированных на ней, объемных примесей и других факторов, которые обычно называют "биографией" образца. Практика показывает, что не всегда исследователи, работающие в области РФХГС, четко представляют себе эти "поверхностные трудности". И дело здесь не столько в том, какое принято определение поверхности, сколько в условиях эксперимента, на конечных результатах которого могут сказаться как контролируемые параметры подготовки твердого образца, так и несущественные, с первого взгляда, условия, такие, например, как освещение рабочего места или состояние вентиляционной системы в лабораторном помещении.

Одно из явлений, наблюдающееся почти в каждой облученной гетерогенной системе, известно как эффект "передачи энергии поглощенного излучения" от одного компонента системы к другому или от объема к поверхности. Обсуждая это явление, обычно предполагают, что читателю известно заранее, какой является физическая реальность, называемая "поверхностью". Однако чаще авторы публикаций полагаются на интуитивное понятие "поверхность", что может привести к выводам о передаче энергии от одного компонента к другому, не соответствующим экспериментальным результатам. Поэтому, желая избежать неопределенностей, считаем своей первой задачей выяснение свойств обсуждаемого объекта — поверхности.

Поверхность как объект исследования фигурирует в различных областях знания. Источником этого понятия в науке является стереометрия, где поверхность математически строго определяется как двумерное множество, на котором заданы две функции — кривизна и площадь. Это понятие совершило естественный переход из математики в физику с помощью кристаллографии, где оно приобрело уже и физическое содержание — энергию образования поверхности.

Что собой представляет энергия образования поверхности, впервые, вероятно, и наиболее отчетливо ощутили ювелиры, которые раскалывали природные алмазы и придавали им определенную геометрическую форму для получения бриллиантов. Они быстро поняли, что природный кристалл легче всего раскалывается по плоскостям, определенным образом заданным в главных осях кристалла. Аналогичные эффекты характерны и для кристаллов каменной соли, которые раскалываются только на прямоугольники. Причина этого — энергия образования поверхности — стала ясной после того, как была обнаружена дифракция рентгеновского излучения и стала известна кристаллическая структура каменной соли, представляющая собой кубическую решетку с чередующимися зарядами разного знака. В данной структуре можно образовать три основных типа поверхностных плоскостей: перпендикулярно ребру элементарного куба, диагонали его грани и пространственной диагонали. В первом случае на образование каждой $2d^2$ площади поверхности затрачивается энергия разрыва одной межионной связи, длина которой равна d . А для образования поверхности, нормальной к прост-

ранственной диагонали куба, необходимо не только разорвать одну связь на каждый ион плоскости поверхности, но и затратить энергию на пространственное разделение заряженных плоскостей. Последнее значительно увеличивает затраты энергии на образование единицы площади поверхности, что и объясняет, почему кристалл каменной соли значительно легче раскалывается по плоскости, нормальной ребру и параллельной грани прямоугольника. Но так как энергетические состояния разноориентированных поверхностей различны, могут различаться и эффективность и механизм радиационно-гетерогенного процесса на них.

Для получаемых раскалыванием кристалла поверхностей в общем случае справедливо следующее:

1. Так как на образование поверхности необходимо затрачивать энергию, она приобретает уже свойства физического, а не чисто математического объекта.

2. Физическая характеристика поверхности — энергия ее образования — однозначно связана с объемной характеристикой — энергией образования кристалла в целом.

3. Отношение площади поверхности кристалла S к его объему V при уменьшении размера кристалла изменяется обратно пропорционально его размеру: $S/V = S_{уд} \sim 1/(nd) = 1/r$, где r — средний размер кристалла, n — натуральное число; d — межионное расстояние. Поверхность такого типа можно назвать "деструктивной".

Иной тип поверхности — это поверхность широко используемых в настоящее время промышленностью адсорбентов, таких, как силикагель, природные и синтетические цеолиты. Адсорбционная емкость этих сорбентов изменяется от $2 \cdot 10^4$ до $7 \cdot 10^5$ м²/кг и почти не зависит от среднего размера гранул, т.е. характеризует структуру кристалла, а не ее нарушение, что и позволяет выделить их в отдельную группу. Наиболее яркими представителями этой группы твердых тел являются цеолиты, адсорбционная поверхность которых есть следствие их кристаллической структуры. Для данного типа поверхности — "структурной" поверхности — выполняются следующие общие закономерности:

1. Площадь "структурной" поверхности алюмосиликатов, цеолитов и силикагеля не обусловлена нарушением кристаллической структуры. Энергия ее образования неотделима от энергии образования кристалла.

2. Удельная поверхность, или отношение площади поверхности к объему кристалла, например для кристалла цеолита, не зависит от размера кристалла (точнее: $S/V = S_{уд} + \beta/(nd)$, где $S_{уд} = \text{const}$). Следует отметить, что все это справедливо, если энергия образования кристаллической связи намного больше энергии адсорбции.

На свойства поверхности существенно влияет также и природа сил взаимодействия между составляющими кристалл ионами, атомами или молекулами. По этому признаку можно также классифицировать различные по свойствам поверхности в соответствии с доминирующим взаимодействием в объеме. Так, четыре основных типа связи — метал-

лическая, ковалентная, ионная и ван-дер-ваальсовская — можно разделить на две группы: сферически симметричные и направленные. К первой относятся две сильные связи — металлическая и ионная — и одна слабая — ван-дер-ваальсовская. Ковалентная связь, как известно, — связь направленная. Независимо от силы или энергии связи сферическая симметричность взаимодействия обуславливает при конденсации плотноупакованную простую кубическую или гексагональную кристаллическую решетку, характерную для металлов, ионных кристаллов, молекулярных кристаллов инертных газов и некоторых других веществ*. Когда в объеме кристалла "работают" ионные силы, то и на его поверхности следует ожидать преобладания ионного взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, а при ковалентных — ковалентного. Однако в природе существуют и кристаллы с анизотропией типа взаимодействия. Примером могут быть кристаллические полимеры (или полимерные кристаллиты), у которых вдоль полимерной цепи "работают" ковалентные силы, а более слабые, водородные или ван-дер-ваальсовские — в плоскости, перпендикулярной цепи, определяющие адсорбционное взаимодействие. Однако такая однозначная связь между взаимодействием в объеме и адсорбционным взаимодействием может осуществляться только в сверхвысоком вакууме.

Обычно подготовку адсорбента проводили в менее "глубоком" вакууме. Это приводит к изменениям, которые нагляднее рассматривать на конкретном примере. Допустим, что имеем электронейтральную поверхность оксида цинка с равным числом атомов Zn и O на единицу площади. Ее можно, например, образовать, расколов монокристалл по плоскости $[10\bar{1}0]$. Эта поверхность стабильна в сверхвысоком вакууме и относится к деструктивному типу. Если же вакуум недостаточно "глубокий", то через некоторое время в определенных условиях получится следующая картина: на атомах цинка хемосорбированы гидроксильные группы OH, а на атомах кислорода — атомы водорода. "Деструктивная" поверхность $[10\bar{1}0]$ модифицирована адсорбцией молекул воды. Аналогичную по химическому составу поверхность можно получить хемосорбцией гидроксила на катионной поверхности $[0001]$ Zn или водорода на анионной поверхности $[000\bar{1}]$ O. Различие между этими поверхностями, как можно догадаться, только в том, что в первом случае нельзя провести плоскость через все граничные атомы, а в двух последних — можно. Однако, если заполнение поверхности меньше монослоя, то и это различие исчезает.

Среди объединяющих модифицированные поверхности свойств существуют и другие. Во-первых, это анизотропия адсорбционного взаимодействия, т.е. дальнейшая адсорбция будет осуществляться скорее

* Разнообразие кристаллических и, соответственно, поверхностных структур обуславливается в значительной мере сложностью исходных частиц и комбинацией различных типов сил взаимодействия.

водородными, чем ионно-ковалентными связями, существующими в объеме. Во-вторых, при действии на эти поверхности ионизирующего излучения или света, даже после адсорбции еще дополнительного слоя, сходство полученных результатов не будет неожиданным.

По характеру адсорбционного взаимодействия и химическому составу внешнего слоя модифицированные адсорбцией молекул воды поверхности ZnO подобны поверхности силикагеля, отнесенной по приведенной выше классификации к поверхностям "структурного" типа. Как в первом, так и во втором примере внешний слой образуют гидроксильные группы. Термовакuumная обработка силикагеля, как известно, приводит к уменьшению суммарной площади поверхности и к изменению ее поверхностных свойств. Последнее можно, по-видимому, связать с увеличением доли поверхности "деструктивного" типа. В количественном отношении эта доля будет зависеть от температуры и других конкретных условий подготовки, в том числе и от природы адсорбента. Иначе говоря, в эксперименте всегда имеют дело с частично "деструктивной", а частично со "структурной" поверхностями, а конкретную долю каждой определяют природа адсорбента, его адсорбционная активность. Есть основания полагать, что в наиболее чистом виде "структурный" тип поверхности реализуется в системах цеолит — адсорбат, а "деструктивный" в системах щелочноалюидный кристалл (ШГК) — адсорбат. Именно это заставляет рассматривать все типы твердых тел как компоненты гетерогенной системы, исключая металлы. Полимеры и другие молекулярные гетерогенные системы не рассматриваются, так как объем книги ограничен. Основные закономерности радиационных превращений в таких системах получены на системах со "структурным" типом поверхности и слабой адсорбционной связью с адсорбатом, например силикагель — адсорбированные молекулы.

Таким образом, адсорбцию молекул на поверхности твердой фазы, и в первую очередь хемосорбцию этих молекул, можно считать процессом образования поверхности иного типа. Тот факт, что выше рассмотрена адсорбция только молекул воды, не умаляет общности этого утверждения. Если же учесть изложенные ниже данные о том, что электронная структура поверхности и геометрия расположения атомов на ней отличаются от таковых в объеме, то можно утверждать, что превращение гомогенного монокристалла в гетерогенную систему происходит как на стадии диспергирования адсорбента (или других способах получения твердого адсорбента), так и на стадии адсорбции различных химических веществ.

Неравновесность состояния — это вторая основная особенность РФХГС. Поэтому не менее важно понять, какие основные черты вносит неравновесность состояния в гетерогенную систему. Как известно, в равновесных состояниях гетерогенной называется такая система, в которой существуют области однородности фаз, разделенные между собой поверхностями (границами). Для характеристики областей од-

нородности применяют такие параметры, как температура, давление, химический потенциал, плотность и другие интенсивные и экстенсивные термодинамические параметры состояния. На границе раздела гетерогенной системы один или несколько параметров состояния однородных частей резко изменяются, что и является характерным признаком гетерогенной системы. Не изменяются лишь параметры, определяющие равновесие между системами, например температура, давление, химический потенциал.

В неравновесном состоянии, когда функция распределения энергии по степеням свободы отличается от распределения Больцмана, температура, энтропия и некоторые другие величины теряют свой обычный смысл. Поэтому прежде всего необходимо проанализировать эти параметры и найти условия их использования.

В термодинамике неравновесных процессов для описания процессов эволюции системы решающее значение имеет баланс энтропии. Возможность использования понятия энтропии и сопряженного с ней интенсивного параметра — температуры — базируется на выполнении в неравновесном состоянии принципа локального равновесия. Суть его состоит в том, что неравновесная система разбивается на малые объемы, в которых реализуются условия равновесия, т.е., так же как и в равновесном состоянии, можно считать, что в отдельных элементах успевает установиться равновесное распределение по степеням свободы, если изменения температуры и скоростей атомов на расстоянии их свободного пробега малы по сравнению с абсолютной температурой и скоростью звука в данной газе [1]. Это означает, что температура может быть корректно определена в локальном объеме при градиенте ее изменения меньше порядка 10^7 К/м. Иными словами, при соответствующих градиентах энергии, инжектируемой в систему, она успевает в локальном объеме распределиться по поступательным степеням свободы.

В более сложных веществах наряду с поступательными появляются вращательно-колебательные и электронные степени свободы, характерные частоты которых имеют порядок 10^{10} и 10^{15} Гц соответственно. Следовательно, в таких системах можно выделить вращательно-колебательную и электронную подсистемы. В конденсированной фазе, где отсутствуют поступательные степени свободы, распределение энергии по степеням свободы будет определяться именно этими частотами. Вследствие того, что отношение массы электрона к массе протона мало, скорость перераспределения энергии между электронной и вращательно-колебательной подсистемами будет невысокой и установление равновесия между ними будет определяться электрон-фононным взаимодействием. В силу этого в неравновесных условиях можно и нужно разделять систему на две подсистемы, каждая из которых характеризуется своей температурой.

Зная характеристическое время вращательно-колебательных переходов и энергию кванта, легко найти предельную мощность накачки

подсистемы (плотность энергетического потока или мощность дозы), до которой можно оперировать с температурой, придавая ей общепринятый в термодинамике смысл. Например, считая, что массе M/N_A за время, не меньшее времени одного колебания ν^{-1} , может быть передана энергия $h\nu$, получаем

$$h\nu^2 (N_A/M) = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 10^{20} \text{ с}^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{23}/40 = 10^{12} \text{ Гр/с},$$

где N_A — число Авогадро, M — молекулярная масса (ее принимаем равной 40 г), h — постоянная Планка, ν — частота (принимаем ее $\nu = 10^{10}$ Гц). Таким образом, если мощность дозы ионизирующего излучения меньше 10^{12} Гр/с, то для вращательно-колебательной подсистемы можно определить температуру, а пользуясь известным соотношением $dU = TdS_T$, и энтропию S_T . Поскольку предельное значение мощности накачки, вычисленное аналогичным образом, составляет около 10^{22} Гр/с, то, определив T и S_T только для колебательно-вращательных переходов, можно считать, что эти величины характеризуют состояние системы.

Таким образом, условия, при которых данная фаза может в зоне воздействия ионизирующего излучения характеризоваться такими параметрами, как T и S_T , жестко зависят от плотности падающего потока энергии*.

Когда плотность потока энергии такова, что можно определить температуру и другие термодинамические параметры, создаются условия применимости определения гетерогенной системы в равновесных условиях, т.е. по пограничному скачку некоторой физической величины. Для этого рассмотрим два одинаковых по форме и размерам объема вещества. Первый состоит из одной фазы и, следовательно, однороден по всему объему. Второй состоит из двух разнородных по свойствам веществ, т.е. внутри него существует внутренняя поверхность раздела фаз. Проведем и в однородной системе идентичную мысленную границу раздела и используем уравнение баланса некоторой физической величины в локальной форме

$$\partial \rho a / \partial t + \text{div} \mathbf{J}_a = q_a,$$

где ρa — плотность физической величины a [массы ($a \equiv 1$), импульса, заряда, деформации, поляризации и т.д.]; \mathbf{J}_a — плотность потока этой величины через внешнюю поверхность; q_a — плотность внутренних источников, причем $q_a \equiv 0$ для сохраняющихся величин.

При равновесии для любой физической величины получим $\oint \mathbf{J}_a d\mathbf{S} = 0$, где S — внешняя поверхность, что означает отсутствие суммарного

* Из опубликованных данных следует, что мощность дозы превосходит первый предел при облучении вещества тяжелыми многозарядными ионами и электронами сильноточного импульсного ускорителя.

потока через любую замкнутую поверхность. Следовательно, и через внешнюю поверхность обеих систем поток также равен нулю. Чтобы выполнялось уравнение баланса в неоднородной системе, величины, зависящие от плотности, должны претерпевать скачок на границе, что и является определяющим свойством неоднородной, гетерогенной системы.

Если в качестве второго компонента неоднородной системы рассматривать поверхностный слой (или приповерхностные слои), то мелкодисперсное, даже чистое химическое вещество можно считать двухфазной системой в том случае, когда свойства поверхностного слоя неадекватны таковым в объеме кристалла. Следовательно, структура поверхностного слоя и его электронное строение являются определяющими факторами для понимания того, с какой системой мы имеем дело — с гомогенной или гетерогенной, выбрав некоторое вещество в качестве одного из компонентов. Одновременно можно утверждать, что молекулярные кристаллы, включая и полимерные, представляют собой однородную фазу. К таким же однородным твердым телам следует отнести и цеолиты. В дальнейшем станет ясно, что, так как поверхностные изменения малы, в группу однофазных твердых тел можно включить и ЩГК. Соединения же с ионно-ковалентной и ковалентной связью в мелкодисперсном виде, в котором они используются в гетерогенных системах, даже в сверхвысоком вакууме являются скорее двухфазной, чем однофазной системой.

При наличии потока через внешнюю поверхность, что типично для РФХГС, т.е. в неравновесных условиях, в общем случае как в однородной, так и в двухфазной системе через внутреннюю поверхность проходят неравные нулю потоки физических величин. Однако, если предположить, что условия на внешней поверхности двух половин однородной системы одинаковы между собой и идентичны условиям на внешней поверхности двухфазной системы, то можно сделать некоторые выводы. В таких условиях, в силу однородности всех частей однофазной системы, тем же способом, что и выше, получим, что через внутреннюю поверхность однофазной системы будут равны нулю потоки только сохраняющихся физических величин — энергии, массы, импульса, заряда и др. Так же как и выше, в двухфазной системе потоки этих величин через внутреннюю границу двухфазной системы не будут равны нулю, как и потоки несохраняющихся величин. Очевидно, что для поверхностного слоя граничные условия неадекватны таковым для внутриобъемных слоев. Поэтому можно утверждать, что при облучении даже в однородном и однофазном веществе из объема к его поверхности существует поток энергии и других сохраняющихся и несохраняющихся физических величин. Передача энергии к поверхности твердой фазы, а соответственно и к адсорбированному молекулам, является, таким образом, следствием не гетерогенности системы, а неравновесности рассматриваемого процесса.

С учетом сказанного целесообразно распространить определение гетерогенной системы и на неравновесные условия. А именно: гетерогенной является такая система, в которой в равновесных условиях на границе раздела фаз существует скачок, а в неравновесных — определяющим становится поток некоторых физических величин. Это дает возможность отнести к разряду гетерогенных систем монокристаллы с дислокациями или кристаллы с межблочными границами и другие, что позволяет с единых позиций анализировать многие процессы, протекающие при действии ионизирующего излучения и света.

ГЛАВА I

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Более полувека назад И.Е. Тамм [2], рассматривая поверхность твердого тела как энергетический барьер для движения электронов, отражающий их в объем кристалла, предсказал существование внутри запрещенной зоны разрешенных энергетических состояний электронов, локализованных вблизи поверхности (уровни Тамма). Фактически это было первым сигналом об особой роли поверхности твердого тела и ее генетической связи со свойствами объема. К настоящему времени накопилось достаточно экспериментальных данных, позволяющих считать поверхность самостоятельной квазидвумерной подсистемой кристалла.

Для процессов, протекающих при облучении гетерогенной системы, поверхностные состояния и их расположение в зонной структуре твердого тела имеют немаловажное значение. Природа процесса и его скорость во многом обусловлены поверхностным изгибом энергетических зон, который, в свою очередь, зависит как от плотности поверхностных состояний, так и от их расположения внутри запрещенной зоны. Энергия поверхностных состояний обусловлена различными причинами. Если дефекты структуры поверхности, например вакансии или инородные атомы, в той или иной степени зависят от конкретного образца данного вещества, то собственные поверхностные состояния определяются химической связью в кристалле и его структурой. Немаловажную роль также играют изменения геометрии расположения атомов на поверхности. В силу этих причин целесообразно кратко рассмотреть известные данные о геометрической структуре поверхностей кристаллов и ее связи с кристаллической решеткой в объеме. Материалы рассматриваются по степени сложности связи в объеме — сначала ионные кристаллы, затем соединения с ионно-ковалентной связью, а после них ковалентные кристаллы, у которых наиболее сложные изменения поверхностного слоя. Из анализа исключены металлы, так как процессы

с их участием относятся к отдельной области, и молекулярные кристаллы — с одной стороны, потому, что изменения на их поверхности, по оценкам, весьма незначительны, а с другой — по причине отсутствия экспериментальных результатов и трудностей, связанных с их получением.

1.1. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

По классификации У. Харрисона [3] к ионным относятся такие кристаллы, структуру которых определяют сферически-симметричные кулоновские силы. Принятое определение допускает частичное наличие и других сил — ковалентных, специфическое свойство которых — направленность действия, обусловленная максимальным перекрыванием электронных орбиталей взаимодействующих частиц. В соответствии с этим к ионным кристаллам отнесены все диэлектрики с плотноупакованной кристаллической структурой при нормальных условиях*, т.е. помимо традиционных галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов к ним отнесены гидриды, оксиды, сениды, теллуриды, нитриды, фосфиды, арсениды металлов первых трех групп периодической системы элементов. Из соединений металлов переменной валентности в группу ионных кристаллов входят галогениды серебра и меди и некоторые другие вещества, например сульфид свинца, оксид никеля. Из названных выше соединений бромид серебра характерен тем, что степень ионности связи в нем близка к предельному значению, равному 0,785 по Филлипсу, при котором еще возможна изотропная кристаллическая структура — гранецентрированная кубическая (ГЦК) или объемноцентрированная (ОЦК) решетка.

Чтобы выяснить, какие изменения могут произойти в расположении ионов на плоскости поверхности по сравнению с такой же плоскостью, находящейся в объеме кристалла, рассмотрим силы, действующие на выбранный в поверхностном слое ион. Эти силы для двух типов поверхности показаны на рис. 1.1 векторами, приложенными к иону. Из симметрии структуры поверхностного слоя становится ясно, что равнодействующая сил взаимодействия с ионами поверхностного слоя будет равна нулю. Все остальные, за исключением силы F_1 взаимодействия с ближайшим ионом во втором от поверхности слое, дадут равнодействующую, направленную коллинеарно силе F_1 . Показанное на рисунке направление силы F_1 выбрано произвольно, т.е. реальная сила может быть направлена и в противоположную сторону. В связи с этим решение поставленной задачи разбивается на две части — нахождение направления силы F_1 и равнодействующей всех остальных сил.

* Плотноупакованную кристаллическую структуру при низкой температуре имеют твердые инертные газы, за исключением гелия. Взаимодействие между атомами этих газов описывается сферически-симметричным потенциалом Леннарда-Джонса или другими модификациями ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

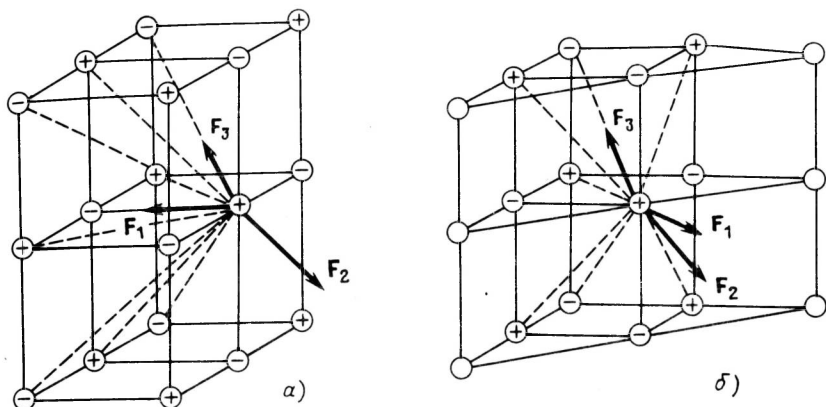


Рис. 1.1. Силы F , действующие на ион, расположенный на поверхности кристалла с простой кубической решеткой:

a — поверхность (100); b — поверхность (110)

Первую задачу решают следующим образом. Находят равновесное расстояние в свободной молекуле, например в молекуле KCl , и сравнивают его с межионным расстоянием в объеме ионного кристалла KCl . Если первое меньше второго, то сила F_1 направлена так, как показано на рисунке, а в противном случае — наоборот. В обоих случаях равновесное расстояние определяется ван-дер-ваальсовским и кулоновским взаимодействиями. Первое, также обладающее сферической симметрией, можно найти с учетом того, что инертные газы, например аргон, в твердом состоянии тоже образуют кубическую решетку.

Равновесное расстояние в молекуле, например, KCl , рассчитывают следующим образом. Сначала находят энергию взаимодействия двух атомов инертного газа, например аргона, а затем мысленно переносят протон из одного ядра в другое и добавляют кулоновское взаимодействие. Анализируя суммарную энергию как экстремальную, находят равновесное расстояние.

Для вычисления энергии взаимодействия двух атомов инертных газов можно использовать потенциал Леннарда—Джонса

$$U(d) = 4\epsilon_{\Lambda} [(\Lambda/d)^{12} - (\Lambda/d)^6], \quad (1.1)$$

где d — расстояние между взаимодействующими атомами; Λ и ϵ_{Λ} — корректирующие параметры модели. Как видно, потенциал Леннарда—Джонса $U(d)$ состоит из двух слагаемых — притяжения, пропорционального d^{-6} , и отталкивания, пропорционального d^{-12} . Притяжение двух атомов в этой модели соответствует взаимодействию Ван-дер-Ваальса, а отталкивание — перекрыванию замкнутых электронных оболочек.

Переместим протон из одного атома в другой. При этом изменится перекрытие волновых функций и добавится кулоновское взаимодействие двух зарядов. Считая несущественными изменения параметров потенциала Леннарда—Джонса, энергию взаимодействия ионов в молекуле хлорида калия выражают в таком виде:

$$U(d) = -(e^2/\Lambda)\rho_{ij} + 4\epsilon_{\Lambda}(\rho_{ij}^{12} - \rho_{ij}^6), \quad (1.2)$$

где $\rho_{ij} = \Lambda/d$. Подставляя значения $\Lambda = 0,34$ нм, $\epsilon_{\Lambda} = 1,00$ кДж/моль (10,4 МэВ) и $e^2 = 138,7$ нм · кДж/моль, после дифференцирования (1.2) по d получим уравнение равновесного расстояния

$$\rho_{ij}^{11} - 0,5\rho_{ij}^5 = 8,484, \quad (1.3)$$

откуда найдем $\rho_{ij} = 1,2319$ и $d = 0,276$ нм. Для полученных значений ρ_{ij} и d энергия связи $U(d_{\text{мин}}) = 467$ кДж/моль (4,85 эВ). В [3] приведены экспериментальные значения $U(d_{\text{мин}}) = 481,6$ кДж/моль, а в работе [4] для этого же соединения $U(d_{\text{мин}}) = 421,9$ кДж/моль. Эти результаты удовлетворительно согласуются с расчетом, основанным только на данных о взаимодействии молекул инертного газа и законе Кулона.

Такой подход может быть использован и для расчета энергии образования кристалла. Для этого необходимо потенциал Леннарда—Джонса умножить на число ближайших соседей (на шесть для ГЦК-решеток и на восемь для ОЦК) и вычислить электростатическую энергию решетки, состоящей из точечных зарядов, или энергию Маделунга.

Проведем такой расчет на примере ГЦК-решетки каменной соли, полагая, что она составлена из единичных точечных зарядов. Полная энергия взаимодействия выбранного i -го заряда равна сумме кулоновских энергий взаимодействия этого заряда со всеми другими, за исключением рассматриваемого,

$$U_i = \sum_{i \neq jj} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} = \sum_{i \neq jj} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (1.4)$$

Пренебрегая влиянием поверхности, получим полную энергию решетки, состоящую из N пар разноименных единичных зарядов, в виде

$$U_{\text{общ}} = NU_i \quad (1.5)$$

или, соответственно, энергию, приходящуюся на пару разноименных ионов

$$U_i = \frac{e^2}{d} \sum_{i \neq jj} \frac{\pm 1}{\rho_{ij}} = \chi_{MV} \frac{e^2}{d}, \quad (1.6)$$

где $\rho_{ij} = r_{ij}/d$; d — расстояние между ближайшими соседями, $d = a/2$;

Таблица 1.1. Значения констант Маделунга ионных кристаллов [3]

Соединение	χ_{MV}	Соединение	χ_{MV}
AlCl ₃	1,40	β -SiO ₂	1,47
α -Al ₂ O ₃	1,68	SiF ₄	1,25
BeCl ₂	1,36	SrBr ₂	1,59
BeO	1,64	TiCl ₂	1,45
CaCl ₂	1,60	TiO ₂ (анатаз)	1,60
CaF ₂	1,68	TiO ₂ (брукит)	1,60
CdCl ₂	1,50	TiO ₂ (рутил)	1,60
CdI ₂	1,46		1,64
CsCl	1,76	V ₂ O ₅	1,49
Cu ₂ O	1,48	YCl ₃	1,41
LaCl ₃	1,54	YF ₃	1,59
La ₂ O ₃	1,63	Y ₂ O ₃	1,67
MgF ₂	1,60	ZnO	1,65
NaCl	1,75	ZnS (куб. и гекс.)	1,64

a — параметр решетки. Таким образом, задача сводится к нахождению объемной постоянной Маделунга χ_{MV} или суммы — знакопеременного ряда, состоящего из N членов.

Метод Маделунга используется в последнее время достаточно широко. Константы Маделунга рассчитаны для большого числа решеток и соединений (табл. 1.1).

Энергия, рассчитанная на пару ионов в кристалле типа A_nB_m с l ближайшими соседями, при условии электронейтральности $nZ_A = mZ_B$, где Z_A, Z_B — зарядовое состояние, равна

$$U_i(d) = -\chi_{MV}(l + m) \frac{Z_A Z_B e^2}{2d} + 4n\epsilon_{\Lambda} \left[\left(\frac{\Lambda}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\Lambda}{d} \right)^6 \right]. \quad (1.7)$$

Для кристалла каменной соли ($l = m = 1$; $n = 6$)

$$U_i(d) = -1,75 \frac{e^2}{\Lambda} \rho_{ij} + 24\epsilon_{\Lambda} (\rho_{ij}^{12} - \rho_{ij}^6).$$

После подстановки значений Λ и ϵ_{Λ} получим $U_i d$ в кДж/моль:

$$U_i(d) = -[7137\rho_{ij} - 24,08(\rho_{ij}^{12} - \rho_{ij}^6)]. \quad (1.8)$$

Приравнявая нулю производную по ρ_{ij} , найдем положение минимума энергии системы при $\rho_{ij} = 1,12$. Отсюда, подставляя значение $\Lambda = 0,340$ нм, для KCl получим $d = 0,305$ нм. Энергия связи в расчете на пару ионов равна 7,82 эВ (753 кДж/моль). Экспериментальное значение $U(d_{\text{мин}}) = 7,36$ эВ (709 кДж/моль) при $T = 0$ К. Таким образом, расчеты на основе модели электростатического взаимодействия с отталкивательным потенциалом Леннарда—Джонса хорошо согласуются с экспериментом.

Равновесное расстояние между ионами в молекуле KCl ($d_{\text{расч}} = 0,276$ нм, $d_{\text{эксп}} = 0,266$ нм) намного меньше равновесного расстояния в кристалле ($d_{\text{расч}} = 0,305$, $d_{\text{эксп}} = 0,315$ нм). Основываясь на этом, можно, во-первых, предположить, что если какой-либо из ионов будет отсутствовать (вакансия в анионной или катионной подрешетке), то ближайшие к вакансии соседи сместятся в противоположную от нее сторону. Иными словами, наличие вакансии приведет к смещению ионов из положения равновесия и, как следствие, к общему увеличению объема кристалла в окружении вакансии. Во-вторых, из сравнения равновесных расстояний в кристалле и молекуле и следует, что равнодействующая всех сил направлена внутрь кристалла и, следовательно, геометрия поверхности кристалла не будет идентична геометрии в объеме, т.е. межплоскостное расстояние вблизи поверхности не будет равно таковому в объеме, а положения ионов на смещенной плоскости поверхности не будут тождественными таковым на аналогичной плоскости в объеме. На рис. 1.1 показаны участки поверхности, образуемые плоскостями (100) и (110) и ближайшие к ним участки объема. В кристаллах типа каменной соли эти поверхности состоят из разноименно заряженных ионов и должны быть наиболее стабильными. На рис. 1.1, а [плоскость поверхности (100)] изображено пять сил, направленных **внутрь** объема кристалла, и четыре — **наружу**. На рис. 1.1, б (плоскость поверхности (110)) четыре силы направлены внутрь объема, а пять — из него. Силы в самой плоскости поверхности не рассматриваются, так как они уравниваются вследствие требования симметрии окружения рассматриваемого положительного иона.

Из приведенного выше расчета вытекает, что свойства ионов на поверхности ионных кристаллов в общем случае не остаются неизменными при раскалывании кристалла по какой-либо плоскости, проведенной в его объеме, а расположение атомов на ней отличается от такового в объеме.

Нужно заметить, что использование потенциала Леннарда—Джонса в симметричной форме по отношению к разноименно заряженным ионам автоматически приводит к отсутствию зависимости результирующего смещения от знака заряда. Однако в общем случае симметрия взаимодействия выполняется только в первом приближении, возможно, потому, что в различных кристаллах смещение анионов не равно (а может быть и противоположным по направлению) смещению катионов. Поэтому различают два вида изменения поверхности кристаллов — *релак-*

сацию поверхности, под которой подразумевают изменение межплоскостных расстояний по сравнению с таковыми в объеме, и *реконструкцию поверхности*, включающую в себя все другие различия объемных и поверхностных плоскостей, в том числе и изменения симметрии расположения атомов и ионов.

1.1.1. Релаксация и деформация плоскости поверхности (100) щелочно-галогидных кристаллов

Поскольку результирующая сила, действующая на ионы, расположенные на поверхности, не равна нулю и направлена в объем кристалла, то это должно неизбежно приводить к некоторому смещению ионов в направлении объема. Для катионов и анионов эти смещения должны быть различными вследствие разной поляризуемости ионов. Расчеты подобного рода смещений, выполненные с большей точностью, изложены в работах [5–8]. В них учитывалось парное взаимодействие между поляризованными ионами и предполагалось, что изменение параметра решетки распространялось на пять слоев в глубь кристалла. Эти расчеты требовали много машинного времени, а физический смысл задачи часто терялся среди значительного числа математических деталей.

Более простой подход состоит в нахождении условий равновесия сил, действующих на ионы, расположенные в плоскости (100) поверхности. Предполагается, что ионы следующего за поверхностным слоем не смещаются, как и на любой подобной плоскости в объеме. Каждый из ионов рассматривается в форме некоторого образования, состоящего из положительно заряженного ядра и внешней отрицательной электронной оболочки с зарядом $-ze$, упруго связанной с ядром. Точка приложения сил отталкивания между оболочками — это геометрический центр оболочки, а не ядро рассматриваемого иона. С учетом отталкивания между ионами, обусловленного перекрыванием электронных оболочек, вандер-ваальсовского и диполь-квадрупольного взаимодействий, являющихся следствием поляризуемости ионов, выражение (1.1) необходимо дополнить еще одним слагаемым. В результате этого получим

$$U(d) = 4\epsilon_{\Lambda} \left[\left(\frac{\Lambda}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\Lambda}{d} \right)^6 - \left(\frac{\Lambda}{d} \right)^8 \right], \quad (1.9)$$

где, так же как и в выражении (1.1), учитывается взаимодействие только между ближайшими соседями.

Действующая на ион, который находится в плоскости поверхности, сила может быть получена вычислением электрического поля (E) в месте расположения выбранного иона:

$$E = E_{a_i} + E_{S_i} + E_{P_{ii}} + E_{P_{ij}}, \quad (1.10)$$

где E_{a_i} — напряженность поля от всех точечных зарядов, находящихся

вне плоскости поверхности; E_{Si} — от точечных зарядов плоскости поверхности со смещенными ионами; $E_{P_{ii}}$ и $E_{P_{ij}}$ — от поляризованных ионов поверхностного слоя с векторами поляризации, направленными в противоположные стороны. Если известен потенциал Маделунга, то найти напряженность электрического поля в таком приближении не представляет особого труда.

Для ионных кристаллов с простой кубической решеткой бесконечно больших размеров константы Маделунга приведены в табл. 1.1. Для нахождения напряженности поля можно использовать суммирование (1.6), которое дает значение постоянной Маделунга в объеме кристалла

$$\chi_{MV} = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{\rho_{ij}}$$

Суммирование по номеру иона следует заменить суммированием по целочисленным проекциям радиус-вектора в прямоугольном базисе кубической решетки

$$\chi_{MV} = \sum_{l, m, n}^{\infty} \frac{(\pm 1)}{\rho_{ij}(l, m, n)}.$$

Эту сумму разделим на суммирование в одной плоскости, в которой находится рассматриваемый ион, например $l = 0$, и на суммы с индексами $1 \leq l < \infty$ и $-\infty < l \leq -1$. В результате находим

$$\chi_{MV} = 2 \sum_{m, n, |l| > 1}^{\infty} \frac{\pm 1}{\rho_{ij}(l, m, n)} + \sum_{m, n, l=0}^{\infty} \frac{\pm 1}{\rho_{ij}(m, n)}. \quad (1.11)$$

Пользуясь выражением (1.11), получим следующие соотношения:

$$\chi_{MV} = \chi_{Ms} + \chi_{Ma}; \quad \chi_{MV} = 2\chi_{Ma} + \chi_{M2}, \quad (1.12)$$

где χ_{Ms} — постоянная Маделунга полубесконечной ионной решетки для узла плоскости поверхности; χ_{Ma} — адсорбционная постоянная Маделунга, которая вычисляется для полубесконечной решетки на расстоянии d над плоскостью поверхности; χ_{M2} — объемная постоянная Маделунга двумерной решетки, образующейся выделением из трехмерной решетки плоскости с координатой $l = 0$. Значения этих констант для некоторых веществ приведены в табл. 1.2.

Подставляя выражение (1.12) в (1.10), получим значение напряженности электрического поля

$$|E| = -\chi_{Ma} \frac{e^2}{d^2(1 - \Delta_i)^2} - 0,0577 \frac{e^2}{d^2} (\Delta_i -$$

Таблица 1.2. Значения объемной (χ_{MV}), поверхностной (χ_{Ms}) и адсорбционной (χ_{Ma}) постоянных Маделунга основных неполярных поверхностей кристаллов [10]

Тип решетки	χ_{MV}	Индекс поверх- ности	χ_{Ms}	$\frac{\chi_{Ms}}{\chi_{MV}}$	χ_{Ma}	$\frac{\chi_{Ma}}{\chi_{MV}}$
NaCl	1,748	(100)	1,682	0,962	0,066	0,038
	1,748	(110)	1,503	0,860	0,245	0,140
	1,748	(211)	1,049	0,600	0,699	0,400
	1,748	(210)	1,346	0,770	0,402	0,230
CsCl	1,763	(110)	1,587	0,900	0,176	0,100
Вюрцит	1,641	(11 $\bar{2}$ 0)	1,506	0,918	0,135	0,082
	1,641	(10 $\bar{1}$ 0)	1,459	0,889	0,182	0,111
Цинковая обманка	1,638	(110)	1,491	0,910	0,147	0,090

$$- \Delta_j) - 0,041 \frac{\alpha_i}{d^3} |E_i| - 0,0577 \frac{\alpha_j}{d^3} |E_j|, \quad (1.13)$$

где второе слагаемое представляет собой поле от слоя разноразнонаправленных диполей; Δ_i и Δ_j — смещение ионов разных знаков относительно плоскости поверхности. В значения напряженности поля двух последних слагаемых должна быть внесена поправка к полному полю, входящему в выражение (1.13), учитывающая только внешнее поле слоя, например, в виде

$$|E_i| = |E| + 0,0577 \frac{e_i}{d^2} \left(\frac{x}{d} - \Delta_i \right),$$

где x — координата. При малых смещениях первое слагаемое в выражении (1.13) можно разложить в ряд, ограничившись линейным членом.

Приравнивая короткодействующие силы из (1.9) к электрическим силам в поле напряженностью

$$|E| = \chi_{Ma} \frac{e}{d^2} (1 + 2\Delta_i) - 0,0577 \frac{e}{d^2} (\Delta_i - \Delta_j) - 0,041 \frac{\alpha_i}{d^3} |E_i| - 0,0577 \frac{\alpha_j}{d^3} |E_j|, \quad (1.14)$$

получим пару уравнений, совместное решение которых дает значения смещения анионов и катионов. Расчеты по приведенной схеме с неболь-

Таблица 1.3. Расчетные значения релаксации $0,5 (\Delta_1 + \Delta_2)$ и деформации плоскости $(\Delta_1 - \Delta_2)$ (в % значения d)

Вещество	d , нм	Релаксация $(\Delta_1 + \Delta_2)$		Деформация $(\Delta_1 - \Delta_2)$	
		[7]	[9]	[7]	[9]
LiF	0,2014	-2,39	-3,09	4,93	4,84
NaF	0,2330	-4,94	-1,74	3,48	0,81
NaCl	0,2849	-5,64	0,10	10,26	3,69
NaBr	0,2982	-5,51	-1,14	11,67	9,00
NaI	0,3236	-6,03	0,35	14,98	14,40
KF	0,2679	-1,83	-1,99	-0,19	-2,05
KCl	0,3149	-1,73	-1,05	3,88	2,16
KBr	0,3304	-1,67	-1,18	4,75	3,82
KI	0,3538	-1,73	-1,06	6,35	5,90
RbF	0,2815	-2,32	-2,24	-2,61	-3,79
RbCl	0,3286	-1,48	-1,23	1,85	0,81
RbBr	0,3434	-1,21	-1,05	2,74	1,83
RbI	0,3663	-1,98	-0,96	4,18	3,61

Примечание. Δ_1 — смещение аниона; Δ_2 — смещение катиона. Положительные значения деформации плоскости означают, что слой анионов располагается над слоем катионов.

шими изменениями, не имеющими принципиального характера, выполнены в работе [9]. В табл. 1.3 эти результаты сравниваются с данными, полученными с помощью более сложных расчетов [7].

Экспериментальное подтверждение результатов расчета явилось значительным шагом в решении задачи определения структуры поверхности. За последнее время наметился существенный прогресс в этом направлении. В частности, появился метод упругой дифракции электронов низкой энергии (ДЭНЭ), позволяющий на количественном уровне анализировать структуру поверхности с довольно сложной геометрией, включающей одно- и многослойную релаксацию неполярных поверхностей полупроводников. Этим методом уже исследованы геометрии поверхностей бинарных соединений типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, а также напыленных на эти поверхности слоев.

Так как некоторая доля падающих на поверхность кристалла первичных электронов теряет свою энергию в неупругих столкновениях с ионами и "застревает" в поверхностном слое образца, с течением времени в диэлектрических кристаллах, к которым относятся ШГК, накапливается электрический заряд. Его взаимодействие с первичными электронами изменяет их энергию и направление движения. В результате этого не только падает точность определения геометрии расположения ионов в поверхностных слоях, но и в определенных условиях исчезает воз-

возможность получения картины ДЭНЭ. Поэтому экспериментальных результатов на ЩГК сравнительно мало.

На всех ЩГК методом ДЭНЭ детально исследован только LiF [10]; кроме того, изучались MgO, CaO и NiO. Дифракционная картина ДЭНЭ подтвердила сжатие или сокращение параметра решетки в анионной подрешетке LiF на $-0,01$ нм ($\Delta_1 = -4,96\%$), а в катионной на $-0,035$ нм ($\Delta_2 = -17,32\%$). Из этих данных следует, что релаксация $0,5(\Delta_1 + \Delta_2) = -11,14\%$, а деформация плоскости $(\Delta_1 - \Delta_2) = 12,36\%$. Хотя количественное согласие могло бы быть и лучше, в этих опытах подтверждается как сам факт смещения, так и различные вертикальные изменения в двух подрешетках.

Как следует из данных табл. 1.2, на поверхности (100) кубических кристаллов должны наблюдаться минимальные изменения объемных свойств, что необходимо принимать во внимание при экстраполяции выводов по релаксации и деформации поверхности на другие соединения с учетом расчетных результатов. Можно полагать, что поверхности с большими индексами Миллера будут изменяться больше, в соответствии с большими изменениями значения поверхностного потенциала.

1.2. ПОЛУПРОВОДНИКИ С ИОННО-КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

Все ионные кристаллы имеют одно общее свойство — плотноупакованную кубическую структуру, что является следствием притяжения структурных элементов этих кристаллов, ионов, друг к другу изотропными кулоновскими силами. Образование поверхности не изменяет симметрии расположения ионов в ее плоскости, поэтому смещение атомов возможно только в направлении нормали к поверхности.

Иные закономерности наблюдаются при наличии направленных сил взаимодействия между атомами, что реализуется в кристаллах с ковалентными связями, к которым, например, относятся полупроводниковые кристаллы Si и Ge. Геометрия поверхности этих кристаллов действительно оказалась трудной для исследования, и в настоящее время еще имеются данные, не вполне согласующиеся с моделью геометрической структуры поверхности полупроводников. Поэтому методически оправданно сначала рассмотреть структуру бинарных соединений с ионно-ковалентной связью, геометрия поверхности которых более понятна, несмотря на сложный характер взаимодействия между структурными элементами.

Наиболее распространенная структура таких бинарных полупроводников с ионно-ковалентными связями — это кристаллическая структура сфалерита (цинковой обманки ZnS) и вюрцита. Атомы Zn, так же как и атомы S, в структуре цинковой обманки образуют ГЦК-решетку (рис. 1.2). Показанные на рисунке тетраэдрические ориентированные связи организуются из гибридных орбиталей. Энергия гибри-

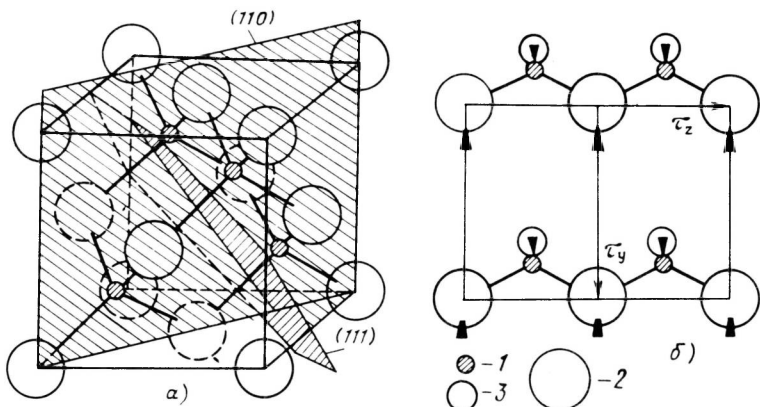


Рис.1.2. Кристаллическая структура цинковой обманки с плоскостями сечения (110) и (111) (а) и расположение атомов на поверхности (110) (вид сверху) (б):

1 – катион; 2 – анион первого слоя; 3 – анион второго слоя

зованных состояний

$$\epsilon_h = \frac{1}{4} (\epsilon_s + \epsilon_p) \quad (1.15)$$

неодинакова для аниона и катиона. Полуразность этих энергий называется энергией ионной связи по гибридованным состояниям (рис. 1.3),

$$\epsilon_{\text{ион}}^h = \frac{1}{2} (\epsilon_h^k - \epsilon_h^a). \quad (1.16)$$

Две гибридованные орбитали, направленные от ближайших аниона и катиона навстречу друг другу, образуют ковалентные связывающие и антисвязывающие состояния с энергиями соответственно $\epsilon_{\text{св}}$ и $\epsilon_{\text{ас}}$. Энергия чисто ковалентной связи

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{ков}}^h = - \langle h^a | \hat{\mathcal{H}} | h^k \rangle = \frac{1}{4} (-\epsilon_{ss} \sigma + \\ + 2\sqrt{3} \epsilon_{sp} \sigma + 3\epsilon_{pp} \sigma), \end{aligned} \quad (1.17)$$

значения ее для различных анионов и катионов можно приближенно найти, пользуясь данными, приведенными в работе [3], в виде

$$\epsilon_{\text{ков}}^h = 4,37h^2 / (m_e d^2), \quad (1.18)$$

где d – расстояние между ближайшими соседями (анионом и катионом); h – постоянная Планка; m_e – масса электрона. Формула (1.18)

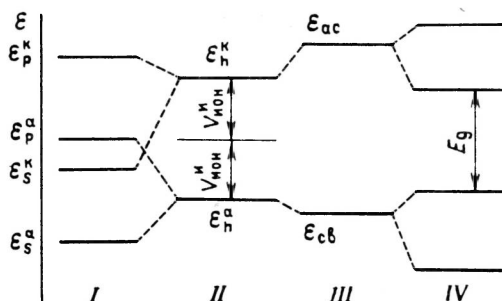


Рис. 1.3. Схема формирования энергетических зон из атомных орбиталей в бинарных полупроводниках:

I – расположение исходных *s*- и *p*-уровней аниона и катиона $\epsilon_{s(p)}^{a(k)}$; *II* – уровни гибридных орбиталей ϵ_h^a и ϵ_h^k ; *III* – уровни связывающих и антисвязывающих орбиталей, образуемых гибридными орбиталями; *IV* – уширение связывающих и антисвязывающих уровней при переходе к твердому телу и формирование запрещенной зоны

напоминает формулу (1.6), позволяющую рассчитать электростатическую энергию кристалла с чисто ионной связью.

Полная энергетическая разность между связывающим и антисвязывающим состояниями у ближайших соседей равна

$$\epsilon_{ac} - \epsilon_{cb} = 2\sqrt{(\epsilon_{ков}^h)^2 + (\epsilon_{ион}^h)^2}. \quad (1.19)$$

Из данной формулы следует, что энергетическую разность этих состояний можно достаточно легко найти с приемлемой погрешностью.

В кристалле, однако, необходимо учитывать трансляционную симметрию, что, в конечном счете, приводит к появлению энергетических зон вместо отдельных связывающих и антисвязывающих состояний. Между значениями энергии ионной и ковалентной связей имеется количественное соотношение, известное под названием степени ионной связи:

$$\alpha_p = \epsilon_{ион} / \sqrt{(\epsilon_{ков})^2 + (\epsilon_{ион})^2}. \quad (1.20)$$

Отличие рассматриваемых ионно-ковалентных соединений от типичных ионных кристаллов состоит в том, что в последних в организации связи участвуют только *p*-орбитали аниона и *s*-орбитали катиона, а не *sp*³-гибридные орбитали (см. рис. 1.3).

1.2.1. Поверхность (110) соединений со структурой цинковой обманки

Неполярные поверхности (110) такого типа веществ являются, несомненно, наиболее изученными как с точки зрения структурных, так и с точки зрения электронных свойств. Структура нерелаксированной плоскости поверхности (110) бинарного соединения со структурой цинковой обманки показана на рис. 1.2. Элементарная ячейка двумерной поверхности решетки содержит два иона. Поверхностные анионы и катионы располагаются в плоскости поверхности в виде зигзагообразной цепочки, параллельно направлению [110].

Большой экспериментальный материал, полученный при изучении поверхностей (110) бинарных ионно-ковалентных соединений (арсениды, фосфиды Ga и In, теллуриды Zn и Cd, сульфиды, селениды Zn и Cd и др.), показывает, что стабильность атомных структур не зависит от технологии и предыстории изготовления данной поверхности (скол в вакууме *in situ*, ионное травление, выращивание тонкого слоя вещества методом молекулярно-лучевой эпитаксии). Кроме того, все авторы отмечают стабильность геометрии поверхности при изменении ее стехиометрического состава [10, 11]. Это важно с точки зрения результатов экспериментов, связанных с облучением данных соединений. Например, если в таких системах при воздействии ионизирующего излучения наблюдаются какие-либо изменения на границе раздела фаз, то они определяются не структурными нарушениями поверхности, а другими факторами.

В экспериментах по ДЭНЭ дифракционные картины дают информацию только о симметрии элементарной ячейки поверхности, но не о физической природе происшедших изменений. Проверка предложенных моделей обычно осуществляется сравнением экспериментальных результатов, полученных другими методами, например регистрацией фотоэмиссионных спектров в УФ диапазоне с угловым разрешением (ФЭСУР), с расчетом измеряемой характеристики по предложенной модели. Было показано, что в арсениде Ga атом мышьяка смещается наружу, что ведет к уменьшению углов между связями, соединяющими его с двумя поверхностными и одним подповерхностным атомами Ga, а атом галлия смещается внутрь кристалла в направлении к плоскости, проходящей через три близлежащих атома мышьяка, образуя с ним плоскую систему sp^2 -гибридных связей. Эти изменения видны на рис. 1.4, на котором показан вид сбоку на релаксированную и реконструированную поверхность (110) соединений со структурой цинковой обманки и даны обозначения смещений анионов и катионов трех околоповерхностных слоев атомов. Изменения во втором и последующих от поверхности слоях вызываются разбалансом сил, возникающим в результате релаксации внешней плоскости поверхности.

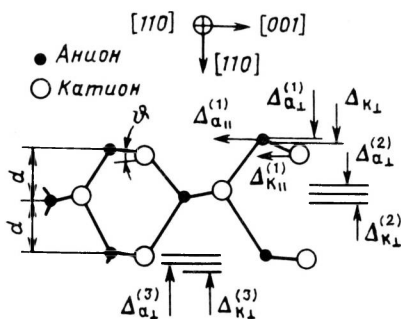


Рис. 1.4. Схема релаксации поверхностных слоев для плоскости (110) структуры цинковой обманки с обозначением атомных смещений 1, 2 и 3-го слоев

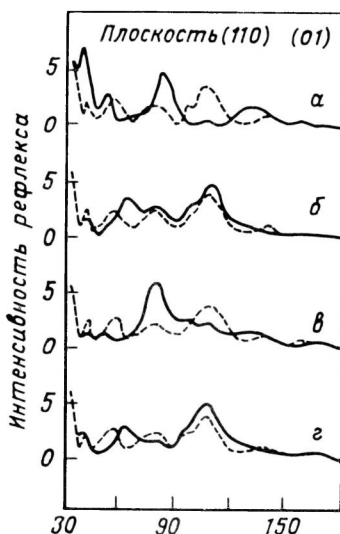


Рис. 1.5. Экспериментальные (пунктирная линия) и расчетные зависимости (сплошная линия) интенсивности рефлекса (01) от поверхности CdTe (110):

a — нерелаксированная; *б* — релаксация по данным, приведенным в табл. 1.5; *в* — то же, что и *г*, но без релаксации второго слоя; *д* — релаксация поверхности по данным, приведенным в табл. 1.5

Атомные смещения в третьем от поверхности слое, хотя и весьма вероятны, но идентифицируются методом ДЭНЭ не очень точно. Все описывающие релаксацию поверхности изменения (см. рис. 1.4) имеют следующий смысл: ϑ — угол между идеальной плоскостью поверхности и связью анион-катион во внешнем слое; $\Delta a_{\perp}^{(i)}(\parallel)$ — вертикальное (горизонтальное) смещение аниона от его идеальной позиции в *i*-м слое от поверхности $\Delta k_{\perp}^{(i)}(\parallel)$ — аналогичный параметр для катиона. Тщательному анализу структуры поверхности были подвергнуты и некоторые другие соединения (табл. 1.4).

Качество описания структур показано на примере рефлекса (01) ДЭНЭ на поверхности (110) теллурида Cd (рис. 1.5), где даны зависимости интенсивности рефлекса от энергии падающих электронов для нерелаксированной поверхности, релаксированной поверхности с параметрами, приведенными в табл. 1.4 с учетом релаксации во втором слое и без него, а также с параметрами релаксации, которые лучше всего совпадают для поверхности (110) сурьмянистого In. Сравнение этих кривых показывает, что релаксация поверхности действительно происходит и необходимо учитывать искажение структуры подповерхностного слоя; кроме того, структуры поверхностей теллурида кадмия и сурьмянистого индия очень близки между собой.

Таблица 1.4. Атомная геометрия поверхности (110) бинарных соединений со

Вещество	Постоянная решетки a , нм	Ионность по Филлипу α_{pF}	Межплоско- стное рас- стояние, нм	Слой
GaSb	0,6095	0,261	0,2155	1
				2
				3
AlAs	0,566	0,274	0,1985	1
				2
				3
AlP	0,545	0,307	0,1927	1
				2
				3
GaAs	0,5654	0,310	0,1999	1
				2
				3
InSb	0,6478	0,321	0,2290	1
				2
				3
InAs	0,60585	0,357	0,2142	1
				2
				3
GaP	0,5451	0,374	0,1927	1
				2
				3
InP	0,5869	0,421	0,2075	1
				2
				3
ZnTe	0,6089	0,546	0,2153	1
				2
				3
ZnS	0,5409	0,623	0,1912	1
				2
				3
CdTe	0,6480	0,675	0,2291	1
				2
				3

В табл. 1.5 приведены данные о параметрах геометрии различных соединений, полученные разными методами [10]. Сравнение табл. 1.4 и 1.5 показывает, что наилучшее согласие получается в квантово-химических расчетах. Однако этот метод не предсказывает каких-либо изменений во втором слое, что обнаруживается только экспериментально. Помимо этого квантово-химический анализ не предсказывает и изменений расстояния между плоскостью поверхностного и плоскостью второго слоя. На уменьшение расстояния между поверхностными слоями, а также искажение геометрии подповерхностного слоя указывает расчет методом сильной связи. Однако он не дает никакой информации о корреляции между релаксацией первого поверхностного слоя и пара-

$\Delta_a \perp$, нм	$\Delta_k \perp$, нм	$\Delta_a \parallel$, нм	$\Delta_k \parallel$, нм	ψ , град
0,022	0,055	- 0,038	- 0,058	30
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,004	- 0,061	- 0,033	- 0,049	27,3
0,006	0,006	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,006	0,057	- 0,021	- 0,024	25,2
0,004	0,004	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,014	0,051	- 0,033	- 0,049	27,3
0,006	0,006	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,018	0,06	- 0,038	- 0,058	28,8
0,009	0,009	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,022	0,056	- 0,013	- 0,057	37
0,007	0,007	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,009	0,054	- 0,032	- 0,047	27,5
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,006	0,063	- 0,034	- 0,052	28,1
0,007	0,007	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,016	0,055	- 0,036	- 0,054	28
0,003	0,003	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,007	0,055	- 0,02	- 0,02	25
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	
0,018	0,064	- 0,039	- 0,061	30,5
0,009	0,009	0,0	0,0	
0,0	0,0	0,0	0,0	

метром решетки в объеме кристалла, которая следует из квантово-химического способа минимизации энергии. Минимизация энергии по методу сильной связи хорошо согласуется с анализом картины дифракции электронов низкой энергии.

Во всех проанализированных веществах наблюдается вертикальный сдвиг атомов $\Delta_{a, \perp}^{(i)} + \Delta_{k, \perp}^{(i)}$, составляющий, например, от 0,062 в цинковой обманке и до 0,082 нм в теллуриде Cd. Помимо этого, в большинстве соединений плоскость поверхности слоя (геометрическая середина) смещается внутрь примерно на 0,015 нм. Интересно, что большой сдвиг поверхностных атомов наблюдается как в соединениях с

Таблица 1.5. Атомная геометрия поверхности (110) соединений со структурой сфалерита (цинковой обманки), определенная в расчетах минимума энергии [10]

Метод	Вещество	Слой	$\Delta_a \perp, 10^{-2}, \text{нм}$	$\Delta_k \perp, 10^{-2}, \text{нм}$	$\Delta_a \parallel, 10^{-2}, \text{нм}$	$\Delta_k \parallel, 10^{-2}, \text{нм}$	$\varphi, \text{град}$
Сильной связи	GaAs	1	1,9	4,6	- 1,9	- 3,4	27,3
		2	0,6	0,7	0,0	0,0	
		3	0,2	0,4	0,0	0,0	
	InP	1	1,8	4,7	- 2,2	- 4,0	26,5
		2	0,4	0,7	0,0	0,0	
		3	0,2	0,04	0,0	0,0	
	InSb	1	1,9	5,0	- 2,1	- 4,0	25,7
		2	0,7	0,8	0,0	0,0	
		3	0,2	0,5	0,0	0,0	
	ZnSe	1	0,4	5,5	- 1,8	- 3,8	25,6
		2	0,5	1,2	0,0	0,0	
		3	0,4	0,4	0,0	0,0	
	ZnTe	1	0,7	6,1	- 1,1	- 3,4	27,5
		2	0,9	1,1	0,0	0,0	
		3	0,2	0,4	0,0	0,0	
Квантово-химический (второй и третий слой остаются неизменными)	GaAs	1	2,2	4,4	- 3,7	- 4,8	27,0
	AlAs	1	2,0	4,6	- 3,3	- 4,9	27,4
	GaP	1	1,9	4,3	- 3,1	- 4,6	27,0
	GaN	1	1,3	2,4	- 2,2	- 2,8	19,4
	BN	1	1,1	2,2	- 1,9	- 2,5	21,7
Механические напряжения	GaAs	1	2,0	4,5	- 2,1	- 4,3	28,5
		2	0,5	0,4	- 0,4	- 0,1	
		3	0,2	0,4	0,0	0,0	
	GaP	1	2,0	4,2	- 2,0	- 4,2	27,07
		2	0,4	0,4	- 0,4	- 0,1	
		3	0,2	0,4	0,0	0,0	
	AlSb	1	2,3	4,8	- 2,5	- 4,8	27,57
		2	0,5	0,5	- 0,5	- 0,3	
		3	0,5	0,5	- 0,1	- 0,1	

доминирующей ковалентной связью (GaSb, GaAs, InSb), так и в соединениях с преимуществом ионного характера связи (ZnTe, ZnS, CdTe). Эта особенность исключает любое предположение о влиянии на смещение степени ионности связи. Сравнение пар изоэлектронных соединений, таких, как $\text{GaSb} \leftrightarrow \text{ZnTe}$, $\text{InSb} \leftrightarrow \text{CdTe}$, $\text{GaAs} \leftrightarrow \text{ZnSe}$, $\text{GaP} \leftrightarrow \text{ZnS}$ приводит к таким выводам: 1) параметры решетки данной пары примерно равны между собой; 2) близки значения атомных коэффициентов рассеяния; 3) зависимости интенсивностей рефлексов ДЭНЭ имеют похожие для данной пары особенности. Из этого следует, что соединения, относящиеся к одной паре, несмотря на существенное различие в характере их связей, имеют одинаковую атомную геометрию. Не исключено также, что сходство зависимостей интенсивностей рефлексов ДЭНЭ между соединениями одной и той же пары — следствие одинаковых релаксаций. Все это приводит к мысли о возможной связи параметра решетки соединения со структурой цинковой обманки с атомной геометрией релаксированной поверхности.

В работах [11, 12] были опубликованы данные, которые можно рассматривать как обоснование возможностей интерполяции изложенных закономерностей на другие соединения (рис. 1.6). Их можно рассмат-

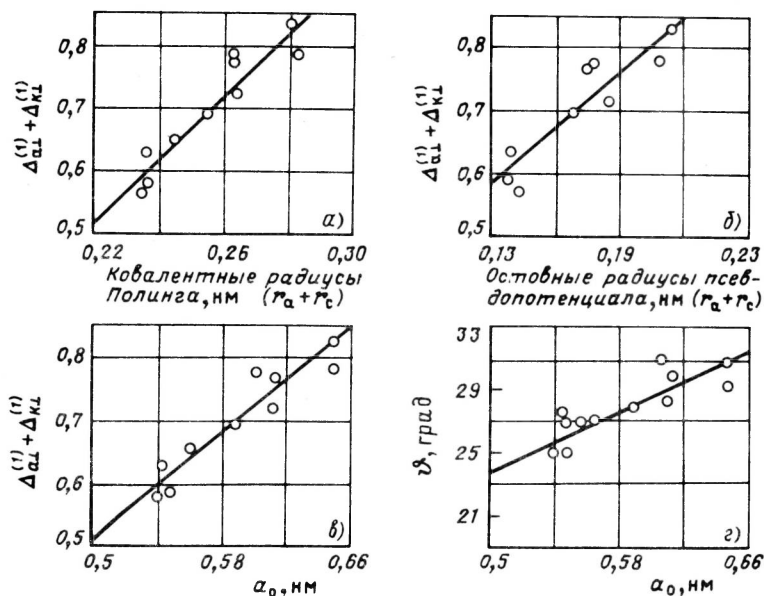


Рис. 1.6. Корреляционные зависимости нормальных к плоской поверхности смещений ионов $\Delta_{a\perp}^{(1)}$, $\Delta_{k\perp}^{(1)}$ от радиусов ионов и параметра решетки, а также угла наклона линии связи анион—катион к плоскости поверхности от параметра решетки бинарных соединений с ионно-ковалентной связью

ривать как первое свидетельство того, что размер элементарной ячейки или радиусы ионов (атомов) могут играть важную роль в формировании поверхностной структуры при заданной кристаллической решетке. Как упоминалось выше, эта связь с параметром кристаллической решетки следует и из квантово-химических расчетов для бинарных соединений и расчетов структуры малоатомных молекул. Так, получена обратно пропорциональная зависимость между углами связей в гидридах элементов пятой группы (N, P, As) и их длинами связей. Это согласуется с экспериментальными результатами и с данными рис. 1.6.

Таким образом, в соединениях со структурой цинковой обманки поверхность (110) перестраивается значительно больше, чем в других веществах и, в частности, в ионных кристаллах. Причиной значительной релаксации поверхности является регибридизация связей аниона и катиона.

1.2.2. Поверхность $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ соединений со структурой вюрцита

Для кристаллов с гексагональной сингонией, к которым относится вюрцит, обычно используют не индексы Миллера, а четырехзначные индексы Бравэ. На рис. 1.7, помимо миллеровской системы в гексагональной установке, показана и дополнительная ось $u = x - y$, поясняющая индексацию Бравэ. Координатная плоскость xoz , показанная на этом рисунке, параллельна плоскостям $\{010\}$ по индексам Миллера в гексагональной установке или плоскостям $\{10\bar{1}0\}$ в индексах Бравэ.

Соединения со структурой вюрцита имеют два типа неполярных поверхностей — $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$. Последняя нормальна плоскости (см. рис. 1.7). Плоскость $(10\bar{1}0)$ имеет два атома в элементарной плоской ячейке, а плоскость $(11\bar{2}0)$ — четыре атома в элементарной ячейке. Плоскость поверхности $(10\bar{1}0)$ состоит из чередующихся цепочек

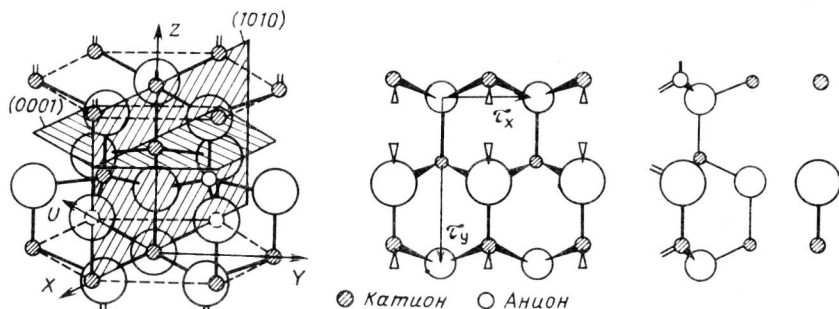


Рис. 1.7. Кристаллическая структура вюрцита (ZnO) с плоскостями сечения $(10\bar{1}0)$ и (0001) (плоскость $(11\bar{2}0)$ перпендикулярна плоскости чертежа) и расположение атомов на поверхности $(10\bar{1}0)$ (вид сверху и сбоку)

анионов и катионов, несколько смещенных относительно середины, с расположенными друг против друга анионами и катионами. Плоскость поверхности $(11\bar{2}0)$ составляют зигзагообразные, расположенные параллельно друг другу цепочки из анионов и катионов. Каждый поверхностный анион (катион) в плоскости $(10\bar{1}0)$ связан с катионом (анионом), расположенным в этой же плоскости, и двумя другими катионами (анионами), лежащими в ближайшем к поверхности слое. В плоскости $(11\bar{2}0)$, которая по отношению к плоскости $(10\bar{1}0)$ повернута на угол 30° около оси z (следовательно, около связи анион-катион, расположенной в плоскости $(10\bar{1}0)$), каждый анион (катион) связан с двумя катионами (анионами), расположенными около него с двух сторон в зигзагообразной цепочке, и с одним катионом (анионом), располагающимся в близлежащем слое [13].

Для поверхности $(10\bar{1}0)$, как это видно на рис. 1.7, ось симметрии элементарной ячейки параллельна оси τ_x и проходит через центр поверхностной ячейки. Межатомные связи также расположены симметрично относительно этой оси, что исключает любое относительное смещение ионов в направлении, параллельном оси τ_x . Исследования методом ДЭНЭ поверхностей $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ ZnO и CdS показали, что размеры элементарных ячеек на поверхности соответствуют размерам элементарной ячейки в объеме. Из этого следует, что данные поверхности представляют собой идеальную границу кристалла, т.е. нерелаксированную поверхность. Анализ данных дифракции на поверхности $(10\bar{1}0)$ ZnO свидетельствовал в пользу релаксации, в которой поверхностный анион и катион смещаются внутрь объема. Смещение аниона составляет $0,05 \pm 0,01$, а катиона — $0,045 \pm 0,01$ нм. Помимо этого выявлено поперечное смещение атомов цинка на $0,013$ нм вдоль направления τ_y . Предполагается, что главный источник смещения — это несбалансированные силы кулоновского взаимодействия, приводящие к подобной же реконструкции поверхности (100) ионного кристалла. По сравнению с плоскостью (100) ионного кристалла уменьшение потенциала Маделунга в плоскости $(10\bar{1}0)$ вюрцита значительно больше (18% по сравнению с 4%, см. табл. 1.3), что и вызывает заметные смещения атомов. Большее погружение катионов обусловлено их меньшими размерами. Релаксация второго слоя не обнаружена.

Отсутствие релаксации на поверхности $(11\bar{2}0)$ может служить индикатором влияния локальной координации на атомную структуру поверхности. Ее особенность состоит в том, что каждый поверхностный анион (катион) связан с двумя катионами (анионами), расположенными в плоскости поверхности, и только с одним катионом (анионом) в следующей плоскости. Кроме того, элементарная ячейка поверхности характеризуется значительно меньшим числом элементов симметрии, что также может обеспечивать повышенную стабильность поверхности и препятствовать дифференциальным вертикальным смещениям атомов цинка и кислорода, которые могли бы привести к значительной ди-

сторсии элементарной ячейки. Однако нельзя исключить и влияние примесей на стабилизацию поверхностной структуры, так как они способны выполнять роль структурных стабилизаторов. Оксид цинка и другие соединения со структурой вюрцита, исследованные к данному моменту, имеют значительно большую концентрацию примесей, чем кремний или германий, на которых обнаружен эффект стабилизации структуры (1×1) на поверхности (111).

1.2.3. Полярные поверхности

По сравнению с неполярными атомные геометрии полярных поверхностей изучены значительно меньше. Несмотря на многочисленные сообщения о наблюдении реконструкции этих поверхностей, начиная с середины 60-х годов количественные данные имеются только в отдельных случаях. Причина этого — сложность преобразований, наблюдавшихся на большинстве полярных поверхностей. Например, поверхность (100) GaAs (см. рис. 1.6) имеет по меньшей мере шесть поверхностных реконструкций, неявно зависящих от отношения числа анионов к числу катионов в усредненных элементарных ячейках внешних атомных слоев. Детали наиболее сложных из этих геометрий лежат за пределами возможностей ДЭНЭ и других структурно-чувствительных методов исследования.

Типичный пример полярных поверхностей дают соединения со структурой каменной соли. Из кристаллографических данных следует, что все межплоскостные расстояния в плоскости (111) одинаковы между собой.

Поверхность (111) MgO имеет гексагональную дифракционную картину, типичную для структуры (1×1), которая количественно не изучена. Однако установлено, что после ионного травления и прогрева при температуре 900 K на ней появляются три группы фасеток (100). Эти фасетки образуют угол $54,7^\circ$ с плоскостью поверхности (111). После прогрева при 1370 K размер фасеток увеличивается почти до 200 нм. Из этого можно сделать вывод, что для преобразования геометрии атомов на поверхности (111) MgO необходима определенная затрата энергии, т.е., как и во многих других случаях, поверхность (111) MgO относительно стабильна. Эти результаты качественно согласуются с расчетами стабильности поверхностей, использующими различие констант Маделунга (см. табл. 1.2). Из сравнения значений χ_{Ms} , приведенных в этой таблице, следует, что поверхность (100) имеет наибольшую стабильность в структуре каменной соли.

Атомы в поверхностном и следующем за ним слоях в плоскости (111) структуры каменной соли, цинковой обманки или алмаза имеют одинаковую геометрию расположения, все они относятся к кубической структуре с плотной упаковкой. Однако поверхность MgO (111) имеет относительно устойчивую структуру типа (1×1), тогда как в цинковой

Таблица 1.6. Реконструкция полярных поверхностей бинарных соединений при различных способах их получения [10]

Вещество	Кристаллическая структура объема	Плоскость поверхности	Способ получения поверхности	Структура поверхности (симметрия)	Примечания
MgO	Кубическая	(111)	Химическое травление Ag^+ и прогрев	1×1	Фасетки (100)
CoO	"	(111)	Окисление Co (0001)	1×1	Сжатие верхнего слоя кислорода на 15%
GaAs	Цинковая обманка	(100)	Молекулярно-лучевая эпитаксия $T = 820 \div 930$ К	4×6 1×6 $C(8 \times 2)$ $C(4 \times 4)$	$\left. \begin{matrix} 8/8 \\ 7/8 \\ 4/8 \end{matrix} \right\}$ отношение числа анионов к числу катионов в элементарной ячейке
			То же	1×1 2×2	Избыток аниона
	"	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ As	Молекулярно-лучевая эпитаксия $T = 650$ К $T = 770$ К	2×2 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19}) 23,4^\circ$	Стабилизирован As Стабилизирован Ga
			Ag^+ и прогрев 720 К Молекулярно-лучевая эпитаксия $T = 650$ К $T = 770$ К	3×3	Фасетки (110) при 870 К
GaSb	"	$(111)Ga$ $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})Sb$	Ag^+ и прогрев $T = 670$ К	2×2 3×3	Стабилизирован "
				$(\sqrt{19} \times \sqrt{19}) 23,4^\circ$	

Таблица 1.6 (продолжение)

Вещество	Кристаллическая структура объема	Плоскость поверхности	Способ получения поверхности	Структура поверхности (симметрия)	Примечания
InAs	”	(111)In ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)As	Ag ⁺ и прогрев То же	2 × 2 3 × 3	Образование фасеток до образования структуры
InSb	”	(111)In ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)Sb	Ag ⁺ и прогрев То же	2 × 2 3 × 3	
InP	”	(100)	Ag ⁺ и прогрев 600 К Длительный прогрев	2 × 2 4 × 1 4 × 2	Возможно загрязнение Диффузные полосы
CdTe	”	(111)Cd	Ag ⁺ без прогрева	1 × 1	
ZnO	Вюрцит	(0001) Zn	Скол в вакууме и прогрев < 870 К, и прогрев < 1120 К, и прогрев < 1120 К	1 × 1 1 × 1 2 × 2 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 30°	Фасетки, ступени Сжатие верхнего слоя на 0,02 ± 0,01 нм Области с разной реконструкцией
		(000 $\bar{1}$) O	Скол в вакууме Ag ⁺ и прогрев < 1120 К	1 × 1 1 × 1	Фасетки, ступени Релаксация неизвестна
CdS	”	(0001)Cd (0001)	Ag ⁺ и прогрев < 570 К Ag ⁺ и прогрев < 570 К	1 × 1 1 × 1	Гексагональная симметрия
TiO ₂	Рутил	(100)	Ag ⁺ и прогрев ~ 1270 К	1 × 1	Фасетки (114), (110), фасетки со структурой (2 × 1)
TiS ₂	CdI ₂	(0001)	Ag ⁺ и прогрев Скол в вакууме	1 × 1	Сжатие S–Ti на 5%

обманке и в структуре алмаза эта поверхность сложным образом реконструирована. Это объясняется изменением доли ковалентной связи в данных соединениях. На поверхности такая связь регидризуется, и именно это дает предпосылки к изменению угла между связями поверхностного атома (например, у алмаза), тогда как при наличии чисто ионного характера связи (каменная соль) зависимость от угла полностью отсутствует, а разбаланс кулоновских сил приводит только к равномерному сжатию первого атомного слоя.

В соединениях со структурой цинковой обманки, по данным ДЭНЭ, все типы полярных поверхностей (111), (100) имеют несомненные признаки неидеальности [10]. На дифракционных картинах появляются характерные рефлексy с нецелочисленными индексами, возникающие из-за различий групп симметрии на поверхности и в объеме, а также полосы, показывающие образование фасеток, которые всегда соответствуют ориентации наиболее стабильных неполярных (110) атомных плоскостей. Основные данные по реконструкции поверхностей, полученные экспериментально для различных соединений, приведены в табл. 1.6.

Поверхности (0001) и (000 $\bar{1}$) соединений со структурой вюрцита имеют характерные, легко различимые, признаки (см. рис. 1.7). Более полно были исследованы катионная — (0001) и анионная — (000 $\bar{1}$) поверхности ZnO и CdS. После ионного травления с прогревом в сверхвысоком вакууме получают дифракционную картину со структурой (1 × 1) без признаков реконструкции. Однако эта картина имеет ось симметрии шестого порядка, что несовместимо с идеально ограниченной плоскостью поверхности. Пока еще остается невыясненным, является ли такая шестикратная симметрия проявлением поверхностной атомной релаксации или она означает существование различно ориентированных доменов на поверхности кристалла. Тем не менее на основе ранних исследований методом ДЭНЭ этой поверхности со структурой (1 × 1) сделан вывод о том, что на плоскости поверхности (000 $\bar{1}$), т.е. на кислородной плоскости, нет релаксации. Противоположная поверхность (0001), т.е. плоскость атомов Zn, релаксирует, так как расстояние между ней и соседней плоскостью уменьшается на $0,02 \pm 0,01$ нм.

1.3. ЭЛЕМЕНТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

1.3.1. Кристаллы с ковалентной связью

Особенности ковалентной связи хорошо описываются с позиций квантовой механики. Для кристаллов со структурой алмаза sp^3 -гибридные орбитали будут иметь тот же вид, а их энергию можно вычислить по уравнению (1.16). В случае кристаллов (или молекул) с одинаковыми атомами энергия ионной связи, как это следует из (1.17), тождественно равна нулю.

Напомним, что гибридные орбитали не являются собственными функциями гамильтониана системы. Это означает, что матричные элементы гамильтониана для различных гибридных орбиталей могут иметь ненулевые значения. Допуская, что матричные элементы гамильтониана по ортогональным атомным орбиталям одного и того же атома равны нулю, а симметрия кристалла достаточно высока и позволяет пренебречь матричными элементами между различными атомными состояниями, получим энергию металлической связи в виде

$$\epsilon_{\text{мет}} = \langle h_i | \hat{\mathcal{H}} | h_j \rangle = \frac{1}{4} (\epsilon_p - \epsilon_s). \quad (1.21)$$

Основной чертой ковалентных кристаллов является большая величина расщепления на связывающие и разрыхляющие состояния по сравнению с шириной энергетических зон. Хорошо известно, что металлы отличаются от других типов твердых тел отсутствием энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Ширина последних определяется матричным элементом (1.21). Чем меньше зона запрещенных энергетических состояний, тем ближе свойства вещества к "металлическим". Количественно это выражается в степени металличности α_m , определяемой отношением

$$\alpha_m = \epsilon_{\text{мет}} / \sqrt{(\epsilon_{\text{ион}})^2 + (\epsilon_{\text{ков}})^2}. \quad (1.22)$$

Данное выражение с хорошей точностью совпадает с другими, имеющими более сложный вид.

Типичными представителями кристаллов с ковалентной связью являются алмаз, кремний и германий, расположенные в четвертой группе периодической системы. Элементам четвертой группы в твердой фазе наиболее свойственна огранка в виде октаэдра, а их структура подобна структуре цинковой обманки (см. рис. 1.2), если все атомы заменить на атомы Ge или Si.

Для образования в любой структуре какой-либо плоскости необходимо разорвать столько связей, сколько пересекает эта плоскость в объеме кристалла. Энергия, затрачиваемая на это, определяется плотностью связей в данной плоскости. При вычислении плотности связей необходимо учесть, что атом, находящийся в центре грани куба (см. рис. 1.2), попадает в две плоскости, а атом в вершине — в шесть плоскостей (111). Площадь треугольника плоскости (111), построенного на трех вершинах куба, равна $8d^2/\sqrt{3}$, где d — длина связи или расстояние между ближайшими соседями. Она пересекает $3/6 + 3/2 = 2$ связи, откуда плотность связей равна $\sqrt{3}/4d^2$. Аналогично находят плотность связей на поверхности (100), равную $3/4d^2$, а на (110) — $3\sqrt{2}/8d^2$. Сравнение этих значений показывает, что минимальная энергия затрачивается на образование плоскости (111). Проводя всевозможные плоскости (111) в кубе, находим, что возможны две формы огранки таких кристаллов — тетраэдр и октаэдр; с учетом меньшего отношения поверхности к объему

для октаэдра получаем, что наиболее выгодная огранка будет октаэдром. Дальнейшему уменьшению поверхностной энергии способствует замена вершин октаэдра плоскостью (100), поэтому получается, что наиболее выгодна огранка в виде кубоктаэдра. Это подтверждается экспериментально, хотя огранка зависит и от процесса кристаллизации. Раскалывание таких кристаллов проходит по поверхности (111), хотя можно получить и поверхность (100).

Эти два типа поверхности германия и кремния широко используются для наращивания эпитаксиальных слоев металлов в технологии создания полупроводниковых приборов. Именно поэтому их исследованию уделено очень большое внимание.

1.3.2. Структура поверхности (111) полупроводников

Чистые поверхности (111) Ge и Si обычно получают сколом в сверхвысоком вакууме. Методом ДЭНЭ [10] обнаружена их метастабильная структура (2×1) . Эта структура при нагревании кремния в вакууме примерно до 650 К необратимо переходит в структуру Si (111) — (7×7) . В Ge температура подобного же перехода на 200 К ниже, а конечная структура Ge (111) — (2×8) . Никакими другими способами структуру (2×1) на поверхности этих кристаллов получить не удастся. Картины рефлексов ДЭНЭ от поверхности (111) показывают, что на отожженных поверхностях всегда имеются участки с тремя типами доменов, в которых элементарные ячейки поверхностных структур кремния и германия расположены под углом 120° относительно друг друга. Это обуславливает наличие трех равноправных направлений на поверхности (111) и приводит к тому, что дифракционные картины от чистых отожженных поверхностей (111) Si и Ge имеют симметрию третьего порядка, тогда как элементарные ячейки поверхностных структур имеют ось симметрии первого порядка.

Структуру Si (111) — (7×7) можно также получить на химически полированной поверхности, а также после ионного травления и прогрева при 1370 К. В процессе прогрева сколотой поверхности кремния при 1170 К появляется нестабильная структура Si (111) — (1×1) [8], которую можно стабилизировать примесями металла. Структура (1×1) создается также при лазерном отжиге поверхности кремния.

Структура нерелаксированной поверхности (111) ковалентного кристалла показана на рис. 1.8, а. Из структуры объема кристалла видно, что каждый атом поверхности связан с тремя атомами второго слоя. Отсутствие четвертой связи у поверхностных атомов должно привести к изменению трех оставшихся. Результатом таких видоизменений может быть регибридизация связей, аналогично тому, как это происходит на поверхности арсенида галлия и ему подобных полупроводников.

Анализ картины рефлексов ДЭНЭ на поверхности Si (111) — (1×1) , стабилизированной примесью теллура, показал, что на этой поверхности

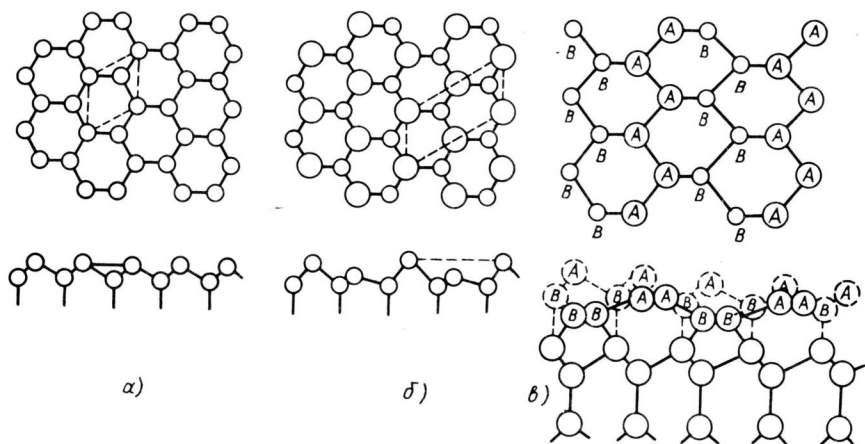


Рис. 1.8. Модели реконструкции поверхности (111) кремния с образованием сверхструктуры (2×1):

а — нерелаксированная поверхность; *б* — "буклированная" поверхность; *в* — модель цепей с π -связями

имеется дальний порядок и наблюдаются однородные вертикальные смещения самого верхнего слоя атомов кремния. Уменьшение расстояния между внешним и последующим слоями оказалось равным 0,016 нм (т.е. изменение составило 20%). Для поверхности, полученной лазерным отжигом, уменьшение межслойного расстояния было равным 0,02 нм (25%). Оказалось также, что релаксирует не только самый внешний, но и подповерхностные слои (второй слой релаксирует на 0,007 нм, т.е. на 3%). Эти результаты очень хорошо согласуются между собой в пределах погрешности анализа и возможных различий в атомной геометрии этих двух поверхностей, связанных со способами их получения. Заметим, что данные, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), не подтверждают наличие заполненных поверхностных состояний внутри запрещенной зоны поверхности Si (111) — (1×1) , предсказываемых расчетом этих состояний в одноэлектронном приближении.

Поверхностная структура типа (2×1) для Si и Ge может быть получена так же, как и для GaAs [14]. Предполагая регибридизацию с передачей заряда между соседними поверхностными атомами, в работе [14] удалось предсказать существование "буклированной" поверхности, состоящей из альтернативных приподнятых или опущенных рядов атомов, параллельных направлению $[110]$ (рис. 1.8, *б*). Эту модель проверяли по данным динамики ДЭНЭ и, несмотря на полученное повторение геометрических параметров двух самых верхних слоев, можно признать, что эксперимент и расчет по этой модели согласуются только качественно.

Дальнейшее расхождение модели "буклированной" поверхности с экспериментом возникло при измерении химического сдвига остовных электронных уровней энергии атомов кремния [15]. Экспериментальные результаты, полученные методом ФЭС, дают значение сдвига всего лишь 0,6 эВ, тогда как вследствие переноса заряда к приподнятому слою от опускающегося слоя этот сдвиг должен быть равным примерно 3 эВ. Кроме того, симметрия и внутризонная дисперсия поверхностных состояний, измеренная методом ФЭСУР, при наличии поляризации падающего света не соответствует модели "буклированной" поверхности. Чтобы устранить это несоответствие, предприняты попытки ревизии определения структуры методом ДЭНЭ, которые, однако, не откорректировали ранее полученные результаты. Недавно предложена иная модель поверхности (2×1), основанная на образовании цепочек π -связей [15–17]. Схема реконструкции поверхности, соответствующая этой модели, показана на рис. 1.8, в. На этом рисунке видно, что модель π -цепей предполагает более кардинальную перестройку приповерхностного слоя, затрагивающую не только верхний слой. В соответствии с этой моделью изменение электронной конфигурации связей между первым и вторым слоями приводит к тому, что атомы второго слоя поднимаются на уровень первого слоя и образуют зигзагообразную цепочку π -связей вдоль направления $[110]$. Соседние атомы поверхностного слоя смещаются вниз на уровень второго слоя и образуют другую цепь π -связей с атомами второго слоя. Показано, что эта модель уменьшает поверхностную энергию [17], обеспечивает правильную симметрию, дисперсию энергии в поверхностной зоне и сдвиг остовных уровней на поверхности [17–21]. Однако опубликованных данных по ДЭНЭ, учитывающих данную модель, пока нет.

Структуру Si (111) – (7×7) интенсивно изучали методом ДЭНЭ. Из предложенных ранее моделей этой структуры наиболее значительными являются вакансионная модель, модели буклированной и рифленой поверхности [8]. Предложена также модель, согласно которой данная структура поверхности образуется несоприкасающимися гексагональными кольцами с π -связями из шести атомов кремния, окружающих центральный атом [22, 23]. Привлекательность этой модели состоит лишь в том, что она согласуется с наличием необратимого перехода структуры (2×1) в структуру (7×7) и существованием оси третьего порядка в картине рефлексов ДЭНЭ. В другой работе [24] поверхность Si (111) – (7×7) моделируется в виде поднимающихся и опускающихся террас, начинающихся с пересечения ступенек. Там же приведены аргументы в пользу того, что модель "буклированной" поверхности не соответствует элементарным полупроводникам, несмотря на согласие с экспериментом, наблюдающееся для полупроводников типа $A^{III}B^V$ с ионно-ковалентной связью, например для поверхности (100) соединений со структурой цинковой обманки. Эти представления основаны на минимизации общей энергии и расчетах поверхностных зон.

В одной из моделей рассматривается также элементарная ячейка, которая содержит треугольные двухслойные островки, связанные между собой тремя (100) микрофасетками. Наличие островков было подтверждено экспериментами по рассеянию атомов Не на таких поверхностях [25]. Систематический анализ ДЭНЭ по этим моделям пока еще не удалось осуществить вследствие малости размера элементарной ячейки и сложности ее геометрии. Затруднительна и оценка достоверности выводов, основанная на результатах, полученных другими методами, такими, как минимизация энергии или ФЭС. Это связано с большой неопределенностью в поверхностных потенциалах и существующих механических напряжениях, которые являются прямым следствием поверхностной реконструкции. Поэтому исследование поверхностных структур представляет собой и сейчас широкое поле деятельности исследователей и даст множество интересных результатов, а возможно, и приведет к пересмотру некоторых из существующих моделей реконструкции.

Таким образом, реконструкция поверхности является общим свойством твердого тела, которое позволяет считать кристалл двухфазной системой. Пренебрежение воздействием одной из фаз на тот или иной гетерогенный процесс возможно лишь тогда, когда определенные количественные отношения "эффекта вклада" данных фаз позволяют это сделать.

ГЛАВА 2

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

При расчете энергии атомов и молекул широко используется принцип Борна—Оппенгеймера, позволяющий отделить движение электронов от колебания ядер. Аналогичный подход дает возможность любое твердое тело разделить на две подсистемы — электронную и фононную. Энергия первой состоит главным образом из энергии валентных электронов, изменяющейся в результате внешних воздействий и параметров состояния*. Энергия второй подсистемы складывается из кинетической и потенциальной энергий колебания остовных ионов. Такое разделение позволяет оперировать со спектром разрешенных электронных состояний и его заполнением электронами, что совместно с фононным спектром и электрон-фононным взаимодействием дает возможность описывать многие макроскопические свойства твердого тела.

* Внутренние электронные оболочки в общем случае тоже должны быть включены в электронную подсистему. Однако ввиду того, что энергию внутренних электронов с большой точностью можно считать неизменной, она может быть включена в виде константы или исходной точки отсчета.

Данные, изложенные в предыдущей главе, показывают, что геометрическое расположение частиц в поверхностном слое отличается от такового в объеме. Эти изменения неразрывно связаны с изменением энергии электронов вблизи этих частиц и образованием собственных поверхностных состояний. Но, помимо этого, поверхность наиболее подвержена изменениям, вносимым чужеродными частицами, при адсорбции которых возникают несобственные поверхностные состояния. В данной главе рассматриваются только собственные поверхностные состояния.

Для РФХГС сведения о поверхностных состояниях имеют первостепенное значение в силу того, что и свет, и ионизирующее излучение взаимодействуют в основном с электронной подсистемой. Если, например, для выбранной плоскости поверхности в данном веществе известно, что запрещенная зона монотонно уменьшается при приближении к поверхности и отсутствует поверхностный изгиб зон, то это является надежным основанием для предположения о повышенной концентрации неравновесных электронов и дырок на поверхности. Наличие изгиба зон в ту или иную сторону также указывает на возможность существования повышенной стационарной концентрации электронов или дырок на поверхности. Все это, естественно, влияет как на процесс, так и на результат взаимодействия ионизирующего излучения с поверхностью твердого тела.

К сожалению, измерить электронные свойства поверхности — далеко не просто. Поэтому во многих случаях приходится удовлетворяться расчетными данными или косвенными экспериментами. Вместе с тем необходимо признать, что и эти сведения важны.

2.1. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Щелочно-галогидные соединения. Поверхность ионных кристаллов, как ясно из изложенного в гл. 1, скомпонована намного проще поверхности кристаллов с ковалентными и ионно-ковалентными связями. Так как основной вклад в поверхностную энергию обуславливает электростатическое взаимодействие, изменение электронных состояний на поверхности будет выражаться изменением константы Маделунга при приближении к поверхности (см. табл. 1.2). С помощью этих значений можно показать, что на поверхности (100) кристаллов со структурой каменной соли ширина запрещенной зоны всего лишь на 2% меньше, чем в объеме, тогда как на поверхности (211) это уменьшение составляет уже 30%. С учетом ширины валентной зоны и зоны проводимости в объеме и на поверхности получим зонную схему ионного кристалла (рис. 2.1, *a*), где видны качественное уменьшение ширины запрещенной зоны при приближении к поверхности и поверхностные электронные состояния при условии сохранения нейтральности в каждой элементарной ячейке и отсутствия дефектов.

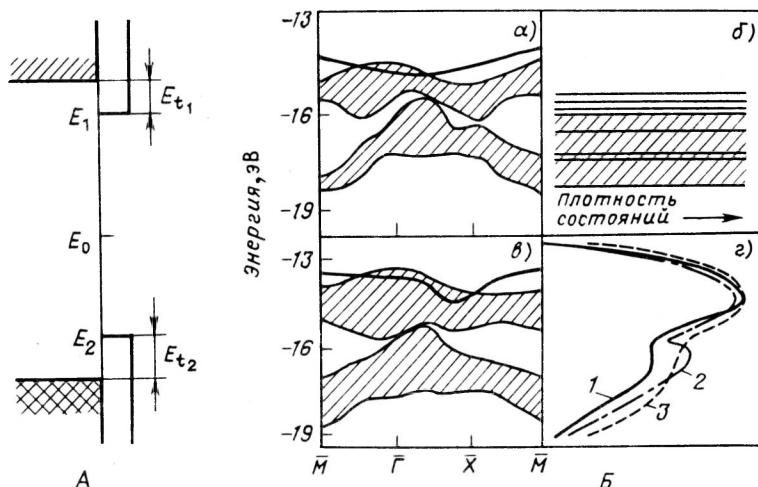


Рис. 2.1. Полуклассическая модель собственных поверхностных состояний ионного кристалла (А) и электронная структура поверхности (100) кристалла LiF (Б):

а – зонная структура, рассчитанная методом Малликена–Рюденберга для трех слоев на подложке; б – система уровней для кластера $(\text{LiF})_{12}$, полученных методом ЧПДП; в – зонная структура, вычисленная методом Малликена–Рюденберга для пластины из 6 слоев; г – плотности электронных состояний для “объемного” кристалла (1), пластины из 6 слоев (2) и экспериментальная кривая, полученная методом ФЭС (3). На рис. а, в жирной линией показаны зоны, связанные с атомными орбиталями на поверхности. Сплошной линией выделены состояния, образованные на 70% и более из орбиталей поверхностных атомов

Экспериментальные исследования электронной структуры поверхности ионных кристаллов практически отсутствуют, в связи с чем приходится ограничиваться расчетными данными [26, 27]. Наиболее простым для теоретического анализа представителем ИГК является LiF. Электронная структура поверхности (100) этого соединения рассчитывалась методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) и Малликена–Рюденберга (МР) с использованием модели молекулярных кластеров (МК) и квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (РЭЯ), а также с помощью обычного зонного подхода. В расчетах, основанных на квазимолекулярных моделях, рассматривались три плоскости, расположенные на равном межионном расстоянии от поверхности полубесконечного кристалла (подложки), влияние которого учитывалось только электростатическим полем. В зонном расчете анализировалась структура, представленная бесконечной в двух направлениях пластиной, содержащей от трех до восьми слоев. Первая и последняя плоскости моделировали поверхность. При достаточной толщине пластины средние слои должны были бы воспроизводить закон дисперсии бесконечного (“объемного”) кристал-

Таблица 2.1. Эффективные заряды q_k и q_a (в единицах e) и матричные элементы кристаллического поля (эВ) для трех слоев поверхности (100) кристалла LiF [26]

Модель	Номер слоя	q_k	q_a	ϵ_k , эВ (кДж/моль)	ϵ_a , эВ (кДж/моль)
МК	1	0,915	-0,913	7,84 (755)	-11,02 (-1061)
	2	0,899	-0,901	7,51 (723)	-11,35 (-1093)
	3	0,916	-0,916	7,67 (739)	-11,46 (-1104)
РЭЯ	1	0,788	-0,783	6,10 (587)	-9,41 (-906)
	2	0,754	-0,759	5,63 (539)	-9,55 (-920)
	3	0,788	-0,788	5,99 (577)	-9,71 (-935)

ла. Потенциалы кристаллического поля в различных плоскостях учитывали перераспределение электронной плотности между плоскостями и различие эффективных зарядов анионов и катионов в каждой плоскости. Расчеты МК проводились методом ЧПДП, а в модели РЭЯ – методами МР и ЧПДП. Для сопоставления результатов расчетов, полученных двумя методами в различных моделях, выделялись следующие основные характеристики: 1) эффективные заряды катионов и анионов в разных плоскостях; 2) вклад атомных орбиталей ионов различных плоскостей в молекулярные орбитали одноэлектронных состояний в валентной зоне (ВЗ); 3) потенциалы кристаллического поля на анионах и катионах в разных плоскостях.

Заряды одноименных ионов в каждой плоскости несколько различаются из-за их неэквивалентности. Эта разница объясняется недостатком аппроксимации обрванных связей электростатическим полем Маделунга. Кроме того, одноэлектронные состояния вершины ВЗ в основном обусловлены атомными орбиталями поверхностных ионов (более 70%), а последовательность состояний, представленная в табл. 2.1, соответствует ходу изменения кристаллического потенциала в приповерхностных слоях.

По данным табл. 2.1 видно, что метод РЭЯ, в отличие от МК, дает одинаковые заряды ионов одного типа в каждой плоскости. В то же время заряды анионов и катионов несколько различаются, даже в одной плоскости вблизи поверхности. Кроме того, не наблюдается непосредственной корреляции одноэлектронных состояний в зависимости от расположения ионов (аналогичного полученному в методе МК), что связывается с меньшей относительной разницей значения потенциала для разных плоскостей, обусловленной меньшими значениями заряда ионов. В модели РЭЯ молекулярные орбитали состояний у верхней границы ВЗ содержат атомные орбитали ионов первой и третьей плоскостей. На рис. 2.1, б показаны результаты расчета электронных состояний вблизи поверхности (100) кристалла LiF в модели трех слоев на подложке зонной программе методом Малликена–Рюденберга с потенциалом, по-

лученным из расчета РЭЯ (Li_4F_4). Наблюдается заметное отщепление поверхностных состояний от границ ВЗ. Однако в состоянии вблизи вершины ВЗ в точке Γ вклад атомов первого слоя не превышает в среднем 50%.

На основании этих расчетов можно сделать вывод о том, что разрыв химической связи ионов, расположенных вблизи поверхности, даже в случае ионных кристаллов, приводит к перераспределению электронной плотности между приповерхностными плоскостями кристалла, что необходимо учитывать при изучении поверхности. Так, в кристалле LiF рассчитанное увеличение эффективных зарядов анионов на $0,03e$ приводит к повышению уровней энергии обусловленных ими молекулярных орбиталей (или дырочных поверхностных состояний) на $0,25$ эВ ($0,04$ адж). Такое же увеличение [на $0,2$ эВ ($0,03$ адж)] получено и методом поверхностных функций Грина для KCl .

На примере кристалла LiF была рассмотрена электронная структура пластины из шести слоев. На рис. 2.1, *Б* приведены соответствующий закон дисперсии и плотность состояний. На заштрихованную область непрерывного спектра накладывается кривая закона дисперсии для электронов, более чем на 70% локализованных на поверхностных атомах. Вблизи точек \bar{M} и \bar{X} эти состояния отщепляются и переходят в запрещенную зону на $0,1$ – $0,2$ эВ ($0,016$ – $0,032$ адж). Вблизи вершины ВЗ локализованы преимущественно p -орбитали поверхностных атомов, ориентированные параллельно поверхности, а оставшиеся $2^e p$ -орбитали расположены около середины ВЗ. Плоскость поверхности несет на себе суммарный заряд $-0,0013e$, второй от поверхности слой ионов несет заряд $+0,0013e$, а последующие плоскости становятся уже нейтральными. С учетом этого можно получить загиб зон вверх, способствующий локализации дырочных центров на поверхности кристаллов ШГК. При обсуждении значений, полученных в приведенных выше расчетах и в оценочных расчетах методом потенциала Маделунга, предпочтительно, конечно, следует отдать более строгим методам. Однако необходимо также помнить, что окончательное решение выносится экспериментом. Поэтому простые и доступные каждому оценки методом потенциала Маделунга часто могут способствовать пониманию того или иного неравновесного процесса в ионных кристаллах.

Ионные оксиды металлов. Типичным представителем ионных оксидов являются оксиды щелочноземельных элементов, имеющие ГЦК-структуру типа NaCl . Сравнительное исследование электронного строения объема и поверхности расчетными методами дано в работе [27]. На рис. 2.2, *а* показаны кластеры, на которых базировались расчеты электронной структуры в объеме кристалла и на его поверхности (100). Для кластера $(\text{MgO}_6)^{10-}$ верхние заполненные электронные уровни (рис. 2.2, *б*) состоят в основном из $2p$ -орбиталей атомов кислорода и образуют валентную зону в объеме. Самые нижние незанятые уровни энергии состоят из $3s$ - и $3p$ -орбиталей иона магния соответственно.

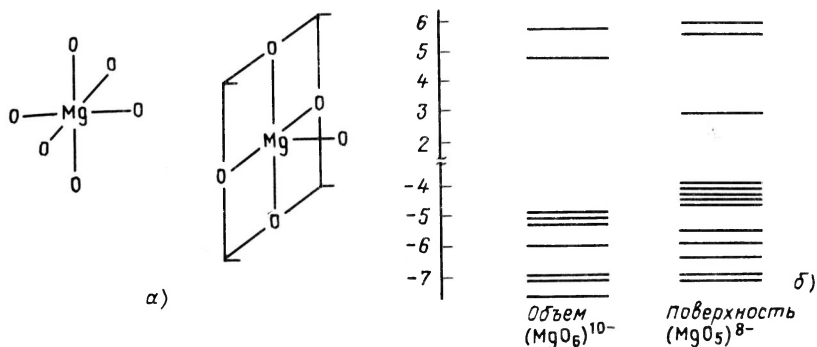


Рис. 2.2. Модель кластеров $(\text{MgO}_6)^{10-}$ и $(\text{MgO}_5)^{8-}$ (а) и электронная структура этих кластеров (б), моделирующих объем и поверхность оксида магния

С ростом размера кластера эти уровни уширяются и трансформируются в зону проводимости. В малоатомном кластере (см. рис. 2.2, а) нижние уровни катиона обычно расположены несколько выше по сравнению с положением дна зоны проводимости кристалла.

В кластере $(\text{MgO}_5)^{8-}$, уровни которого отражают относительное расположение "поверхностной" валентной зоны, верхние состояния сдвинуты в сторону больших значений энергии по сравнению с верхними уровнями кластера $(\text{MgO}_6)^{10-}$. Из этого следует, что поверхность кристалла имеет относительно объема отрицательный заряд и, соответственно этому, изгиб зон вверх при приближении к поверхности.

У поверхности наблюдаются и другие, более значительные изменения, связанные с изменением кристаллического поля на поверхности. Нормальный к поверхности компонент электрического поля смещает $3s$ - и $3p$ -орбитали катиона, образуя sp -гибридные орбитали $11a_1 (|3s\rangle + |3p_z\rangle)$ и $12a_1 (|3s\rangle - |3p_z\rangle)$. Из-за уменьшения потенциала при переходе в вакуум из кристалла в расчетах получена разность между значениями энергии уровня $11a_1$ на поверхности и уровня $6a_{1g}$ объема кристалла, равная 1,9 эВ. Такая большая величина сдвига свидетельствует о возможности существования собственных поверхностных состояний на бездефектной поверхности кристалла MgO (100).

Отказ от простой модели кристалла, изображаемого в виде точечных зарядов, при таких расчетах обусловлен значительным сдвигом положения "центра масс" валентной зоны, ΔE_0 , и зоны проводимости; ΔE_{Me} на поверхности по сравнению с объемом. Вычисленные значения $\Delta E_0 = 0,63$ эВ и $\Delta E_{\text{Me}} = -0,47$ эВ существенно отличаются от значений сдвига в простой точечной модели, равных $\Delta E_0 = -\Delta E_{\text{Me}} = 0,9$ эВ. Эти различия связаны, с одной стороны, с увеличением степени ковалентности в ионной паре на поверхности по сравнению с объемом, а с другой — с изменением эффективного заряда поверхностных ионов. Из

расчетов следует, что заряд иона магния на поверхности (по Малликену) равен $+1,54e$, а в объеме $+1,67e$, разница составляет 8%.

Данные результаты согласуются с экспериментальными определениями, полученными методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭ) [27]. В этой работе сообщается о наблюдении перехода на незаполненное поверхностное состояние из валентной зоны с максимумом при 6,2 эВ, тогда как соответствующий переход в объеме наблюдается при 8,2 эВ. Отсюда следует, что поверхностное состояние акцепторного типа расположено на 2 эВ ниже дна зоны проводимости в объеме. Учитывая, что верхнее заполненное состояние на поверхности смещено вверх примерно на 0,8 эВ (см. рис. 2.2, б), ширина запрещенной зоны на поверхности меньше таковой в объеме кристалла на 2,5–3 эВ и составляет примерно 5,5 эВ.

Электронная структура поверхности других монооксидов, моделируемая кластером $(\text{MeO}_5)^{8-}$, по существу аналогична изображенной на рис. 2.2, б. Как показывают расчеты, большое значение напряженности электрического поля на атоме металла с d -электронами приводит к сдвигу и расщеплению d -уровня, а также к поляризации d -состояния и его смещению с $4s$ - и $4p$ -орбиталями подобно sp -гибридизации на поверхности MgO (100). Для иона никеля на поверхности NiO (100) энергия sp - и pd -гибридизации (0,03 и 0,3 эВ соответственно) недостаточна для образования поверхностных состояний, содержащих примесь d -орбиталей. На поверхности TiO (100) эти значения равны 0,8 и 1,4 эВ, т.е. сравнимы со значением 1,9 эВ энергии sp -гибридизации, ввиду чего поверхностная электронная структура TiO существенно отличается от объемной. А именно, в объеме $(3z^2 - r^2)$ -орбиталь не заполнена, а на поверхности из-за поляризации и гибридизации эта орбиталь частично заполнена. При последовательной замене иона от Ti^{2+} до Ni^{2+} это заполнение уменьшается, и на поверхности NiO (100), как и на поверхности MgO (100), локализуются только sp -гибридные поверхностные состояния. Так же как и в случае MgO (100), заряд ионов металлов на поверхности (100) меньше такового в объеме на 11% в TiO , 17% в MnO , 20% в FeO , 33% в CoO и на 26% в NiO . Соответственно этому увеличивается и степень ковалентности связи.

2.1.1. Локальные электронные состояния на поверхности, обусловленные дефектами структуры

Дефекты структуры или поверхностные примесные атомы очень часто создают локализованные электронные состояния в запрещенной зоне кристалла. Поверхностные дефекты могут существенно изменять вероятность протекания различных гетерогенных процессов. Конкретным примером этого может служить экзоелектронная эмиссия.

Поверхностные F - и V_2 -центры схематически изображены на рис. 2.3. Расчет показывает, что энергии уровней объемных и поверхностных

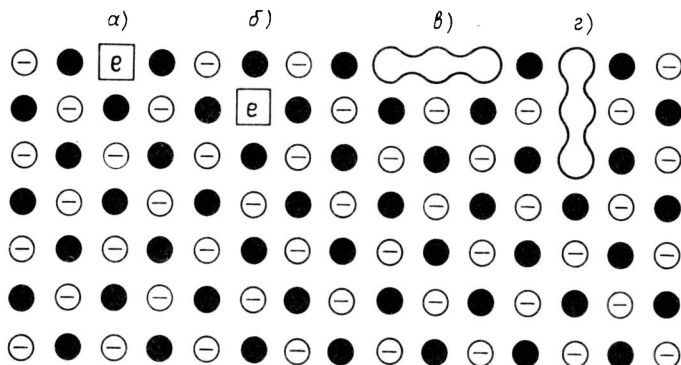


Рис. 2.3. Схема дефектов на поверхности (100) ШГК:

a – поверхностный F_s -центр; b – F -центр во втором от поверхности слое; v – V_2 (V_4)-центр на поверхности; z – V_2 (V_4)-центр, ориентированный по нормали к поверхностному слою

F -центров отличаются на 0,2–0,4 эВ, т.е. изменяются настолько же, насколько и вершина валентной зоны в объеме и на поверхности. Однако существенное изменение претерпевает распределение электронной плотности. Электрон поверхностного F_s -центра значительно сильнее делокализуется по ближайшим катионам, чем в объемном центре окраски. Аналогичное перераспределение только по собственным атомам получено для V_2 -центра. Так, при ориентации V_2 -центра нормально к поверхности заряд аниона на поверхности на $0,2e$ больше заряда аниона во втором слое. В отличие от F_s -центра, уровни V_2 -центра на поверхности почти не сдвигаются по энергии, но меняется их последовательность, что существенно для оптического поглощения этими центрами.

Наиболее существенно поверхность влияет на энергию радиационно-туннельного перехода между этими центрами. Делокализация F_s -центров повышает вероятность туннелирования, что может, например, значительно изменить процесс люминесценции. Получены следующие расчетные значения энергии радиационного туннелирования: $\epsilon_{изл} = 5,5$ эВ при рекомбинации F_s -центра с V_2 -центром во втором слое и $\epsilon_{изл} = 3,9$ эВ при рекомбинации поверхностного V_2 -центра с F -центром во втором слое. В обоих случаях энергия выше значения $\epsilon_{изл} = 2,8$ эВ энергии рекомбинации этой пары центров в объеме. Если такой туннельный переход может сопровождаться безызлучательной рекомбинацией с участием адсорбированной молекулы, то можно объяснить многие из наблюдавшихся радиационно-гетерогенных процессов, идущих с разрывом или образованием связей [28, 29].

Расчеты электронной структуры F_s -центров в MgO и других оксидах стимулировались наблюдением исчезновения сигнала ЭПР при адсорбции кислорода на поверхности [36, 38]. Так как не было ясности в том,

где должен располагаться центр электронного облака F_s^+ -центра, в модели точечных ионов методом Хартри—Фока вычислялась средняя энергия $1s$ - и $2p$ -орбиталей в зависимости от расстояния центра волновой функции от плоскости поверхности кристаллов MgO , содержащей вакансию аниона. Для сферически-симметричных компонентов потенциала получены следующие результаты: энергия $1s$ -состояния почти не изменяется при смещении центра почти до $0,4a_0$ (a_0 — борковский радиус), но имеет неглубокий минимум вблизи $0,2a_0$. Основное и первое возбужденное состояния F_s^+ -центра сдвинуты примерно на $0,8$ эВ в область больших значений энергии. Дальнейшее смещение центра электронных состояний от плоскости дает сначала небольшое повышение энергии уровней, а затем резкое падение до положения, при котором электрон локализуется на ближайшем катионе второго слоя. Иначе говоря, из этих расчетов следует нестабильность поверхностных F_s^+ -центров в кристаллах оксидов щелочноземельных металлов.

Расчет электронных состояний поверхностных дефектов в рамках кластерного приближения приведен в работе [36]. Получены значения энергии уровней кластера $(MgO)_9$, моделирующего бездефектную поверхность (100) , и кластера $(Mg_9O_8)^{n+}$, моделирующего анионную вакансию на поверхности (100) без электрона ($n = 2$), с одним и двумя электронами ($n = 1$ и 0 соответственно). Примерно 56% орбитального компонента дефекта дают ближайшие четыре катиона Mg , расположенные в плоскости поверхности, а ближайшие восемь анионов O дают 35%. Эти вклады незначительно изменяются для $n = 1$ и $n = 0$. По сравнению с плотностью состояний кластера $(MgO)_9$, уровни энергии кластера $(Mg_9O_8)^{2+}$ сдвинуты слишком сильно, так что зона проводимости последнего располагается ниже валентной зоны первого кластера. Этот сдвиг не получен для зарядовых состояний $n = 1$ и $n = 0$. Признав этот вывод справедливым, получим его следствие, которое состоит в том, что при образовании анионной вакансии на поверхности кристалла на ней сразу же локализуется один или два электрона из зоны проводимости. Это утверждение, по-видимому, не противоречит экспериментальным результатам, полученным при облучении MgO [30].

Кластерный подход дает возможность сравнить электронные состояния на ребре и в вершине куба с таковыми в объеме и на поверхности. Так, энергетическое состояние на вершине куба кристаллов MgO моделируется кластером $(Mg_4O_3)^{2+}$, а на ребре — кластером $(Mg_6O_4)^{2+}$. Эти расчеты показывают, что ширина запрещенной зоны уменьшается при смещении дефекта из объема в вершину куба в следующем порядке: объем \rightarrow поверхность \rightarrow ребро \rightarrow вершина угла куба. Кроме того, получено, что заряд иона уменьшается от $1,67e$ в объеме до $1,08e$ в вершине угла куба, что свидетельствует об увеличении степени ковалентности связи и соответствующем увеличении реакционной способности. Такой же вывод позволяет сделать и смещение локального уровня дефекта по запрещенной зоне ближе к потолку валентной зоны.

2.1.2. Точечные дефекты и зарядение поверхности

Наличие в запрещенной зоне ионного кристалла поверхностных состояний только вблизи потолка валентной зоны эквивалентно отрицательному зарядению поверхности относительно объема и соответствующему поверхностному загибу зон. На это же указывают и изменения ионного заряда. В реальных кристаллах на поверхности существуют не только простые точечные дефекты — вакансии и межузельные ионы, но и более сложные линейные и трехмерные дефекты.

Схематически возможные поверхностные дефекты показаны на рис. 2.4. На нем изображены плоская терраса с хемосорбированным атомом и вакансией в катионной или анионной подрешетке (дефекты по Шоттки); ступенька (уступ) незавершенной кристаллической плоскости, на которой также возможны образования вакансий или выступов, у которых известны наиболее активные в химических и физических процессах места — "кинки", или внутренние изгибы ступени (уступа); выходы винтовых или краевых дислокаций. Во всех этих нерегулярностях положительные и отрицательные ионы несбалансированы, вследствие чего равновесное (стационарное) состояние с участием всех упомянутых дефектов устанавливается одновременно с зарядением поверхности относительно объема. Связь между зарядом поверхности и концентрацией дефектов на ней следует из того, что энергия образования пары Френкеля зависит от того, образуется ли эта пара на поверхности или в объеме, на уступе террасы или на ее плоскости.

Машинным моделированием рассчитаны значения энергии образования пары вакансий в анионной и катионной подрешетках для поверхностного слоя и пяти прилегающих к нему слоев MgO , а также ее из-

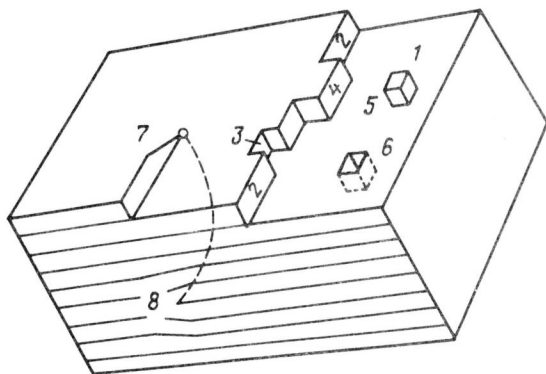


Рис. 2.4. Схема типичных дефектов на поверхности с малыми индексами:

1 — плоскость террасы; 2 — одноатомная ступенька; 3 — вакансия на ступеньке; 4 — уступ ступеньки (кинка); 5 — адсорбированный атом; 6 — вакансия на поверхности; 7 — выход винтовой дислокации; 8 — выход краевой дислокации, связанной с винтовой

менение в зависимости от ориентации оси пары относительно плоскости поверхности [31]. Получены следующие значения: на поверхности MgO (100) на образование нейтральной пары вакансий (или дефектов Шоттки в соседних узлах обеих подрешеток) с осью пары, направленной параллельно плоскости поверхности, необходимо затратить 3,15 эВ, в следующем слое — 4,5 эВ, во втором от поверхности слое — 4,75 эВ, в третьем — 4,9 эВ, в четвертом и всех последующих — 4,9 эВ. Последнее значение хорошо согласуется с энергией образования дефектов Шоттки в объеме, равной 5,2 эВ. Эти расчеты дают основание полагать, что концентрация дефектов Шоттки на поверхности будет почти в два раза выше, чем в объеме. Если же учесть, что скорости диффузии вакансий в катионной и анионной подрешетках различны, то это должно приводить к изменению их равновесных концентраций на поверхности и в объеме, что и обуславливает зарядение поверхности.

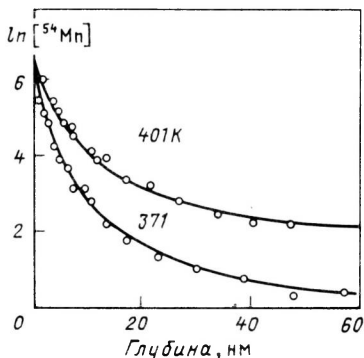
Наличие разности потенциалов между объемом и поверхностью будет, в свою очередь, влиять на распределение заряженных примесей замещения между поверхностью и объемом. Это явление при соблюдении других дополнительных условий можно использовать для измерения распределения потенциала по глубине. Именно такой способ с радионуклидом ^{54}Mn в качестве зонда применяли для изучения распределения электростатического потенциала в AgCl [32]. Примесные ионы, имея избыточный заряд $+1e$ по отношению к замещаемым в решетке, в равновесии должны распределяться по кристаллу в соответствии с изменением электростатического потенциала по образцу.

Эксперименты проводились следующим образом. Радиоактивный зонд $^{54}\text{Mn}^{2+}$ добавляли в монокристалл AgCl в количестве не более $10^{-4}\%$ (примерно 1 ион $^{54}\text{Mn}^{2+}$ на 10^6 ионов Ag^+). Кристалл с примесью выдерживали при заданной температуре до установления равновесного распределения. После этого послойным растворением и последующим измерением остаточной активности регистрировали кривую распределения примесей. Для получения правильного распределения примесей необходимо было принимать строгие меры по предотвращению образования большой плотности дислокаций, так как упругая деформация вблизи ядра дислокации приводит к концентрации одних типов дефектов около ядра дислокации и отталкиванию других типов дефектов. Это индуцирует дополнительный электростатический потенциал [33], способный исказить ход поверхностного потенциала, и, как следствие, изменить реальное распределение примеси — зонда.

Полученное распределение показано на рис. 2.5. Точки соответствуют экспериментальным значениям, а сплошные линии — значениям, рассчитанным по уравнению Гюи—Чепмена

$$\text{th} \left(- \frac{e\varphi}{4kT} \right) = \text{th} \left(- \frac{e\varphi_0}{4kT} \right) \exp \left(- \frac{x}{L_D} \right), \quad (2.1)$$

Рис. 2.5. Зависимость равновесной концентрации примеси марганца в хлориде серебра от расстояния до поверхности (100) при разных температурах



где x — расстояние от поверхности; L_D — дебаевская длина; φ — электростатический потенциал, измеренный относительно точки в объеме кристалла. Получены следующие значения: $L_D = (236 \pm 29) \cdot 10^{-10}$ м при 371 К; $L_D = (299 \pm 32) \cdot 10^{-10}$ м при 401 К. Расчетные значения длины экранирования для выбранных условий эксперимента равны соответственно $260 \cdot 10^{-10}$ и $275 \cdot 10^{-10}$ м. Экспериментальные значения разности потенциалов в объеме и на поверхности равны $-0,19 \pm 0,01$ и $-0,17 \pm 0,01$ В соответственно, что указывает на отрицательное заряджение поверхности хлорида серебра. Из этих данных нетрудно найти значение напряженности электрического поля вблизи поверхности. Так, в приповерхностном слое она составляет $10^7 - 10^8$ В/м (на расстояниях длины дебаевского экранирования).

Экспериментальные доказательства существования внутреннего электрического поля следуют из зависимости от него скорости образования ямок травления, длины краевых лучей дислокационной розетки, длины пробега дислокаций и ряда механических свойств кристаллов [34]. Приведена обобщенная связь различных эффектов от электрического поля в форме зависимости длины дебаевского экранирования от напряженности внешнего поля при постоянном времени действия этого поля. Несмотря на то что некоторые из условий, принятых при расчете этой величины, вызывают сомнения, наличие такой зависимости очевидно.

2.2. КРИСТАЛЛЫ С ИОННО-КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ

Описание электронной структуры поверхности кристаллов с ионно-ковалентной связью удобнее всего начать с тех изменений, которые вносит разрыв связей в объеме при образовании поверхности. В разд. 1.2 в связи с изменением геометрии поверхности уже обсуждались изменения гибридизации, однако при этом не учитывался принцип минимизации энергии при образовании новой поверхности. Разрыв в связывающей орбитали повышает энергию электрона до ϵ_h^k у

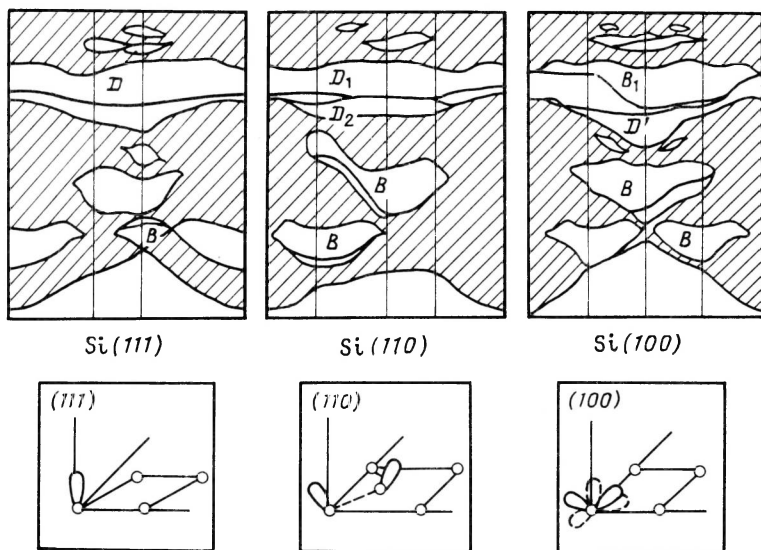


Рис. 2.6. Схемы разорванных связей и сопряженных с ними поверхностных состояний на нерелаксированных поверхностях монокристалла кремния, рассчитанные методом теории рассеяния с использованием гамильтониана в приближении сильной связи со вторыми ближайшими соседями

катиона и ϵ_h^a у аниона. На этих орбиталях при неизменной геометрии будет находиться по одному электрону. Для разных поверхностей такая ситуация наглядно изображена на рис. 2.6. На поверхности (111) имеется одна разорванная связь в каждой из элементарных ячеек, которые дают отдельную узкую зону разорванных связей D . На поверхности (110) две разорванные связи на соседних атомах, направленные в противоположные стороны, дают две узкие полосы разорванных связей D_1 и D_2 . На поверхности (100) обе разорванные связи относятся к одному атому и $3sp^3$ -орбитали регбридизуются в два новых состояния разорванных связей $-D'$ и поверхностную мостиковую связь B_1 . Заштрихованные части обозначают объемные зоны, а B — связи, направленные внутрь.

На первый взгляд кажется, что минимизировать энергию можно переносом неспаренного электрона с гибридной орбитали катиона на гибридную орбиталь аниона. Однако не для каждой из поверхностей, показанных на рис. 2.6, такой перенос действительно выгоден. Так, на поверхностях (100) и (111) образуются одинаковые ионы, т.е. на одной из раскалываемых плоскостей — анионы, а на другой — катионы. Поэтому перенос электронов связан с зарядением плоскостей, а разделение заряженных плоскостей значительно повышает энергию образования поверхности. Вследствие этого энергетически выгодным стано-

вится раскол по плоскости (110), так как наличие на ней и аниона, и катиона позволяет провести перенос электрона без значительного разделения зарядов.

Дальнейшее уменьшение энергии поверхности можно получить в процессе регбридизации связей. После переноса электрона получается анион с пятью и катион с тремя электронами на внешней орбитали. Так как энергия атомной s -орбитали ниже энергии соответствующей p -орбитали, энергетически выгодно увеличение доли атомарной s -орбитали. В результате получим, что минимальная энергия будет в структуре, в которой у аниона нижнее s -состояние заполнено полностью, а в связи участвуют чистые p -орбитали, тогда как у катиона три внешних электрона распределяются по трем связеобразующим sp^2 -орбиталям. Таким образом, минимизация энергии преобразует наполовину заполненные sp^3 -орбитали поверхностных анионов и катионов, уровни энергии которых располагаются в пределах запрещенной зоны, в свободную p_z -орбиталь катиона и полностью заполненную s -орбиталь аниона, которые располагаются первая — в пределах зоны проводимости, а вторая — в заполненной валентной зоне.

Естественно, приведенная выше схема — это некоторая идеализация реальной ситуации. В действительности для реальных структур могут реализоваться такие случаи, когда один или оба поверхностных электронных состояния перемещаются из зоны разрешенных состояний (свободное — из зоны проводимости, а полностью заполненное — из валентной зоны) в запрещенную зону. Таким образом, перестройка геометрической структуры может способствовать образованию двух различных поверхностных электронных структур: у одной поверхностное состояние располагается в запрещенной зоне, а у другой — в зоне разрешенных состояний. Это обусловлено тем, что даже в идеальном случае чистого бездефектного вещества расчет приводит к несимметричному расположению поверхностных состояний относительно границ зон, т.е. разность энергий между свободным поверхностным состоянием и дном зоны проводимости не равна таковой между заполненным поверхностным состоянием и потолком валентной зоны. Результатом этой несимметрии является то, что при ненулевой температуре полупроводника вероятности заселения незанятых поверхностных состояний электроном и занятых поверхностных состояний дыркой не будут одинаковыми. Различие в заселении поверхностных состояний приведет к заряджению поверхности относительно объема и к поверхностному изгибу зон, который, в свою очередь, увеличивает асимметрию расположения поверхностных состояний. Если же поверхностные состояния в запрещенной зоне отсутствуют, то на поверхности заряд не может локализоваться, а следовательно, и невозможен изгиб зон.

Заселение поверхностных состояний объемными носителями тока приводит к эффекту, известному как пиннинг уровня Ферми на поверхности. Суть его в следующем. В полупроводниках положение уровня

Ферми определяется исходя из заселенности зоны электронами (дырками). Почти полное заполнение зоны поверхностных состояний означает, что уровень Ферми на поверхности находится в пределах этой зоны. В объеме положение уровня Ферми зависит от числа носителей тока в объемной зоне проводимости (или в валентной зоне для полупроводников p -типа). Из-за различия концентрации носителей тока положения уровня Ферми в объеме и на поверхности не совпадают, но, так как поверхностная зона проводимости близка к заполнению, уровень Ферми на поверхности находится около поверхностной зоны, т.е. "закрепляется" вблизи этой зоны. Поверхностные состояния формируются вследствие не только разрыва связей, но и наличия точечных дефектов и примесей. В реальных веществах, как правило, имеется достаточное количество примесей и дефектов, которые могут обеспечить возникновение пиннинга уровня Ферми и образование поверхностного изгиба зон.

Экспериментальное определение реальной ситуации на поверхности полупроводников связано с серьезными трудностями, вследствие чего конкретное положение поверхностных состояний известно только в отдельных веществах и не на всех возможных стабильных поверхностях. Наиболее информативными являются и результаты по изучению поверхности методом ФЭСУР с использованием синхротронного излучения. К наиболее полно экспериментально изученным следует отнести поверхность $(110)\text{GaAs}$ и InP . Экспериментальные сложности начинаются уже с приготовления атомарно чистой поверхности, так как необходима большая осторожность, чтобы на поверхности в процессе ее получения не образовались акцепторные уровни, приводящие к пиннингу уровня Ферми (в положении на 0,8 эВ ниже дна зоны проводимости в GaAs_n -типа и на 0,2 эВ ниже дна зоны в n -типа InP [17]). При соблюдении необходимых требований поверхностные электронные состояния, приводящие к пиннингу, не образуются. Многочисленные эксперименты показывают, что поверхностная реконструкция выводит поверхностные состояния за пределы запрещенной зоны. К аналогичному выводу приводит и теоретический анализ.

На рис. 2.7 показаны результаты расчетов минимизации энергии поверхностного уровня с изменением угла наклона связи к плоскости поверхности ϑ (см. рис. 1.8), полученные в [35]. На этом рисунке отчетливо видно, что устойчивый минимум поверхностной энергии наблюдается при $\vartheta \simeq 27^\circ$, а максимальное значение плотности поверхностных состояний сдвигается в валентную зону. Именно этот сдвиг объясняет отсутствие пиннинга уровня Ферми на чистой поверхности n -полупроводников GaAs и InP . Нижняя занятая зона поверхностных состояний состоит преимущественно из орбиталей атома мышьяка (или фосфора в фосфиде индия). Незаполненные поверхностные состояния, вытесняются в зону проводимости. Общее уменьшение поверхностной энергии

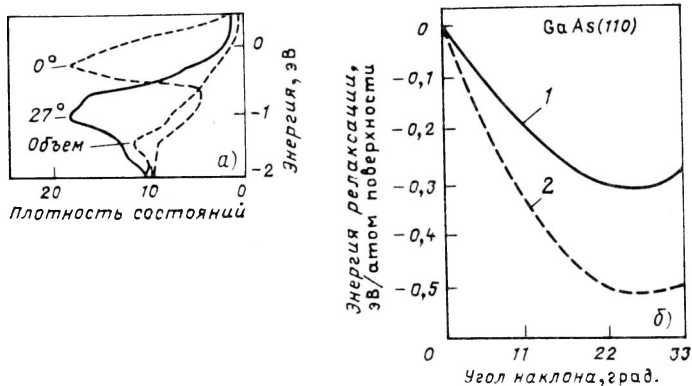


Рис. 2.7. Сдвиг максимума плотности поверхностных состояний разорванных связей у GaAs (100) (а) и соответствующая энергия стабилизации поверхности в зависимости от угла наклона при релаксации поверхности (б), рассчитанные методом сильной связи (2) и самосогласованного псевдопотенциала (1)

в результате реконструкции составляет 0,2–0,5 эВ на атом. Исключением, как следует из вычислений, среди полупроводников III и V групп является GaP, для которого смещение незаполненного поверхностного состояния составляет всего лишь 0,6 эВ [17] (т.е. все еще остается в пределах запрещенной зоны). Для него, естественно, и в релаксированном состоянии поверхности наблюдается пиннинг уровня Ферми.

Один из экспериментов, подтверждающих приведенные расчеты, выполнен методом ФЭС с применением синхротронного излучения [36]. Измерялся сдвиг поверхностных $3d$ -уровней относительно таковых в объеме GaAs и GaSb. Полученные результаты ясно показывают сдвиг $3d$ -уровней мышьяка на $-0,37$ эВ и $3d$ -уровней галлия на $+0,28$ эВ на поверхности, что означает переход электрона от поверхностных атомов галлия к поверхностным атомам мышьяка. Подобные же результаты получены для GaP [37].

Детально изучены поверхностные электронные состояния в ZnO [38]. С использованием полуклассических методов расчета, в том числе и метода потенциала Маделунга (см. табл. 1.3), предсказывалось, что заполненные поверхностные состояния донорного типа, обусловленные подрешеткой кислородных ионов, следует ожидать или несколько выше кислородных $2p$ -состояний валентной зоны, или равными им по энергии. Поверхностные состояния акцепторного типа, связанные с катионной подрешеткой, должны, по расчетам, располагаться около дна зоны проводимости. Точное положение как акцепторных, так и донорных поверхностных состояний этим методом рассчитать невозможно ввиду сильной зависимости от параметров релаксации поверхностного слоя.

Из анализа экспериментальных данных по ZnO [39] не следует, что в запрещенной зоне выше потолка валентной зоны имеются поверхност-

ные состояния с плотностью выше 10^{12} см^{-2} . Этот вывод справедлив и для поверхности после бомбардировки ионами Ar^+ . Исследование методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭ) с разрешением 250 мэВ и первичной энергией электронов от 25 до 60 эВ также не показало наличия измеримых возбуждений с энергией ниже дна зоны проводимости на поверхности $(10\bar{1}0)\text{ZnO}$, полученной сколом в вакууме. Обнаруженные характеристические потери вблизи значения энергии 15 эВ, вероятно, определяются поверхностными возбуждениями плазмонного типа, сильно связанными с переходами в d -зону. Значение энергии объемных плазмонов равно 19 эВ. Кроме того, найдены и два других вида поверхностного возбуждения: первый наблюдали только на поверхности $(10\bar{1}0)\text{ZnO}$ с энергией 7,4 эВ, а второй — на всех трех типах поверхности [на $(10\bar{1}0)$ — 10,9 эВ; на $(0001)\text{Zn}$ — 10,7 эВ и на $(0001)\text{O}$ — 12,7 эВ]. Поскольку экспозиция ZnO в кислороде или в оксиде углерода (около $10^8 \text{ Па} \cdot \text{с}$) приводит к элиминированию сигналов характеристических потерь в указанных областях энергии, эти потери связывают с переходами, включающими поверхностные состояния. То, что пик в СХПЭ с энергией 7,4 эВ наблюдали только при исследовании нейтральной $(10\bar{1}0)$ поверхности ZnO , объясняется переходами с заполненных кислородных поверхностных состояний на свободные орбитали поверхностных атомов цинка. На полярных поверхностях, где во внешнем слое содержатся или только анионы O, или только катионы Zn, такие переходы должны отсутствовать.

Поверхностные возбуждения с энергией около 11 эВ в ZnO , наблюдаемые методом СХПЭ, интерпретированы как электронные переходы в зону проводимости с "обращенных" или направленных внутрь разорванных связей. Для полярных и неполярных поверхностей ZnO направленные внутрь поверхностные состояния разорванных связей локализуются между внешним и вторым атомными слоями. Эти представления основаны на следующих аргументах. Во-первых, несмотря на релаксацию поверхностного слоя, расстояние между анионом и катионом изменяется незначительно. Так, если сжатие на поверхности $(0001)\text{Zn}$ равно 0,02 нм и разность расширения 0,045–0,005 = 0,04 нм на поверхности $(10\bar{1}0)$, то расстояние между анионом и катионом изменяется с 0,214 до 0,205 нм на $(0001)\text{Zn}$ и до 0,209 нм на поверхности $(10\bar{1}0)$. Во-вторых, известно, что прогрев полярных поверхностей приводит к сублимации атомов примерно при 600 К с поверхности $(0001)\text{Zn}$ и при 800 К с поверхности $(0001)\text{O}$. Это означает, что энергия связи поверхностных атомов на кислородной поверхности выше, чем на другой полярной поверхности, это хорошо объясняет характеристические потери с энергией около 11 эВ.

Методом ФЭСУР с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов от 20 до 80 эВ, с суммарным разрешением по энергии

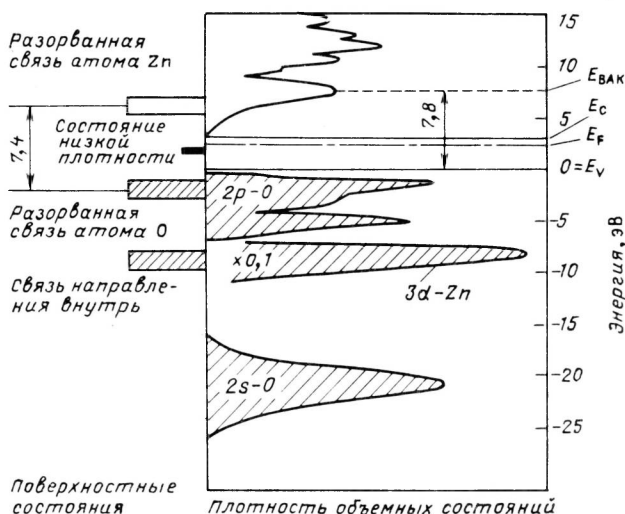


Рис. 2.8. Плотность объемных состояний с разными значениями энергии и значения энергии поверхностных состояний в оксиде цинка

фотонов и электронов, равным 0,15 эВ, получены спектры, характеризующие эмиссию с поверхностных состояний и резонансов на различных полярных и неполярных поверхностях ZnO [40]. Измерено значение энергий, направленных внутрь поверхностных состояний, являющихся результатом гибридизации O ($2p$)- и Zn ($3d$)-уровней (оно примерно равно 5 эВ, а для поверхности (1010) 5,05 эВ). Этот результат использован для расчета релаксации поверхности, который показал, что атом на нейтральной поверхности смещается внутрь на 0,04 нм, что соответствует другим данным. Обобщенные данные этих измерений показаны на рис. 2.8. Хотя занятые поверхностные состояния расположены в пределах запрещенной зоны, их плотность ниже 10^{12} см^{-2} — предела чувствительности методов СХПЭ и ФЭС.

Поверхностные состояния с малым значением локальной плотности детектируются оптическим и электрическими методами в пределах запрещенной зоны [40]. Детальное исследование фотопроводимости ZnO в ИК-диапазоне при 20 К показало, что существует связанное возбуждение поверхностных фононов в области пространства, простирающегося в объем не далее 1,5 нм от плоскости поверхности.

Дополнительная информация о поверхностных состояниях на полярных и неполярных поверхностях ZnO с малой локальной плотностью получена в измерениях работы выхода методом Кельвина и поверхностной проводимости в вакууме. По этим данным можно рассчитать заряд в приповерхностной области и определить изгиб зон сразу после скола в вакууме. Было показано, что на призмных поверхностях наблюдается

пиннинг уровня Ферми в положении на 0,25–0,35 эВ ниже дна зоны проводимости; на поверхности (0001) О уровень Ферми закрепляется на 0,38–0,45 эВ ниже дна зоны проводимости. При этом положение уровней, обуславливающих такое закрепление уровня Ферми, соответствует результатам измерения спектров возбуждения фотопроводимости.

Относительно химической или структурной природы этих поверхностных состояний в настоящее время еще нет определенной точки зрения. Вместе с тем можно утверждать, что это собственные, а не примесные поверхностные состояния (не связанные также с такими дефектами, как ступеньки плоскостей и т.п.), так как прогрев при умеренных температурах не изменяет их распределения, несмотря на изменение при этом электронного сродства кристалла.

Таким образом, релаксация поверхности смещает поверхностные состояния, связанные с разрывом связей, в область валентной зоны и зоны проводимости. Однако на всех поверхностях уровень Ферми закрепляется поверхностными состояниями иной природы и малой плотности, что обуславливает изгиб зон и образование области пространственного заряда даже в сверхвысоком вакууме сразу после получения поверхности.

В табл. 2.2 [41] приведены некоторые данные, характеризующие электронную структуру ZnO.

Оксиды переходных металлов делятся на две группы: с частично заполненной и незаполненной *d*-зоной. Такое деление обусловлено тем,

Таблица 2.2. Параметры электронной структуры ZnO [41]

Параметр	Энергия, эВ
Работа выхода с поверхности:	
Zn (0001)	5,0
O (0001)	3,9
(11 $\bar{2}$ 0)	4,7
(10 $\bar{1}$ 0)	5,0
поликристаллического образца	3,2; 3,4*
Поверхностные состояния (относительно дна зоны проводимости):	
Zn (0001)	–0,185; –0,370 –0,570; –0,50 –1,500
O (000 $\bar{1}$)	–0,185; –0,370 –0,570; –0,870 –1,500
Ширина запрещенной зоны	3,35; 3,34; 3,3*

* Данные, полученные авторами [42].

что соединения с незаполненной d -зоной экспериментально изучить относительно просто, так как переход заряда на d -уровни поверхностных катионов легко идентифицируется методами ФЭС (или РЭС), СХПЭ и др. Из таких соединений наиболее подробно исследованы TiO_2 и SrTiO_3 . Оба соединения имеют ширину запрещенной зоны в объеме, равную 3,05 и 3,17 эВ. Валентная зона состоит преимущественно из $2p$ -орбиталей атомов кислорода, а зона проводимости — из $3d$ -орбиталей атомов металла. Изучение поверхностной электронной структуры этих соединений методами ФЭС и СХПЭ показало, что эти соединения также весьма схожи.

Поверхности, полученные сколом, не имеют собственных поверхностных состояний в пределах ширины запрещенной зоны, а поэтому отсутствует поверхностный изгиб зон [43–45]. Этот результат противоречит предсказанному теоретически, так как уменьшение координационного числа на поверхности кристалла, по расчетам, должно приводить к появлению уровня в пределах запрещенной зоны. Для SrTiO_3 предполагалось, что такой уровень находится вблизи уровня Ферми, т.е. для бездефектного кристалла — почти в центре запрещенной зоны. В дальнейшем было установлено, что электронная структура поверхности с уменьшенным до пяти координационным числом у катиона аналогична таковой для объема TiO_2 и SrTiO_3 .

Еще большее несоответствие расчета и эксперимента получено для поверхности (100). Расчет методом ЛКАО предсказывает уменьшение ширины поверхностной запрещенной зоны до одной трети таковой в объеме вследствие очень большой плотности собственных поверхностных состояний. Измерения методом ФЭС показали, что поверхностная запрещенная зона, как и на других типах поверхности этих кристаллов, почти идентична объемной зоне. И хотя поверхность (100) менее стабильна по сравнению с поверхностью (110), на ней также не обнаружены собственные поверхностные состояния. Иначе говоря, уменьшение координационного числа до четырех недостаточно для того, чтобы изменить заселенность d -орбиталей поверхностных катионов.

Поверхности TiO_2 (110) и SrTiO_3 (100), получаемые сколом в вакууме, недостаточно хороши для экспериментального исследования. Показано, что у полученной таким способом поверхности нормаль к плоскости в данном месте отклоняется в среднем от направления $\langle 100 \rangle$ в пределах $\pm 15^\circ$. Такие поверхности названы ломаными. Более высокую степень упорядоченности, характерную для поверхностей (110) TiO_2 и (100) SrTiO_3 , наблюдали после ионной бомбардировки и последующего прогрева. Однако длительная ионная бомбардировка изменяет их стехиометрический состав.

Аналогичное наблюдение сделано и для поверхности (100) TiO_2 , приготовленной ионной бомбардировкой с последующим прогревом примерно при 870 К. В этом случае получались картины ДЭНЭ, характерные для правильной поверхности со сверхструктурой (1×3) и от-

ношением интенсивностей оже-сигналов O (510 эВ)/Ti (380 эВ) $\simeq 1,7$. При повышении температуры отжига это отношение уменьшается и появляется другая сверхструктура. Так, после отжига при 1470 К отношение O/Ti падает до 1,3, и при этом наблюдается сверхструктура (1 \times 7). Прогрев при промежуточной температуре приводит к образованию сверхструктуры (1 \times 5). Тщательное исследование методом оже-спектроскопии показало, что поверхность TiO₂, обогащенная титаном, частично состоит из Ti₂O₃, т.е. часть поверхностных атомов переходит из конфигурации Ti⁴⁺ (3d⁰) в конфигурацию Ti³⁺ (3d¹). Образование такой поверхностной фазы приводит к изменению электронной структуры поверхности.

Изучение методом ФЭС поверхности (110)TiO₂ с хорошо упорядоченной структурой приводит к выводу об отсутствии поверхностных состояний в пределах запрещенной зоны с локальной плотностью состояний выше 10¹² см⁻². Бомбардировка ионами Ag⁺ приводит к появлению измеримой полосы эмиссии примерно на 2,4 эВ выше потолка валентной зоны в пределах запрещенной зоны (рис. 2.9).

Эта полоса эмиссии весьма чувствительна к адсорбции кислорода, следовательно, за нее ответственны электронные состояния, создаваемые ионами Ti³⁺ (3d¹) на поверхности. Кроме того, методом СХПЭ показано, что на поверхностях TiO₂ (100) и TiO₂ (110) появляется характеристическая полоса потерь из-за возбуждения поверхностных состояний с энергией около 1,6 эВ. Это возбуждение объясняется переходами между связывающей и несвязывающей орбиталями ионов Ti³⁺ (3d¹).

На данном основании делается заключение о том, что начальные состояния этих возбуждений должны быть идентичны тем, которые приводят к эмиссии электронов с энергией в пределах запрещенной зоны. Наряду с этим на поверхности TiO₂ (100) с избытком ионов кислорода обнаружена полоса с энергией около 2,4 эВ. Эти потери также объясняются состояниями в пределах запрещенной зоны.

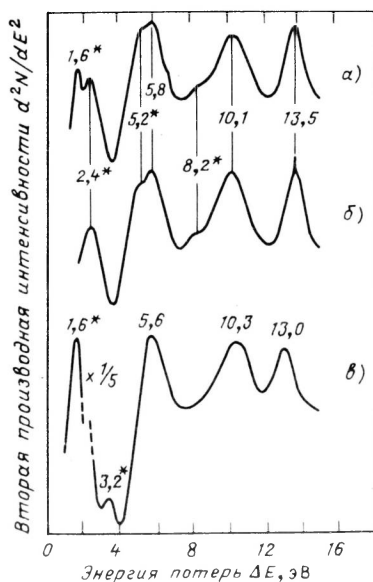


Рис. 2.9. Вторые производные спектра характеристических потерь энергии электронов на поверхности TiO₂ (100) после Ag⁺-бомбардировки в сверхглубоком вакууме:

а — после дополнительного прогрева при 1070 К; б — после дополнительного прогрева при 870 К; в — без прогрева; пики, обозначенные звездочкой (*) — поверхностно чувствительные

Методами измерения поверхностной проводимости, работы выхода и другими в пределах запрещенной зоны обнаружены также состояния с малой локальной плотностью.

При сравнении свойств поверхностных состояний, индуцированных дефектами структуры на поверхности TiO_2 , показано, что после ионной бомбардировки поверхности на ней образуются различные дефекты с суммарной концентрацией на порядок выше наблюдаемой при термовакуумной обработке (1300 K), после которой возникает только один тип дефектов — кислородные вакансии [43]. Этот процесс характерен для большинства оксидов металлов.

Таким образом, любая технологическая обработка (дробление, плазмохимическое окисление и др.) приводит к появлению индуцированных дефектами поверхностных состояний, которые обуславливают поверхностный изгиб зон. Только в исключительных случаях, встречающихся в технологии микроэлектронных схем, возможно получение поверхности, на которой нет пиннинга уровня Ферми и соответствующего поверхностного изгиба зон. Концентрация электронов (дырок) на поверхности создает не только внутрикристаллическое электрическое поле. Такое же поле образуется и вне кристалла. Гетерогенная система, одним из компонентов которой являются микрокристаллы, характеризуется не только наличием межфазных границ, но и электрическим полем, концентрирующимся вблизи этих границ. В зависимости от конкретных условий это поле может играть значительную роль в радиационно-химических превращениях гетерогенных систем, являясь определяющим признаком этих систем.

Электронные свойства гетеропереходов полупроводник — полупроводник рассмотрены в работе [44]. В эксперименте использован метод ФЭС с синхротронным излучением. Измерены разрывы зон и положение закрепленного уровня Ферми на границе двух фаз для 25 гетеропереходов. Закрепление уровня Ферми для гетеропереходов соответствует модели пиннинга на точечных дефектах. Загиб зон, обусловленный обобщением уровня Ферми, происходит без существенных изменений E_g . Если пиннинг-уровень Ферми расположен для одного из компонентов в электроноакцепторной области, а для другого — в области захвата дырок, то для каждого компонента зоны изгибаются в разные стороны: в одном — вверх, а в другом — вниз. При этом или для дырок, или для электронов образуется поверхностный потенциальный барьер, высота которого равна разрыву валентных зон или зон проводимости. Образование такого потенциального барьера приводит к тому, что из одного компонента в другой возможен переход или только электронов, или только дырок. В равновесном состоянии этот эффект приведет к заряджению одного компонента относительно другого. А так как положение пиннинг-уровня Ферми для каждой из поверхностей определяется примесями и (или) дефектностью, не исключено, что аналогичный эффект может наблюдаться и при контакте одного и того же веще-

ства по разным плоскостям скола. Отсюда можно сделать вывод, что электрическое поле образуется почти на любой из фазовых границ и, как указывалось выше, является определяющим свойством гетерогенной системы.

2.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОКСИДА КРЕМНИЯ

Диоксид кремния исследовали различными экспериментальными методами, среди которых основное место занимают оптическая, рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия. Спектры различных форм SiO_2 , таких, как кристаллический, плавленый и аморфный кварц, весьма схожи между собой и дают основание утверждать, что определяющую роль в электронной структуре играет ближний порядок кристаллов. С помощью многочисленных модификаций нетрудно выявить, что их общим свойством является базовый тетраэдр SiO_4 , состоящий из центрального атома Si, окруженного четырьмя атомами кислорода.

Электронная структура SiO_2 анализировалась различными теоретическими методами. Все они приводят к примерно одинаковым результатам, согласующимся с экспериментальными измерениями. Положение энергетических уровней, полученное в расчетах различных кластеров SiO_2 расширенным методом Хюккеля, показано на рис. 2.10.

Кристаллический и аморфный диоксид кремния различаются отсутствием в последнем дальнего порядка. Гипотетические структуры β -квартцита и кристаллического α -кварца различаются тем, что в

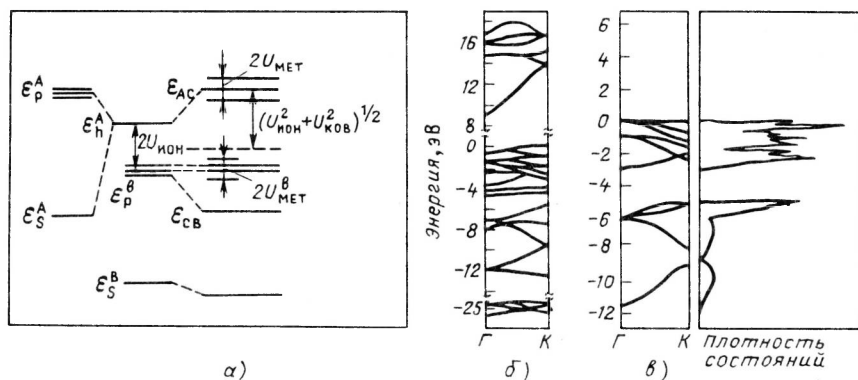


Рис. 2.10. Диаграмма энергетических состояний тетраэдрического комплекса AB_4 (SiO_4):

$\epsilon_{s,p,h}^A$ — энергетические уровни s -, p - и sp^3 -гибридных состояний атома А;

$\epsilon_{s,p}^B$ — энергетические уровни s - и p -состояний атома В; $U_{\text{ИОН}}$ — энергия ионной связи в комплексе; $U_{\text{КОВ}}$, $U_{\text{мет}}$ — энергия ковалентной и металлической связей

первом два соседних атома Si соединены с помощью атома O по прямой линии, а в последнем этот угол близок к 144° с вершиной на атоме O. Наиболее простую кристаллическую решетку имеет, естественно, β -квистобалит. Отсутствие дальнего порядка в кварцевом стекле может обеспечить как изменение угла связи Si—O—Si, так и образование пространственного угла по этой связи. Однако это практически не влияет на электронную структуру кварцевого стекла.

На рис. 2.10, а показана энергия металлической связи $\epsilon_{\text{мет}}$, которая ушнряет связывающий и антисвязывающий уровни, образующиеся из sp^3 -гибридного состояния атома кремния и p -состояния атома O. Для атома Si $\epsilon_{\text{мет}} = 1,76$ эВ, а атома O — $\epsilon_{\text{мет}} = 3,76$ эВ. Используя значения $\epsilon_{\text{ион}} = 2,9$ эВ и $\epsilon_{\text{ков}} = 10,9$ эВ, получим запрещенную зону $E_g = 2,9 + 11,1 - 5,5 = 8,5$ эВ, что неплохо согласуется с экспериментально полученным значением $E_g = 9,5$ эВ.

Устойчивость комплекса зависит от энергии ионной связи $\epsilon_{\text{ион}}$. Для разных атомов она может быть положительной и отрицательной (например, для комплексов SO_4^{2-} и OS_4^{2-}). Комплексы с $\epsilon_{\text{ион}} \geq 0$ устойчивы, если атомы тетраэдрического окружения обладают достаточно большим положительным сродством к электрону [3]. Поэтому для изоэлектронных комплексов SiO_4^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ArO_4 следует ожидать уменьшения устойчивости в пределах ряда слева направо.

Для построения диаграммы электронной структуры кристалла необходимо выполнить два условия. Первое состоит в том, чтобы рассматриваемый элементарный набор орбиталей соответствовал стехиометрическому составу. Второе — это выполнение требований трансляционной и локальной симметрий. С этих позиций очевидно, что анализ электронной структуры кристалла SiO_2 на основе кластера SiO_4 содержит неточность. Более корректным был бы анализ электронной структуры кристалла, основанный на структурной единице SiO_2 , т.е. по существу на одной силоксановой связи, так как при этом выполняется первое из перечисленных требований.

Подробное описание расчета электронной структуры кристалла α -кварца можно найти в работе [3]. Элементарная ячейка этой структуры содержит девять атомов, т.е. три формульные единицы, вследствие чего расчет достаточно сложен. На рис. 2.10, б показана структура зон, рассчитанных методом самосогласованного псевдопотенциала между точками Г и К зоны Бриллюэна. Вблизи -25 эВ (4 аДж) расположена заполненная зона, образуемая s -состояниями атома кислорода. В интервале от -12 ($-1,92$ аДж) до -6 эВ ($-0,96$ аДж) расположена заполненная зона, образованная связывающей комбинацией sp^3 -гибридной орбитали атома кремния и p_z -орбитали атома кислорода. Выше нее, в интервале от -4 эВ ($-0,64$ аДж) до 0 эВ, соответствующем потолку валентной зоны, находится зона, образованная преимущественно p_x , y -состояниями атома кислорода. Этот результат хорошо согласуется со структурой электронных состояний, приведенных на рис. 2.10, а.

Потолок валентной зоны, как видно на рисунке, расположен не в точке Г, а смещен на периферию, в точку К. Зона проводимости, образованная антисвязывающей комбинацией sp^3 -гибридной орбитали атома кремния и p_z -орбитали атома кислорода, имеет минимум в точке Г. Ширина запрещенной зоны в этой точке равна 9,5 эВ, а между минимумом и максимумом этих зон — 9,2 эВ. В точке К ширина запрещенной зоны возрастает до 14 эВ. Несовпадение максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости имеет существенное значение для разделения электрон-дырочных пар, образующихся при действии на кварц или силикагель ионизирующего излучения.

На рис. 2.10, в для сравнения приведены энергетические зоны β -кристобалита, для которого угол Si—O—Si равен 2π . Видно, что структура зон имеет много общих черт — в обеих структурах валентная зона состоит из двух (или трех, если учесть s -состояния атома кислорода) участков. Кроме того, в верхней части валентной зоны в точке Г электронные состояния группируются вблизи трех значений энергии. Эта особенность отражается на плотности электронных состояний в форме трех максимумов в области от -4 эВ ($-0,64$ аДж) до 0 эВ в правой части рисунка. Расчетная кривая плотности электронных состояний для α -кварца в этом интервале энергий также имеет три максимума. Этот факт является еще одним доводом в пользу существования глубоких аналогий между этими двумя структурами.

Суммируя изложенное, можно отметить, что электронные состояния в объеме кристалла SiO_2 или кварцевого стекла отличаются главным образом положениями пиков и долин в пределах одной зоны и хорошо согласуются с полуэмпирическим анализом, результаты которого представлены в форме диаграммы состояний (см. рис. 2.10). Это соответствие позволяет считать, что таким же образом можно получить некоторые качественные данные и об изменениях, вносимых поверхностными гидроксильными группами в силикагели или атомами водорода в азросиле.

С этой целью рассмотрим поверхность β -кристобалита, структура которого аналогична структуре алмаза, если не принимать во внимание того, что связь между атомами кремния осуществляется через атом кислорода. Раскол кристалла с наименьшими энергетическими затратами осуществляется по плоскости (111), нормальной к связи Si—O. По аналогии с рассмотренными в гл. 1 кристаллами со структурой цинковой обманки минимизация поверхностной энергии на поверхности, содержащей атомы кремния, будет реализовываться путем регибридизации sp^3 -состояний атомов поверхности. С помощью значений $\epsilon_s(\text{Si})$ и $\epsilon_p(\text{Si})$ [3] получим, что регибридизация из sp^3 - в sp^2 -состояние приведет к смещению вниз трех уровней зоны проводимости на 0,6 эВ. Оставшийся p -уровень разорванной связи, образуя ионно-ковалентную связь с атомом кислорода гидроксильной группы, сместится вверх на величину $\sqrt{(\epsilon_{\text{ион}})^2 - (\epsilon_{\text{ков}})^2}$ для данной связи. Так как

энергия связи слабо зависит от угла связи, можно считать, что смещение этого уровня будет примерно таким же, как и у sp^3 -гибридных уровней атома кремния.

Учет изменения кислотных свойств гидроксильной группы достигается смещением электронной плотности от атома водорода к кислороду. Такое смещение изменяет энергию корреляции электронов p -состояний атома кислорода, не участвующих в образовании связей, и их смещению вверх по отношению к аналогичным состояниям в объеме β -кристобалита. Величина такого смещения также составляет примерно 1 эВ.

Таким образом, на поверхности β -кристобалита уровни потолка валентной зоны смещаются вверх, а уровни дна зоны проводимости смещаются вниз, что приводит к соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны до значения, равного примерно 8 эВ. Эти изменения можно интерпретировать как поверхностные электронные состояния, аналогичные таковым в ионных кристаллах. Эти состояния имеют важное значение при анализе радиационно-химических процессов, протекающих при облучении кварца или силикагеля.

На основе всех данных, полученных при исследовании фотоэлектрических [46] и фотолюминесцентных свойств [47] плавленого и кристаллического кварца, предложена модель электронной структуры и электронных процессов в SiO_2 . Граница прямых разрешенных межзонных переходов в соответствии с этой моделью расположена вблизи 12 эВ. Экситоны* образуются у этой границы, давая полосу поглощения при 10,4 и 11,6 эВ. Начиная с 9,5 эВ существует некоторая малая межзонная плотность состояний, увеличивающаяся к значению 12 эВ, и слабо ощущаемая в электронных процессах, благодаря конкурентному влиянию образования экситонов. Основная роль в передаче энергии принадлежит "горячим" экситонам. Наблюдаемый в экспериментах малый квантовый выход передачи энергии экситонами, а не электрон-дырочными парами объясняется наличием межзонных состояний в области экситонных полос. Диссоциация экситонов, вероятность которой увеличивается при приближении к уровню 12 эВ, — это главный источник зарядов в интервале от 8,5 до 12 эВ.

Такая модель электронной структуры и экситон-электронных процессов хорошо согласуется с расчетами энергетической структуры α -кварца, по которым минимальное значение запрещенной зоны равно 9,8 эВ. При этом расчеты не исключают возможность наличия экситонных состояний. Предложенная модель справедлива также и для неупорядоченных модификаций SiO_2 , так как спектральная зависимость, полученная для плавленого кварца, аналогична полученной на кристаллическом кварце.

* Предполагается, что образуются так называемые "параболические" экситоны [47].

Итак, поверхностный слой отличается от объема как расположением атомов, так и энергией электронных уровней. Основным следствием этого является зарядение поверхности относительно объема. К зарядению поверхности приводит: 1) деформация поверхностного слоя, которая количественно определяется разностью релаксаций анионного и катионного поверхностных слоев в ионных кристаллах; 2) реконструкция, сопровождающаяся изменением гибридизации электронных орбиталей; 3) различие энергии образования точечных структурных дефектов в поверхностном слое и в объеме; 4) появление на поверхности адсорбционных электронных уровней. Зарядение является обобщающим признаком "деструктивной" поверхности. Что касается "структурной" поверхности, то в некоторых случаях поверхностная напряженность электрического поля значительно меньше, но не равна нулю.

В итоге можно сделать вывод о том, что объем кристалла и его поверхность по всем признакам подходят под определение двухфазной системы: как фоновная, так и электронная подсистемы различаются между собой, и существует нормальный к плоскости поверхности поток напряженности электрического поля.

Если поверхность микрокристалла и его объем считать различными фазами, то такое явление, как пиннинг уровня Ферми, можно трактовать в форме проявления термодинамического условия установления равновесия в многофазной системе. Действительно, две фазы — объем микрокристалла и его поверхность — как две разные фазы можно характеризовать собственным положением уровня Ферми, свойственным только этим фазам. В условиях существования эти фазы находятся в контакте и в равновесном состоянии, следствием чего является требование равенства их электрохимических потенциалов. В обычных условиях это равенство достигается зарядением одной фазы относительно другой, той, емкость которой относительно мала. Очевидно, что емкость квазидвумерной поверхностной фазы меньше объемной, а поэтому энергетически выгодно зарядение поверхности без общего смещения уровня Ферми, т.е. явление пиннинга уровня Ферми.

В поле ионизирующего излучения или света приповерхностное зарядение изменяет локальную стационарную концентрацию неравновесных электронов и дырок, уменьшая скорость рекомбинации в геминальной паре и регулируя потоки этих частиц к поверхности и от нее. Поэтому радиационные процессы в объеме твердого тела и на его поверхности могут значительно различаться как скоростями отдельных стадий, так и суммарной скоростью, например, химических изменений. Однако экспериментальное исследование этих процессов связано с рядом трудностей. Уменьшить их можно только созданием адсорбированного слоя молекул другого сорта. Поэтому следующим этапом является выяснение взаимодействия между поверхностью и адсорбированной молекулой, которое может вносить свои поправки в процессы РФХГС.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Взаимодействие между адсорбированными молекулами и поверхностью твердого тела определяется многими физическими и химическими свойствами адсорбента и адсорбата. При этом свойства поверхности существенно изменяются. Это утверждение становится тривиальным, если обратиться к таким гетерогенным процессам, как катализ, коррозия и методы защиты от нее и т.д. Анализ механизма взаимодействия адсорбата и адсорбента, последующих изменений электронных состояний на поверхности, появления возможных стоков энергии и других подобных эффектов особенно важен для гетерогенных процессов, протекающих под действием ионизирующего излучения или света. Если адсорбционное взаимодействие осуществляется по молекулярному типу, т.е. как в молекулярных кристаллах, то и механизм радиационных процессов будет аналогичным или подобным. Если же адсорбция обусловлена химическими связями, то более вероятны процессы, доминирующие в кристалле с таким же характером связей. Однако до настоящего времени дискутируется вопрос о путях радиационно-химических превращений адсорбированных молекул — происходят ли они в виде ряда химических реакций или все определяется передачей энергии между электронными подсистемами адсорбент-адсорбат. Примером может служить интерпретация механизма образования радикалов при облучении силикагеля с адсорбированным слоем молекул. Авторы работы [48] исключают все другие возможные процессы, кроме химических реакций атомов водорода (дейтерия), гидроксильных радикалов и макрорадикалов с неспаренным электроном, локализованным на атомах кислорода и кремния. Однако имеются доводы в пользу других механизмов образования радикалов на силикагеле. Для обоснования этого необходимо рассмотреть, какое взаимодействие обуславливает адсорбцию на различных адсорбентах.

3.1. ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Поверхность реального кристалла характеризуется наличием электрического заряда и соответствующего ему поверхностного изгиба зон. Рассмотрим упрощенную задачу о потенциале и напряженности электрического поля микрокристалла, имеющего форму сферы. На его поверхности имеется заряд q , который компенсируется слоем объемного пространственного заряда (ОПЗ), распределенного под поверхностью кристалла. Последний для простоты представим в форме сферического слоя исчезающе малой толщины, расположенного под поверхностью на глубине, равной дебаевской длине. В выбранных условиях в точках внутри кристалла потенциал постоянен, а в слое ОПЗ будет изменяться

обратно пропорционально расстоянию от центра. Вне сферического микрокристалла потенциал будет равен нулю. Однако такая ситуация не реализуется в природе, так как любые микрокристаллы не имеют строго сферической формы.

Ближайшие по форме к сфере реальные кристаллы — правильные кубы, октаэдры, тетраэдры и их комбинации — имеют неравномерное распределение заряда по поверхности (ребра имеют больший заряд, чем поверхность грани, а вершина угла — больший, чем на ребрах). Распределение компенсирующего заряда в слое ОПЗ вблизи граней, ребер и вершин угла куба будет различно. Если аппроксимировать распределение компенсирующего заряда в ОПЗ некоторой равномерно заряженной поверхностью, то для куба получим поверхность типа "сглаженный куб". Считая распределение зарядов дискретным, потенциал на расстоянии r от центра инверсии куба получим в виде

$$\varphi = \sum_i \frac{q_i}{|r - r_i|}, \quad (3.1)$$

где r_i — радиус-вектор заряда i . Этот потенциал можно представить в виде суммы 2-польных моментов ($n = 0, 1, 2, \dots$), причем с ростом r , когда справедливо соотношение $|r| \gg |r_i|$, монопольный ($n = 0$) и дипольный ($n = 1$) потенциалы становятся равными нулю и доминируют квадрупольный ($n = 2$) и октупольный потенциалы.

Точное решение этой задачи для поставленных целей лишено смысла, поэтому будем считать распределение зарядов и силовых линий симметрично-подобным. Распределение поля должно иметь оси симметрии C_4 , проходящие через центр инверсии куба и центры граней, оси симметрии C_3 , совпадающие с главными диагоналями куба, и оси симметрии C_2 , проходящие через центр инверсии куба и середину ребер.

Оценить напряженность электрического поля вблизи поверхности можно по известным значениям потенциала поверхности и дебаевской длины. Эта оценка проведена для приповерхностной точки внутри кристалла хлорида серебра (см. разд. 2.3.1), но значение такого же порядка ($10^7 - 10^8$ В/м) будет и вблизи поверхности вне кристалла. Так как и в ионных кристаллах, и в полупроводниках с ионно-ковалентной связью длина дебаевского экранирования и потенциал поверхности изменяются в пределах одного порядка, можно принять, что для них поверхностная напряженность поля будет различаться на такую же величину.

Измерение поверхностной напряженности электрического поля — это сложная экспериментальная задача, так как с ростом расстояния от центра инверсии напряженность падает в лучшем случае пропорционально r^{-3} . Обычно естественным зондом для таких измерений служит адсорбируемая молекула [49]. В этой работе определялась теплота смачивания образцов ZnO с разной степенью поверхностного гидроксильирования органическими жидкостями с разными значениями дипольного

момента при 300 К. Были выбраны следующие жидкости: *n*-гептан ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $\mu = 0$), *n*-бутанол ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\mu = 2,12 \cdot 10^{-30}$ Кл · м), *n*-бутилхлорид ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, $\mu = 2,76 \cdot 10^{-30}$) и нитрометан (CH_3NO_2 , $\mu = 4,60 \cdot 10^{-30}$ Кл · м). Известно, что теплота смачивания складывается из теплоты адсорбции монослоя молекул, которая слабо зависит от присутствия поверхностного поля, и работы поляризации жидкости. При оценке величины поверхностного поля теплоту адсорбции вычитали из теплоты смачивания, при этом разность соответствует энергии взаимодействия поля с собственным и наведенным дипольными моментами молекул. С помощью этой величины можно оценить напряженность поля около поверхности. Она находится сравнением измеренного и вычисленного значений. Получены следующие значения для дегидроксилированной поверхности $|E| = 3,17 \cdot 10^7$ В/м, а для гидроксiliрованной $|E| = 6,03 \cdot 10^4$ В/м. Эти данные хорошо согласуются с оценками напряженности поверхностного поля в AgCl по измерениям поверхностного потенциала и дебаевской длины экранирования (см. разд. 2.3.1).

Из различия значений напряженности поля на поверхности ZnO следует, что гидроксiliрование поверхности существенно изменяет ее электронную структуру. Это можно рассматривать как результат образования связывающего и антисвязывающего состояний между поверхностными состояниями нерелаксированной поверхности и свободными валентными атомами водорода или радикалов гидроксила. Следовательно, изменяются электроноакцепторные свойства поверхности и соответственно этому поверхностный потенциал и другие характеристики поверхности. В поверхностном слое тип связи становится зависящим от направления, причем в нормальном к поверхности направлении с адсорбированными молекулами могут возникать только ван-дер-ваальсовские или водородные связи.

Заметим также, что гидроксiliрованная поверхность ZnO в определенном смысле является аналогом гидроксiliрованной поверхности силикагеля, на которой также возможно существование электрического поля. Что касается таких молекулярных адсорбентов, как цеолиты, то существование электрического поля в порах этих веществ можно считать давно установленным фактом. Величина напряженности поля в цеолитах зависит от отношения числа атомов кремния и алюминия в элементарной ячейке.

Различие напряженностей электрического поля в молекулярных адсорбентах ($6,3 \cdot 10^4$ В/м на гидроксiliрованной поверхности ZnO и, по видимому, на силикагеле и $2,4 \cdot 10^{10}$ или $3,2 \cdot 10^{10}$ В/м возле катионов в цеолите NaY) позволяет предполагать, что ИК-спектры одной и той же молекулы на этих сорбентах будут различны. Это предположение было проверено экспериментально [50].

Проанализируем потенциальную энергию адсорбционного взаимодействия на примере молекулы воды, приближающейся к поверхности ионного кристалла.

В ранних работах по расчету энергии адсорбции на поверхности ионных кристаллов не учитывались релаксация внешней поверхности и возможное влияние дефектов [51]. Затем был проведен [52] полный расчет. Потенциал взаимодействия молекулы воды с кристаллом был представлен в виде суммы потенциалов парного взаимодействия молекулы со свободными ионами. Его задавали так, чтобы на близких расстояниях он совпадал с потенциалом, подогнанным к значениям, полученным в расчетах для систем $X^- - H_2O$; $M^+ - H_2O$, где $X^- \equiv F, Cl$; $M^+ \equiv Li, Na, K$ [53], а на больших расстояниях был в виде потенциала взаимодействия между зарядом и диполем. Дипольный момент молекулы принимали равным измеренному для свободной молекулы воды. Соответственно этому энергию молекулы вблизи поверхности ИГК вычисляли по формуле

$$U(\mathbf{r}, \theta) = \sum_{r_A} \left\{ \varphi_A(\mathbf{r}, \theta | r_A) - q_A \frac{|\mu_b| \cos \vartheta_A}{(r - r_A)^2} \right\} + U_\infty(\mathbf{r}, \theta), \quad (3.2)$$

где $\mathbf{r} \equiv (x_0, y_0, z_0)$ — декартовы координаты атома кислорода молекулы воды; $\theta \equiv (\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3)$ — эйлеровы углы, характеризующие молекулу воды; \mathbf{r}_A — радиус-вектор некоторого иона A кристалла. При этом суммирование осуществляли только по ионам, для которых $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A| \leq r_0$; $\varphi_A(\mathbf{r}, \theta | r_A)$ — потенциал взаимодействия аниона; μ_b — дипольный момент молекулы воды:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_A &= \mathbf{e}_\mu \frac{\mathbf{r}_A - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|} = \\ &= \begin{pmatrix} -\sin \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \cos \vartheta_3 \sin \vartheta_2 \sin \vartheta_1 \\ -\sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 + \cos \vartheta_3 \cos \vartheta_2 \cos \vartheta_1 \\ \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_3 \end{pmatrix} \frac{\mathbf{r}_A - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}|}, \end{aligned}$$

$U_\infty(\mathbf{r}, \theta)$ — электрическая энергия взаимодействия диполя μ_b со всем полубесконечным кристаллом с зарядами ± 1 ; \mathbf{e}_μ — единичный вектор. Используя преобразование Фурье, сумму (3.2) по прямой решетке представляли в виде быстросходящегося разложения по плоской обратной решетке.

Смещение ионов Δ_+ и Δ_- и образование "буклированной" поверхности считали такими, как показано на рис. 3.1, а. Энергию адсорбции вычисляли как энергию минимума на потенциальной кривой $U(\mathbf{r}, \theta)$.

Было установлено, что общий вид поверхности потенциальной энергии практически не зависит от параметра r_0 , представляющего собой расстояние, начиная с которого взаимодействие становится чисто куло-

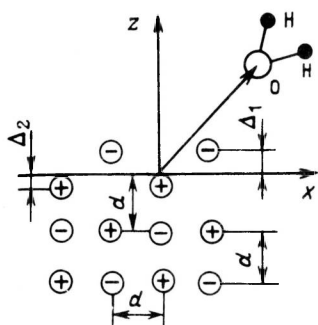
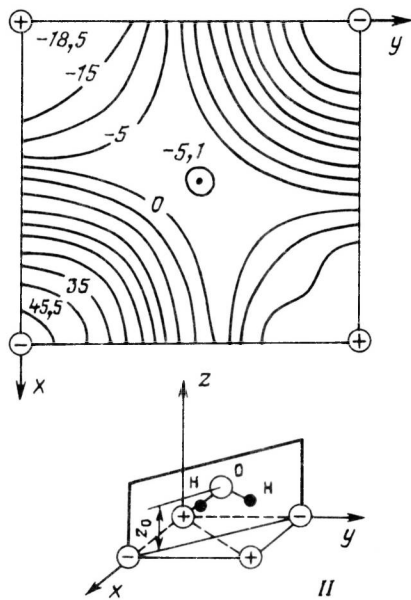
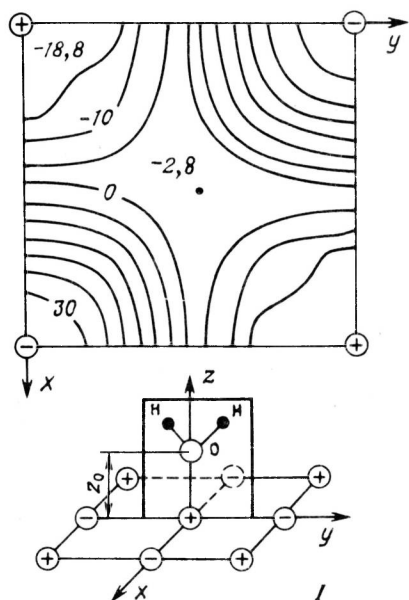


Рис. 3.1. Схема для расчета энергии взаимодействия молекулы воды на поверхности (100) ШГК (а); сечения с плоскостями $z_0 = \text{const}$ поверхности потенциальной энергии молекулы воды над ячейкой Na_2Cl_2 (идеальной) (нерелаксированной) поверхности (100) NaCl (б); значения энергии даны в тысячных долях а.е., интервалы между линиями соответствуют 0,005 а.е.; внизу даны конфигурации, для которых построены соответствующие поверхности потенциальной энергии: I – минимум в точке $-18,8 \cdot 10^{-3}$ а.е., II – $5,1 \cdot 10^{-3}$ а.е.; Δ_1, Δ_2 – смещения анионов и катионов поверхностной плоскости



новским, так что о наличии возможных равновесных конфигураций молекулы воды на поверхности ШГК получали качественно верные данные. Над идеальной поверхностью ($\Delta_+ = \Delta_- = 0$) получены два минимума потенциальной энергии молекулы воды, один абсолютный, и конфигурации I, показанной на рис. 3.1, б, и один локальный, в конфигурации II, в которой ось симметрии C_2 молекулы воды проходит сквозь центр квадратной ячейки Me_2X_2 . Равновесное расстояние в первой конфигурации для NaCl равно 0,236 нм, а во второй – 0,23 нм. Переход из второй конфигурации в первую связан с преодолением небольшого потенциального барьера. Полученные значения энергий ад-

Таблица 3.1. Энергия адсорбции и параметры равновесных геометрий молекулы воды на идеальной поверхности (100) ЩГК [51]

Параметр	Конфигурация I		Конфигурация II		Q_a , эксперимент
LiF					
Q_a , кДж/моль	53	27,9 45,6	27	12,5	14,4–24 19,2–30,8
z_0 , нм	0,216	0,219 0,224	0,214	0,239	0,24
NaCl					
Q_a , кДж/моль	49	43; 39,5 37,5; 42,1	13,5	15,4	33,7–53 45,8
z_0 , нм	0,236	0,238; 0,212	0,228	0,239	
KCl					
Q_a , кДж/моль	Нет минимума	40,6 40,7; 24,1	46	36	38,5–44,3 40,4
z_0 , нм	То же	0,28; 0,227	0,202	0,249	

Таблица 3.2. Зависимость энергии активации и равновесного параметра от смещения катионов $\Delta_+ = \Delta_- = \Delta$ для поверхностного слоя (100) LiF [51]

Δ , нм	$-Q_a$, эВ	z_0 , нм	$-Q_a$, эВ	z_0 , нм	Смещение по направлению (110), нм
Конфигурация I			Конфигурация II		
0,0	0,547	0,216	0,283	0,214	0
$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,605	0,211	0,223	0,213	0,021
$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,736	0,202	0,061	0,220	0,16

сорбции Q_a , другие расчетные и измеренные параметры равновесных конфигураций приведены в табл. 3.1.

Энергия адсорбции молекул воды на "буклированной" поверхности заметно отличается по величине от расчетных значений для идеальной поверхности. Как видно из данных табл. 3.2, с ростом "буклирования" (величины смещения Δ) энергия адсорбции воды в конфигурации I возрастает, а в конфигурации II – падает.

Помимо этого проведенные расчеты характеристик адсорбции молекулы воды в конфигурации I на поверхности ступенек показали, что

энергия адсорбции медленно возрастает с ростом толщины ступеньки. Согласно расчетам, существование конфигурации I при адсорбции воды на поверхности ЦГК не вызывает сомнения. Однако экспериментально это пока еще не подтверждено.

Другой подход к расчету энергии адсорбции молекулы на бездефектной несмещенной поверхности ионных кристаллов развит в работе [53]. В этом случае взаимодействие с электрическим полем, создаваемым ионами полубесконечного кристалла, выделено в отдельное слагаемое общего гамильтониана. Метод был использован для расчета адсорбции молекулы воды на поверхности (100) NaCl, (100) KCl и (100) MgO. При этом предполагалось, что плоскость симметрии молекулы воды перпендикулярна плоскости поверхности кристалла, т.е. геометрия конфигурации I. Определяющий вклад в адсорбционное взаимодействие вносят молекулярные орбитали $2a_1$, $3a_1$ и $4a_1$, максимально перекрывающиеся с орбиталями кристалла. Полученная таким способом энергия адсорбции молекулы воды для KCl оказалась равной 0,645 эВ (43,3 кДж/моль), что хорошо соответствует экспериментальным значениям (см. табл. 3.1). Для MgO совпадение еще лучше: 1,02 (98,2) и 1,05 эВ (101 кДж/моль). Обменное взаимодействие даже для ионных кристаллов обуславливает примерно четвертую часть энергии адсорбции (заряд ионов принимался равным 0,935e в NaCl, 0,953e в KCl и 1,682e в MgO).

Таким образом, взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью ионного кристалла достаточно хорошо описывается с учетом заряжения поверхности.

3.2. ОКСИДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Изучение адсорбции оксидными полупроводниками включает в себя такие вопросы, как активные центры адсорбции и связь с электронной структурой поверхности. Первая проблема, возникающая на пути выяснения электронной структуры — это надежная характеристика поверхности. В этом отношении для бинарных соединений вообще и оксидных полупроводников в частности, помимо вопросов о реконструкции и релаксации поверхности, возникает задача четкого определения стехиометрического состава поверхности. Отклонение от стехиометрии неизбежно приводит к образованию анионных и катионных вакансий, межузельных ионов или более сложных дефектов, которые могут значительно отличаться по характеру адсорбционной связи по сравнению с регулярной поверхностью. В соединениях с ионно-ковалентной связью на поверхности или вблизи дефектов может изменяться соотношение между ионностью и ковалентностью связей, т.е. происходить изменение валентности или зарядового состояния.

На примере монокристаллов показано, что характер адсорбционных связей и поверхностные реакции чувствительны к ориентации внешней

поверхности относительно кристаллографических осей. Для поликристаллических адсорбентов такая характеристика не оправдана логически, более того, попытки получения заметной однородности поверхности термовакuumной обработкой на основе различий термической стабильности разноориентированных поверхностей приводит обычно к неконтролируемому изменению структурных поверхностных дефектов. В результате этого большинство работ, выполненных на поликристаллических образцах, можно использовать только для формирования общих представлений в познании механизма адсорбции на атомном уровне. Для контроля указанных параметров поверхности, влияющих на адсорбцию, наиболее информативны исследования на монокристаллах, поверхность которых приготавливается или очищается в сверхвысоком вакууме. Именно таким работам отдается предпочтение в данной главе.

Как было показано во второй главе, незаполненные поверхностные состояния, расположенные в запрещенной зоне, захватывают электроны (дырки), в результате чего поверхность заряжается, появляются пиннинг уровня Ферми и поверхностный загиб зон. Из-за не очень высокой концентрации подвижных зарядов в полупроводниках область пространственного заряда, нейтрализующего заряд поверхности, распространяется в объем на глубину примерно до 10^{-7} м. Этот слой может участвовать в переносе заряда на адсорбированную молекулу или на центр адсорбции этой молекулы. Результатом этого является то, что загиб зон вблизи поверхности и положение уровня Ферми сами по себе могут контролировать кинетику адсорбции и предельную степень покрытия поверхности. Интерпретация адсорбционного взаимодействия в системах, содержащих полупроводник как адсорбент, имеет и свои преимущества, состоящие в возможности измерения большого числа параметров, характеризующих данный гетерогенный процесс. Так, в настоящее время разработаны надежные методы измерения поверхностной проводимости, поверхностного эффекта Холла, эффекта поля, поверхностной фото-ЭДС и т.д., которые с успехом можно использовать для изучения адсорбции на полупроводниках.

Большинство работ по адсорбции на поверхностях монокристаллов выполнены на ZnO , TiO_2 и SrTiO_3 . Повышенное внимание к этим соединениям объясняется не только тем, что они служат катализаторами определенных реакций, но также и тем, что эти вещества наиболее перспективны для создания новых способов трансформации солнечной энергии и в водородной энергетике.

3.2.1. Адсорбция на поверхности монокристалла оксида цинка

Адсорбцию водорода на поверхности $(10\bar{1}0)\text{ZnO}$ впервые изучали по изменению поверхностной проводимости еще 30 лет назад [54, 55].

Тогда же и установили, что после экспозиции в атмосфере молекулярного водорода при $P = 267$ Па, $T = 300$ К в течение 6 ч поверхностная проводимость ZnO увеличивается.

В более поздних работах показано, что экспонирование в водороде при $5 \cdot 10^5$ Па и 773 К в течение 15 мин приводит к уменьшению поверхности кристалла и росту поверхностной проводимости. Этот вид проводимости получил название "проводимость типа В". Ее стабильность такова, что после подавления проводимости адсорбцией кислорода она появляется вновь после десорбции кислорода при кратковременном нагреве примерно до 573 К в вакууме. На основании этого предположили, что высокотемпературная обработка водородом создает диффундирующие внутрь донорные центры, глубина залегания которых меньше дебаевской длины или толщины обедненного поверхностного слоя. Длительный прогрев в таких условиях приводит к диффузии по всему объему кристалла. Атомарный водород влияет на проводимость монокристалла уже при 77 К. В данных условиях появляется "проводимость типа А". Этот тип проводимости менее стабилен, чем тип В и исчезает уже при кратковременном нагреве до 473 К. При адсорбции кислорода проводимость типа А не восстанавливается после его десорбции. Следовательно, донорные центры, образующиеся при адсорбции атомов водорода, могут находиться и в поверхностном слое.

В одинаковых условиях поверхностная проводимость ZnO при адсорбции водорода растет на плоскости (000 $\bar{1}$) кислородной подрешетки быстрее, чем на плоскости (0001)Zn подрешетки цинка, хотя в обоих случаях достигается одинаковая предельная проводимость. Кроме того, на разных типах поверхности монокристалла ZnO начальные изменения работы выхода различны. Это связано с ростом поверхностной плотности электронов, вызванной адсорбцией водорода на данных полярных плоскостях (рис. 3.2). Толстые сплошные кривые на этом рисунке соответствуют теоретическим зависимостям, полученным на основе вычисления изгиба зон под влиянием поля пространственного заряда при известной поверхностной плотности электронов. Для полярных поверхностей получено количественное согласие с экспериментом. Расхождение, наблюдаемое при плотности $\leq 10^{13}$, объяснили тем, что при малых покрытиях атомы водорода внедряются в плоскость поверхности, не образуя поверхностных диполей, что в результате приводит к неизменному значению сродства кристалла к электрону. В противоположность этому на нейтральной поверхности (10 $\bar{1}0$) монокристалла с ростом степени заполнения увеличивается электронное сродство кристалла. Однако расхождение между рассчитанными и измеренными значениями работы выхода электрона в данном случае достигает 300 мэВ при поверхностной плотности электронов порядка 10^{13} см $^{-2}$. Из этого следует, что ионизованные доноры не могут располагаться над внешним слоем кристалла невозмущенной

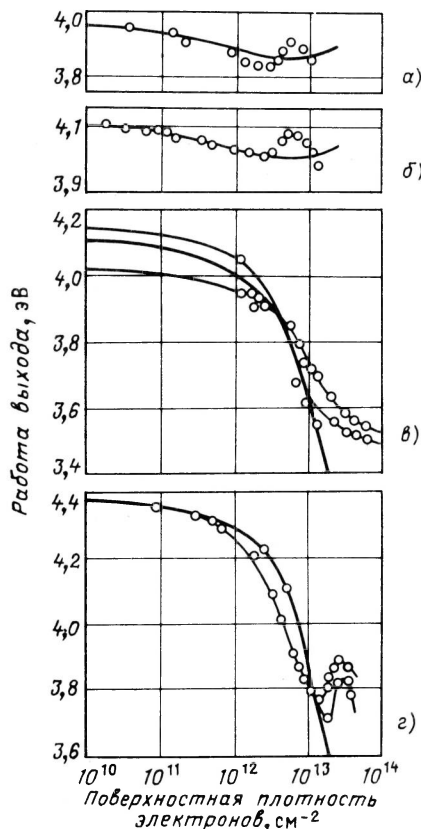


Рис. 3.2. Зависимость работы выхода очищенных в сверхглубоком вакууме поверхностей оксида цинка при 100 К от поверхностной плотности электронов, создаваемой адсорбцией атомов водорода. Жирные линии – расчетные кривые по величине заряда поверхности: а, б – нейтральная поверхность ($10\bar{1}0$) для двух кристаллов (отклонение от расчетного значения связано с образованием дипольного слоя и соответствующим изменением сродства кристалла к электрону); в – поверхность (0001) Zn (два кристалла); г – поверхность (0001) O (два кристалла)

плоскости ($10\bar{1}0$) поверхности. Объяснить такую значительную расходимость можно тем, что при адсорбции атомов происходит релаксация поверхности, причем необходимое увеличение электронного сродства кристалла можно получить, если считать, что каждый адсорбированный атом создает диполь $0,18 \text{ e} \cdot \text{нм}$, отрицательный заряд которого направлен от поверхности в вакуум.

В контексте с этим следует упомянуть результаты измерения поверхностного эффекта Холла. После адсорбции атомов водорода на нейтральной поверхности низкотемпературные измерения холловской подвижности дают значение $50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, тогда как на обеих полярных плоскостях подвижность такая же, как и в объеме кристалла [$120 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$]. Следовательно, на полярных поверхностях после адсорбции атомов водорода образуются упорядоченные структуры, которые полностью отсутствуют на нейтральной ($10\bar{1}0$) поверхности. Таким образом, энергетический уровень водородных доноров располагается по меньшей мере на $0,4 \text{ эВ}$ выше дна зоны проводимости, а их плотность составляет примерно 10^{13} см^{-2} .

Следует отметить значительное расхождение между результатами, полученными для адсорбции атомов Н на порошковых сорбентах ZnO и на монокристаллах: для первых методом ИК после экспозиции показано, что в молекулярном водороде протекает низкотемпературная хемосорбция, чего не наблюдали на поверхности монокристаллов. Объяс-

няют это тем, что низкотемпературная адсорбция водорода может протекать на особых адсорбционных центрах, присутствующих на поверхности микрористаллов, а на монокристаллах их плотность незначительна. Такими центрами могут быть структурные дефекты решетки, ступени атомных плотностей, кинки и т.п.

Адсорбцию молекул кислорода на гранях монокристалла ZnO обычно описывают общепринятой моделью переноса электрона от адсорбента на адсорбат, в котором основная роль отводится поверхностным состояниям.

Физическую адсорбцию кислорода изучали на нейтральной поверхности (10 $\bar{1}$ 0)ZnO, на которой отсутствуют точечные дефекты и макроскопические отклонения от ориентации (10 $\bar{1}$ 0) [55]. Такую поверхность получили после бомбардировки ионами аргона с последующей термовакуумной обработкой. На подготовленной таким способом поверхности в интервале 127–240 К изотермы адсорбции удовлетворяют уравнению Фрейндлиха $n(\text{O}_2) = k_a P^{0,23}$, а дифференциальная изостерическая теплота адсорбции по мере роста заполнения от $\theta = 3 \cdot 10^{-2}$ до $\theta = 8 \cdot 10^{-2}$ уменьшается от 33 до 10 кДж/моль. Полученные значения наряду с обратимостью процесса адсорбции однозначно указывают на ван-дер-ваальсовский характер взаимодействия сорбат–сорбент. Аналогичные данные получены и для полярных граней монокристалла.

Хемосорбция кислорода на поверхности (10 $\bar{1}$ 0)ZnO в температурном интервале 300–650 К обусловлена захватом электрона и образованием молекулярного иона O $_2^-$. Этот процесс аналогичен хемосорбции на порошковых образцах ZnO, где образование O $_2^-$ доказано методом ЭПР. Для грани (10 $\bar{1}$ 0)ZnO получены следующие результаты: с ростом заполнения поверхностная проводимость уменьшается, а работа выхода увеличивается; отсутствует изотопный обмен кислорода, кроме того, кинетика десорбции описывается уравнением первого порядка.

Количественные результаты изменения поверхностной проводимости, работы выхода и относительных изменений интенсивности рефлекса (00) в картине ДЭНЭ от времени экспозиции в атмосфере кислорода при разных давлениях показаны на рис. 3.3. Расчет максимальной степени заполнения поверхности, проведенный на основе полученных результатов, дал значение $\theta_{\text{макс}} < 2,5 \cdot 10^{-4}$, что на два порядка меньше предельной степени заполнения для физической адсорбции.

Хемосорбция атомов водорода или молекул кислорода на кристаллах ZnO изменяет заряд поверхности. Соответствующее электрическое поле наблюдали методом электроотражения как на нейтральной, так и на полярных поверхностях. Уменьшение отражения на 4–5% на границе собственного поглощения объясняется наличием вблизи поверхности электрического поля напряженностью 10^8 В/м.

Глубина электронного уровня хемосорбированного кислорода на поверхности (10 $\bar{1}$ 0) определялась термодесорбционным методом.

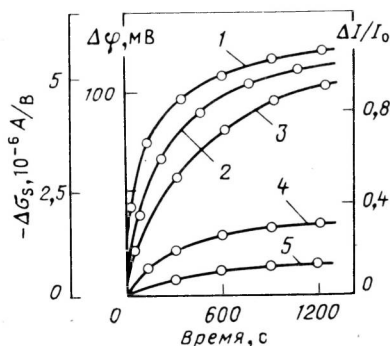


Рис. 3.3. Зависимость поверхностной проводимости $\Delta\sigma_s$ (1), работы выхода $\Delta\varphi$ (2, 4, 5) и относительной интенсивности рефлекса (00) ДЭНЭ $\Delta I/I_0$ (3) от времени выдержки монокристалла оксида цинка с поверхностью (1010) в кислороде при разных давлениях: 1, 2, 3 – $1.33 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1.33 \cdot 10^{-5}$; 5 – $1.33 \cdot 10^{-6}$ Па

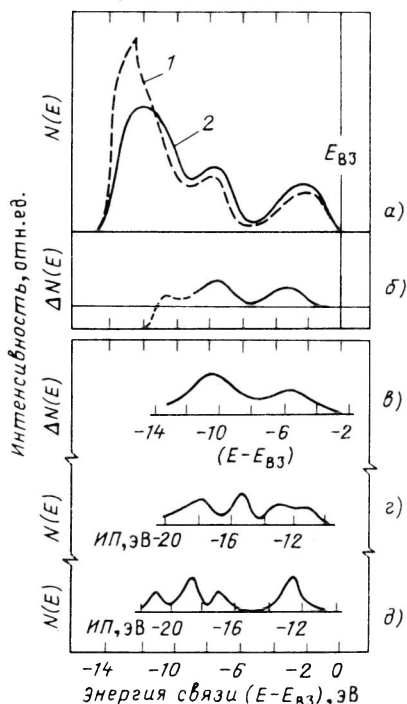


Рис. 3.4. Фотоэлектронные спектры (энергия фотонов 21,2 эВ, шкала ионизационных потенциалов отсчитывается от уровня вакуума):

а – очищенная в сверхвысоком вакууме поверхность (0001) Zn до (пунктирная линия) и после экспозиции (10^5 л) в кислороде (сплошная линия); *б* – разностный спектр, полученный по данным ФЭС, показанным на *а*; *в* – разностный спектр фотоэмиссии электронов кислорода, адсорбированного на полярной поверхности (111) GaAs (энергия связи отсчитывается от потолка валентной зоны) с адсорбированным кислородом; *г* – ФЭС газофазного пероксида водорода; *д* – ФЭС кислорода в газовой фазе

Из температурной зависимости кинетики десорбции получено уравнение

$$U_{\text{дес}} = - \frac{d\theta}{dt} = 1,4 \cdot 10^{13} \exp \left(- \frac{110 \pm 10}{k T} \right). \quad (3.3)$$

Энергия активации десорбции с поверхности монокристалла, равная 1,1 эВ, соответствует энергии активации термодесорбции с поликристаллического образца, равной 1,2 эВ.

Хемосорбция кислорода на полярных поверхностях монокристалла не зависит от типа поверхности. Исследование методом СХПЭ показало, что после хемосорбции при 300 К исчезает полоса потерь с максимумом

при 11 эВ, наблюдавшаяся на всех типах поверхности без адсорбата. Для поверхности (0001) Zn характерно появление новых полос с максимумами при 7,0 и 11,7 эВ, чего не наблюдали на гранях (1010) и (0001) O. В соответствии с этим обнаружено, что изменение поверхностной проводимости после хемосорбции кислорода на поверхности (0001) Zn также отличается от такового для двух других поверхностей, для которых эти изменения идентичны.

Термические приповерхностные дефекты — кислородные вакансии и междоузельные ионы Zn заметно влияют на хемосорбцию. На поверхности (1010) такие дефекты создавали кратковременным нагревом ZnO до температуры сублимации (≥ 700 K); степень заполнения дефектами от $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-2}$. При 300 K хемосорбированные молекулярные ионы кислорода O_2^- реагируют с кислородными вакансиями, что приводит к необратимой хемосорбции. При более высокой температуре, где степень покрытия поверхности хемосорбированным кислородом незначительна, поверхностные дефекты реагируют непосредственно с налетающей молекулой кислорода.

Большая информация о типе хемосорбции на поверхности (0001) Zn получена методом ФЭС. На рис. 3.4 показаны спектры фотоэмиссии электронов с очищенной в сверхвысоком вакууме поверхности до адсорбции кислорода (1) после экспозиции (2) в кислороде при 300 K и разность этих спектров (рис. 3.4, б). Для сравнения показаны также разностный спектр кислорода, адсорбированного на полярной плоскости (111) As GaAs (рис. 3.4, в), и газофазные спектры молекул пероксида водорода H_2O_2 и кислорода (рис. 3.4, г и 3.4, д соответственно).

Отчетливо видно, что адсорбция кислорода увеличивает эмиссию при -3,2 эВ и -7,5 эВ ниже потолка валентной зоны ZnO. Пик с энергией около -10,5 эВ, как связанный с адсорбированным кислородом, идентифицируется не вполне четко. Так как ФЭС кислорода на поверхности металлов, на которых протекает диссоциативная хемосорбция, давали разностные кривые только с одним максимумом — около 5–6 эВ ниже уровня Ферми, то процесс диссоциативной адсорбции кислорода на ZnO можно с достаточной уверенностью исключить. Сравнение кривых на рис. 3.4, б, в, г, д также позволяет сделать вывод о недиссоциативном характере хемосорбции на поверхности (0001) Zn. Кроме того, результат измерения проводимости и работы выхода исключает нейтральную форму хемосорбции. Следовательно, остаются две формы — в виде мостиковой связи, как в пероксиде водорода, или в виде O_2^- .

Высказывалось предположение, что характеристические полосы ФЭС кислорода на (0001) Zn вблизи -3,2 эВ и -7,5 эВ ниже потолка валентной зоны можно взаимно увязать с полосами СХПЭ около 7 (1,12) и 11 эВ (1,76 адЖ) в форме перехода с соответствующего уровня в зону проводимости или на разорванные связи ионов Zn. Однако такое объяснение сталкивается с проблемой существования релаксационно-поляризационного сдвига уровней электронов адсорбированной моле-

кулы. Приемлемая величина сдвига 1,5–2 эВ приводит к тому, что одноэлектронные уровни молекулы кислорода, получаемые методом ФЭС, должны быть расположены ниже потолка валентной зоны примерно на 5 эВ (~ 0,8 адж) и 9,5 эВ соответственно. Поэтому за потери в спектрах СХПЭ с энергиями 7 и 11 эВ, вероятно, ответственные внутримолекулярные переходы в адсорбированных молекулярных ионах O_2^- .

Для адсорбции хлора можно ожидать определенных аналогий с закономерностями адсорбции кислорода, поскольку значения электроотрицательности O_2 и Cl_2 близки. При изучении адсорбции хлора полярные и неполярная поверхности подготавливали механической полировкой, травлением и циклом прогревов в сверхвысоком вакууме при температурах вплоть до 1100 К. Адсорбционные профили регистрировали методом оже-спектроскопии при энергии электронов 2,5 кэВ и токе 3 мкА [54]. Измерения показали, что, как и для кислорода, наибольшее заполнение хлором получено на поверхности $(0001)Zn$. Предельное покрытие на поверхности $(000\bar{1})O$ зависит от предварительной термообработки: чем выше температура, тем больше покрытие (в интервале 900–1100 К).

Отличительной чертой хемосорбции хлора по сравнению с кислородом является то, что работа выхода увеличивается почти на 1 эВ. Такое увеличение работы выхода может частично быть обусловленным загибом зон вверх вследствие перехода электронов из объема на адсорбированный хлор, однако прямых доказательств этого пока не обнаружено. Так как отсутствуют данные о реконструкции поверхности с адсорбированным слоем, какие-либо заключения о причинах наблюдаемого немоного изменения работы выхода при адсорбции хлора делать трудно. Следовательно, нет ясности в том, в каком виде хемосорбируется хлор — Cl^- или Cl_2^- .

Адсорбция диоксида углерода. Авторы работы [54] показали, что на нейтральной поверхности $(10\bar{1}0)$ монокристалла в интервале 298–473 К адсорбция CO_2 полностью обратима, протекает безактивационно и приводит к уменьшению поверхностной проводимости. Адсорбция описывается изотермой типа Фрейндлиха, а изостерическая теплота адсорбции зависит от заполнения поверхности и изменяется в интервале от 1,45 до 0,73 эВ. При $\theta = 5,4 \cdot 10^{-3}$ скорость десорбции выражается в виде

$$U_{\text{дес}} = - \frac{d\theta}{dt} = 1,6 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{90 \pm 10}{kT}\right). \quad (3.4)$$

Аналогичные закономерности получены и для полярных поверхностей. Наблюдаемые изменения поверхностной проводимости и потенциала поверхности (или работы выхода), а также высокие значения энергии активации адсорбции и десорбции объясняют образованием карбонатных комплексов. Это предположение подтверждается как совпадением

энергии активации десорбции с энергией активации разложения ZnCO_3 , равной 0,92 эВ, так и уменьшением изостерической теплоты адсорбции при температурах меньше 250 К, где получены значения между 0,39 и 0,33 эВ. В последнем случае не отмечалось изменения поверхностной проводимости при адсорбции, что говорит в пользу физической адсорбции при $T < 250$ К.

Из этих данных следует, что электронный уровень хемосорбированного CO_2 расположен примерно в том же месте запрещенной зоны, что и уровень хемосорбированного кислорода в форме O_2^- . Однако вопрос о том, одинаковы ли центры адсорбции этих молекул или нет, остается открытым. Имеются данные в пользу и того, и другого предположения.

Адсорбцию углеводородов на поверхности $(10\bar{1}0)$ монокристаллов ZnO эффективно изучали методом ФЭС [54]. Естественные поверхности призмы монокристалла очищали отжигом при 1000 К в сверхвысоком вакууме. После экспонирования при 300 К в атмосфере ацетилена C_2H_2 , метилацетилена CH_3CCN или бензола C_6H_6 методом ФЭС никаких существенных изменений не обнаруживалось. Отсюда сделан вывод, что при 300 К покрытие поверхности намного меньше 10^{-2} монослоя. Понижение температуры дает основания говорить о преимущественно молекулярном характере адсорбции, что следует из сравнения разностного спектра ФЭС, полученного после экспонирования в метилацетилене при 120 К и 10^{-5} Па с газофазным спектром этой молекулы. Поскольку шкала ионизационных потенциалов газофазного спектра отличалась от шкалы энергий связи по отношению к уровню вакуума только уровнем энергии экспонируемой поверхности, можно было сделать вывод, что релаксационно-поляризационный сдвиг внешних уровней адсорбированной молекулы однороден. Следовательно, на поверхности находится конденсированный или физически сорбированный адсорбат. При достаточно малых покрытиях наблюдали также небольшое изменение изгиба зон вниз (примерно на 0,1 эВ). Возможно, это обусловлено существованием нижележащей фазы с малым покрытием поверхности ZnO . Аналогичные результаты получены и для ацетилена.

При исследовании адсорбции бензола на поверхности $(10\bar{1}0)$ при 120 К методом ФЭС обнаружено наличие изменений высокочастотной эмиссионной полосы. На рис. 3.5 видно, что более глубокие уровни остаются в том же положении, что и в газофазной молекуле. Релаксационно-поляризационный сдвиг однороден и равен 1,3 эВ. Из общего подобия спектров молекул в газовой фазе и адсорбированном состоянии следует, что адсорбированная молекула бензола в основном сохраняет свою молекулярную структуру, а из наличия энергетического сдвига можно предполагать, что молекула располагается параллельно адсорбционной плоскости. Для всех трех молекул (C_2H_2 , C_6H_6 и CH_3CCN) обнаружено наличие небольшого (примерно 0,1 эВ) изгиба зон вниз.

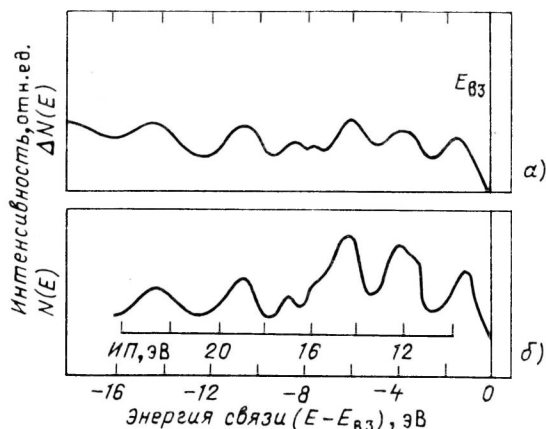


Рис. 3.5. Спектры фотоэмиссии бензола:

а – разностные спектры фотоэмиссии чистой поверхности (10 $\bar{1}0$) оксида цинка, прогретой в сверхвысоком вакууме при 1000 К (нестехиометрическая поверхность) и экспонированной в атмосфере бензола C₆H₆ при 10⁻⁵ Па и 120 К; б – ФЭС газообразного бензола. Шкала ионизационных потенциалов отнесена к уровню вакуума

Эти изменения для бензола связывают с донорными свойствами π-электронов, что свидетельствует в пользу механизма образования связи поверхности с молекулой бензола. Однако нельзя исключить, что этот сдвиг может быть обусловлен и продуктами разложения, образующимися на начальной стадии, где возможна диссоциативная адсорбция.

Кислородсодержащие органические молекулы – оксид этилена C₂H₄O, метанол CH₃OH, формальдегид H₂CO, ацетальдегид CH₃НСО, ацетон (CH₃)₂СО и муравьиная кислота (НСООН) изучали методом ФЭС с целью определения механизма катализа на ZnO. Во всех перечисленных выше молекулах имеется орбиталь несвязывающих электронов, которая локализована на кислородном конце и "выступает" из геометрических размеров молекул. Неподделенная пара электронов этой орбитали участвует в образовании слабой хемосорбционной связи с поверхностью (10 $\bar{1}0$) ZnO. Это прослеживается на разностных спектрах ФЭС всех молекул при сравнении с газофазным спектром.

Адсорбция альдегидов сопровождается образованием относительно толстого слоя конденсированных молекул, наблюдаемого по разностному ФЭС-спектру, который почти совпадает с таковым для газовой фазы. Единственное различие состоит в том, что полоса с энергией -12,7 эВ, обусловленная эмиссией из σ*(CO)-орбитали преимущественно s-характером, имеет несколько больший релаксационно-поляризационный сдвиг. Для глубоколежащих остоновых уровней это не является

неожиданностью. Причиной сдвига уровней орбитали n -электронов от положения, определяемого однородным релаксационно-поляризационным сдвигом, является, вероятно, химический сдвиг образования адсорбционной связи. Помимо эмиссионной полосы n -электронов, сдвинутой примерно на 3 эВ в спектрах ФЭС, можно отметить и сдвиг полосы с энергией $-9,5$ эВ в ту же сторону образования сильной связи. Расчет молекулы показал, что эта полоса отражает наличие плоскостной π -орбитали, содержащей значительную примесь $2p$ -орбитали атома кислорода. Поэтому нет ничего невероятного в том, что и эта орбиталь сдвигается подобно орбитали несвязывающих электронов. Такая интерпретация согласуется с увеличением работы выхода на $1-1,4$ эВ после адсорбции кислородсодержащих органических молекул. Небольшой загиб зон вниз на $0,1-0,2$ эВ также свидетельствует в пользу образования двойного электрического слоя с частичным переходом электронов из адсорбата в адсорбент.

Азотсодержащие молекулы. Как и в кислородсодержащих молекулах, здесь также есть орбиталь несвязывающих электронов, локализованная на атоме азота. Следовательно, можно ожидать, что они будут определять аналогичный вид хемосорбционной связи азотсодержащих молекул.

На полярных и неполярных поверхностях ZnO , экспонированных при 300 К в атмосфере аммиака, методом ФЭС обнаружили недиссоциированный хемосорбированный аммиак. Его идентификация подтверждается наличием сдвига уровня n -электронной орбитали азота вследствие образования химической связи, наряду с однородным релаксационно-поляризационным сдвигом. По результатам ФЭС, полученным после адсорбции аммиака при 100 К, сделано заключение о том, что на поверхности есть две фазы — конденсированная (или физически сорбированная) и хемосорбированная, причем первая фаза не дает сдвига полосы несвязывающих электронов.

3.2.2. Адсорбция на поверхности монокристаллов оксида титана и титаната стронция

Диоксид титана может находиться, как известно, в трех кристаллографических формах — анатаза, брукита и рутила. Наибольшее внимание привлекает структура рутила. Эта тетрагональная структура по многим физическим свойствам анизотропна. Титанат стронция кристаллизуется в структуру перовскита. В обеих структурах — рутила и перовскита — ионы титана находятся в октаэдре ионов кислорода и имеют конфигурацию $Ti^{4+}(3d^0)$. Связь в этих соединениях имеет частично ионный характер, ширина запрещенной зоны примерно одинакова ($3,05$ и $3,17$ эВ соответственно), а валентную зону и зону проводимости образуют главным образом орбитали $O(2p)$ и $Ti(3d)$ соответственно. В $SrTiO_3$ заполненная и свободная орбитали иона Sr находятся глубоко

в зонах, т.е. значительно дальше от уровня Ферми, чем другие орбитали. Вследствие этого они слабо влияют на физико-химические свойства данных соединений в нормальных условиях. Именно это позволяет одновременно обсуждать свойства TiO_2 и SrTiO_3 . Внимание исследователей было привлечено к этим соединениям в связи с возможностью использования их в качестве электродов в электрохимической ячейке фотоэлектролиза воды для преобразования солнечной энергии.

На поверхности $(110)\text{TiO}_2$, полученной сколом в сверхвысоком вакууме, после Ar^+ -бомбардировки образуются структурные дефекты в виде избыточных ионов титана в конфигурации Ti^{3+} ($3d^1$). При этом работа выхода уменьшается на 0,9 эВ. На хорошо отоженной поверхности $(110)\text{TiO}_2$ со сверхструктурой (1×3) в картине ДЭНЭ работа выхода равна 5,5 эВ.

Для поверхности $(100)\text{SrTiO}_3$ получены результаты, подтверждающие схожесть этих соединений. На поверхности, приготовленной изломом в вакууме, наблюдается слабая полоса фотоэмиссии в пределах запрещенной зоны $[(1,7-1,8 \text{ эВ})]$ выше потолка валентной зоны, обусловленная, вероятно, дефектами структуры. После Ar^+ -бомбардировки отчетливо проявляется полоса ФЭС, расположенная на 2,2–2,3 эВ выше потолка валентной зоны, которую связывают с комплексом дефектов Ti^{3+} -кислородная вакансия. Обоеднение поверхности кислородом сопровождается одновременным обеднением ионами стронция. Работа выхода при этом уменьшается на 0,4 эВ, а зоны изгибаются вниз примерно на 0,5 эВ. Экспонирование такой поверхности в кислороде ликвидирует полосы эмиссии в запрещенной зоне, что и следует ожидать, исходя из предположения об адсорбции кислорода комплексом Ti^{3+} -кислородная вакансия. Как и для TiO_2 , полосу эмиссии на уровне около 2,3 эВ выше потолка валентной зоны связывают с поверхностными электронными переходами около 2,2 эВ, обнаруживаемыми методом СХПЭ. Поверхность $(111)\text{SrTiO}_3$ отличается тем, что после Ar^+ -бомбардировки и цикла отжига наблюдали структуру (1×1) со значительной степенью упорядоченности. На ней предполагается наличие структурных дефектов, вероятно, ионов Ti^{3+} ($3d^1$). Так же как и для TiO_2 , методом СХПЭ наблюдали полосу возбуждений на 1,6 эВ выше $E_{\text{ВЗ}}$ и полосу ФЭС, создаваемую этими дефектами.

Адсорбцию водорода исследовали методом ФЭС как на упорядоченной поверхности $(100)\text{TiO}_2$ со сверхструктурой (1×3) в картине ДЭНЭ, так и на очищенной бомбардировкой ионами, содержащей поверхностные дефекты. Экспонирование в атмосфере водорода приводит к несколько различным эффектам. При большой концентрации поверхностных дефектов разностный спектр для энергии кванта 21,2 эВ состоит из трех эмиссионных полос с максимумами $-1,3$, $-4,6$ и -7 эВ относительно потолка валентной зоны. В то же время на

упорядоченной поверхности (100) со сверхструктурой (1×3) максимумы расположены вблизи $-2,5$, $-4,7$ и $-7,8$ эВ. Сравнение первого спектра с аналогично полученным для адсорбированной воды приводит к выводу о существенной роли поверхностных дефектов в диссоциативной адсорбции водорода на поверхности $(100)\text{TiO}_2$. На бездефектной поверхности $(100)\text{TiO}_2$ адсорбированный водород уменьшает работу выхода примерно на $0,4$ эВ, тогда как на дефектной поверхности при значительной концентрации дефектов это увеличение составляет всего $0,1$ эВ.

Адсорбцию кислорода исследовали в аналогичных условиях. Разностные спектры как на бездефектной, так и на дефектной поверхности $(100)\text{TiO}_2$ со сверхструктурой (1×3) в картине ДЭНЭ почти полностью идентичны. После экспонирования дозой полосы эмиссии имеют максимумы $-2,5$, $-4,2$ и $-7,2$ эВ. Работа выхода на бездефектной поверхности $(100)\text{TiO}_2$ со сверхструктурой (1×3) возрастала на $0,2$ эВ, а при наличии дефектов — на $0,3$ эВ. При этом наблюдали также загиб зон вверх на $0,3$ эВ. Как и на ZnO загиб зон вверх на полупроводниках *n*-типа согласуется с предположением о переходе электронов из адсорбата к адсорбированной молекуле с образованием молекулярного иона O_2^- .

Идентичность разностных спектров ФЭС дефектной и бездефектной поверхностей $(100)\text{TiO}_2$ после экспонирования в кислороде вызывала первоначально некоторое удивление, поскольку оксиды титана могут иметь разный химический состав TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 и др. — что должно, как ожидалось, давать разные спектры. Объяснение этому было в существовании двух форм адсорбции, что приводит к регистрации неразрешенного спектра наложения ФЭС этих форм.

На обогащенной ионами Ti^{3+} поверхности $(100)\text{TiO}_2$ и SrTiO_3 после краткой экспозиции в кислороде методом ФЭС наблюдали только изменение эмиссионной полосы с максимумом на $2,5$ эВ выше $E_{\text{ВЗ}}$ и небольшие изменения интенсивности в пределах валентной зоны между $E_{\text{ВЗ}}$ равной 0 и -5 эВ. На рис. 3.6 подавление эмиссионной полосы избыточных ионов Ti^{3+} видно в форме отрицательного пика с максимумом $2,5$ эВ. Помимо этого разностный спектр на рис. 3.6 имеет две полосы эмиссии с максимумами около $-1,8$ и $4,1$ эВ ниже края валентной зоны. Эти полосы приписаны "фазе I" адсорбированного на поверхности $(100)\text{SrTiO}_3$ кислорода. Увеличение экспозиции сопровождается образованием новой фазы адсорбированного кислорода, характеризуемой полосами ФЭС с максимумами около -3 и $-7,5$ эВ. Вывод о том, что "фаза II" представляет собой хемосорбированный кислород в виде C_2 , согласуется с тем, что и на полярной поверхности $(0001)\text{Zn}$, ZnO наблюдали аналогичный разностный спектр, показанный для сравнения на рис. 2.9, в. Подобие разностного спектра ФЭС "фазы I" адсорбированного кислорода спектру поверхности SrTiO_3 , полученной изломом или отжигом в вакууме, дает основание считать,

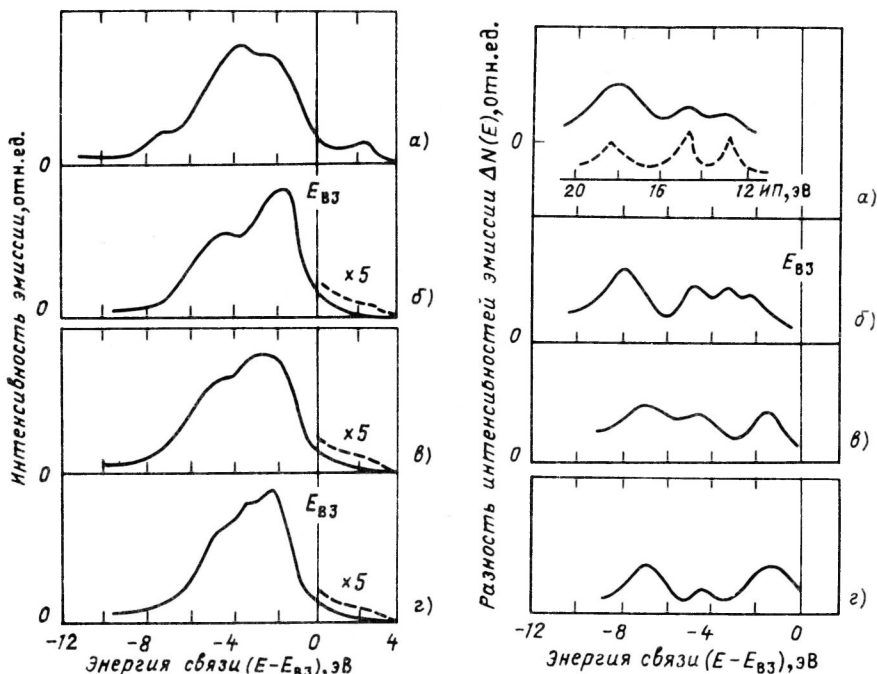


Рис. 3.6. Спектры ФЭС (энергия фотона $h\nu = 21,2$ эВ) с поверхностями (110) (а, б) и (100) (в, г) диоксида титана, приготовленного Ag^+ -бомбардировкой в сверхвысоком вакууме (а) и последующим прогревом (б–г); суперструктуры (1×3) (в) и (1×5) (г) на поверхности (100) диоксида титана стабилизируются после прогрева при 870 и 1070 К соответственно; энергия связи отнесена к потолку валентной зоны

Рис. 3.7. Разностные спектры ФЭС до и после адсорбции воды:

а – на поверхностях (100) (1×3); б – на поверхностях (100) (1×7) диоксида титана. Отношение оже-сигналов O (510 эВ)/ Ti (380 эВ) изменяется от 1,7 (а) к 1,5 (б) до 1,3 (в). Пунктирной кривой показан сигнал ФЭС с $h\nu = 21,2$ эВ газофазной воды на шкале ионизационных потенциалов, отнесенных к уровню вакуума; г – разностная кривая ФЭС до и после адсорбции водорода на поверхности (100) оксида титана, очищенной ионным травлением

что при малых экспозициях протекает диссоциативная адсорбция кислорода.

Предположение о существовании двух фаз адсорбированного кислорода подтверждается поведением разных типов поверхности (100) SrTiO_3 . На поверхности излома в вакууме получены только спектры "фазы II", тогда как для очищенной Ag^+ -бомбардировкой поверхности (100) SrTiO_3 характерно наложение спектров диссоциативной "фазы I" и молекулярной "фазы II".

Таким образом, разностные спектры ФЭС для адсорбции кислорода на поверхности $(100)\text{TiO}_2$ можно также интерпретировать в виде наложения спектров двух форм адсорбции. Накладывая друг на друга спектры, состоящие из двух полос с максимумами $-1,8$, $-4,1$ эВ и -3 , $-7,5$ эВ и учитывая их полуширину, равную $\sim 0,5$ эВ ($\sim 0,08$ аДж), получаем суммарный разностный спектр, близкий к $(-2,5; -4,2; -7,2$ эВ) наблюдавшемуся на поверхности $(100)\text{TiO}_2$. Такая интерпретация позволяет объяснить, почему на разных по химическому составу поверхностях $(100)\text{TiO}_2$ наблюдают почти идентичные разностные спектры ФЭС. С учетом двух форм адсорбции различие этих спектров должно быть связано только с относительным содержанием диссоциативной и молекулярной фаз.

Адсорбция воды. Данные по адсорбции воды на поверхности TiO_2 необходимы для понимания результатов, полученных по адсорбции водорода и кислорода. На рис. 3.7, а–в показаны разностные спектры ФЭС, полученные после экспонирования в атмосфере воды различных типов поверхности $(100)\text{TiO}_2$. Сравнение разностного спектра для бездефектной упорядоченной поверхности со сверхструктурой (1×3) со спектром ФЭС газовой фазы воды, приведенным на том же рисунке, приводит к выводу о молекулярной форме адсорбции на этой поверхности. Предполагая однородный релаксационно-поляризационный сдвиг величиной $2,1$ эВ, получим, что полоса эмиссии с n -орбитали атома кислорода в молекуле воды претерпевает химический сдвиг образования связи около $0,5$ эВ в направлении более прочных связей. Отсюда следует, что молекула воды хемосорбирована на бездефектной поверхности с участием орбитали неподеленной пары электронов. Для организации такой связи молекула воды должна быть ориентирована так, чтобы ее кислородный атом располагался у самой поверхности. Это согласуется с известным результатом уменьшения работы выхода с поверхности $(100)\text{TiO}_2$ после адсорбции воды с $5,7$ до $4,9$ эВ.

Спектр, состоящий из трех полос эмиссии, полученный после адсорбции воды на обработанной ионной бомбардировкой поверхности $(100)\text{TiO}_2$ (рис. 3.7, в), по существу идентичен разностному спектру (рис. 3.7, г), полученному после экспонирования той же поверхности в водороде. На поверхности со сверхструктурой (1×7) , получающейся в жестких условиях отжига в вакууме, разностный спектр (рис. 3.7, б) соответствует наложению спектров молекулярной и диссоциативной хемосорбции (см. рис. 3.7, а и 3.7, в соответственно). Имеются основания считать, что концентрация дефектов Ti^{3+} ($3d^1$) на поверхности со сверхструктурой (1×7) меньше, чем на поверхности (100) , так как она предварительно бомбардировалась ионами Ar^+ для очистки поверхности. Следовательно, можно сделать вывод, что разностный спектр рис. 3.7, в обусловлен дефектами Ti^{3+} ($3d^1$). Свидетельством в пользу этого является и то, что по существу аналогичный разностный спектр

наблюдали и после адсорбции воды на поверхности, обогащенной катионами в процессе осаждения на ней металла. Идентичность разностных спектров (см. рис. 3.7, в, з) позволяет также считать, что на поверхности с большой концентрацией ионов Ti^{3+} ($3d^1$) протекает диссоциативная адсорбция молекулы воды, характеризующаяся разностным спектром ФЭС с тремя полосами эмиссии с максимумами $-1,3$; $-4,3$ и -7 эВ. Две последние полосы эмиссии соотношены с π - и σ -орбиталями радикала ОН соответственно, а полоса с максимумом при $-1,3$ эВ ниже края валентной зоны — с хемосорбционной связью с образованием $ОН^-$. При этом учитывали, что свободные радикалы ОН имеют спектр ФЭС, состоящий из двух полос с энергиями ионизации, равными 13,0 и 15,2 эВ.

Предложенная интерпретация адсорбционного взаимодействия молекулы воды с поверхностью (100) TiO_2 согласуется с результатами термодесорбционных измерений. Для обогащенной кислородом поверхности [соотношение интенсивностей оже-сигналов О (510 эВ)/Ti (380 эВ) равно 1,6] получен десорбционный спектр из двух максимумов десорбции воды — около 423 и 500 К. Низкотемпературный пик десорбции обусловлен разрывом хемосорбционной связи с молекулой воды с участием n -орбитали атома кислорода, а высокотемпературный — ассоциативной десорбцией. С уменьшением отношения О (510 эВ)/Ti (380 эВ) пик ТДС при 500 К доминирует, и при О (510 эВ)/Ti (380 эВ) = 1,3 низкотемпературный пик наблюдают только в форме плеча у пика ассоциативной десорбции; это является свидетельством в пользу большей доли диссоциативно адсорбированных молекул.

Итак, из полученных результатов с большой степенью достоверности можно сделать вывод о диссоциативной форме адсорбции воды на частично восстановленных поверхностях (100) TiO_2 —рутила. Весьма вероятно также, что на бездефектных поверхностях молекулярная хемосорбция воды — это единственная форма адсорбции при комнатной температуре.

3.2.3. Свойства поверхности (110) TiO_2 —рутил

Поверхность (110) TiO_2 имеет наибольший практический интерес ввиду ее термодинамической стабильности и существующих возможностей получения идеальной поверхности без собственных поверхностных дефектов. Поверхность (110) TiO_2 , чистую и с адсорбированными молекулами, исследовали комплексом современных методов: электронной спектроскопии, термодесорбции, ЭПР и др. Чистую поверхность приготавливали полировкой монокристалла, прогревом в кислороде при 600 К, обработкой ионами аргона и последующим отжигом сверхстехиометрических ионов [56].

Собственные дефекты, образующиеся при прогреве, довольно четко индицируются методом ЭПР, с помощью которого обнаружено неболь-

шое различие g -факторов поверхностных и объемных точечных дефектов. Анализ спектров ЭПР позволяет также предположить, что регистрируемые таким способом точечные дефекты являются вакансиями в кислородной подрешетке, захватившими электроны (F^+ -центр). После ионной бомбардировки поверхности обнаружено значительное отклонение от стехиометрического состава, причем концентрация поверхностных точечных дефектов оказалась настолько велика, что это дало заметные изменения уровня $Ti(2p)$ электронов, регистрируемых методом РЭС в области малых значений энергии. Наряду с этим дефекты проявляются в виде отдельного пика оже-переходов с энергией 420,1 эВ, тогда как на бездефектной поверхности такой переход происходит при энергии 414,8 эВ. Методом СХПЭ показано, что в запрещенной зоне имеются электронные состояния с энергией на 0,3 эВ ниже дна зоны проводимости. Экспозиция такой поверхности в атмосфере кислорода восстанавливает ее стехиометрический состав.

Из анализа результатов ДЭНЭ следует, что обработка поверхности $(110)TiO_2$ ионами Ar^+ создает на один-два порядка более высокую концентрацию поверхностных точечных дефектов, чем прогрев в сверхвысоком вакууме при 1310 К. Одновременно данные различных методов исследования показывают, что бомбардировка ионами Ar^+ создает различные по структуре точечные дефекты, тогда как высокотемпературный прогрев образцов в вакууме приводит к формированию репродуцируемых по структуре поверхностных дефектов одного типа — вакансий в кислородной подрешетке.

Адсорбция различных молекул на поверхности $(110)TiO_2$ изучалась электрофизическими методами, из которых наиболее информативными по отношению к регистрации малых концентраций поверхностных дефектов оказались измерения электрической проводимости и поверхностного потенциала.

Так, на рис. 3.8 показаны характерные результаты по адсорбции водорода, оксида и диоксида углерода. При давлении до 10^{-3} Па и температуре в интервале 300–500 К CO_2 не дает изменений проводимости и потенциала поверхности. Влияние оксида углерода на поверхностный потенциал в указанном интервале температур также незначительно, тогда как проводимость изменяется существенно. Влияние водорода на потенциал в интервале 303–348 К не зависит от температуры и становится незначительным примерно при 370 К.

Регистрация спектров термодесорбции позволила установить, что адсорбционное равновесие со всеми газами, кроме кислорода, устанавливается за время экспозиции больше 500 с. Теплоты адсорбции имеют следующие значения: для водорода 83,3, для оксида углерода 79,8, для диоксида углерода 63,3 кДж/моль. Измеренные значения энергии активации десорбции и коэффициентов прилипания приведены в табл. 3.3.

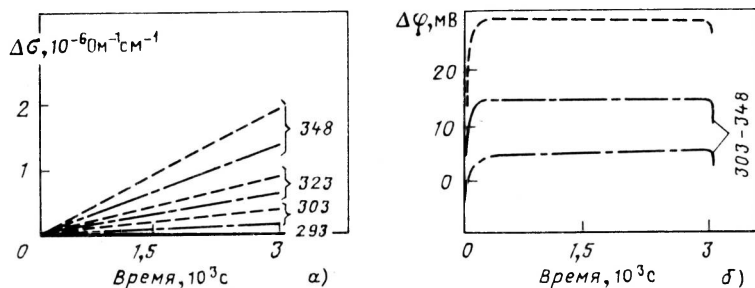


Рис. 3.8. Изменения поверхностной проводимости $\Delta\sigma_s$ при $P_i = 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па (а) поверхностного потенциала $\Delta\varphi$ (б) в процессе экспонирования поверхности (100) диоксида титана в водороде (— — —), оксида и диоксида углерода (— · — · —) при P_i :

1 — $6,7 \cdot 10^{-4}$; 2 — $1,2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $6,7 \cdot 10^{-6}$; 4 — $\leq 9 \cdot 10^{-4}$ Па

Таблица 3.3. Сравнительные характеристики адсорбционного взаимодействия различных молекул на поверхности (110) TiO_2 и (1010) ZnO [56]

Характеристика	Оксид	O_2	H_2	CO_2	CO
Парциальный заряд δq (в элем. зар.)	TiO_2	-1	$1 \cdot 10^{-2}$	0	$6 \cdot 10^{-3}$
	ZnO	-1	1	$-4 \cdot 10^{-3}$	—
Дипольный момент $\mu_s^{\text{ад}}/\epsilon_s$, Дб	TiO_2	0	12	0	5
	ZnO	0	-1,8	10	—
Изостерическая теплота адсорбции $Q_{\text{ст}}$, кДж/моль	TiO_2	—	83	63	80
	ZnO	—	—	70	—
Энергия активации десорб- ции $Q_{\text{дес}}$, кДж/моль	TiO_2	94	102	96	98
	ZnO	106	96	87	—
Коэффициент прилипания	TiO_2	$8 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-5}$
	ZnO	$2 \cdot 10^{-6}$	0,3	0,6	—
Отношение поверхностной концентрации дефектов к объемной в равновесных условиях без адсорбата	TiO_2	—	1	—	—
	ZnO	—	10^3	—	—

Полученные данные позволяют в виде рабочей гипотезы предположить, что хемосорбция O_2 , H_2 , CO и CO_2 на поверхности (110) TiO_2 идет с переносом заряда. По этой модели концентрация электронов в зоне проводимости при хемосорбции формально описывается образованием собственных дефектов донорного или акцепторного типа, которые создают электронные состояния в пределах запрещенной зоны идеальной поверхности (110) TiO_2 . Их можно охарактеризовать энер-

гией и вероятностью ионизации по статистике Ферми–Дирака. Параметрами, характеризующими хемосорбционный комплекс, являются парциальный заряд δq и дипольный момент $\mu_{ад}$.

Парциальный заряд определяли уравнениями

$$\delta q = Q_{ss} / (en_s^{ад}); \quad (3.5)$$

$$f(E_{ss}^{\Phi} - F) = \left[1 + \exp \left(- \frac{E_{ss}^{\Phi} - F}{kT} \right) \right]^{-1} = \begin{cases} -\delta q \\ 1 - \delta q \end{cases}, \quad (3.6)$$

где Q_{ss} — поверхностный заряд единицы площади; $n_s^{ад}$ — число частиц на единицу поверхности; $(E_{ss}^{\Phi} - F)$ — эффективное энергетическое расстояние уровня дефекта от уровня Ферми; e — элементарный заряд; k — постоянная Больцмана; T — температура.

В уравнении (3.6) фигурирует заряд акцепторов и доноров соответственно. Распределение Ферми, как известно, дает парциальный заряд, формально связанный с образованием дефекта. В общем виде этот поверхностный заряд определяется таким соотношением:

$$Q_{ss} = e \left[\int_{-\infty}^{\infty} N_D(E) f(E - F) dE - \int_{-\infty}^{\infty} N_A(E) f(E - F) dE \right], \quad (3.7)$$

где $N_D(E)$ и $N_A(E)$ — поверхностная плотность донорных и акцепторных состояний с энергией E .

Парциальный заряд можно вычислить из экспериментальных значений изменения электрической проводимости для данной степени покрытия поверхности:

$$\Delta \sigma_s = \Delta \sigma \Lambda = e(\mu_e \Delta n_e + \mu_p \Delta n_p), \quad (3.8)$$

где $\Delta \sigma_s$ — независимая от геометрии образца проводимость поверхностного слоя толщиной Λ ; μ_e , μ_p — подвижности; Δn_e , Δn_p — изменения эффективных плотностей состояний. Для полупроводников n -типа, к которым относятся ZnO и TiO_2 , можно считать $\Delta n_p = 0$. Из-за отсутствия точных значений поверхностной подвижности в первом приближении можно использовать данные объемной подвижности электронов (в $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$), определяемые формулой

$$\mu_e(T) = 10^6 \cdot T^{-2,5}. \quad (3.9)$$

С помощью температурной зависимости подвижности и объемной проводимости можно вычислить энергетическое положение и концентрацию доноров в объеме кристалла. Для этого предполагают установление стационарного состояния между реакциями:

$$V_0^0 \rightleftharpoons V_0^+ + e; V_0^+ \rightleftharpoons V_0^{2+} + e,$$

где V_0^0 , V_0^+ и V_0^{2+} — кислородные вакансии с двумя электронами, одним и без электронов. Концентрацию электронов в объемной зоне проводимости получают из функции распределения Ферми

$$\begin{aligned} n_{eV} &= 2 \left(\frac{2\pi m_{e\Phi} kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{E_{3\Pi} - F}{kT} \right) = \\ &= N_{\text{пр}} \exp \left(- \frac{E_{3\Pi} - F}{kT} \right), \end{aligned} \quad (3.10)$$

где эффективную массу $m_{e\Phi}$ принимают равной примерно 20.

Известные преобразования приводят к следующим формулам для констант равновесия между электронами проводимости и донорными уровнями:

$$k_{D_1} = \frac{N_{D_1} n_{eV}}{N_{D_0}} = 2N_{\text{пр}} \exp \left(- \frac{E_{3\Pi} - E_{D_1}}{kT} \right), \quad (3.11a)$$

$$k_{D_2} = \frac{N_{D_2} n_{eV}}{N_{D_1}} = \frac{1}{2} N_{\text{пр}} \exp \left(- \frac{E_{3\Pi} - E_{D_2}}{kT} \right). \quad (3.11б)$$

При постоянстве общего числа доноров $N_D = N_{D_0} + N_{D_1} + N_{D_2}$ и требовании электронейтральности кристалла получаем $n_{eV} = N_{D_1} + 2N_{D_2}$.

Если в кристалле нет других акцепторов, то получим

$$n_{eV} = N_D k_{D_1} \frac{2k_{D_2} + n_{eV}}{n_{eV}^2 + k_{D_1} n_{eV} + k_{D_1} k_{D_2}}. \quad (3.12)$$

Определяя n_{eV} из экспериментальных значений проводимости и подвижности, численным методом находим решение уравнения (3.12), а используя температурную зависимость (3.10) — и неизвестные параметры E_{D_1} и E_{D_2} , определяющие энергию донорных уровней.

Следующий этап — вычисление изменения плотности заряда в области пространственного заряда, $Q_{s\text{пр}}$, приходящейся на единицу площади поверхности, при известной поверхностной проводимости $\Delta\sigma_s$. Исходя из данных гл. 2 об отсутствии в запрещенной зоне собственных поверхностных состояний на идеальной чистой поверхности, изгиб зон можно нормировать в соответствии с условием $u_s(\theta) = 0$ при $\theta = 0$, где θ — степень заполнения поверхности адсорбатом, создающим донорные уровни.

При решении одномерного уравнения Пуассона

$$d^2 \varphi(z)/dz^2 = -q_{s\text{пр}}/(\epsilon\epsilon_0), \quad (3.13)$$

где ϵ, ϵ_0 — диэлектрические проницаемости полупроводника и вакуума;

$q_{s\text{пр}} = \frac{dQ_{s\text{пр}}}{dz}$ — линейная плотность объемного заряда вдоль нормали к поверхности; необходимо учесть изгиб зон по координате z :

$$q_{s\text{пр}} = -e [n_e(z) - N_{D1}(z) - 2N_{D2}(z) - (n_{eV} - N_{D1} - 2N_{D2})], \quad (3.14)$$

причем $\lim_{z \rightarrow \infty} n_e(z) = n_{eV}$, $\lim_{z \rightarrow \infty} N_{D1,2}(z) = N_{D1,2}$. Введя обозначение

$v_\varphi = \frac{e\varphi(z)}{kT}$, где $\varphi = \varphi_s$ при $z = 0$, полагая $n_{e\varphi} = N_{\text{пр}} f(E_{3\text{П}} - e\varphi(z) - F)$ (выражая в такой же форме $N_{D1,2}(\varphi)$), решаем уравнение Пуассона (3.13) и находим заряд $Q_{s\text{пр}}$ в области пространственного заряда:

$$Q_{s\text{пр}} = \int_0^\infty q_{s\text{пр}}(z) dz = \frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e} \left| \frac{dv_\varphi}{dz} \right|_{z=0}. \quad (3.15)$$

Соответственно получаем избыточную поверхностную проводимость

$$\Delta\sigma_s = e\mu_e \int_{v_{\varphi_s}}^0 \frac{n_e(v_\varphi) - n_{eV}}{\frac{dv_\varphi}{dz}} dv_\varphi. \quad (3.16)$$

Результаты расчета для трех кристаллов TiO_2 в зависимости от температуры приведены на рис. 3.9. По уравнению (3.10) определяли положение уровня Ферми. Предварительно по уравнениям (3.11) и (3.12) находили значения объемной концентрации n_{eV} (используя экспериментальные данные по электрической проводимости и подвижности для $\varphi_s = 0$). Длину экранирования Дебая вычисляли по известному выражению

$$L_D^2 = 2\epsilon\epsilon_0 kT / (e^2 n_{eV}). \quad (3.17)$$

Она является пространственным параметром объемного заряда, компенсирующего заряд, локализованный на поверхности. Вычисление донорных уровней энергии дало следующие значения: $E_{D1} - E_{3\text{П}} = -0,325$;

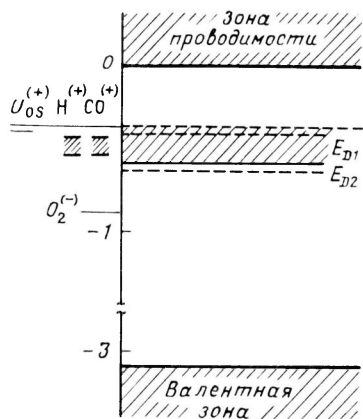
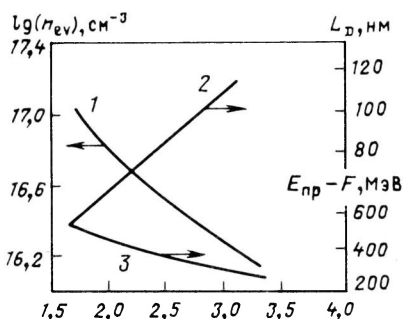


Рис.3.9. Рассчитанные для TiO_2 зависимости от температуры: концентрации свободных электронов n_{ev} (1), дебаевской длины экранирования L_D (2) и положения уровня Ферми по отношению к зоне проводимости $E_{3\Pi} - F$ (3)

Рис. 3.10. Энергетическое положение объемных и поверхностных состояний диоксида титана при 300 К относительно уровня Ферми ($\epsilon_{ss}^{\Phi} - F$) в вакууме O_2^- : -700 МэВ; $\text{H}^{(+)}$: -115 МэВ; $\text{CO}^{(+)}$: -133 МэВ; $\nu_{os}^{(+)}$ -25 МэВ. После экспонирования в кислороде, $P = 6,7 \times 10^{-4}$ Па, $t = 3 \cdot 10^3$ с, приводящего к заряджению поверхности и изгибу зон ($\epsilon_{ss}^{\Phi} - F$) для O_2^- : -270 МэВ; $\text{H}^{(+)}$: $+31$ МэВ; $\text{CO}^{(+)}$: $+11$ МэВ

$E_{D2} - E_{3\Pi} = -0,515$ эВ. Концентрации их попадают в интервал между $3,8 \cdot 10^{16}$ и $2,4 \cdot 10^{16}$ см^{-3} . Экспозиция в атмосфере кислорода уменьшает и эти значения, смещая кривую 1 на рис. 3.9 в сторону меньших значений n_{ev} . По известным значениям $Q_{s\text{пр}}$ и $n_s^{\text{ад}}$ (или θ) по уравнениям (3.5) и (3.6) находят парциальный заряд и энергетические уровни поверхностных состояний (см. табл. 3.3). Значение дипольного момента адсорбированной частицы является характеристикой изменения поверхностного электронного сродства кристалла. Связь между ними следует из классического скачка потенциала в двойном электрическом слое с предельно малой толщиной [57]. Следовательно, изменение сродства TiO_2 к электрону $\Delta\chi_e$ можно определить как разность между увеличением работы выхода $\Delta\varphi_e$ и изменением загиба зон вверх (φ_s):

$$\Delta\chi_e = e(\Delta\varphi_e - \varphi_s).$$

При малой степени заполнения поверхности, когда можно пренебречь диполь-дипольным взаимодействием, дипольный момент адсорбированной молекулы определяют в виде

$$\mu_s^{\text{ад}} = \epsilon_s \epsilon_0 \Delta \chi_e / n_s^{\text{ад}},$$

где ϵ_s — поверхностная диэлектрическая проницаемость.

Данные для TiO_2 и ZnO , полученные в сопоставимых условиях и позволяющие сравнивать два эти вещества, также приведены в табл. 3.3.

Исследованные параметры поверхности (110) TiO_2 и объемные состояния сведены в одну зонную схему, показанную на рис. 3.10. Уровни E_{D1} и E_{D2} на этом рисунке представляют термодинамически стабильные доноры, образующиеся в объеме при высокотемпературной обработке кристалла. Быстрое охлаждение "закаливает" эти дефекты, а в присутствии кислорода протекает их отжиг. Уровень Ферми изменяется с ростом температуры (см. рис. 3.10). Область этих изменений заштрихована, причем верхняя граница соответствует 300, а нижняя — 500 К. При 300 К верхний донорный уровень не полностью ионизован, что следует из распределения Ферми. Кроме того, в запрещенной зоне нет собственных поверхностных состояний, обусловленных идеальной структурой поверхности. В последней строке табл. 3.3 дано отношение поверхностной концентрации дефектов к объемной, нормированной к соответствующему числу ионов в подрешетке (условия термодинамического равновесия). Сравнение этих величин для ZnO и TiO_2 показывает, что в TiO_2 на поверхности (110) энергия образования вакансии примерно равна таковой в объеме, тогда как для (1010) ZnO это различие достигает примерно 0,5 эВ (0,08 адЖ). Такое различие не является чем-то исключительным. Например, расчетные значения энергии образования пары вакансий на поверхности (100) MgO и в объеме дают разницу примерно 0,9 эВ (0,144 адЖ) на вакансию.

Кроме того, так как собственные поверхностные состояния отсутствуют и плотности дефектов различны, поверхностный загиб зон на чистой поверхности (110) TiO_2 отсутствует и на рис. 3.10 не показан. Акцепторные поверхностные состояния, формально описываемые в виде O_2^- , являются после адсорбции кислорода. Донорные состояния, возникающие после адсорбции других частиц, показаны на рисунке в виде $\text{H}^{(+)}$ и $\text{CO}^{(+)}$, собственные дефекты поверхности — кислородные вакансии обозначены $V_{\text{Os}}^{(+)}$.

При 300 К положение уровней определяется следующими значениями: $\epsilon(\text{O}_2^-) - F = -700$ мэВ; $\epsilon(\text{H}^{(+)}) - F = -115$ мэВ; $\epsilon(\text{CO}^{(+)}) - F = -133$ мэВ; $\epsilon(V_{\text{Os}}^{(+)}) - F = -25$ мэВ. После экспозиции в кислороде при $P = 6,7 \cdot 10^{-4}$ Па в течение $3 \cdot 10^3$ с уровни смещаются в положения $\epsilon(\text{O}_2^-) - F = -270$; $\epsilon(\text{H}^{(+)}) - F = +31$ и $\epsilon(\text{CO}^{(+)}) - F = +11$ мэВ.

Определенные сведения можно получить и о структуре собственных дефектов на поверхности (110) TiO_2 . Так, методами СХПЭ, ЭПР и РЭС было показано, что структурные дефекты на поверхности (110) TiO_2 представляют собой комплекс Ti^{3+} — кислородная вакансия. Наиболее

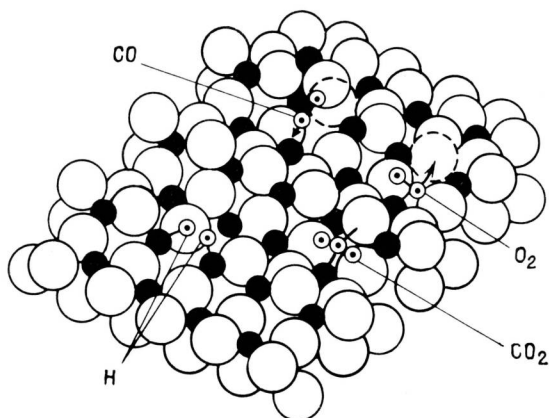


Рис. 3.11. Геометрическая модель поверхности (110) диоксида титана и адсорбированных комплексов с молекулами кислорода, оксида и диоксида углерода, а также атомами водорода

вероятный тип дефекта поверхности показан на рис. 3.11 в виде вакансии иона O^{2-} в мостиковой связи ионов Ti с октаэдрическим окружением. Однако уменьшение координационного числа до пяти для оксида титана, по-видимому, недостаточно, чтобы в запрещенной зоне была требуемая заселенность поверхностных состояний. Этот факт взаимосвязан с частичным заполнением однократно ионизованных уровней. В такой геометрии дефекта два иона металла достаточно сильно взаимодействуют, что в какой-то степени аналогично ситуации на регулярной поверхности Ti_2O_3 . На орбитали, связывающей два иона титана, естественно, может находиться и второй электрон. В этом случае электронная конфигурация дефекта может быть представлена в виде $2Ti^{3+} \cdot V_{Os}$, первое ионизованное состояние которой парамагнитно. На рис. 3.10 это состояние обозначено $V_{Os}^{(+)}$ или $V_{Os}^{(+)}$. Полученные результаты позволяют изобразить на рис. 2.14 модели адсорбции и других молекул.

Таким образом, комплексное изучение адсорбции различными методами дает возможность наиболее полно представить механизм взаимодействия адсорбированной молекулы с поверхностью адсорбента.

3.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ С АДОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью пористых сорбентов характеризуется пренебрежимо малой энергией активации. Рассматриваемые вещества имеют разветвленную поверхность, поэтому для исследования применяют весьма эффективный метод ИК-спектроскопии. При этом получают информацию не только о самой поверхности, но и о тех искажениях структуры, к которым приводит взаимодействие адсорбат – адсорбент.

Разнообразная и достаточно подробная информация, полученная методом ИК-спектроскопии, изложена в работах [58, 59]. Основной вы-

вод, который следует из этих данных, состоит в том, что поверхность пористых сорбентов покрыта гидроксильными группами разной степени кислотности. Вследствие этого эти сорбенты можно представить в виде специфических полимеров. Взаимодействие с адсорбированными молекулами аналогично межмолекулярному взаимодействию в растворах различных химических соединений.

В последнее время наибольшее внимание уделяется выяснению причин, обуславливающих кислотность гидроксильных групп, а также адсорбции на координационно ненасыщенных дегидроксигированных центрах адсорбции. Многие из каталитических и радиационно-гетерогенных процессов с участием таких сорбентов определяются именно этими центрами.

Были проведены расчеты расширенным методом Хюккеля и ППДП [60]. Чтобы ограничить задачу, поверхность с концевыми и мостиковыми гидроксильными группами моделировали молекулами $\text{H}_3\text{Si} - \text{OH}$ (I), $\text{H}_3\text{Si} - \text{O}^-$ (I'), $\text{H}_3\text{Si} - \text{O}^{\text{H}} \dots \text{AlH}_3$ (II), $(\text{OH})_3\text{Si} - \text{O}^- \dots \text{Al}(\text{OH})_3$ (II') и $(\text{OH})_3\text{Si} - \text{O} - \text{Si}(\text{OH})_3$ (III). Для выявления и сопоставления свойств поверхностных концевых и мостиковых гидроксильных групп достаточно было расчета моделей I и II.

Так как наибольший интерес представляют молекулы-доноры, для расчета были выбраны три типичных представителя: CO , H_2O и NH_3 , каждый из которых образует водородную связь с гидроксилом поверхности адсорбента. Для CO эта связь образуется по атому углерода. Во всех трех случаях рассматривали линейные комплексы, т.е. две связи в комплексе $\text{O} - \text{H} \dots \text{B}$ ($\text{B} \equiv \text{C}$, N или O) расположены по одной прямой. Предполагали, что плоскость адсорбированной молекулы воды образует с линией водородной связи угол ϑ , а параметры всех трех молекул выбирали равными для свободных молекул. Целью расчета была оптимизация водородной связи $\text{H} \dots \text{B}$.

Перед анализом адсорбционного взаимодействия, чтобы различия в распределении электронной плотности сделать более рациональными, выявляли донорно-акцепторное взаимодействие между I и AlH_3 . Энергия связи между ними оказалась равной 155 (1,60 эВ) кДж/моль и обусловленной переносом заряда (0,166e) от I на AlH_3 . Атом кислорода при этом становится более отрицательным, а водорода — положительным, т.е. мостиковые гидроксильные группы являются более сильными кислотами.

Результаты расчета адсорбционного комплекса приведены в табл. 3.4, где даны энергия стабилизации комплекса ΔQ , длина водородной связи r , перенесенный от адсорбента к адсорбату заряд Δq и электронная плотность на водородной связи $q(\text{H} \dots \text{B})$. Помимо этого приведены и данные, характеризующие гидроксильные группы — равновесное расстояние Δr_{OH} , электронная плотность на связи q_{OH} и частота валентных колебаний ν_{OH} в приближении двухатомного осциллятора. Полу-

Таблица 3.4. Характеристики адсорбционного комплекса на пористых сорбентах

Молекула	ΔQ , кДж/моль	r , нм	Δq	q (Н ... В)
Сорбент				
CO	15,5	0,2208	0,0197	0,0184
H ₂ O	55,7	0,1744	0,0728	0,0603
NH ₃	56,2	0,1853	0,0734	0,0527
Сорбент				
CO	27,1	0,2049	0,0334	0,0290
H ₂ O	91,2	0,1744	0,0968	0,0736
NH ₃	101,2	0,1691	0,1145	0,0736

*Угол между адсорбированной молекулой и водородной связью; для диаметра

ченные значения энергии стабилизации адсорбционного комплекса коррелируют с известными значениями сродства к протону этих молекул — 610 для CO, 690 для H₂O и 840 кДж/моль для NH₃. Интересно отметить, что расчеты подтверждают линейную взаимосвязь между ΔQ и $(\nu_0 - \nu)^{1/2}$, где ν_0 — невозмущенная частота колебаний.

Полученные данные не противоречат значениям энергии стабилизации адсорбционного комплекса молекула NH₃ — октаэдрический (тетраэдрический) адсорбционный центр γ -Al₂O₃ [61].

Таким образом, адсорбция молекул, содержащих неподеленную пару электронов, на пористых сорбентах (силикагель, алюмосиликаты, алюмогель, цеолиты) протекает в первую очередь на мостиковых гидроксильных группах, занимающих заметную часть поверхности сорбента. Существующие дефекты на поверхности в виде координационно-ненасыщенных центров не очень изменяют общую ситуацию, так как в обоих случаях адсорбированные молекулы являются донорами электронов для адсорбента. Передача электронной плотности на сорбент значительно ослабляет связи в адсорбированной молекуле, что облегчает ее диссоциацию при внешних воздействиях.

Итак, как и предполагалось на основе сведений о кристаллической и электронной структуре твердого тела, на взаимодействии адсорбат — адсорбент отражается характер действующих в объеме кристалла сил. Равновесное расстояние H₂O — поверхность ионного кристалла превышает нормальную длину химической связи, примерно равную 0,1 нм, и приближается к межионному расстоянию в объеме. Действительно, расстояние Na⁺ — Cl⁻ в кристалле NaCl равно 0,282 нм, а расстояние Na⁺ — O для адсорбированных на каменной соли молекул воды (см.

ϑ^* , град	Δr_{OH} , нм	q_{OH}	ν_{OH} , см^{-1}	Примечание
тип I				
43	0,0960	0,2602	3980	В отсутствие адсорбата $\Delta r_{\text{OH}} = 0,0959$ нм, $q_{\text{OH}} = 0,2708$ $\nu_{\text{OH}} = 3995$ см^{-1}
43	0,0975	0,2399	3642	
43	0,0983	0,2399	3555	
тип II				
27	0,0972	0,2310	3748	$\Delta r_{\text{OH}} = 0,0967$ нм, $q_{\text{OH}} = 0,2591$ $\nu_{\text{OH}} = 3991$ см^{-1}
27	0,1004	0,2049	3160	
27	0,1029	0,1967	2781	

молекул воды $\vartheta = 37^\circ$

табл. 3.1) равно 0,236 нм. Если же учесть половину длины связи О — Н, равную 0,098 нм, то получим значение, примерно равное межионному расстоянию в NaCl.

На поверхности кристаллов с ионно-ковалентной связью, типичными представителями которых являются ZnO или GaAs, из-за ее слабого заряжения, обусловленного достаточно хорошей проводимостью, взаимодействие адсорбат — адсорбент удается наблюдать экспериментально. Наиболее информативным можно считать метод ФЭС. Этим методом, сравнивая фотоэлектронные спектры адсорбента в газовой фазе и в адсорбированном состоянии по разностным фотоэлектронным спектрам, показано, что адсорбционное взаимодействие представляет собой химическую связь между верхним заполненным электронным уровнем адсорбированной молекулы (n - или π -электронными состояниями) и поверхностными состояниями кристалла. В данном случае можно говорить об образовании обобщенной электронной подсистемы между адсорбатом и монослоем адсорбента. Образование общей подсистемы незначительно изменяет, но не ликвидирует приповерхностное электрическое поле. Поэтому в гетерогенных системах, в которых одним из компонентов является кристалл с ионно-ковалентной связью, возможно влияние обоих факторов на радиационно-химические процессы.

Между гетерогенными системами, включающими в себя кристаллы с ионно-ковалентной связью и пористые адсорбенты (силикагель, алюмосиликаты), существует определенная аналогия. Это утверждение основывается на известном факте, что водородная связь — это донорно-акцепторная связь, в которой своего рода "передатчиком" электро-

нов является протон. Эту особенность необходимо учитывать в анализе радиационных процессов.

В предыдущих главах такие адсорбенты, как цеолиты, почти не рассматривались. Причина в том, что поры цеолитов представляют собой неотъемлемую часть их кристаллической структуры. Такая особенность структуры определяет и адсорбцию различных молекул. Все это позволяет считать, что между цеолитом и адсорбентом возникают преимущественно ван-дер-ваальсовские силы. Отклонение от этого возможно только вблизи точечного объемного структурного дефекта, доступность которого для адсорбированных молекул есть опять-таки своеобразие кристаллической структуры цеолитов. Множество таких дефектов можно рассматривать как своего рода "деструктивную поверхность". Взаимодействие с адсорбентом на такой поверхности можно считать подобным взаимодействию на поверхности кристалла с ионно-ковалентной связью, с той лишь разницей, что внешнее поле усредняется до нуля на небольшом расстоянии от поверхности поры. Из следующей главы станет ясно, что такая трактовка позволяет понять процесс радиоллиза гетерогенных систем с участием цеолитов.

ГЛАВА 4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СВЕТА НА ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Свет и "легкое" ионизирующее излучение (ускоренные электроны, рентгеновское и γ -излучение), влияние которых главным образом и рассматривается, взаимодействуют с электронной подсистемой среды. При этом на первой стадии образуются, как известно, возбужденные и ионизованные состояния атомов, ионов и молекул, составляющих облучаемый объект. Предполагая, что основные закономерности взаимодействия излучения со средой известны, обратим внимание на некоторые особенности взаимодействия излучения с гетерогенной системой.

В дальнейшем изложении объектом нашего внимания будут химические изменения среды, так как, с одной стороны, эти изменения сравнительно доступны экспериментальному исследованию, а с другой — они представляют собой наиболее общий вид необратимых изменений облучаемого вещества. Очевидно, что химические изменения являются продуктом химических реакций первичных активных частиц. Для конденсированных сред такие частицы — в первую очередь электроны и ионы, выходу которых пропорционален выход стабильных химических продуктов. Один их способов превращения — это ионно-молекулярные реакции, характеристическое время (или константа скорости) которых не может быть меньше 10^{-13} с, времени одного колебания. Следовательно, исходный молекулярный ион может превратиться в протонирован-

ную молекулу только в том случае, если за время, меньшее характеристического, не произойдет его рекомбинация с электроном. Это условие справедливо и для других механизмов превращения, которые тем или иным образом связаны с фононной (колебательной) подсистемой.

На границе раздела фаз, по обе ее стороны, возникает электрическое поле, уменьшающееся с удалением от поверхности в объем или из-за поляризации среды, или вследствие нейтрализации приповерхностным пространственным зарядом, распространяющимся на глубину дебаевского экранирования (см. гл. 1–3). В ионных кристаллах эта длина достигает значения 0,5–1 мкм, а в полупроводниках – нескольких десятков или до сотни нанометров в зависимости от концентрации носителей тока. Приповерхностное электрическое поле, а также и компенсирующие его заряды изменяют время жизни разделенной геминальной пары зарядов, влияя, таким образом, на общий выход продуктов радиолиза и на его качественные характеристики*.

Отличие света от ионизирующего излучения состоит в том, что первый не вызывает эмиссии электронов из более плотного в менее плотный (или непоглощающий) компонент гетерогенной системы, что, естественно, сопровождается заряджением компонентов. Возможны и некоторые другие различия, обусловленные разными значениями энергии квантов, однако, за исключением процессов фото- и электронно-стимулированной десорбции, они до сих пор не проявили себя в известных экспериментах. В силу этого ниже рассматриваются закономерности воздействия на гетерогенные системы как света, так и ионизирующего излучения без акцента на их специфику.

Интерес к выявлению этих закономерностей определяются не только тем, что и свет, и ионизирующее излучение, начиная с АЭС, являются энергетическими источниками всей цивилизации, но и назревшей необходимостью более широкого использования их в разработке новых технологических процессов.

4.1. РАДИАЦИОННАЯ И ФОТОАДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ

4.1.1. Фото- и рентгеносорбция на поверхности ионных кристаллов

Ионные кристаллы типа ЩГК поглощают свет только в области вакуумного УФ. Это создает определенные экспериментальные трудности, с чем и связано малое число опубликованных работ. Авторы одной из немногих работ по фотосорбции на поверхности KBr [62] утверждают, что и для кристаллов этого типа различие между действием света и ионизи-

*Влияние межфазного скачка потенциала на фотолиз галогенидов серебра отчетливо продемонстрировано результатами работы [96].

рующего излучения сводится только к некоторым особенностям конкретных систем. Этот вывод основан на следующих экспериментах.

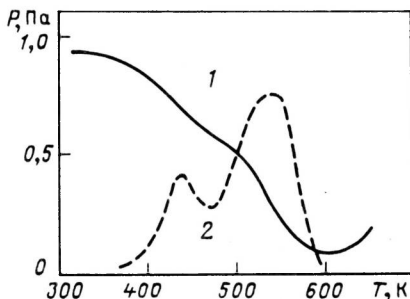
Очищенные от органических загрязнений и адсорбированных газов порошки и сублимированные на кварцевую подложку слои KBr окрашивались в вакууме при фотовозбуждении в области экситонного поглощения. В спектрах диффузного отражения при использованных экспозициях окрашивающего света наблюдали только наиболее интенсивную F -полосу поглощения ($h\nu_{\text{макс}} = 2,0$ эВ).

При облучении окрашенных образцов светом в области 250 – 750 нм наряду с фотообесцвечиванием наблюдается фотосорбция кислорода. Спектральная зависимость начальной скорости фотосорбции имеет два максимума: первый при $h\nu = 2,0$ эВ (в этой области кривая начальной скорости повторяет контур F -полосы) и второй при $h\nu = 2,5$ эВ на спаде F -полосы. В области $h\nu = 2,8$ эВ величина начальной скорости фотосорбции, оцененная для интенсивных ртутных линий, примерно на порядок меньше максимальной при $h\nu = 2,0$ эВ. Квантовый выход фотосорбции в области F -полосы постоянен и примерно равен 0,02. В области второго максимума квантовый выход растет и достигает величины 0,2 при $h\nu = 2,5$ эВ.

Неизменность квантового выхода фотосорбции кислорода в области F -полосы поглощения указывает на то, что процесс включает в себя стадию фототермической ионизации F -центра. В области энергий квантов больше 2,2 эВ фотосорбционный эффект может быть, по крайней мере частично, связан с чисто оптической ионизацией F -центра. В то же время не исключено, что в этой спектральной области фотосорбционно-активным является возбуждение дырочных центров окраски или фотоионизация сложных электронных центров. Во всяком случае, наличие второго максимума на кривой спектральной зависимости начальной скорости фотосорбции и рост квантового выхода фотосорбции в области 2,2 – 2,5 эВ трудно объяснить возбуждением только F -центров, поскольку при комнатной температуре вероятность как фототермической, так и чисто оптической ионизации для них близка к единице.

Дальнейшие стадии процесса и природа центров фотосорбции пока неясны. Оценка минимального времени жизни центров фотосорбции, полученная из зависимости начальной скорости фотосорбции от давления (0,1 с), и отсутствие значительной постсорбции кислорода исключают из рассмотрения в качестве центров фотосорбции как короткоживущие возбужденные состояния F -центров или F' -центры, так и стабильные агрегатные электронные центры окраски. Не исключено, что центры фотосорбции возникают в процессе рекомбинации фотоэлектронов с V -центрами окраски. Обнаружив фотосорбцию, сопровождающую оптическое разрушение F -центров, можно было ожидать появления адсорбции и при термическом обесцвечивании окрашенных кристаллов. Такой процесс – термостимулированная постсорбция (ТСПС) кислорода –

Рис. 4.1. Температурная зависимость давления O_2 над порошком КВг с F -центрами (1) и ее производная по температуре, характеризующая спектр термоадсорбции облученными КВг (2)



действительно был найден. ТСПС O_2 становится заметной при $T = 350$ К, и при постоянной температуре кинетика этого процесса описывается уравнением первого порядка. Барограммы ТСПС и их производные, полученные при линейном нагреве образцов (рис. 4.1), имеют сложный вид, что отражает неэлементарный характер ТСПС, включающий как процесс термоионизации F -центров, так, возможно, и процессы активации других, в частности ионных, стадий.

Обнаруженные фотосорбция и термостимулированная постсорбция кислорода на фотохимически окрашенных образцах КВг могут быть объяснены с единых позиций. При фото- и термическом обесцвечивании освобождается энергия, запасенная на стадии окрашивания. При рекомбинации дефектов возникают электронные возбуждения, одним из безызлучательных каналов распада которых в приповерхностной области кристалла на границе двух фаз может быть образование стабильных в некоторой температурной области дефектов, в состав которых входит адсорбированный атом или молекула.

4.1.2. Оксидные полупроводники

Адсорбцию и десорбцию газов на поверхности полупроводников, иницируемые светом, наиболее интенсивно исследовали в последние 20 — 25 лет. Изучение этого явления стимулировалось, с одной стороны, необходимостью экспериментальной проверки электронной теории катализа на полупроводниках, развитой в работах [62, 63], а с другой — изучением обнаруженного фотокаталитического образования перекиси водорода в воде [64].

В настоящий момент известно более полусотни оксидных полупроводников, на которых тем или иным методом регистрируется фотоадсорбция. Значительная часть этих полупроводников исследована ленинградской школой А.Н. Теренина [65]. В частности, довольно полно изучены фотоадсорбция и фотодесорбция кислорода на оксидах Zn и Ti . Вывод о фотодесорбции кислорода впервые был четко сформулирован в работе [66], где изложены результаты исследования влияния кислорода на проводимость пленок из ZnO и показано, что при освещении УФ-светом пле-

Таблица 4.1. Максимальные (по спектру) значения квантового выхода, $Y_{\text{макс}}$, фотосорбции, удельной фото- и рентгеносорбционной емкости ZnO и TiO₂ [67]

Система	Квантовый выход $Y_{\text{макс}}$, %	$\theta_{\infty\text{ф}}$, 10^{10} молекула/см ²	$\theta_{\infty\text{р}}$, 10^{10} молекула/см ²
O ₂ /ZnO	40	$8,4 \pm 0,9$	$8,5 \pm 0,9$
O ₂ /TiO ₂	1	—	—
CH ₄ /ZnO	20	45 ± 5	30 ± 3
CH ₄ /TiO ₂	13	21 ± 5 (77 ± 15)	—
		10 ± 2	$6,5 \pm 1,5$
H ₂ /TiO ₂	—	(11 ± 2)	—

нок проводимость возрастает и возвращается к исходному значению после выключения света.

При сравнении закономерностей адсорбции водорода и метана на сильно окисленных образцах TiO₂ под действием света и рентгеновского излучения [67] оказалось, что кинетика адсорбции и водорода, и метана описывается одним и тем же уравнением. Аналогичные данные получены и для фото- и рентгеносорбции кислорода и метана на ZnO. Значения удельной фотосорбционной емкости $\theta_{\infty\text{ф}} = N_{\infty} m S_{\text{уд}}$, где $S_{\text{уд}} = 8 \pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$, m — масса сорбента, для длин волн 313 и 365 нм приведены в табл. 4.1. В скобках показаны значения $\theta_{\infty\text{ф}}$, полученные при значительно более интенсивном, но монохроматическом освещении образца. Опыты по рентгеносорбции дали одно и то же значение $\theta_{\infty\text{р}}$ (см. табл. 4.1). Разница между опытами, различавшимися спектром рентгеновского излучения (медный или вольфрамовый катоды), состоит только в значении параметра τ , характеризующего взаимосвязь адсорбционных центров с числом адсорбированных молекул.

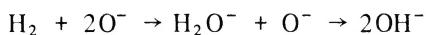
Приведенные в табл. 4.1 данные показывают, что удельная емкость для каждой пары адсорбент — адсорбат как при фото-, так и при рентгеновском облучении имеет практически одинаковое значение. Это обстоятельство в совокупности с идентичностью кинетики позволяет утверждать, что процессы фото- и рентгеносорбции на TiO₂ имеют весьма близкие механизмы и протекают на одних и тех же центрах поверхности. Такими центрами являются предварительно хемосорбированные ионы O²⁻, активирующиеся при локализации на них положительных дырок p , генерируемых в процессе освещения: $\text{O}^{2-} + p \rightarrow \text{O}^-$.

Значение $\theta_{\infty\text{ф}}$ и $\theta_{\infty\text{р}}$ для системы CH₄/TiO₂ примерно в два раза превышают соответствующие значения для системы H₂/TiO₂. Квантовый выход Y_0 для фотосорбции метана как максимальный (см. табл. 4.1), так и по всему спектру (кроме области края собственного поглощения) также примерно в два раза превышает квантовый выход для фотосорбции водорода. Отношение параметров τ для H₂ и CH₄ как при

монохроматическом освещении, так и при рентгеновском облучении тоже примерно равно двум.

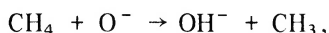
Длина волны	$\tau_{\text{CH}_4}/\tau_{\text{H}_2}$
313 нм	$1,8 \pm 0,3$
365 нм	$1,9 \pm 0,3$
Рентгеновское излучение	$2,0 \pm 0,3$

Это совпадение можно объяснить, полагая, что фото- и рентгеносорбция водорода носят диссоциативный характер: каждая фотосорбированная молекула H_2 , диссоциируя, занимает в конечном счете два активированных центра, образуя гидроксиды



и стабилизируя тем самым происходящую при освещении разрядку поверхности. Однако при таком механизме неясно, заканчивается процесс фотосорбции в результате расходования всех имеющихся потенциальных центров или в результате снижения приповерхностного загиба зон до такой степени, что вытягивание на поверхность рожденных при освещении дырок становится неэффективным. Иными словами, неясно, характеризует ли значение удельной емкости концентрацию потенциальных центров фотосорбции или же имеет более глубокий физический смысл.

По аналогии с оксидом цинка можно предположить, что метан при фотосорбции также диссоциирует:



но в отличие от водорода занимает при этом лишь один активированный центр. Образующийся при диссоциации метильный радикал, являющийся скорее акцептором, чем донором, хемосорбируется в конечном счете с захватом свободного электрона. Поэтому и квантовый выход фотосорбции метана, и удельная емкость примерно в два раза больше, чем для водорода. Впрочем, если при определении θ_∞ иметь в виду не предельную концентрацию сорбированных молекул, а концентрацию занятых в результате облучения центров, то удельные емкости TiO_2 по отношению к H_2 и CH_4 получаются одинаковыми. На самом деле фотосорбция метана значительно сложнее и, вероятно, включает в себя вторичные процессы, о чем говорит значение $\theta_{\infty\text{ф}}$, полученное при облучении более (как минимум, на порядок) интенсивным немонахроматическим светом, которое в три-четыре раза превышает значение $\theta_{\infty\text{ф}}$, полученное при монохроматическом освещении. При фотосорбции H_2 такого различия не наблюдается.

Если фотосорбция водорода на TiO_2 приводит к сильному изменению поверхностного потенциала (загиба зон), то априори можно было бы ожидать, что в результате фотосорбции водорода увеличится вероят-

ность выхода электронов из объема микрокристаллов на их поверхность и появится либо темновая адсорбция, либо измеримая фотосорбция кислорода. Специально поставленный опыт показал, однако, что доведенная до насыщения фотосорбция водорода не приводит к появлению ни темновой адсорбции, ни фотосорбции кислорода. Это обстоятельство позволяет думать, что удельная фотосорбционная емкость TiO_2 имеет физический смысл концентрации потенциальных центров фотосорбции.

Другое отличие TiO_2 от ZnO заключается в совершенно разном характере спектральных зависимостей квантового выхода фотоадсорбции CH_4 при практически совпадающем для обоих оксидов положении длинноволновой границы собственного поглощения (385 нм). Значение Y_0 на ZnO имеет максимум в интервале 400 – 500 нм, т.е. вне области собственного поглощения, и достигает примерно 20%, что в среднем на порядок превышает Y_0 на TiO_2 . В области собственного поглощения значения Y_0 для этих веществ приблизительно одинаковы.

Третье отличие TiO_2 от ZnO состоит в том, что ZnO обладает длительной памятью к предварительному освещению. У TiO_2 такой памяти не наблюдали.

Все эти данные хорошо коррелируют со свойствами поверхностных дефектов и их взаимодействием с объемом, обсуждавшимся в гл. 2.

Наблюдаемые различия в поведении TiO_2 и ZnO в конечном счете заключаются, по-видимому, в том, что оксид цинка имеет богатый спектр поверхностных состояний, уровни которых располагаются в пределах запрещенной зоны. Поэтому фотосорбционные процессы на ZnO обусловлены главным образом специфическим поверхностным (или приповерхностным) поглощением света и происходят практически без обмена носителями заряда между поверхностью и объемом микрокристаллов.

Необходимо также помнить о том, что поверхностные дефекты в этих веществах имеют разную "растворимость" в объеме. С этим свойством связаны различия в термодинамически равновесных значениях отношений концентрации поверхностных и объемных дефектов, которые (см. табл. 3.3) различаются на три порядка.

Несмотря на очевидные различия в механизмах фотосорбционных процессов на ZnO и TiO_2 , кинетические закономерности этих процессов и значения удельных фото- и рентгеносорбционных емкостей для ZnO и TiO_2 различаются мало. Существенные различия проявились лишь в величине и спектральной зависимости квантового выхода фотосорбции. По этому параметру ZnO имеет явное превосходство над двуокисью титана. Диссоциативный характер рентгено- и фотосорбции метана обосновывается и результатами, полученными методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Если считать справедливой реакцию (4.2), то естественно предположить, что появление на поверхности

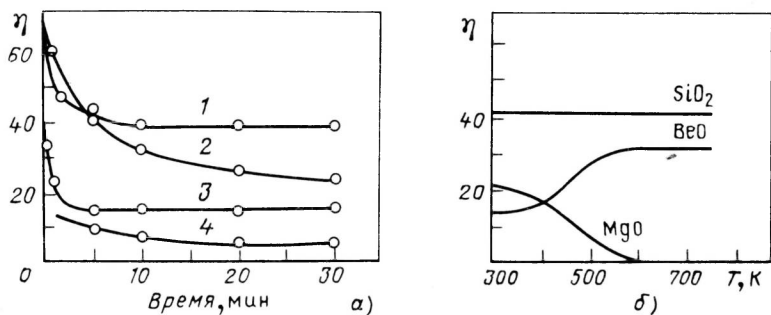


Рис. 4.2. Зависимость коэффициента памяти η от времени освещения (а) и различные формы температурной зависимости коэффициента памяти η (б):

1 — фотосорбция H_2 и CH_4 на BeO ; 2 — O_2 на SiO_2 ; 3 — O_2 на MgO ; 4 — H_2 на GeO_2

метильных радикалов приведет к образованию продуктов их рекомбинации. Так, адсорбция CH_4 при освещении (293 К) в области собственного поглощения TiO_2 ($\lambda = 380$ нм) и последующий нагрев приводят к появлению наряду с метаном этана и более тяжелых молекул [68]. Оказалось также, что действие рентгеновского излучения практически аналогично действию света.

Доказательством отсутствия прямых или косвенных процессов фотоллиза метана является не только спектральная зависимость фотосорбции, но и "эффект памяти", под которым подразумевается влияние предварительного облучения адсорбента в вакууме на его последующие адсорбционные свойства. Обязательной стадией фотосорбции является генерация или активация светом центров адсорбции, связанная с отличным от нуля временем жизни возбужденных светом центров. Количественно "эффект памяти" выражается через отношение числа постсорбированных молекул к числу фотосорбированных, $\eta = N_{\text{п}}/N_{\text{ф}}$, при одинаковой продолжительности действия света (рис. 4.2) [68].

Как видно на рис. 4.2,а, увеличение продолжительности освещения приводит не к повышению, а к снижению η , при общем росте числа адсорбированных молекул. При увеличении времени между выключением света и впуском газа наблюдается также быстрое снижение η , а затем его стабилизация, что указывает на наличие центров адсорбции с очень малым и очень большим временами жизни. В данном примере речь идет об адсорбции водорода и метана на BeO . Однако общие закономерности для всех исследованных адсорбентов подобны. С повышением температуры наиболее типичным является уменьшение коэффициента памяти (рис. 4.2,б). Однако возможны и другие формы температурных кривых.

Особенность фотосорбции H_2 на оксидах состоит в том, что энергия адсорбции должна быть сравнимой с энергией связи. Это подтверждает-

ся экспериментально. Так, при термодесорбции большая часть фотосорбированного водорода связана с поверхностью очень прочной связью с энергией не менее 3 эВ (0,48 аДж).

Фотоадсорбция кислорода по сравнению с водородом имеет особенности. Ее условно можно разделить на нормальную и аномальную. Нормальную относят к адсорбции кислорода на донорных центрах, эквивалентных вакансиям в анионной подрешетке оксида. Следовательно, при этом реализуется "естественный" процесс достраивания решетки кислородом. Однако часть кислорода поглощается центрами донорного типа, которые могут сорбировать водород (аномальная адсорбция). Количественные различия в этих случаях должны отражаться в значениях энергии адсорбции. Именно это было экспериментально доказано в работе [68].

Методика опытов состояла в следующем.

1. Порошкообразный адсорбент, находящийся в замкнутом реакторе, облучался неразложенным светом лампы СВД-120А в присутствии O_2 при 293 К. В результате облучения генерируются дырочные и электронные центры адсорбции. Электронные центры занимаются кислородом ("нормальная" фотосорбция).

2. Образец в присутствии O_2 охлаждался до 77 К. При этом происходит сорбция O_2 на дырочных центрах ("аномальная" фотосорбция) и, естественно, обычная физическая его адсорбция.

3. Реактор соединялся с насосом, и образец под непрерывной откачкой нагревался до 300 К (программированный нагреватель, постоянная скорость нагрева 0,158 К/с). Одновременно регистрировался термодесорбционный спектр (ТДС), по положению пиков в котором рассчитывалась теплота адсорбции.

Для того чтобы выделить пики, принадлежащие "аномально" сорбированному кислороду (АСК), между операциями 1 и 2 в реактор впускался и тут же откачивался H_2 или CH_4 . Тем самым уничтожались дырочные центры, а следовательно, и сама возможность "аномальной" сорбции O_2 . В результате получались ТДС, характеризующие физические адсорбированный O_2 . Такой же ТДС наблюдался и на необлученном образце.

На рис. 4.3 показан пример ТДС "аномально" сорбированного кислорода и физически адсорбированного O_2 на Ga_2O_3 и GeO_2 .

Сложность полученных ТДС АСК на исследованных оксидах указывает на неоднородность генерируемых дырочных центров и позволяет определить лишь интервалы температур, в которых происходит термодесорбция АСК. Так как последняя происходит без разрушения центров адсорбции, то при оценке теплот адсорбции необходим учет реадсорбции. Модельные расчеты на ЭВМ показали, что для вычисления теплот адсорбции $Q_{ад}$ можно пользоваться известным уравнением

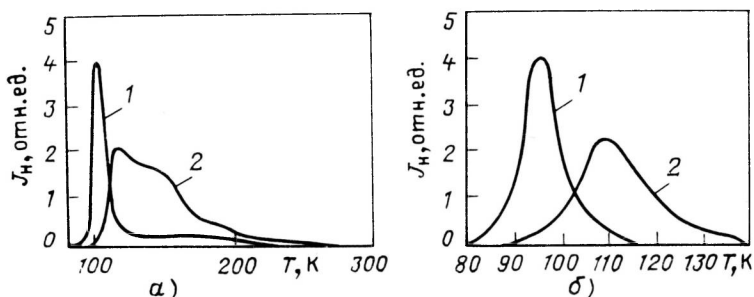


Рис. 4.3. Термодесорбционные спектры физически (1) и "аномально" (2) сорбированного O_2 на Ga_2O_3 (а) и GeO_2 (б)

$$\frac{Q_{ад}}{RT_{макс}} = -\ln\left(\frac{Q_{ад}}{RT_{макс}}\right) + \ln\left(\nu \frac{T_{макс}}{\beta}\right), \quad (4.1)$$

если вместо обычного значения частотного фактора $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ брать $\nu_{эф} = 5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ для АСК и $\nu_{эф} = 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ для физически адсорбированных газов. В табл. 4.2 приведены оценки теплот адсорбции.

Уже в ранних исследованиях фотоадсорбции и радиационной адсорбции было показано, что теоретические предсказания [62] не согласуются с экспериментом. За последние годы обнаружен целый ряд интересных эффектов радиационно-стимулированной адсорбции газов и паров, которые существенно дополняют сведения о механизме воздействия ионизирующего излучения на адсорбционный процесс. Так, во всех цитированных ранее работах не наблюдалось (или не контролировалось) изменение величины и макроскопической структуры поверхности адсорбентов в процессе их облучения, хотя это очень важный фактор процесса адсорбции. Оказалось, что при таких не очень сильных воз-

Таблица 4.2. Адсорбция газов на оксидах

Оксид	АСК		Физически адсорбированные					
	T_m, K	$Q_{ад}, \text{кДж/моль}$	T_m, K	$Q_{ад}, \text{кДж/моль}$	T_m, K	$Q_{ад}, \text{кДж/моль}$	T_m, K	$Q_{ад}, \text{кДж/моль}$
ZnO	105–123	22–26	90	12	140	20	126	18
MgO	175–255	38–56	77	10	105	15	105	15
BeO	95–125	20–27	90	12	148	21	110	15
Al_2O_3	170–270	37–60	178	26	265	39	248	36
Ga_2O_3	110–190	24–41	104	14	169	24	163	23
GeO_2	110–140	24–30	96	13	115	15	111	15

действиях, как облучение силикагеля электронами [энергия 5 МэВ ($8 \cdot 10^{-13}$ Дж), доза $(6,5-19,5) \cdot 10^4$ Гр] его поверхность уменьшалась от 530 до 500 м²/г, а поры сужались от 1,3 до 1,0 нм (узкопористые образцы); в случае широкопористого силикагеля наблюдалось только сокращение объема пор [69]. Физическая радиационная адсорбция Н₂ на γ -Al₂O₃ при температуре 195 и 77 К в зависимости от степени заполнения поверхности по-разному влияет на скорость радиационной хемосорбции Н₂: при малых степенях заполнения положительно и при больших — отрицательно [70]. Следы влаги на поверхности ВеО определяют эффективность воздействия γ -излучения на сорбционную активность этого оксида [69]. Оказалось, что на формирование и природу радиационных дефектов на поверхности адсорбентов существенно влияют радиационно-химические процессы в системе газ (пар) — твердое тело [69]. Для оксидов РЗЭ, а также Y, радиационно-стимулированная адсорбция кислорода и паров воды значительно ниже в случае облучения всей системы адсорбент — адсорбат по сравнению с предварительным радиационным активированием этих же оксидов γ -излучением [68]. Целесообразно отметить еще один эффект, сопровождающий радиационную адсорбцию, — десорбцию с поверхности продуктов радиационного разложения адсорбента. Например, масс-спектрометрическим методом было показано, что облучение ускоренными электронами даже с такой низкой энергией, как 50 эВ — 5 кэВ, при токе $10^{-4} - 10^{-2}$ А/см² приводит к разложению стекла состава Na₂O · 2 · SiO₂. В результате с его поверхности десорбируются ионы O⁺, Na⁺, Si⁺, H⁺, Fe⁺, OH⁺ (последние три продукта обязаны примесям OH-групп и железа в стекле [72]). Конечно, все это должно приводить к изменению свойств поверхности в процессе радиационной адсорбции.

Дополнительными факторами являются формирование объемного заряда и макроскопическое заряджение поверхности диэлектриков в процессе их облучения. В отдельных случаях удалось установить прямую связь между адсорбционными свойствами и заряджением сорбента [72]. Так, поглощение СО₂ поверхностью пленок теллура резко снижалось, когда на пленки подавался положительный заряд, создававший у поверхности поле с напряженностью около 10^7 В/м (давление $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па). Аналогичные эффекты отмечены при взаимодействии СО₂ с графитом.

Таким образом, на процесс радиационно-стимулированной адсорбции влияют следующие факторы:

- 1) радиационные дефекты различной природы, формирующиеся на поверхности твердой фазы при действии ионизирующего излучения;
- 2) структурные нарушения поверхности (разрыхление, аморфизация, сглаживание макроскопического рельефа);
- 3) появление стационарного электрического заряда и соответствующего ему электрического поля;

- 4) нарушение электронного равновесия в твердой фазе;
- 5) радиационно-химические процессы на границе раздела фаз и образование новых адсорбционных центров.

Трудно сегодня представить модель, которая позволила бы априори количественно или хотя бы полуквантитативно описывать радиационно-стимулированную адсорбцию с учетом всех перечисленных факторов. Поэтому обычно рассматриваются упрощенные варианты. Были сделаны попытки квантовохимического моделирования взаимодействия молекул донорного (H_2O , NH_3 , CO , C_2H_4) и акцепторного (O_2 , N_2O , NO) типов с точечными дефектами оксида алюминия и силикагеля [70]. Допускалось, что вследствие γ -или рентгеновского облучения концентрация собственных структурных дефектов Al_2O_3 и SiO_2 практически не изменяется. Роль ионизирующего излучения сводится в основном к воздействию на зарядовое состояние дефектов. В качестве активных центров радиационно-стимулированной адсорбции для Al_2O_3 были приняты вакансии кислорода, локальные уровни которых, расположенные в запрещенной зоне оксида, заполнены электронами. Облучение приводит к сверхравновесному заселению локальных уровней и частичной "очистке" поверхности от прочно связанных с ней примесей, при этом увеличивается число заряженных поверхностных центров (состояний), участвующих в процессе адсорбции.

Вакансии кислорода моделировались кластерами типа: AlO_3 , AlO_5 , SiO_3 . Процесс адсорбции описывался расчетами взаимодействия указанных кластеров с адсорбируемыми молекулами при варьировании расстояния между ними вдоль оси вращения группы симметрии C_3 для кластеров AlO_3 и SiO_3 и C_4 в случае кластера AlO_5 . При адсорбции молекул локальные уровни координационно ненасыщенных атомов Al и Si дестабилизируются, причем степень дестабилизации не находится в простой зависимости от донорного или акцепторного характера адсорбирующей молекулы. Так, адсорбция CO повышает локальный уровень AlO_3 на 0,55 эВ, а при взаимодействии данного кластера с H_2O и N_2O происходит еще большее смещение уровня. По мере приближения указанных молекул к кластеру "энергетическое расстояние" уровня от дна зоны проводимости постепенно снижается, а после достижения минимума на потенциальной кривой взаимодействие молекул с активным центром — кластером положение уровня в запрещенной зоне практически не изменяется. Например, в случае акцепторной молекулы N_2O порядок связи с кластером при заселении уровня повышается с 0,503 до 0,528. Напротив, энергия связи с кластером AlO_3 молекулы H_2O снижается при заселении уровня с 1,9 до 1,5 эВ с одновременным снижением порядка связи $\text{O}_3\text{Al}-\text{OH}_2$. Аналогичные эффекты характерны и для других молекул. В любом случае избыточная электронная плотность на радиационном дефекте, смещаясь к вакантным (разрыхляющим) орбиталям молекул адсорбата, спо-

способствует снижению прочности внутримолекулярных связей и ускорению реакций, протекающих с их разрывом. Такую информацию невозможно получить другими методами, и она не укладывается в упрощенные модели донорно-акцепторных взаимодействий.

Большое распространение получили также методы формальной кинетики, с помощью которых удается описать кинетику радиационно-стимулированной адсорбции [70]. Однако в этом случае не вскрываются детали механизма этого явления на молекулярном уровне и невозможно дать какие-либо прогнозы даже для сходных систем.

4.1.3. Адсорбция из растворов

Исследования в данном направлении, как правило, проводили в области радиационной адсорбции, т.е. в условиях воздействия ионизирующего излучения на систему адсорбент—адсорбат. Каких-либо серьезных попыток построения теоретических моделей не предпринимали. Рассмотрим две группы работ: адсорбцию на радиоактивных сорбентах и влияние ионизирующего излучения на хроматографическое разделение ионов с использованием синтетических ионообменных смол.

При адсорбции с использованием радиоактивных адсорбентов проявляется весь комплекс факторов, воздействующих на данный процесс [69, 73, 74]. Однако на первый план выступают радиационно-химические превращения в жидкой фазе, изменения величины поверхности и заряджение адсорбента. Обычно длительное хранение радиоактивных сорбентов (радиоактивные по ^{35}S кристаллические BaSO_4 и SrSO_4) на воздухе приводило к уменьшению их удельной поверхности вследствие непрерывного воздействия β -излучения ^{35}S . При воздействии ионизирующего излучения отдельные микронеоднородности поверхности сливаются, давая в целом более гладкий рельеф. Хотя механизм этого явления детально не исследован, но прямые электронно-микроскопические снимки однозначно указывают на реальность такого "радиационного" совершенствования поверхности радиоактивных кристаллов. Одновременно происходит уменьшение числа "адсорбционных" центров. Аналогичные эффекты проявляются и при внешнем облучении ускоренными электронами мелкокристаллических сорбентов, что приводит к существенному понижению их сорбционных свойств.

Самозаряджением кристаллических осадков BaS^*O_4 (^{35}S) в растворах объясняется увеличение адсорбции ионов OH^- положительно заряженной поверхностью BaSO_4 [74].

Большая информация получена при использовании внешних источников излучения. Так, авторы работы [74] детально исследовали адсорбцию различных ионов из растворов на предварительно облученных (^{60}Co) платиновых и стальных пластинах. Измерения показали, что адсорбция катионов (Ce^{+3} , Cs^+) носит главным образом электроста-

тический характер, тогда как для аниона Γ^- свойственна хемосорбция. Предварительное облучение увеличивало равновесную адсорбцию и резко меняло кинетику процесса. Кроме того, с повышением температуры влияние облучения на поглощение ионов Ce заметно уменьшалось. В тех же условиях понижалась и адсорбция ионов Γ^- на платине. Авторы объясняют полученные результаты на основе электронно-теоретической хемосорбции и изменений (под влиянием облучения) в двойном электрическом слое на границе металл–раствор. Помимо этого, большая роль в этих экспериментах отводится процессу образования и разрушения оксидных пленок на поверхности металла под облучением.

Облучение тяжелыми частицами более эффективно влияет на свойства поверхности твердых тел. Например, в растворах электролитов поглощательная способность предварительно облученного сухого силикагеля практически не изменяется. Однако если силикагель подвергается облучению в реакторе, то поглощение органических ионов из раствора заметно снижается. Данный эффект, по-видимому, вызван необратимым отрывом способных к обмену ОН-групп на поверхности силикагеля при облучении нейтронами [74].

Итак, при анализе радиационно-стимулированной адсорбции основное внимание уделяется радиационным дефектам, генерируемым на поверхности или в приповерхностной области. Когда нет возможности объяснить все радиационными дефектами, прибегают к привлечению формирования стационарных электрических полей.

Изменения адсорбционных свойств в системах органические ионообменники — водные растворы объясняются с позиций радиационно-химических превращений в контактирующих фазах.

4.2. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ИОННЫЙ КРИСТАЛЛ — АДСОРБИРОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Из всех типов твердых тел ионные кристаллы можно считать наиболее простыми и изученными. Несмотря на это радиационные процессы на поверхности ионных кристаллов или на границе раздела ионный кристалл — второй компонент приносят немало интересных результатов. К ним можно отнести в первую очередь люминесценцию при растворении облученных ЩГК — лиолюминесценцию [29].

4.2.1. Образование новой фазы на поверхности ЩГК и других соединений

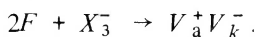
Образование новой фазы на поверхности облучаемых кристаллов щелочных галогенидов (ЩГК) исследовано относительно подробно. Методом просвечивающей микроскопии и микродифракции при комнатной температуре изучена последовательность образования протяженных

радиационных дефектов (дислокационных петель, вакансионных микропор, частиц металла) в монокристаллических срезах бромида и иодида цезия [68]. Исследовались ультратонкие (около 100 нм) срезы, снятые с помощью ультрамикротона с монокристаллов CsBr и CsI. Облучение срезов проводилось в колонне электронного микроскопа 100 кэВ — электронами при плотности потока от $4 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Тип образующегося радиационного протяженного дефекта определяется значением плотности потока j и флюенса Φ электронов. При $j = (0,5 \div 2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $\Phi = 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-2}$ в монокристаллических срезах CsBr и CsI образуются дислокационные петли, которые в срезах CsBr обладают значительной подвижностью и в результате перемещения достигают поверхности, выражаясь в дислокационные сегменты. В срезах CsI дислокационные петли мало подвижны и при указанных j и $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ они преобразуются в вакансионные микропоры. Увеличение j до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ приводит к преобразованию дислокационных петель в трехмерные пластинчатые выделения I, на изображении которых наблюдается характерный полосчатый контраст (муар), обусловленный двойной дифракцией электронов от наложенных друг на друга кристаллических решеток CsI и элементарного иода. Образование микропор в этом случае наблюдается также при $\Phi \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение Φ приводит к взрывоподобному образованию частиц металлического Cs. Наиболее эффективно образование цезиевых частиц происходит в тех микрообъемах кристаллической матрицы, где ранее образовывались пластинчатые выделения и микропоры. Образование микропор и частиц металлического цезия наблюдается и при радиолизе срезов CsBr. Интенсивный рост числа и размеров микропор и металлических частиц приводит к разрушению срезов. Срезы CsBr разрушаются после облучения $\Phi > 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, срезы CsI — после $\Phi > 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

Изучение продуктов радиолиза монокристаллических срезов CsBr и CsI, а также условий их образования позволяет сделать заключение о трехстадийности процессов радиолиза, приводящего к полному разрушению срезов. В результате воздействия электронов с энергией 100 кэВ (16 фДж) в срезах образуются F - и H -центры. Последние, обладая большой подвижностью, частично стекают на поверхность. Оставшиеся в объеме среза H -центры взаимодействуют с образованием X_3^- -центров или рекомбинируют с F -центрами. Первичная агрегация X_3^- -центров приводит к образованию дислокационных петель. В результате дальнейшей агрегации X_3^- -центров дислокационные петли в срезах CsI преобразуются в трехмерные пластинчатые выделения иода. Образование дырочных продуктов радиолиза — дислокационные петли и пластинчатые выделения — наблюдали на первой стадии.

На второй стадии эффективно протекает агрегация бивакансий (V_a^+ , V_k^-), происходит зарождение и рост вакансионных микропор. Би-

вакансии могут образовываться как из свободных анионных и катионных вакансий, так и по реакции рекомбинации между $F\cdot$ - и X_3^- -центрами:



Протекание такой реакции, по-видимому, и обуславливает преимущественное образование микропор в микрообластях срезов, содержащих дислокационные петли или пластинчатые выделения.

Непрерывное испарение галогена с поверхности среза в течение первых двух стадий приводит к образованию в срезах микрообластей, насыщенных F -центрами, в которых на третьей стадии радиолитического и происходит взрывоподобное образование частиц металлического цезия.

Таким образом, на границе раздела ЩГК — вакуум поверхность является стоком точечных дефектов с определенным эффективным зарядом. При наличии слоя адсорбированных молекул весьма вероятны процессы замещения и диффузии молекул из адсорбционного слоя в глубину кристалла. Такие процессы наблюдали [71] не только на обычных, но и на нитевидных бездислокационных кристаллах щелочных галоидов.

С помощью электронно-микроскопических исследований установлено [68], что облучение системы нитевидный щелочногалоидный кристалл (НЩГК) — воздух в области больших доз при комнатной температуре приводит к образованию радиационных кристаллитов (РК) на поверхности НЩГК. Рентгеноструктурные исследования приповерхностного слоя поликристаллических образцов щелочногалоидных соединений (ЩГС) свидетельствуют о том, что в результате облучения на воздухе в дозе до 10^6 Гр на поверхности KBr, KCl, NaCl и RbBr образуются новые вещества.

Сопоставление результатов рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии позволило провести идентификацию образующихся веществ и установить, что основными продуктами, образующимися при облучении ЩГК на воздухе, являются нитраты и другие соединения щелочных металлов. В ИК-спектрах наряду с полосами поглощения, обусловленными нитрат- и нитрит-ионами, содержатся полосы, появление которых связано с присутствием в облученных образцах карбонат- и оксигалогенид-ионов.

Облучение системы ЩГК — воздух в электростатическом поле не приводит к образованию нитратов и нитритов щелочных металлов, что характерно для облучения в малых дозах без наложения поля. Последнее свидетельствует о том, что за появление нитратов и нитритов щелочных металлов на поверхности ЩГК ответственны положительно и отрицательно заряженные ионы воздуха. Известно, что при ионизации воздуха концентрации таких ионов, как N_2^+ и O_2^- , становятся значительными.

Полученные результаты оправдывают предположение о том, что дефектами, на которых происходит адсорбция N_2^+ , являются V_k^- . Окисление адсорбированных ионов приводит к образованию натрат-иона NO_3^- .

При наличии на поверхности облучаемого кристалла избыточного содержания ионов щелочного металла (i_k^+) возможно получение нитрата соответствующего металла.

Комплексные исследования показали, что в состав РК входят катионы облучаемого кристалла, что возможно накопление F -центров под действием рентгеновского излучения в НЩГК до концентраций, превышающих 10^{19} см^{-3} , а также что концентрация катионных вакансий, участвующих в процессе ионной электрической проводимости, увеличивается после облучения НЩГК и макрокристаллов высокой чистоты. Таким образом, в состав РК могут входить междоузельные i_k^+ , что дает основание попытаться установить связь между процессом образования дефектов в объеме кристалла и ростом РК на поверхности. Однако выполненные оценки показали, что как на ранних, так и на завершающих стадиях образование РК на поверхности облучаемых НЩГК опережает накопление F -центров и катионных вакансий в объеме кристалла. Это указывает на связь роста РК, стимулируемого действием ионизирующего излучения, не с объемными, а с поверхностными процессами создания дефектов. Специфика этих процессов обусловлена повышенной концентрацией вакансий в приповерхностном слое и выходом из кристалла ионов галоида с освобождением на поверхности ионов металла, способных активно взаимодействовать с NO_3^- .

Таким образом, действие рентгеновского излучения на систему ЩГК — воздух приводит к взаимодействию поверхности кристаллов с ионизированными составляющими воздуха и к образованию новых соединений на границе раздела двух фаз. При этом синтез нитратов щелочных металлов на поверхности ЩГК объясняют генерацией дефектов в катионной подрешетке. Оба компонента катионной френкелевской пары обязательно участвуют в образовании РК: V_k^- могут являться центрами адсорбции ионов NO_3^- , а i_k^+ входят в состав РК.

Значительный интерес представляют исследования, посвященные формированию нитратов на поверхности облучаемых в атмосфере воздуха различных оксидов [75] (табл. 4.3), из которых следуют выводы:

- 1) количество фиксированного нитрата не превышает расчетного количества радиолитического NO_2 в газовой среде;
- 2) степень заполнения поверхности оксидов NO_3^- -ионами не превышает монослоя (если нитрат фиксируется только на катионах);
- 3) радиационно-стимулированный процесс завершается не адсорбцией ионов NO_3^- , а синтезом азотнокислых солей на границе раздела фаз.

Корректность этих выводов подтверждается рис. 4.4, из которого следует, что при постоянном содержании радиолитического NO_2 в газовой фазе содержание азота, фиксированного на поверхности Cr_2O_3 , изменяется сложно, независимо от количества NO_2 . Решающим в этом

Таблица 4.3. Количество нитрат-ионов, образующихся на поверхности оксидов переходных металлов, γ -облученных в контакте с воздухом и N_2O [75]

Оксид	Количество NO_3^- , мкмоль/г,		Удельная поверхность оксидов, $m^2 \cdot g^{-1}$
	на воздухе	в N_2O	
Cr_2O_3	$2,9 \pm 0,4$	$7,1 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,2$
Co_2O_3	$2,7 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,9$	14 ± 2
CrO	$1,9 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,2$
Fe_2O_3	$2,1 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,8$	$17 \pm 2,5$
NiO	$3,9 \pm 0,8$	$9,0 \pm 1,5$	7 ± 1
MoO_3	$3,2 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,2$
Nb_2O_5	$4,5 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,4$	—
ZrO_2	$4,3 \pm 0,6$	$8,4 \pm 1,0$	20 ± 3
TiO_2	$4,7 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,2$	8 ± 1
WO_3	$1,8 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,4$	—
V_2O_5	$2,6 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,4$	—
$Co(OH)_2$	$2,3 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$	—
$Cr(OH)_3$	$3,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$	400 ± 50

Примечание. Объем ампул $8 \pm 0,5 \text{ см}^3$; давление воздуха 10^5 Па; давление N_2O $0,9 \cdot 10^5$ Па; масса оксидов 0,6 г (Nb_2O_5 — 0,4 г); поглощенная доза 2 МГр.

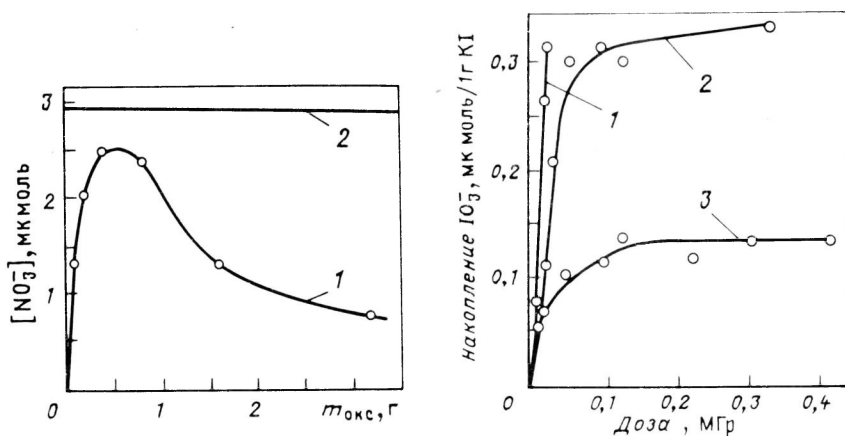


Рис. 4.4. Зависимость количества радиационно-связанного поверхностью Cr_2O_3 азота (1) и количества радиолитической NO_2 в газовой фазе (N_2O_4) (2) от массы оксида; доза — 0,85 МГр, объем ампулы — $8,5 \text{ см}^3$

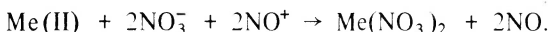
Рис. 4.5. Накопление KIO_3 при облучении монодисперсной соли KI в вакууме (1, 3) и в атмосфере сухого воздуха (2); исходное количество сорбированной воды более 10 (1), 0,9 (2) и 0,4 мкмоль/г (3)

опыте является изменение соотношения твердой и газовой фаз; с увеличением объема Cr_2O_3 растет и доля энергии, поглощенная оксидом, повышается и эффективность использования поглощенной энергии в гетерогенном синтезе NO_3^- . Отсюда при неизменном количестве продуктов радиолиза в газовой фазе возрастает фиксация азота на поверхности оксида. Снижение фиксированного поверхностью азота при массе Cr_2O_3 более 0,5 г трактуется как разложение оксидов азота на поверхности под действием продукта радиолиза оксида-подложки.

Механизм образования нитратов на поверхности оксидов представляется такой химической схемой. Диоксид азота димеризуется в газовой фазе и, адсорбируясь на поверхности оксидов, автоионизируется:



Далее протекает процесс, итог которого можно представить, например, так:

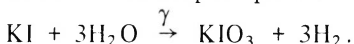


Затем часть азотнокислых солей на поверхности (толщина слоя достигает 2–3 мкм) разлагается излучением, поглощаемым адсорбентом.

Основной недостаток этого объяснения заключается в том, что оно не учитывает влияния макроскопического электрического поля [76]. Более того, при исследовании воздействия ионизирующего излучения на систему стеклянная ампула — газовая среда — оксиды электрический заряд накапливается не только в оксиде, но и в стекле. Иными словами, процесс идет в электрическом поле.

Более детальные исследования, включающие количественный контроль адсорбированной воды на поверхности иодидов щелочных металлов, изложены в работе [77]. При облучении данной системы образуется в основном иодат-ион. Эффективность этого процесса (рис. 4.5) зависит от исходного содержания воды и природы катиона.

Количественная обработка данных привела к заключению, что максимально достижимый выход иодата не превышает значения, определяемого стехиометрией реакции



Значит, вода — не просто один из потенциальных окислителей, а основной активный реагент. Такой вывод проверен облучением термически обезвоженной соли в сухом кислороде.

В условиях свободного контакта соли с влажной атмосферой насыщение по KIO_3 не было достигнуто даже при дозах больше $3 \cdot 10^6$ Гр вследствие непрерывной адсорбции воды и диффузии ионов иодата в объем кристаллов. Если же радиолиз данной системы проводить в вакууме или в атмосфере сухого инертного газа, то глубина окисления зависит только от количества предварительно адсорбированной воды.

Промежуточный случай — облучение с известным количеством адсорбата в ограниченном объеме сухого воздуха или кислорода. В этой ситуации скорость окисления и после разложения всего количества воды не падает до нуля. Предполагается, что окисление продолжается вследствие радиоллиза водорода и его взаимодействия с кислородом. Образующаяся вода вновь адсорбируется на поверхности кристаллов и продолжает окисление иодида. Поскольку в ходе реакции химически изменяются оба компонента гетерогенной системы, они не могут быть отнесены к классу радиационно-каталитических процессов, где предполагается неизменяемое в конечном счете участие одного из компонентов. Другими словами, создания, миграции и рекомбинации носителей тока недостаточно для понимания механизма окисления иодидов. Вместе с тем выход водорода, рассчитанный в соответствии с электронной долей адсорбированной воды, в $10^4 - 10^5$ раз превышает радиационно-химический выход H_2 при гомогенном радиоллизе. Казалось бы, что единственное разумное объяснение этому факту — существование эффективных каналов миграции энергии объемных возбуждений к границе межфазного раздела. Но поскольку ширина запрещенной зоны в иодидах Na, K и Rb с точностью до погрешности эксперимента постоянна, электрофизическая модель не может объяснить значительного уменьшения скорости радиоллиза адсорбированной воды в ряду $RbI > KI > NaI$.

Возможны и другие подходы при объяснении наблюдаемых эффектов. Нетрудно заметить, что скорость образования иодидов симбатно изменяется с постоянной решетки. Ранее было обнаружено, что с ростом постоянной решетки увеличивается и фотохимическая активность ШГК в гетерогенных процессах [78]. Помимо этого, уместно вспомнить замедление окисления KCl, KBr и KI при экранировании их поверхности металлической сеткой [76], что было обусловлено влиянием электрического поля твердой фазы на данный гетерогенный процесс. Для понимания наблюдаемых эффектов целесообразно рассмотреть некоторые характеристики вторичной электронной эмиссии в анализируемых системах [79]:

	KI	NaI	RbI	CsI
Максимальное значение коэффициента вторичной эмиссии	8	12	10	17
Глубина выхода электронов, нм	25	46	—	90
Поверхностная плотность заряда, отн. ед.	8/25-0.32	0.26	—	0.19
Межионное расстояние, нм	0.3538	0.3236	0.3663	0.3952

Как следует из этих данных, в результате вторичной эмиссии электронов поверхности ШГК может заряжаться, и глубина проникновения наведенного заряда увеличивается в ряду от KI к CsI почти в 3,6 раза.

При уменьшении поверхностной плотности в 1,7 раза, т.е. суммарный заряд микрокристалла CsI почти в 2 раза выше заряда микрокристалла KI при прочих равных условиях.

На основании этих данных можно высказать некоторые исходные положения, которые необходимо принимать во внимание при построении схемы превращений в гетерогенных системах с ионными кристаллами в качестве одного из компонентов:

облучение, образуя электроны и дырки (положительные и отрицательные ионы), инициирует переход системы в каждой локальной области в наиболее химически устойчивое состояние (наиболее стабильные промежуточные продукты радиолиза);

в результате вторичной электронной эмиссии на поверхности кристаллов появляется некоторая стационарная поверхностная плотность заряда, пропорциональная отношению коэффициента вторичной эмиссии к глубине выхода вторичных электронов;

глубина превращения (выход) исходных веществ управляется диффузией продуктов реакции в объем кристалла и их устойчивостью по отношению к излучению.

Наличие положительного заряда на поверхности облученных ШГК, обусловленного вторичной электронной эмиссией, приводит к тому, что все радиационно-химические превращения, протекающие на границе раздела фаз, происходят в электрическом поле. Естественно, это поле должно значительно влиять на все ионные и электронные процессы на поверхности. Этот аспект РФХГС пока еще теоретически не проанализирован и экспериментально полностью не исследован. Что касается рассматривавшегося авторами [77] процесса, включавшего в себя только выход на поверхность электронов и дырок, то его необходимо дополнить, по-видимому, процессами образования положительно заряженного вследствие электронной эмиссии приповерхностного слоя, радиационной диффузии отрицательных ионов, например O^{2-} , O_2^- , участвующих в образовании иодокислородных анионов, а также их взаимодействия с нестационарными носителями тока. Конечным, естественно, будет тот продукт, у которого минимальна свободная энергия, в данном случае анион IO_3^- .

4.2.2. Образование новой фазы на поверхности монокристалла перхлората цезия при облучении

Хотя кристаллическая структура $CsClO_4$ не кубическая, а более сложная, тем не менее связь между ее частицами — металлом и перхлоратионом — в значительной степени ионная. Отклонение от кубической структуры во многом обусловлено тем, что перхлорат-ион представляет собой тетраэдр.

При обсуждении радиационно-химических превращений в перхлоратах щелочных металлов, как правило, не затрагиваются вопросы о месте локализации продуктов радиолиза. Однако сопоставление данных ФЭС и

химического анализа [80] показывает, что состав продуктов и скорость их образования на поверхности и в объеме кристалла различны. Помимо этого, результаты исследований (см. гл. 1 и 2) дают основания полагать, что поверхность кристаллов и межзеренные границы могут быть стоками образующихся при облучении электронов и дырок.

При облучении на воздухе монокристалла CsClO_4 (рентгеновское излучение, мощность поглощенной дозы 1,4 Гр/с) в течение 2 ч на поверхности кристалла, обращенной к источнику излучения, проявляется блочная структура с сильным диффузным рассеиванием света. В местах локализации макроскопических дефектов типа трещин и малоугловых границ новая фаза распространяется в глубину кристалла. В течение нескольких часов облучения при 293 К новая фаза образуется по всей поверхности, а толщина ее максимальна на поверхности, обращенной к источнику излучения. Облучение кристаллов в инертном газе и в вакууме показало, что процесс образования новой фазы не зависит от окружающей атмосферы.

Для идентификации образующейся фазы использовали методы оптической и фотоэлектронной спектроскопии, электронографии и рентгеноструктурного анализа. Полученные стандартными методами спектры отражения и спектральные зависимости квантового выхода фотоэмиссии указывают на образование новой электронной структуры в приповерхностных областях облученного кристалла. Изменение квантового выхода фотоэмиссии от времени облучения (рис. 4.6) показывает, что процесс формирования новой электронной структуры зависит от дозы облучения. Анализ данных рентгеноэлектронной эмиссии облученного CsClO_4 позволяет сделать вывод, что на его поверхности постепенно формируется CsCl . Для уточнения его структуры проведены электронографический и рентгеноструктурный анализы приповерхностного слоя кристалла CsClO_4 до и после облучения. Электронограммы необлученного кристалла дали рефлексы, соответствующие кубической структуре с параметрами высокотемпературной модификации CsCl , что обусловлено нагревом поверхности электронным лучом (температура фазового перехода 495 К). Электронограммы поверхности облученных кристаллов состоят из ряда резких колец. Получены следующие результаты расчетов межплоскостных расстояний и относительных интенсив-

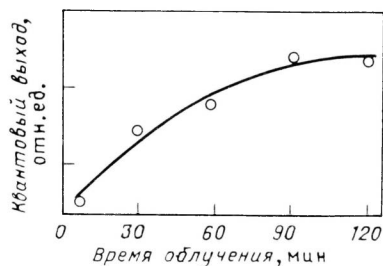


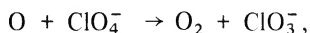
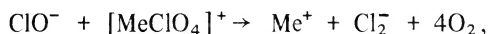
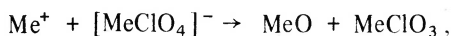
Рис. 4.6. Зависимость квантового выхода фотоэмиссии от времени облучения кристалла CsClO_4

ностей линий (эталон — серебро):

d , нм	0,414	0,292	0,236	0,202	0,1844	0,1699
I/I_0 , %	50	100	15	20	15	25

Эти данные хорошо согласуются с таковыми для α -модификации CsCl. В рентгенограммах поверхностного слоя облученного кристалла содержатся два слабых сигнала для углов отражения 21 и 30°, соответствующих отражению плоскости (100) и (110) хлорида цезия. Таким образом, в результате радиолиза ионов перхлората и диффузии продуктов радиолиза к поверхности на ней образуется CsCl.

При облучении при 77 К в перхлоратах щелочных металлов образуются парамагнитные центры (ПЦ), которые при повышении температуры превращаются в стабильные продукты радиолиза [81]. Вместе с тем абсолютное значение выхода ПЦ меньше измеренного значения выхода разложения анионов перхлората. Разности этих значений для перхлоратов K, Rb и Cs равны, соответственно, 0,6; 1,9 и 2,3 частица/100 эВ, на чем основано предположение, что образующиеся при облучении неравновесные заряды захватываются не только точечными, но и протяженными дефектами, такими, как дислокации, плоскости двойникования и поверхность кристалла. Вследствие меньшей вероятности диссипации, выделяющейся при локализации неравновесных зарядов энергии, парамагнитные частицы уже при 77 К превращаются в стабильные продукты радиолиза. Возможны, например, такие реакции:



которые протекают с выделением энергии. Молекулярный ион Cl_2^- регистрируется методом ЭПР в облученных при 300 К перхлоратах или при нагревании до этой температуры.

Преимущественное образование хлората и хлорида обусловлено наибольшими значениями сродства к электрону по сравнению с другими частицами, благодаря чему обеспечивается больший выигрыш энергии кристаллической решетки.

Для выявления причин преимущественного образования CsCl на поверхности, обращенной к источнику излучения, эксперимент был повторен на другом источнике, в котором бериллиевое окно было заменено стеклянным. После такой замены хлорид образовывался равномерно по всей поверхности кристалла. Отсюда следует, что преимущественное образование CsCl на ближайшей к источнику поверхности было вызвано просто увеличением поглощенной дозы из-за наличия длинноволновой рентгеновской компоненты в спектре излучения.

4.3. РАДИАЦИОННЫЕ И ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ С ОКСИДНЫМИ ПОЛУПРОВОДНИКАМИ

Число работ, посвященных радиационным превращениям различных молекул на оксидных полупроводниках, не очень велико. Наибольшее внимание в них уделялось инициированию полупроводниками процессов полимеризации. Это определило выбор материала данного раздела, где на примере инициирования оксидом цинка полимеризации анализируются основные закономерности этого процесса. Кроме того, рассматриваются некоторые вопросы фотокатализа в системах с оксидными полупроводниками.

4.3.1. Инициирование полимеризации изобутилена в присутствии ZnO

Как и в процессах адсорбции, при радиационной полимеризации результат действия ионизирующего излучения на гетерогенную систему неадекватен сумме действия на ее компоненты. Этот факт, имеющий важное практическое значение, связывали для одной и той же системы с различными, порой взаимоисключающими причинами. Так, увеличение оксидом цинка скорости катионной полимеризации изобутилена (ИБ) в одних работах объясняется образованием молекулярного иона на поверхности микрористаллов с последующим выходом его в массу ИБ, а в других — захватом электронов, образующихся при облучении мономера [82]. Однако имеющиеся объяснения причин этого явления представляются недостаточно аргументированными, поскольку вызывает сомнение возможность перехода молекулярных ионов ИБ с поверхности в массу, так как энергия, выделяющаяся при присоединении иона к мономеру, равная разности энергий $2\epsilon(C-C) - \epsilon(C=O) \simeq 1$ эВ, меньше энергии, необходимой для переноса иона с поверхности ZnO в массу мономера (около 2 эВ).

Закон сохранения энергии не исключает только переноса протона с последующим присоединением его к мономеру, так как сродство углеродов к протону (4–5 эВ) больше хемосорбционной связи протона. В последнем случае максимальная скорость инициирования полимеризации ожидается для монослойного заполнения.

Так как ионы, иницирующие полимеризацию ИБ, образуются в ион-молекулярной реакции вместе с аллильными радикалами, выход последних равен выходу инициирования полимеризации. Именно поэтому продуктивно использование метода ЭПР. В ZnO также фиксируются парамагнитные центры (ПЦ), что позволяет применять метод ЭПР для изучения этого компонента гетерогенной системы.

После облучения (при 77 и 196 К) вакуумированной смеси ZnO — ИБ известного состава измеряли концентрацию ПЦ ZnO, характеризуемых g-фактором, равным 1,96, и концентрацию углеводородных радика-

лов. Известно, что в стационарном состоянии амплитуда сигнала ЭПР с $g = 1,96$ пропорциональна концентрации электронов в зоне проводимости. Введение донорных примесей увеличивает проводимость и концентрацию ПЦ. Следовательно, и в гетерогенной системе увеличение амплитуды этого сигнала можно связать с увеличением концентрации электронов в зоне проводимости. В отсутствие взаимодействия между компонентами системы, влияющего на образование парамагнитных частиц, в каждом из них (по аналогии с гомогенными системами) радиационно-химический выход ПЦ должен линейно зависеть от электронной доли компонента, т.е.

$$G_{\text{гет}} = G_1 x_3 + G_2 (1 - x_3),$$

где G , G_1 и G_2 — выход ПЦ в гетерогенной системе, в первом и втором компонентах соответственно; x_3 — электронная доля первого компонента. Имея возможность регистрировать выход ПЦ в каждом из компонентов, можно определить разность $\Delta G_1 = G_1^{\text{гет}} - G_1 x_3$, которая характеризует взаимодействие компонентов, изменяющих выход ПЦ: $G_1^{\text{гет}}$ — выход ПЦ в первом компоненте облученной гетерогенной системы.

На рис. 4.7 показаны наблюдаемые значения разности амплитуды сигнала ЭПР от ПЦ оксида цинка: $\Delta A_{\text{ZnO}} = A_{\text{ZnO}}^{\text{гет}} - A_{\text{ZnO}} (1 - x_p)$ в зависимости от x_p — массовой доли ИБ в гетерогенной системе. Кривая 4 характеризует зависимость от состава значений разности

$$\Delta G = G_{\text{ИБ}}^{\text{гет}} - G_{\text{ИБ}} x_p,$$

где $G_{\text{ИБ}}^{\text{гет}}$, $G_{\text{ИБ}}$ — суммарный выход радикалов (аллильных и алкильных) в гетерогенной системе и в чистом ИБ. На рис. 4.8 показаны результаты аналогичных измерений после предварительного облучения при 196 К (частичная полимеризация ИБ), прогрева до комнатной температуры и повторного облучения при 77 К. В этом случае регистрируются концевые полимерные радикалы $\sim \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$, изменение концентрации которых показано кривой 2. Кривая 1 показывает изменение ΔA_{ZnO} . Положительный знак отклонения ΔA_{ZnO} означает, что при облучении гетерогенной системы $\text{ZnO} - \text{ИБ}$ электроны переходят из ИБ в полупроводник. Отметим следующие особенности образования ПЦ:

1) величина отклонения ΔA_{ZnO} резко возрастает от нуля до указанных на рисунке значений при очень малых (в пределах монослойного) заполнениях поверхности;

2) в интервале $0 < x_p < 5\%$ ИБ значения $\Delta G_{\text{ИБ}}^{\text{гет}} = 0$; $\Delta A_{\text{ZnO}} > 0$;

3) изменение выхода радикалов в ИБ имеет близкую к параболе форму кривой, а ΔA_{ZnO} — сложная кривая, асимптотически приближающаяся к линейной зависимости.

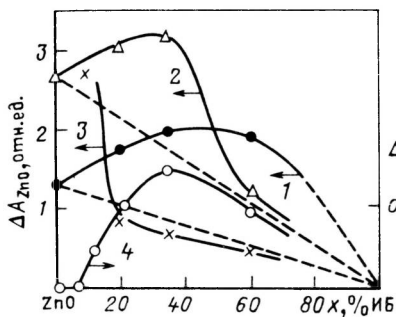


Рис. 4.7. Зависимость разности амплитуды сигнала ЭПР ΔA_{ZnO} ПЦ в ZnO при дозе облучения 2 (1), 12 (2) и 30 кГр (3) и разности выхода алкильных радикалов ΔG (4) от состава гетерогенной системы ZnO – ИБ; x_p – массовая доля ИБ; облучение при 77 К

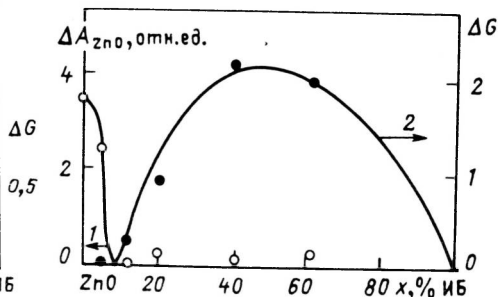
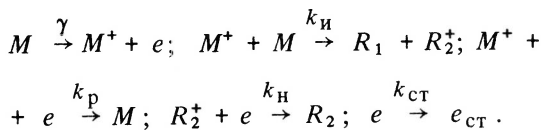


Рис. 4.8. Зависимость разности концентраций ПЦ ZnO (1) и разности выходов полимерных радикалов изобутилена (2) состава системы ZnO – ИБ. $\Delta G = \frac{1 - x_p}{0,9} \times x \ln \left(1 + 9 \frac{x_p - 0,1}{1 - x_p} \right)$; предварительное облучение до дозы 30 кГр при 195 К, прогрев при 300 К и последующее облучение при 77 К

Наиболее достоверная схема механизма радиолиза ИБ и образования радикалов имеет вид (M – молекула ИБ):



Уравнение баланса заряда в локальной форме можно записать в виде

$$\frac{dM^+}{dt} = G^+ J \rho - k_p n_e [M^+] - k_{\text{и}} [M^+] [M] - \text{div} \Phi_+ = 0; \quad (4.1)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = G^- J \rho - k_p n_e [M^+] - k_{\text{н}} n_e [R_2^+] - k_{\text{ст}} n_e - \text{div} \Phi_- = 0, \quad (4.2)$$

где Φ_+ , Φ_- – локальные значения плотности потоков положительных и отрицательных зарядов; ρ – плотность вещества; J – мощность дозы; $k_{\text{и}}$, k_p , $k_{\text{н}}$, $k_{\text{ст}}$ – константы скорости соответствующих реакций. Отсюда можно получить суммарную скорость образования радикалов R в виде

$$\frac{dR}{dt} = 2(GJ\rho - k_p n_e [M^+]) - \text{div}(\Phi_+ + \Phi_-). \quad (4.3)$$

Из последнего уравнения следует, что захват заряда любого знака оксидом цинка уменьшает выход радикалов. Поскольку выход аллильных радикалов равен выходу инициирования полимеризации, его увеличение не может быть обусловлено захватом электронов, избежавших рекомбинацию с геминальным ионом изобутилена, как предполагалось в работе [83]. Захват электронов оксидом может только увеличить время жизни иона, а тем самым и суммарную скорость полимеризации.

На рис. 4.7 изменения ΔA_{ZnO} наблюдаются трех типов: 1) резкий скачок при очень малых x_p ; 2) положительные изменения с параболической зависимостью от x_p (1); 3) убыль ΔA_{ZnO} при больших x_p (3). В то же время в нейтральных к знаку заряда изменениях ΔG [наличие слагаемого $\text{div}(\Phi_+ + \Phi_-)$ в (4.3)], как видно из рис. 4.8, выявляются два типа изменений: резкое возрастание ΔA_{ZnO} при малых x_p и затем спад для $x_p > 5\%$. Сплошными кривыми 1 и 4 на рис. 4.7 и кривой 2 на рис. 4.8 представлены графики параболических функций, которые в первом приближении неплохо совпадают с экспериментальными точками. Параболическая зависимость от состава смеси x_p может быть получена из уравнения (4.3) интегрированием по объему компонента при условии $\text{div}(\Phi_+ + \Phi_-) = \text{const}$, что физически означает равновероятность перехода электрона на любое расстояние из одного компонента в другой. Причина этого, по нашему мнению, в том, что в гетерогенной системе радиолиз, а точнее разделение зарядов геминальной пары, протекает в электрическом поле. Значения напряженности электрического поля вблизи поверхности ZnO были оценены авторами по данным измерения теплоты смачивания дегидроксилированного и гидроксилированного образцов ZnO жидкостями с разными значениями молекулярного дипольного момента (см. гл. 3); вблизи дегидроксилированной поверхности $|E| = 3,17 \cdot 10^5$ В/см, а вблизи гидроксилированной $|E| = 6,03 \cdot 10^2$ В/см. Влияние этого поля на образование радикалов, объясняющее отклонение ΔG при больших x_p , следует из приведенной выше схемы. Молекула мономера, получившая достаточную энергию, ионизируется, причем часть энергии преобразуется в кинетическую энергию электрона. Потеряв эту энергию, электрон термализуется на некотором расстоянии от геминального иона, после чего диффундирует в поле этого иона. Плотность вероятности $w(r, t)$ найти этот электрон на расстоянии r в момент t подчиняется уравнению Смолуховского [84]

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad } w + \frac{\mu}{e} w \text{grad } \varphi) - kc w, \quad (4.4)$$

где D и μ — соответственно суммарные коэффициенты диффузии и подвижностей зарядов; φ — потенциал; kc — суммарная скорость химических реакций. Сравнив уравнения (4.3) и (4.4), нетрудно заметить их сходство. Если кинетическая энергия электрона достаточно велика, то он может выйти из сферы влияния поля геминального иона. В про-

тивном случае через некоторое время заряды рекомбинируют. Когда это время сравнимо с характеристическим временем ион-молекулярной реакции $\tau_{им}$, рекомбинация не исключает образования радикалов.

Согласно [84], вероятность инициирования полимеризации и образования радикалов $w_R(r_0)$ равна сумме вероятности $p(r_0)$ того, что ион-электронная пара с расстоянием избежит рекомбинации, и вероятности того, что эта рекомбинация произойдет со вторичным ионом, образующимся в ион-молекулярной реакции

$$w_R(r_0) = p(r_0) + \int_0^\infty t_R \frac{1}{\tau_{им}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{им}}\right) dt, \quad (4.5)$$

где t_R — время жизни разделенной пары; $\tau_{им} = \frac{1}{k_{и}}$ — характеристическое время реакции ИБ. Внешнее электрическое поле E изменяет как вероятность выхода электрона из поля исходного иона, так и время жизни разделенной пары. Поэтому для случая парного образования зарядов в первом приближении можно записать

$$w_R(r_0, E) = w(r_0) \left\{ 1 + \zeta \left(\frac{e\tau_{им}}{2kT} \right) |E| \right\}, \quad (4.6)$$

где ζ — коэффициент пропорциональности. Отсюда следует, что электрическое поле увеличивает выходы инициирования полимеризации ·ИБ и образования радикалов в нем, причем это увеличение не связано с передачей энергии или заряда между компонентами гетерогенной системы. Это же поле за счет перколяционного процесса может влиять и на скорость полимеризации.

Рассмотрим подробнее влияние электрического поля на ход гетерогенных процессов. Представим гетерогенную систему в форме микрокристаллов твердой фазы (первый компонент), промежутки между которыми заполнены вторым компонентом, например изобутиленом. Около каждого из микрокристаллов твердого компонента изобразим "сферу его действия". Масса второго компонента почти полностью войдет в эти сферические области. На рис. 4.9 показан один из таких микрокристаллов, аппроксимированный сферой с радиусом r_1 , на поверхности и в объеме которого есть некоторое распределение заряда и сферический слой $r_2 - r_1$, занятый вторым компонентом. Диэлектрические проницаемости компонентов обозначим ϵ_1 и ϵ_2 соответственно. Выберем начало системы координат в центре сфер и найдем потенциал системы распределения зарядов в точке B во втором компоненте:

$$\varphi_1 = \sum_i \left(\frac{e_i}{\epsilon r_i} \right) \simeq \left(\sum_i e_i r_i \right) \frac{1}{r_3} + \varphi_{\text{квадр}}, \quad (4.7)$$

где $\varphi_{\text{квадр}}$ — член, пропорциональный квадрупольному моменту. Сум-

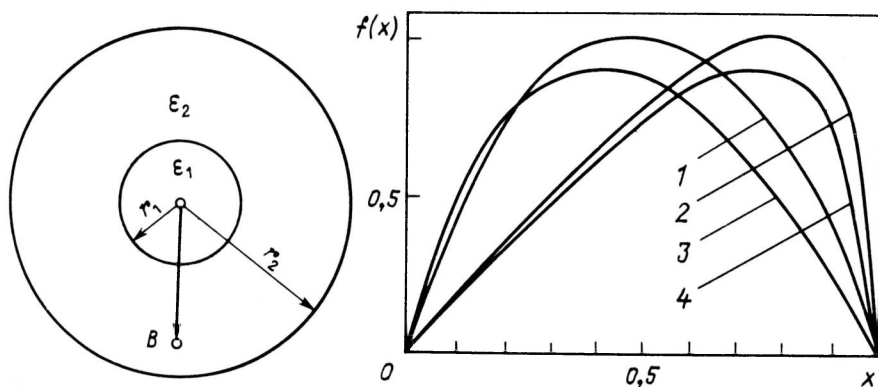


Рис. 4.9. Схема расчета потенциала электрического поля в гетерогенной системе. Заряженный кристалл аппроксимирован сферой радиуса r_1 , второй компонент находится в сферическом слое $r_2 - r_1$; ϵ_1, ϵ_2 — диэлектрические проницаемости компонентов

Рис. 4.10. Расчетные зависимости от состава разности выхода ПЦ при отношении плотностей компонентов $\rho_1/\rho_2 = 5$ (1, 3) и 0,2 (2, 4); вне микрокристалла поле диполя (1, 2), квадруполь (3, 4)

марный дипольный момент системы зарядов e_i в микрокристалле $P = \sum_i e r_i$ можно выразить через напряженность электрического поля на его поверхности E_s независимым способом. Получим

$$\left| E_s(r_1) \right| = \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 1} \frac{1}{r_1} \left| \sum_i e_i r_i \right|. \quad (4.8)$$

Исходя из этого, получим напряженность поля в точке В, выраженную через известное экспериментальное значение напряженности на поверхности

$$\left| E(B) \right| = \frac{(\epsilon_2 + 1)}{\epsilon_1 (\epsilon_2 - 1)} \frac{r_1^3}{r^3} \left| E_s \right|. \quad (4.9)$$

Если предположение о влиянии электрического поля в гетерогенной системе справедливо, то значение ΔG_1 можно получить интегрированием по объему величины

$$w_R(r_0, E) - w_R(r_0) = w_R(r_0) \zeta \frac{e\tau_{им}}{2kT} \left| E(B) \right|, \quad (4.10)$$

отнеса ее к общей массе гетерогенной системы. Проведя эти операции,

получим

$$\Delta G = G^+ \frac{e \xi \tau_{\text{им}} (\epsilon_2 + 1) \rho_1}{2 k T 2 \pi \epsilon_1 (\epsilon_2 - 1) \rho_2} |E_s(r_2)| (1 - x_{1\text{э}}) \ln \left[1 + \frac{\rho_2 x_{1\text{э}}}{\rho_1 (1 - x_{1\text{э}})} \right], \quad (4.11)$$

где G^+ — предельный выход ионизаций в углеводороде; ρ_1, ρ_2 — плотность компонентов; $x_{1\text{э}}$ — электронная доля первого компонента. В точках $x_{1\text{э}} = 0$ и $x_{1\text{э}} = 1$ $\Delta G = 0$. Форма кривых при разных значениях отношения плотностей компонентов показана на рис. 4.10, на котором видно, что для компонентов с достаточно большим значением отношения плотности выход в компоненте с меньшей плотностью изменяется по кривой, близкой к параболической с максимумом в $x_{1\text{э}} \approx 0,5$. Другой характер имеют аналогичные изменения в компоненте с большей плотностью. Сравнение кривых на рис. 4.10 с кривыми на рис. 4.7 показывает хорошее их совпадение по форме.

Продолжая качественный анализ формулы (4.11), можно отметить следующее. В том случае, когда регистрируемый в гетерогенной системе процесс (например, образование радикалов) осуществляется разными путями с сильно различающимися характеристическими временами, полное отклонение ΔG можно разбить на соответствующие слагаемые, как это сделано при обсуждении данных рис. 4.7 и 4.8. Входящее в уравнение (4.11) поверхностное электрическое поле $E_s(r_2)$, взаимодействуя с электронной подсистемой адсорбента, совершает работу поляризации. Напряженность поля при этом падает. Равновесное значение напряженности в случае собственного полупроводника зависит от ширины запрещенной зоны, которая определяет концентрацию носителей заряда (равновесных и неравновесных). В равновесии для плотности тока электронов в облучаемом образце выполняется условие

$$j_e = -en_e \mu_e \left(|E| + kT \frac{dn_e}{dr} \right),$$

где μ_e — подвижность; e — заряд; n_e — концентрация электронов. Отсюда получим

$$\begin{aligned} |E_s(r_2)| &= \frac{kT}{e^2 d_0} |P_0| \frac{1}{N_{\text{д}}} \exp \left(\frac{E_g}{2kT} \right) \simeq \\ &\simeq \frac{kT}{e^2 d_0} \frac{|P_0|}{N_{\text{д}}} \left(1 + \frac{E_g}{2kT} \right), \end{aligned} \quad (4.12)$$

где $|P_0|$ — равновесное значение дипольного момента микрокристалла; d_0 — его размер. Подставляя выражение (4.12) в (4.11), получим

$$\Delta G = G + \frac{\xi \tau_{\text{им}} (\epsilon_2 + 1) |\mathbf{P}_0|}{ed_0 N_{\text{д}} 4\pi (\epsilon_2 - 1)} \frac{\rho_1}{\rho_2} \left(1 + \frac{E_g}{2kT} \right) (1 - x_{13}) \ln \left[1 + \frac{\rho_2 x_{13}}{\rho_1 (1 - x_{13})} \right], \quad (4.13)$$

откуда видно, что изменения выхода в гетерогенной системе (для собственного полупроводника) прямо пропорциональны ширине запрещенной зоны E_g и обратно пропорциональны размерам микрокристалла. Подстановка $\epsilon_1 = \epsilon_2$ и $\rho_1 = \rho_2$ при прочих неизменных условиях показывает, что в этом случае выход продуктов радиолиза также должен увеличиваться, хотя сами по себе эти условия (равенство плотностей и диэлектрических проницаемостей), казалось бы, и есть признаки гомогенной системы. Из обсуждаемой модели следует, что основным признаком гомогенной системы, кроме отсутствия границы раздела фаз, является равенство нулю напряженности электрического поля, как это следует из выражений (4.11) и (4.13). Это условие выполняется в жидкой и газовой фазах, а также в беспримесном бездислокационном кристалле. Если же учесть только равенство плотностей и диэлектрических проницаемостей, то физическими объектами, удовлетворяющими этим условиям, наряду с беспримесным бездислокационным кристаллом будет поликристаллическое вещество с нормальным содержанием примесей и кристаллы с плоскостями двойникования, дислокациями и поверхностной огранкой. Поверхность, плоскости спайности и дислокации являются источниками внутрикристаллических напряжений, вызывающих изменения ширины запрещенной зоны около нее. Эти изменения в предельных случаях достигают значения 60% исходного для правильного кристалла. Результат этих изменений — появление внутрикристаллического электрического поля и соответствующих изменений выхода. Вторая причина — изменение коэффициента диффузии вблизи дислокации, приводящее к специфическому распределению заряженных примесей и, соответственно, электрического поля.

Таким образом, как и в гетерогенных системах с ЩГК, увеличение скорости инициирования полимеризации ИБ логично связывается с действием электрического поля микрокристаллов.

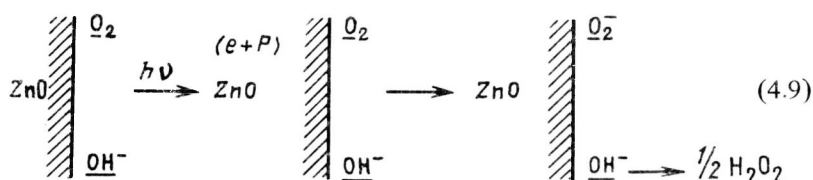
4.3.2. Фотокаталитические процессы

Под термином "фотокатализ" понимают химические превращения молекул вещества в смеси с каким-либо полупроводником, вызванные квантами света, поглощаемого этим полупроводником. Наиболее подробно изучались системы, содержащие ZnO , TiO и SrTiO_3 .

Одна из ранних работ по фотокатализу относится к 1911 г. [85]. В ней изложены результаты исследования влияния ZnO на скорость

обесцвечивания красителей. Позже было показано, что свет в ближней УФ области, поглощенной ZnO ($E_g = 3,2$ эВ), приводит к обратимому обесцвечиванию различных красителей, причем наибольшая скорость обесцвечивания наблюдалась в водной среде. В тщательно осушенной системе скорость фотообесцвечивания равна нулю. В водной среде одновременно с обесцвечиванием красителя при освещении светом с $h\nu = 3,2$ эВ ($\lambda = 380$ нм) образуется пероксид водорода.

С помощью полярографического метода анализа с платиновым электродом, помещенным в водную суспензию, удалось показать [86], что для образования пероксида водорода необходимо присутствие в системе растворенного кислорода. Анализ экспериментальных данных, полученных различными авторами и в том числе автором работы [87], позволяет для этой системы дать такую схему процесса:



В фотокаталитических реакциях частично или полностью окисляются также органические вещества различных классов: спирты, ароматические соединения, амиды, органические кислоты и их соли. Продукты окисления этих веществ не только обнаруживаются наряду с пероксидом водорода, но в их присутствии увеличивается квантовый выход H_2O_2 примерно в два раза (с 0,2–0,25 до 0,4–0,5). Кроме того, к основным результатам фотокаталитического окисления органических веществ в водных суспензиях ZnO и других полупроводников можно отнести следующее:

1. Продукты окисления не образуются при освещении без полупроводника даже в присутствии H_2O_2 в водном растворе.

2. Кинетика образования продуктов окисления совпадает с кинетикой накопления H_2O_2 .

3. С увеличением концентрации органического вещества квантовый выход продуктов окисления увеличивается, затем достигает максимума и уменьшается.

4. Для окисления органических веществ необходимо присутствие растворенного кислорода.

5. В ряду веществ одного класса скорость образования продуктов окисления коррелирует с уменьшением потенциала ионизации органических веществ.

Механизмы окисления органических веществ, предлагаемые разными авторами, несколько различаются. В работе [85] предполагается, что органические вещества окисляются радикалами OH, которые образуются

в результате захвата дырки на поверхности полупроводника. Механизм, предлагаемый в других работах, состоит в прямой реакции молекулярного иона O_2^- с молекулой спирта с образованием радикала, последующие реакции которого приводят к продуктам окисления. Так как реакция окисления не зависит от типа полупроводника, можно считать, что последний механизм подтверждается окислением ИБ до ацетона на TiO_2 и в отсутствие воды. Аналогичные процессы окисления наблюдаются не только под действием света, но и при действии γ -излучения на водные суспензии полупроводников с небольшим количеством органических веществ. Поэтому независимо от того, какой реакцией описывается механизм окисления и образования H_2O_2 , не вызывает сомнения, что первичной причиной этого является захват неравновесного электрона или дырки адсорбированной на поверхности частицей.

4.4. РАДИОЛИЗ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ

Пористые сорбенты типа цеолитов, силикагелей и др., широко используются в различных технологических процессах, имеют много общего в отношении механизма сорбции и природы адсорбционных сил, поэтому можно ожидать, что и радиационные превращения на них будут иметь сходные зависимости.

При выборе цеолитов как объектов исследования немаловажную роль играет возможность замены одного катиона другим, которая позволяет целенаправленно изменять свойства цеолитов. Такая же возможность имеется и у аморфных силикагелей с нанесенными оксидами металлов. Это в значительной мере и определило большой интерес к исследованию радиолиза с участием данных сорбентов.

4.4.1. Образование радикалов и продуктов радиолиза при облучении цеолитов с адсорбированными молекулами

Система цеолит–аммиак. Основными первичными продуктами радиолиза аммиака являются радикалы NH_2 и атомарный водород. Конечные продукты состоят главным образом из N_2H_4 , N_2 и H_2 . Облученная при 77 К система цеолит–аммиак характеризуется сигналом ЭПР, вид которого зависит от количества адсорбированных молекул. Так, при заполнении, равном 1,8% по массе аммиака, наблюдается сигнал с $g = 2,005$ с шириной центральной компоненты $\sim 0,6$ мТл. Суммарная ширина спектра равна $12,0 \pm 0,2$ мТл. Сигналы ЭПР от облученного с адсорбированным аммиаком цеолита NaA (заполнение 1,8% по массе) и облученного замороженного раствора аммиака в воде практически совпадают, из чего можно предположить, что наблюдаемые сигналы характеризует радикал $\dot{N}H_2$ [89].

Кривая накопления радикалов, полученные при облучении системы цеолит NaA – аммиак, имеют обычную форму. При дозе $6 \cdot 10^4$ Гр

концентрация радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ и ПЦ цеолита достигает предельного значения. При радиоллизе в гомогенной фазе это явление может быть связано с несколькими механизмами: 1) рекомбинацией радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ с атомарным водородом Н; 2) процессом передачи заряда; 3) процессом передачи возбуждения; 4) рекомбинацией радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ друг с другом в зоне локального разогрева; 5) дальнейшим радиоллизом радикала $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ до NH и H . При этом предельная концентрация радикалов устанавливается в процессе радиолиза, т.е. при непрерывном образовании продуктов радиолиза.

Концентрацию радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ сравнивали с концентрацией конечных продуктов радиолиза (N_2H_4 , N_2 , H_2). Если какой-либо из приведенных механизмов определяет предельную концентрацию радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, то это не должно приводить к "запределению" продуктов радиолиза. При заполнении поверхности 1,5% по массе вначале концентрация радикалов и концентрация продуктов радиолиза растет, а затем достигает предельного значения. Таким образом, дальнейший радиоллиз аммиака прекращается. Значит, предельная концентрация радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ не связана ни с рекомбинацией радикалов друг с другом, ни с каким-либо другим из приведенных механизмов образования предельной концентрации радикалов в гомогенной среде, что является отличительной чертой кинетики радиолиза на поверхности сорбентов.

С увеличением заполнения поверхности до 11,9% по массе NH_3 кривые накопления радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ и продуктов радиолиза аммиака не идентичны соответствующим кривым при заполнении 1,5% по массе. В то время как концентрация продуктов радиолиза стремится к предельной, концентрация радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, пройдя через максимум, уменьшается до нуля. Это связано со вторичными превращениями радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$.

Итак, при гетерогенном радиоллизе проявляется специфическое влияние заполнения поверхности на кинетику радиолиза аммиака. Это специфическое влияние обнаруживается и в зависимости предельной концентрации радикалов от заполнения поверхности (рис. 4.11). С увеличением заполнения поверхности предельная концентрация увеличивается, а затем уменьшается, хотя выход радикалов остается постоянным. Для выяснения причин этого уменьшения была измерена зависимость концентрации адсорбированных радикалов от температуры прогрева при различных заполнениях поверхности. С увеличением заполнения поверхности выше 1,5% по массе NH_3 радикалы гибнут при более низкой температуре. При заполнении поверхности пор около 10% по массе зависимость концентрации адсорбированных радикалов от температуры прогрева в пределах погрешности совпадает с аналогичной зависимостью в твердом аммиаке. Это связано со специфическими процессами в порах, т.е. с особенностями данной гетерогенной системы.

Частичная замена катиона приводит к частичному уменьшению радикалов. Следовательно, наличие одновалентного иона и связанное с этим

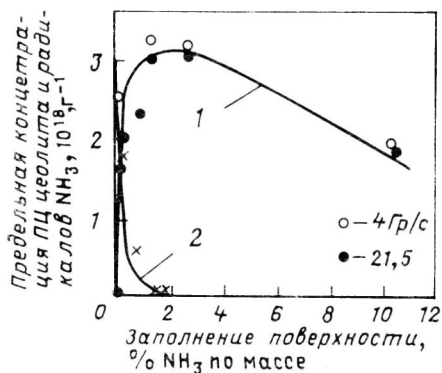


Рис. 4.11. Зависимость предельной концентрации ПЦ цеолита и радикалов от состава системы $\text{NaA} - {}^{14}\text{NH}_3$:

1 – радикалы ${}^{14}\text{NH}_2$; 2 – ПЦ цеолита

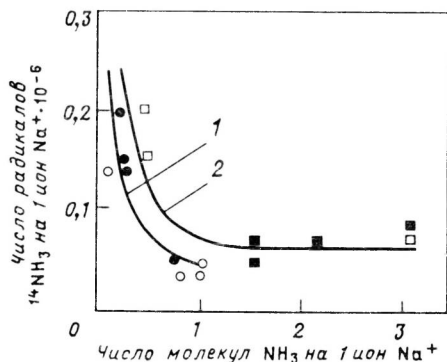


Рис. 4.12. Зависимость концентрации радикалов ${}^{14}\text{NH}_2$, отнесенной к концентрации ионов натрия, от состава системы цеолит–аммиак:

1 – цеолит NaA , доза $2 \cdot 10^4$ Гр (○) и $4 \cdot 10^4$ Гр (●); 2 – цеолит NaCaA , доза $2 \cdot 10^4$ Гр (□) и $4 \cdot 10^4$ Гр (■) (60% ионов Na^+ замещены ионами Ca^{2+})

образование дырочных ПЦ играет важную роль в образовании радикалов из аммиака. Обобщением таких зависимостей является рис. 4.12, на котором показано число радикалов, образующихся на один однозарядный ион Na^+ при различных заполнениях пор цеолита смешанных катионных форм. Полное замещение катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} дает инертную по отношению к радиолизу аммиака катионную форму цеолита.

Радиолиз метиламина, адсорбированного на цеолитах. В облученной гетерогенной системе цеолит NaA – метиламин наблюдаемые сигналы ЭПР зависят от заполнения и от дозы облучения. При малых дозах облучения увеличение количества адсорбированного метиламина приводит к падению интенсивности сигнала ПЦ цеолита NaA и появлению спектра с разрешенной структурой, в которой хорошо просматриваются пять компонентов СТС, а два крайние скрыты шумами. Величина расщепления в этом спектре равна 3,0 мТл, ширина среднего компонента – 1,5 мТл.

Для идентификации структуры радикала этот сигнал сравнивался со спектром радикалов в облученных твердых алкиламинах. Сравнение со спектром радикала $\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{H}$ [89] приводит к заключению, что, судя по величине расщепления, общей ширине спектра и числу линий, которое одинаково для этих спектров ($a^{\text{H}} \simeq 3,0$ мТл), при облучении адсорбированного метиламина образуется именно такой радикал.

При облучении силикагеля с адсорбированным диметиламином наблюдается спектр ЭПР с девятью компонентами СТС. Величина расщепления равна 2,8 мТл. Этот спектр как по величине расщепления, так и по отношению интенсивностей компонентов СТС однозначно идентифицируется как спектр радикала $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}$. Этот факт можно также считать подтверждением того, что при облучении цеолитов с адсорбированными алкиламинами образуются подобные радикалы.

При радиолизе алкиламинов в твердой фазе радикалы $\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{H}$ и $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}$ нестабильны даже при 77 К. Они реагируют с молекулами исходных аминов и превращаются в более устойчивые радикалы CH_2NH_2 или $\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$. Поэтому с точки зрения образования конечных продуктов при больших степенях заполнения нельзя ожидать больших различий между гомогенной и гетерогенной системами.

Как и в случае радиолиза аммиака при заполнении пор, больших 1,5% по массе, наблюдается уменьшение концентрации радикалов. Выход радикалов увеличивается с увеличением заполнения пор и достигает максимального значения $G = 1$ при 1,5–2% по массе. Максимальный выход радикалов не превышает выхода дырочных парамагнитных центров (ДПЦ) в цеолите Na4 без сорбата. Образование радикалов сопровождается падением концентрации ПЦ, принадлежащих цеолиту. Зависимость концентрации радикалов от дозы облучения цеолита Na4 с адсорбированным метиламином имеет обычную форму. При увеличении дозы от $0,3$ до $15 \cdot 10^4$ Гр концентрация радикалов увеличивается. Скорость накопления радикалов уменьшается после дозы, примерно равной $1,5 \cdot 10^4$ Гр. При этой же дозе достигается предельная концентрация ПЦ цеолита.

При больших дозах сигнал ЭПР облученного цеолита Na4 с адсорбированным метиламином изменяется с дозой вследствие вторичных реакций. При дозе от примерно $6 \cdot 10^4$ Гр и выше регистрируемый сигнал можно представить как наложение спектра первоначального радикала и спектра другой парамагнитной частицы. Расщепление между крайними компонентами равно 6,2 мТл, а общая ширина сигнала, измеренная между экстремумами крайних линий, равна 40 мТл. Выход радикалов не зависит от мощности дозы в пределах от 0,35 до 21 Гр/с.

Спектр ЭПР, регистрируемый после облучения метиламина, адсорбированного на цеолите Ca4, не отличается ни по форме, ни по амплитуде от спектра, облученного без сорбата цеолита. Отсюда следует, что ЭПЦ цеолита Ca4 не участвует в передаче энергии к адсорбированному метиламину.

Система цеолит–метанол. Облучение при 77 К цеолита Na4 с адсорбированным спиртом приводит к появлению сигнала ЭПР. Наблюдающиеся при различных заполнениях пор цеолита метанолом сигналы создают картину постепенного превращения синглета в триплет. Триплетный спектр ЭПР с соотношением интенсивностей компонен-

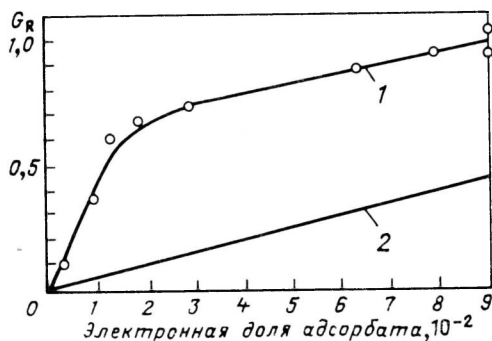


Рис. 4.13. Зависимость выхода ПЦ от электронной доли адсорбата в системе NaA – метанол:
1 — выход радикалов CH_2OH ; 2 — линейная зависимость от состава при отсутствии взаимодействия между компонентами

тов 1 : 2 : 1, расщеплением $a^H = 2,2$ мТл и общей шириной спектра 4,4 мТл наблюдается при больших заполнениях. Значение g -фактора близко к g_e . Приведенные характеристики наблюдаемых спектров практически совпадают с характеристиками спектров ЭПР радикалов CH_2OH в облученном при 77 К метаноле, что и является основанием, достаточным для идентификации. При дозе $(1,5-2) \cdot 10^4$ Гр достигается предельное значение концентрации ПЦ цеолита NaA, облученного без адсорбата. В этом же интервале наблюдается уменьшение скорости накопления радикалов CH_2OH , причем, чем больше заполнение поверхности пор цеолита, тем меньше изменение скорости накопления.

Выход радикалов CH_2OH с заполнением увеличивается до значения около 7% по массе, при котором $G = 1$, т.е. становится равным выходу ПЦ цеолита. При постоянной дозе облучения, равной $2 \cdot 10^4$ Гр, концентрация радикалов с увеличением заполнения пор изменяется так, как это показано на рис. 4.13. Наибольшая разница между выходом радикалов в гетерогенной и гомогенной системах наблюдается при заполнении 1,25–1,5% по массе (в электронной доле 0,015–0,020).

После облучения цеолита CaA с адсорбированным метанолом обнаружены спектры радикалов CH_2OH , CH_3 , HCO. Спектроскопические параметры радикала CH_2OH в этой системе совпадают с наблюдавшимися после облучения метанола в гомогенной фазе при 77 К и в облученной системе $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NaA}$. Выходы радикалов, рассчитанные на энергию, поглощенную всей системой, равны: $G(\text{CH}_2\text{OH}) = 0,075$; $G(\text{CH}_3) = 0,095$; $G(\text{HCO}) = 0,008$. Радикал CH_3 наиболее стабилен. Спектр ЭПР этого радикала регистрируется после прогрева при комнатной температуре; спектр радикала CH_2OH исчезает полностью после прогрева при температуре, близкой к 310 К, а спектр HCO не наблюдается уже после прогрева при 160 К. При облучении цеолита CaA с адсорбированным метанолом спектр ПЦ цеолита не изменяется ни по амплитуде, ни по форме. Из этого следует, что фиксируемые по спектрам ЭПР центры не участвуют в образовании радикалов из адсорбированных молекул.

Система цеолит—электроноакцепторные молекулы. Аммиак, спирты и амины можно объединить в одну группу молекул с ярко выраженными протоноакцепторными свойствами. Выход радикалов при облучении цеолита Na4 с адсорбированными молекулами этой группы значительно превышает выход радикалов при облучении цеолита Ca4 с этими же молекулами, адсорбированными в том же количестве. На этом основании предположили, что механизм образования радикалов связан с протоноакцепторными или электроноакцепторными свойствами адсорбированных молекул и с типом ПЦ, регистрируемых методом ЭПР. Для подтверждения этого предположения исследовались выход и структура радикалов, образующихся при облучении другой группы молекул — молекул с ярко выраженными электроноакцепторными свойствами. Ожидалось, что электроноакцепторные свойства будут способствовать образованию радикалов на цеолите Ca4, а на цеолите Na4 с адсорбированными молекулами этой группы структура радикалов и их выход должны отличаться от тех, которые образуются на цеолите Ca4.

Типичными представителями второй группы молекул являются алкилгалоиды. При облучении этих веществ молекулы захватывают электрон или атом водорода, и образуется отрицательный ион галоида и алкильный радикал. Этот процесс не зависит ни от агрегатного состояния исходного вещества, ни от свойств матрицы при облучении растворов этих веществ (в углеводородах, спиртах, в полимерных матрицах и т.п.).

Радиолиз адсорбированного иодистого метила. После облучения при 77 К цеолита Na4 с адсорбированным иодистым метилом наблюдаемая форма сигнала зависит от количества адсорбированного иодистого метила. В облученных при 4 К метилхлоридах помимо метильных радикалов наблюдался также спектр ЭПР с 10 компонентами СТС, идентифицированный как спектр радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$. Полная ширина этого спектра равна 7,5 мТл, откуда можно найти величину расщепления на атом хлора, равную 0,8 мТл. После прогрева в облученной системе при 150 К остается только спектр ЭПР ПЦ цеолита. Спектр парамагнитных частиц, нестабильных при $T \geq 150$ К, состоит из 10 линий общей шириной 11,0 мТл и средним расщеплением, равным 1,2 мТл. Можно предполагать, что этот десятикомпонентный спектр характеризует радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{I}$. Если принять, что расщепление на двух протонах одинаково и равно 2,3 мТл, а отношение значений расщепления от взаимодействия с протоном и ядром ^{127}I ($I = 5/2$) равно двум, то спектр радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{I}$ должен состоять из 10 линий СТС с расщеплением, близким к 1,2 мТл, и общей шириной около 11,0 мТл.

Выход радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{I}$ при заполнении, когда на каждую полость цеолита в среднем приходится по одной молекуле, равен 0,04. При облучении одной и той же дозой — $2,1 \cdot 10^4$ Гр концентрация радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{I}$ увеличивается с заполнением пор цеолита. При заполнениях, близких к 8% по массе, концентрация этих радикалов наибольшая и

равна $1 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$. Концентрация ПЦ цеолита не изменяется с заполнением вплоть до значения 25% по массе.

После облучения цеолита СаА с адсорбированным метилиодидом наблюдается спектр ЭПР радикалов CH_3 , выход которых при монослойном заполнении примерно равен 1,0, т.е. более чем на порядок превышает выход радикалов при радиоллизе цеолита NaА с адсорбированным иодистым метилом. С увеличением заполнения пор цеолита СаА концентрация метильных радикалов увеличивается и одновременно уменьшается концентрация ПЦ, принадлежащих цеолиту. Зависимость концентрации метильных радикалов от дозы имеет максимум при значениях дозы вблизи $2 \cdot 10^4 \text{ Гр}$. Максимальный выход радикалов CH_3 близок к выходу ПЦ в цеолите СаА, облученном без адсорбата. При увеличении дозы облучения выше 10^5 Гр наблюдается изменение спектра ЭПР, интерпретированное как результат образования радикалов C_2H_5 . Увеличение концентрации этих радикалов сопровождается уменьшением концентрации метильных радикалов.

4.4.2. Образование радикалов при облучении силикагеля с адсорбированными молекулами

Система силикагель—аммиак. Сигнал ЭПР от облученной системы силикагель—аммиак незначительно отличается от такового для системы цеолит—аммиак. Анализ спектров ЭПР приводит к заключению, что в отличие от системы цеолит—аммиак при облучении силикагеля с аммиаком наряду с радикалом $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ образуется ион-радикал NH_2^+ . Другой отличительной чертой является усреднение анизотропии СТВ с протонами, приводящее к тому, что общая форма спектра радикала $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ в системе цеолит—аммиак значительно отличается от спектра этого же радикала в системе силикагель—аммиак. Это различие связывают с вращением радикала $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ около оси симметрии p_z -орбитали неспаренного электрона.

Таблица 4.4. Характеристики исследованных силикагелей и парамагнитных

Тип силикагеля	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Способ получения	Массовое содержание			
1	100	Гидролиз	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
2	400	Омыление эфира ортокремниевой кислоты	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}
3	400	Из жидкого стекла	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}
4	600	То же	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	10^{-4}

*ЭПЦ и ДПЦ — электронные и дырочные центры соответственно, число которых

Исследовали температурные изменения спектра радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, адсорбированных на двух различных сортах силикагеля и на силикагеле, обработанном щелочью. Характеристики использованных для исследования силикагелей приведены в табл. 4.4. Силикагели № 1 и 2, как видно по данным таблицы, помимо примесей и способа приготовления, отличаются концентрацией образующихся после облучения атомов водорода, выход которых принимали в качестве меры кислотности поверхности. После действия γ -излучения на силикагель типа № 2 с адсорбированным аммиаком при 77 К помимо приведенных ранее радикалов наблюдается спектр, характерный для радикала $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, локализованный на центре типа $\text{Si} - \text{O} \begin{smallmatrix} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$. Изменение температуры в интервале 77–300 К приводит к обратимым изменениям в структуре этого центра.

Накопление радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ при облучении силикагеля с адсорбированным аммиаком не имеет каких-либо особенностей. Кривые накопления не зависят от мощности дозы. По наклону линейного участка кривых накопления была построена зависимость выхода радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ от электронной доли адсорбата в облучаемой системе (рис. 4.14). Сравнение с аналогичной зависимостью при радиоллизе системы цеолит NaA — аммиак показывает, что процесс, который протекает в данном случае, не определяется выходом ПЦ. Суммарный выход ПЦ в силикагеле на порядок и более ниже выхода радикалов ($G(\dot{\text{N}}\text{H}_2) = 1$). Малое значение выхода ПЦ силикагеля по сравнению с выходом радикалов не позволяет исследовать изменение выхода ПЦ в зависимости от количества адсорбированного NH_3 . Удастся только определить, что уже при малых заполнениях спектр ЭПР центров не наблюдается.

Различие в свойствах сорбентов сказывается и на стабильности радикалов. Если на цеолите NaA даже при малых заполнениях радикалы рекомбинируют при $T \approx 210$ К, то на SiO_2 -гели некоторая часть их сохраняется и при 300 К. Сравнение с исходным спектром показывает, что

центров, образующихся в них при действии γ -излучения

примесей, %		ЭПЦ, $g_{\text{ср}}$	ДПЦ, $g_{\text{ср}}$	Выход G	Доля поверхностных центров *		
					ЭПЦ, адс. NO	ЭПЦ, адс. O ₂	ДПЦ, адс. NO
10^{-4}	10^{-5}	2,0008	2,0076	0,03	0,96		0
$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	2,0013	2,0090	0,08	0,8	0,9	0,7
$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	2,0012	2,0090	0,22	0,7	0,7	0,5
$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	2,0006	2,0090	0,26	1	1	1

изменяется при адсорбции газа, указанного под каждым центром.

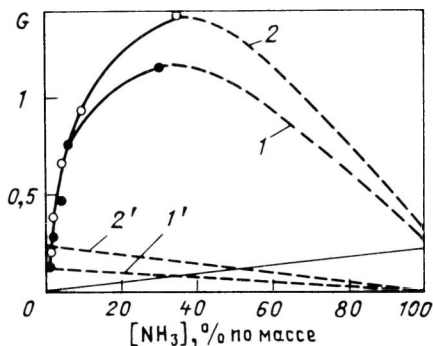


Рис. 4.14. Зависимость выхода радикалов от состава облученной системы силикагель-аммиак:

1, 1' — силикагель № 2; 2, 2' — силикагель № 3. Пунктирные прямые показывают изменение выхода радикалов и ПЦ для не взаимодействующих компонент

при прогреве при 150–180 К исчезают главным образом ион-радикалы NH_3^+ .

Для выяснения механизма образования измеряли выход радикалов в системах $\text{SiO}_2 - {}^{14}\text{NH}$ и $\text{SiO} - {}^{15}\text{NH}_3$ [90]. Кривые накопления, полученные в идентичных условиях и усредненные по десяти экспериментам, показаны на рис. 4.15. На начальном линейном участке и в области предельных концентраций различие кривых накопления для разных изотопов превышает погрешность измерения. Измерения, проведенные в аналогичных условиях на системах цеолит — ${}^{14}\text{NH}_3$ (или ${}^{15}\text{NH}_3$), дали одинаковые значения выхода радикалов и предельных концентраций, что говорит о разных механизмах образования в этих системах.

Помимо изотопного эффекта система $\text{SiO}_2 - \text{NH}_3$ отличается от системы $\text{NaA} - \text{NH}_3$ наличием стабилизированных ион-радикалов NH_3^+ . По своим свойствам силикагели отличаются от цеолитов значительно большей кислотностью поверхности и большими размерами пор. Выход радикалов в $\text{SiO}_2 - \text{NH}_3$, в отличие от $\text{NaA} - \text{NH}_3$, значительно превышает выход электронных и дырочных центров. Эти факты позволяют предположить следующий механизм образования радикалов в системе $\text{SiO}_2 - \text{NH}_3$; молекула NH_3 адсорбируется на центрах Бренстеда, концентрация которых достаточно высока; при этом образуется ион аммония, регистрируемый методом ИКС с ионно-ковалентными связями между атомами $\text{SiO}^- : \text{H}^+ : \text{NH}_3$. Как следует из гл. 3, энергетический уровень электронов связи $\text{O}^- : \text{H}^+$ расположен ниже связывающего уровня электронов $\text{H}^+ : \text{NH}_3$. В волновой функции электронов связи $\text{N}-\text{H}$, записанной в виде ЛКАО, для связывающего состояния коэффициент при АО p -электрона азота больше такового при АО s -электрона водорода*, а для антисвязывающего — наоборот.

* Этот факт объясняет наличие дипольного момента связи $\text{N}-\text{H}$ в молекуле аммиака.

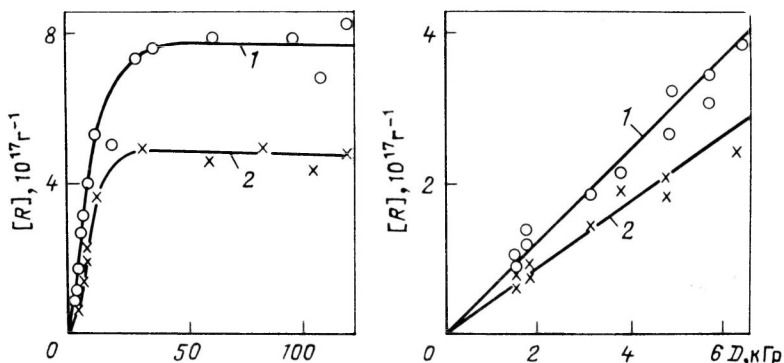


Рис. 4.15. Накопление радикалов при облучении систем $^{14}\text{NH}_3$ – силикагель (1) и $^{15}\text{NH}_3$ – силикагель (2); справа даны начальные участки кривых

Учитывающий все особенности силикагеля механизм образования радикалов можно представить в следующем виде. Образующаяся при облучении силикагеля дырка на связи $\text{O} : \text{H}^+$ переходит на связь $\text{H}^+ : \text{NH}_3$. В процессе безызлучательной рекомбинации с электроном оба электрона этой связи переходят в антисвязывающее состояние, которое в значительной степени представляется в виде $\text{O} : \text{H}^- : \text{NH}_3^+$. Ион NH_3^+ начинает удаляться по отталкивательной потенциальной кривой из точки x_0 . В некоторой точке x электрон атома водорода может туннельно перейти на NH_3^+ , образуя колебательно-возбужденную молекулу, так как для электронного возбуждения этой энергии недостаточно. Если туннельный переход не произойдет, то десорбируется ион, который или стабилизируется, или, реагируя с молекулой NH_3 , образует радикал NH_2 и ион аммония. Вероятность десорбции в ионной форме $p^+(x_0)$ зависит от времени движения по отталкивательной кривой и формы потенциального барьера для туннелирования в каждой точке x , $p(x)$. Так как энергия связи $\text{H}^+ : \text{NH}_3$ не зависит от характеристик ядра азота, а скорость движения связана с массой всей частицы, для вероятности ионной десорбции можно записать

$$p^+(x_0) = \exp \left\{ - \sqrt{M} \int_{x_0}^{\infty} \frac{p(x) dx}{\sqrt{2[U(x_0) - U(x)]}} \right\}, \quad (4.14)$$

где $U(x_0) - U(x)$ – разность потенциальной энергии для антисвязывающего состояния между точками x_0 и x ; M – масса десорбирующегося иона.

Значение интеграла

$$K = \int_{x_0}^{\infty} \frac{p(x) dx}{\sqrt{2[U(x_0) - U(x)]}} \quad (4.15)$$

можно взять из данных по десорбции ионов ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^7\text{Li}^+$ [91] с поверхности некоторых металлов и их оксидов. Из отношения ионных токов получено $K = 1,97 \text{ (а.е.м.)}^{-1/2}$. Для отношения выхода первичных ионов NH_3^+ , равного сумме стабилизированных парамагнитных частиц, получим

$$\frac{G({}^{14}\text{NH}_3^+)}{G({}^{15}\text{NH}_3^+)} = \exp(\sqrt{18} - \sqrt{17}) = 1.127.$$

Экспериментально получено $G({}^{14}\text{R})/G({}^{15}\text{R}) = 1,25$.

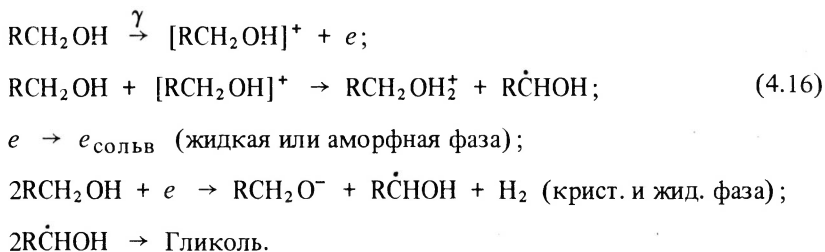
Радиационно-химические превращения в порах цеолитов отличаются от таковых в системах с SiO_2 не только отсутствием изотопного эффекта, но и, во-первых, равенством выхода стабилизированных положительно заряженных дырок в цеолите Na4 (или других форм зарядового состояния в других цеолитах) выходу нейтральных радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$, во-вторых, падением до нуля скорости радиолиза адсорбированных молекул с ростом времени или дозы облучения. Последнее, как указывалось выше, зарегистрировано как по первичным продуктам — радикалам, и так и по конечным продуктам радиолиза NH_3 — водороду, азоту и гидразину. Третье отличие состоит в том, что спектр ЭПР радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ на поверхности пор цеолита Na4 идентичен спектру этих радикалов в водных растворах аммиака. С учетом также особенностей адсорбционного взаимодействия можно удовлетворить необходимым условиям, предположив ионно-молекулярный процесс. А именно, на поверхности пор цеолитов типа A молекула NH_3 адсорбируется в форме $\text{>O} : \text{H} - \text{NH}_2$, в которой донором электронов является атом кислорода, на котором в отсутствие адсорбата стабилизируется дырка, регистрируемая методом ЭПР. Энергетический уровень n -электронов атома O расположен, как обсуждалось ранее, выше уровней ионно-ковалентной связи с атомами металлов. При безызлучательном переходе дырки на уровне n -электронов протекает ионно-молекулярная реакция с образованием гидроксильной группы $\text{>O} - \text{H}^+ \dots \text{NH}_2$. Так как заряд центра не изменяется, при дальнейшем облучении наиболее вероятен процесс рекомбинации с образованием атома водорода и (или) дальнейшим разложением радикала. При достаточном заполнении пор молекулами NH_3 образующийся радикал $\dot{\text{N}}\text{H}$ реагирует с молекулой, образуя молекулу гидразина. Эта реакция сопровождается восстановлением первоначального центра цеолита, на котором теперь адсорбирована молекула гидразина. При дальнейшем облучении процесс повторяется, но образуется радикал N_2H_3 , который при последующей рекомбинации зарядов диссоциирует на $\dot{\text{N}}\text{H}$ и NH_3 , химическая реакция между которыми восстанавливает молекулу гидразина, а выделяющаяся энергия диссипирует в тепло, т.е. химические превращения в системе прекращаются.

Таким образом, при радиолизе системы $\text{SiO}_2 - \text{NH}_3$ правомочно утверждение о наличии передачи заряда от адсорбента к адсорбату, так как среди всей последовательности рассмотренных стадий радиационно-химических превращений можно выделить состояние $\text{SiO}_2^+ - \text{NH}_3$, предшествующее состоянию $\text{SiO}_2 - (\text{NH}_3)^+$. В системе цеолит — NH_3 последняя стадия не реализуется, о чем свидетельствует отсутствие спектра ион-радикалов NH_3^+ в сигнале ЭПР и изотопного эффекта. Для этой системы правомочно утверждение о протекании ионно-молекулярных реакций, подобных реакциям в замороженных растворах двух веществ, не включающих в себя и стадию передачи энергии электронного возбуждения. Различия механизмов согласуются с отсутствием сильного электростатического поля вблизи поверхности пор в силикагеле и его наличием в порах цеолита. Предполагаемый механизм радиационно-химических превращений удовлетворительно описывает и закономерности, наблюдаемые в этих системах с другим адсорбатом. Необходимо учитывать только влияние свойств адсорбированных молекул на взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом, а также адсорбцию на бездефектных участках поверхности. Последнее существенно для понимания зависимости от состава системы $\text{SiO}_2 - \text{ROH}$, где $R \equiv \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$. Для них характерна сложная S-образная зависимость выхода спиртовых радикалов: при малых заполнениях измеряемый выход превышает ожидаемое значение для невзаимодействующих компонентов, а при больших — наоборот. Аналогичная зависимость получена и для суммарного числа парамагнитных частиц. Такая зависимость от состава предполагает протекание двух конкурирующих противоположно направленных процессов. Так как в регулярных узлах поверхности силикагеля электронные уровни ниже уровней в дефектных узлах, переход дырки в обратном направлении невозможен. Поэтому разумно предполагать, что конкурирующим процессом является переход электронов из спирта в силикагель, а уменьшение выхода радикалов CH_2OH определяется отсутствием известной для спирта реакции трансформации стабилизированных электронов в ион гидроксила и алкильный (или спиртовой) радикал.

Нет оснований ожидать, что адсорбция углеводородов на силикагеле коренным образом изменяет его свойства. Поэтому нам представляется, что наблюдаемые при облучении системы $\text{SiO}_2 - \text{ИБ}$ (или этилен) алкильные радикалы есть результат нейтрализации электронном протонированной молекулы (например, C_2H_5^+) или иона, ведущего полимеризацию.

Таким образом, для радиолиза гетерогенных систем с адсорбатом SiO_2 основным первичным процессом является заряджение компонент, причем силикагель заряжается отрицательно. Этот вывод согласуется с относительным расположением электронных уровней силикагеля и различных органических и неорганических молекул.

Система силикагель—спирты. Радиоллиз спиртов является одним из наиболее исследованных процессов. Различные спирты — метанол, этанол и др. — облучали в жидкой и твердой фазе. Определены конечные продукты радиоллиза и промежуточные парамагнитные частицы, влияние различных примесных молекул и структуры твердой фазы (аморфная или кристаллическая) на выход продуктов радиоллиза и радикалов. Для нормальных спиртов механизм радиоллиза сводится к следующим процессам:



В различных спиртах в конденсированной фазе, в растворах спиртов в полярных и неполярных растворителях и в присутствии различных акцепторов выходы радикалов и продуктов радиоллиза количественно совпали. Опубликованы некоторые данные и по радиоллизу метанола и этанола в гетерогенных системах: спирт — силикагель [92], спирт — синтетические мордениты [93]. Проведен анализ конечных продуктов радиоллиза и радикалов. Данные, полученные в этих работах, приводят к выводу, что выход продуктов радиоллиза намного превышает выход ПЦ силикагеля. Авторы работы [92] исследовали радиоллиз метанола, адсорбированного в силикагеле и оксиде алюминия, и предложили механизм передачи энергии к адсорбированным молекулам метанола. Измерив выход конечных продуктов радиоллиза — этиленгликоля и формальдегида, некоторые авторы пришли к выводу, что при комнатной температуре оба продукта образуются из радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ в процессе рекомбинации (этиленгликоль) или дальнейшего разложения (формальдегид). Исходный радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ образуется только в результате рекомбинационной передачи энергии, поглощенной сорбентом. Считают, что практически все избыточные носители тока, образующиеся при облучении в массе образца, мигрируют к поверхности и участвуют в протекающих на поверхности процессах. Вместе с тем очевидно, что с этим процессом будет конкурировать процесс захвата носителя тока поверхностными или объемными дефектами. Такой механизм образования радикалов вызывает сомнения у других исследователей. Так, в работе [48], где методом ЭПР исследовали радиоллиз системы бензол — силикагель, утверждается, что наблюдаемые методом ЭПР радикалы образуются в реакции с поверхностными макрорадикалами

$\geq \text{Si} - \dot{\text{O}}$. Авторы, однако, не приводят значения выхода радикалов C_6H_7 , а поэтому сравнение со значением выхода макрорадикалов невозможно.

Из всего сказанного следует, что механизм радиолиза гетерогенных систем, содержащих спирт, в отличие от механизма в гомогенной среде, нельзя считать твердо установленным. На всех сортах силикагеля после облучения в малой дозе ($D \leq 2 \cdot 10^4$ Гр) регистрировали характерные спектры ЭПР, незначительно изменяющиеся с заполнением поверхности. Заполнение влияет на ширину и относительную интенсивность центральной компоненты триплета. Такие же изменения можно отметить и для боковых компонентов. При больших степенях заполнения спектр представляет собой типичный триплет метанольного радикала. Этот триплет представляет собой спектр ЭПР радикала CH_2OH , адсорбированного на поверхности силикагеля. Связь с поверхностью, по-видимому, осуществляется неподеленной парой электронов кислорода, так что в этом случае возможно вращение фрагмента CH_2 вокруг биссектрисы угла HCH . Регистрация спектров ЭПР силикагелей с малым количеством метанола при более низких температурах, вплоть до 20 К, показала, что с понижением температуры происходит частичное затормаживание вращения фрагмента CH_2 , сопровождающееся уменьшением амплитуды центрального компонента спектра. Однако полное затормаживание вращения не наблюдается даже при 20 К. Отличие спектров метанольного радикала при больших количествах метанола на поверхности от спектра в гомогенной фазе связано с наложением двух форм спектра одного и того же радикала. Это подтверждается зависимостью формы спектра от степени заполнения.

Характер накопления метильных радикалов одинаков для всех сортов силикагеля. Отличительной особенностью этого процесса по сравнению с обычно наблюдаемыми кривыми накопления является увеличение выхода радикалов с увеличением дозы облучения. Для типичной кривой накопления, как известно, скорость роста или выход радикалов уменьшается с увеличением дозы. Концентрация радикалов CH_3 зависит и от заполнения силикагелей метанолом, и при некоторых значениях электронной доли метанола скорость накопления метильных радикалов имеет максимум. В отличие от накопления метильных радикалов накопление радикалов CH_2OH имеет обычный характер. Выход радикалов зависит от сорта силикагеля и заполнения поверхности. Полученные результаты измерений суммированы на рис. 4.16. Пунктирной линией обозначен выход метанольных радикалов при радиолизе аморфного метанола. Для заполнения поверхности адсорбатом от десятых долей процентов до 3–10% по массе, соответствующих монослою и долям монослоя, выход метанольных радикалов превышает выход при радиолизе в гомогенной фазе. Для долей адсорбата, больших 10% по массе, выход радикалов уменьшается по отношению к выходу

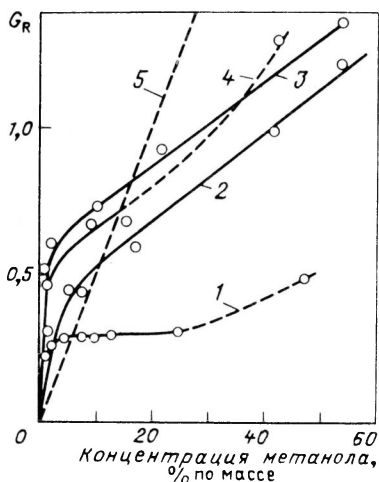


Рис. 4.16. Зависимость выхода радикалов от состава облученных систем силикагель-метанол:

1 - силикагель 1; 2 - силикагель 2; 3 - силикагель 3; 4 - силикагель 4 (см. табл. 4.3); 5 - линейная зависимость при отсутствии взаимодействия между компонентами

гомогенного радиоллиза. Для силикагеля № 1 (см. табл. 4.3) при значениях электронной доли метанола выше 20% по массе наблюдается нелинейный рост. Таким образом, силикагель при малых электронных

долях метанола ускоряет радиоллиз молекул, а при больших замедляет этот процесс. Существенно и то, что выход радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ значительно превышает выход стабилизированных парамагнитных центров.

Выход радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ зависит от предварительной радиационной дегидратизации поверхности силикагеля. Облучение силикагеля в разных дозах до адсорбции метанола приводит к различным значениям G для одинаковых электронных долей адсорбата. Ниже приведен выход радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ на предварительно облученном силикагеле:

Доза предварительного γ -облучения

при 77 К, кГр	3,0	18,3	40	80	120
G	0,45	0,45	0,44	0,25	0,19

С ростом дозы предварительного облучения выход радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ падает и приближается к выходу парамагнитных центров данного типа силикагеля (№ 2).

Закономерности радиоллиза адсорбированного этанола, как и в гомогенной фазе, качественно не отличаются от аналогичных закономерностей радиоллиза метанола. Отметим общие закономерности радиоллиза спиртов, адсорбированных на силикагеле.

1. Так же, как и в твердых спиртах, основная часть радикалов, образующихся при облучении адсорбированных на силикагеле спиртов — это радикалы вида $\dot{\text{R}}\text{CNOH}$ ($\text{R} \equiv \text{H}, \text{CH}_3$ и др.).

2. Сорбент влияет как на форму спектров ЭПР этих радикалов, их стабильность, так и на выход. При малых степенях заполнения спиртом выход радикалов больше того значения, которое ожидается, исходя из пропорциональности энергетического выхода электронной доле спирта. При больших степенях заполнения, наоборот, экспериментально полученное значение радиационно-химического выхода меньше ожидаемого.

3. Кривая накопления метильных радикалов отличается от кривой накопления обычно получаемых тем, что с ростом дозы увеличивается скорость накопления.

Таким образом, несмотря на то, что в последние годы достигнут значительный прогресс в понимании механизма радиационно-гетерогенных процессов, адекватную всем имеющимся экспериментам модель еще предстоит построить. Эта модель должна учитывать:

характеристику исходного состояния компонентов гетерогенной системы, т.е. наличие в обеих фазах распределения приповерхностного электрического поля, нейтрализующего заряда или поляризации среды, возможное влияние дислокаций, межблочных границ и сопряженного с ними неоднородного распределения примесей и точечных дефектов;

влияние этих полей на разделение геминальных пар зарядов, переход электронов из одной среды в другую вследствие вторичной электронной эмиссии и образование соответствующего радиационно-стимулированного заряда;

межфазную диффузию промежуточных химически активных частиц и их взаимодействие с полем излучения;

различие радиационно-химических реакций на границе фаз и в объеме каждой из них.

Очевидно, что решить такую задачу достаточно сложно и, вероятно, можно только с помощью машин. Поэтому целесообразно рассмотреть некоторые общие вопросы, анализ которых можно провести в рамках термодинамики неравновесных процессов.

4.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИОЛИЗА

Обычно под механизмом образования продуктов радиоллиза понимают цепочку переходящих друг в друга состояний одной или нескольких молекул, в которой начальным считается возбужденное или ионизованное состояние молекулы. Такое представление обусловлено, вероятно, историческими причинами, а именно тем, что многие из этих стадий впервые экспериментально регистрировались масс-спектрометрическим методом. Несомненная достоверность полученных результатов и явилась причиной механического переноса наблюдавшихся в вакууме явлений на радиоллиз вещества в конденсированной фазе.

Молекулярный подход естественным образом исключает влияние макроскопических параметров состояния в силу того, что они являются усредненными значениями по множеству молекул. Следствием этого является также почти полное отсутствие работ, в которых радиоллиз рассмотрен с позиций неравновесной термодинамики.

Вместе с тем, последовательный анализ приводит к выводу, что молекулярный подход к радиационным процессам в конденсированной фазе нуждается в обосновании наравне с макроскопическим. В подтверждение этого сравним плотность вводимой в вещество энергии для

двух случаев — лазерного отжига поверхности металлов и полупроводников и действия γ -излучения на диэлектрики. В последнем случае будем оперировать не средним по объему значением энергии, а тем, которое определяет треки частиц. Так, например, оценим плотность вводимой в вещество энергии электронов с первоначальной энергией около 100 эВ (16 аДж), которые, как известно, доминируют в спектре образованных γ -излучением вторичных электронов. Такой электрон передает электронной подсистеме вещества основную долю своей энергии на расстоянии примерно 2 нм. Считая поглощаемый объем сферой, получаем, что за время торможения электрона с потерей 95 эВ (15,2 аДж) энергии в вещество вводится

$$\frac{100 \text{ эВ}}{\frac{4\pi}{3} (2 \cdot 10^{-7})^3} \simeq \frac{25}{8 \cdot 10^{-21}} \simeq 3 \cdot 10^{21} \text{ эВ/см}^2 \simeq 5 \cdot 10^8 \text{ Дж/м}^3.$$

Авторы работы [94] по лазерному отжигу поверхности приводят следующие данные. При коэффициенте поглощения порядка 10^6 м^{-1} плотность вводимой в вещество энергии составляет 10^9 Дж/м^3 за время $10^{-8} - 10^{-11} \text{ с}$. Иначе говоря, как по поглощаемой веществом энергии, так и по скорости ее подачи радиолиз и лазерный поверхностный отжиг сравнимы между собой. Единственным различием является общий объем вещества, в которое вводятся эти потоки. При нормальных мощностях поглощенной дозы только незначительная доля вещества подвергается воздействию, тогда как при лазерном облучении этот объем концентрируется в одном месте — на поверхности, вызывая нелинейные эффекты, изменение оптических свойств, плавление, испарение и другие процессы.

По существу аналогичные процессы вызываются и облучением плотными электронными пучками с параметрами, близкими к $E_{\text{эл}} = 0,3 \text{ МэВ}$, $j_{\text{эл}} = 0,5 \text{ кА/см}^2$ и $\tau \cong 5 \text{ нс}$, которые также приводят к различным механическим изменениям и нелинейным эффектам. Один импульс электронов большой интенсивности воспроизводит ситуацию, эквивалентную таковой в треке частицы, что и позволяет рассматривать радиолиз с позиций неравновесной термодинамики [68, 71]. Необходимость анализа с этих общих позиций, по мнению авторов, следует и из многих других экспериментальных данных, полученных за последнее время. Имеются в виду такие результаты, как влияние внешнего давления на выход радикалов при радиолизе полимеров [95], электрического поля на скорость рекомбинации неравновесных зарядов [96], магнитного поля на рекомбинацию радикальных пар [97], образование волн давления или концентрации промежуточных частиц при фотолизе [98], возникновение механических напряжений в кристалле и зависимость выхода продуктов радиолиза от напряжений в облучаемом твердом теле [71, 98] и др. Первые сообщения об этих результатах казались сомнитель-

ными, что, по-видимому, и было следствием укоренившихся воззрений на механизм радиолиза и фотолиза. Из нижеследующего станет ясно, что влияние всех этих характеристик внешних условий является естественным следствием неравновесности процессов радиолиза и фотолиза. Несмотря на то, что из термодинамического (или статистического) анализа нельзя получить механизм влияния того или иного внешнего параметра состояния, утверждение о взаимосвязанности всех перечисленных экспериментальных фактов и возможности нахождения условий, в которых преимущественное влияние будет оказывать другой параметр, чья роль пока еще не выявлена в эксперименте, имеет общетеоретическое значение.

Прежде всего охарактеризуем рассматриваемую систему. Известно, что при облучении органического или неорганического вещества в конденсированной фазе образуются локальные области возбуждений — треки, шпуров, бобы. В других типах веществ и для других значений энергии первичных электронов рассматриваются области делокализации энергетических потерь — или в форме областей возбуждения продольных поляризационных волн [100], или в форме возбуждений плазмонного типа [101]. Граница локализации шпуров, бобов и продольных поляризационных волн определяется достаточно хорошо. Несколько сложнее происходит локализация плазменных колебаний, однако можно считать, что плазмоны, например в металлах, распределены по всему объему, и рассматриваемая область ограничивается поверхностью металлической частицы.

Таким образом, считаем, что облучаемое вещество составляет множество шпуров, бобов и других первичных областей из перечисленных выше. Эта часть находится в среде из такого же или другого вещества. Облучаемое вещество, следовательно, представляет собой ансамбль первичных областей, например бобов.

Будем считать, что определенная таким образом система находится перед началом облучения в равновесном состоянии, а распределение вероятности найти ее при каком-либо точном значении энергии нормировано и соответствует распределению Гиббса

$$w_n = \exp(-E_n/T).$$

Энтропия в этом случае определяется обычно из выражения

$$S_T = - \langle \ln w_n \rangle = - \sum_n w_n \ln w_n, \quad (4.17)$$

где принято, что температура измеряется в энергетических единицах, а следовательно, константа Больцмана $k = 1$.

Так как химические и другие изменения в системе происходят более длительно по сравнению со временем поглощения энергии первичного электрона (или γ -кванта), процесс можно рассматривать в два этапа,

первый из которых — это поглощение энергии системой, продолжающееся в течение времени $t\gamma$. Скорость накачки при этом, как показано ранее, достаточно мала, и можно пользоваться понятием температуры для электронной подсистемы. В момент времени $t\gamma$ распределение по энергетическим состояниям будет

$$w_n(t\gamma) = \exp\left(-\frac{E_n(t\gamma)}{T}\right),$$

а энтропия

$$S_T(t\gamma) = -\sum_n w_n(t\gamma) \ln w_n(t\gamma). \quad (4.18)$$

Вычитая (4.17) из (4.18) и проводя несложные преобразования, получим

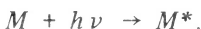
$$\Delta S_T(t\gamma) = S_T(t\gamma) - S_{T0} = \left\langle \frac{E(t\gamma) - E_0}{T(t\gamma)} \right\rangle - \left\langle \frac{E_0}{T} \right\rangle \left(1 - \frac{T}{T t_j - T} \right)$$

или

$$\Delta S_T(t\gamma) \simeq \left\langle \frac{\Delta E(t\gamma)}{T(t\gamma)} \right\rangle, \quad (4.19)$$

так как предполагается, что электронная температура в момент $t\gamma$ значительно выше температуры исходной системы T , а кроме того, использовано предположение о том, что исходную систему можно разделить на фононную (колебательно-вращательную) и электронную подсистемы, которые на стадии поглощения энергии не взаимодействуют между собой, что позволяет представить распределение вероятности для всей системы в виде произведения распределений вероятности для каждой из подсистем.

Рассмотрим второй этап — этап диссипации (эволюции) поглощенной энергии. Для этого вернемся к формуле (4.18) и преобразуем распределение вероятностей $w_n(t\gamma)$ к более удобной, химической форме. Ясно, что исходная система, описываемая распределением (4.17), полагается состоящей из одинаковых молекул, и если оба распределения перенормировать, то одной из норм может служить общее число молекул в системе. В состояниях, характеризуемых $w_n(t\gamma)$, мы можем выделить такие, с которыми вероятны химические изменения, например возбуждение или ионизация молекулы, и считать их своего рода новыми химическими частицами. Естественно, что роль "химической реакции" в данном случае возлагается на, скажем, процесс возбуждения, который обычно записывается в виде



Рассматривая аналогично и ионизацию, и все другие возможные процессы, можно получить конечное число "реакций" и "химических" частиц, после чего определить заново все возможные состояния, подчиняющиеся распределению $w_n(t_0)$, как состояния с различными наборами "химических" частиц, и найти новое распределение вероятностей. Эту трансформацию запишем в виде*

$$w_n(t\gamma) \Rightarrow \rho^{-1} p(m_{in}, t\gamma), \quad (4.20)$$

где ρ — плотность вещества.

Такая форма записи дает возможность использовать в дальнейшем анализе временной эволюции работу [104]. Для этого проведем обратное преобразование формулы (4.19) и получим

$$\Delta S_T(t\gamma) = - \sum_n w_n(t\gamma) \ln \frac{w_n(t\gamma)}{w_n}$$

или, с учетом (4.20),

$$\rho \Delta S_T(t) = - \sum p(m_{in}, t\gamma) \ln \frac{p(m_{in}, t\gamma)}{p(m_{in})}. \quad (4.21)$$

Эволюция системы после окончания облучения происходит не до равновесного, а до некоторого стационарного состояния. Наиболее очевидным это утверждение становится при облучении при низких температурах, когда регистрируются образовавшиеся радикалы. Распределение вероятности в таком стационарном состоянии обозначим через p_0 . Опуская индексы, из (4.21) получим

$$\rho \Delta S_T(t) = - \sum p(t) \ln \frac{p(t)}{p_0} - \sum \Delta p \ln \frac{p_0}{p}, \quad (4.22)$$

$$\Delta p = p(t) - p_0.$$

С помощью уравнения Фоккера—Планка в [1] показано, что, дифференцируя по времени правую часть (4.22), можно получить

$$- \frac{\partial}{\partial t} \sum p(t) \ln \frac{p(t)}{p} = \sum_{j=1}^m J_j A_j + \Phi(m), \quad (4.23a)$$

$$- \frac{\partial}{\partial t} \sum \Delta p \ln \frac{p_0}{p} = \sum \Delta J_p A_0, \quad (4.23b)$$

* Химическая форма записи физических процессов подобно использована в работах [102, 103] при изложении плазмохимических процессов.

где A_j, J_j — обобщенные силы и потоки; $\Phi(m)$ — функция, характеризующая флуктуации в процессе эволюции к стационарному состоянию, A_0 — обобщенная сила, смещающая стационарное состояние к равновесному, а ΔJ_p — разность потоков вероятности в стационарном и равновесном состояниях. Временная производная левой части (4.22) представляет собой, по определению, производство энтропии $\rho\sigma$. Помимо этого в цитируемой работе показано, что эволюционный процесс затухает во времени и стремится к стационарному состоянию.

Из уравнения (4.23) следует, что в облучаемой системе возникают различного рода потоки, т.е. образуются заряженные области, появляются механические напряжения, неравновесные давления и т.д. Из физических соображений ясно, что магнитные поля могут существовать только в процессе эволюции системы, так как в стационарном или равновесном состояниях в системе отсутствуют направленные движения. Наряду с этими потоками возникают и химические продукты, которые формально описываются потоками вещества с определенным химическим потенциалом в пространстве случайных переменных. Здесь следует подчеркнуть, что возможность эволюции системы к стационарному состоянию — это замечательная особенность радиационно- и фотохимических процессов, позволяющая изучать промежуточные стадии, включающие в себя, например, атомы или радикалы. Однако из полученного соотношения не следует утверждение о том, что в стационарном состоянии сохраняются количественные соотношения между промежуточными продуктами или частицами. Иначе говоря, если в стационарном состоянии регистрируются только нейтральные радикалы, то это отнюдь не означает, что они не образовались превращением заряженных частиц.

Вернемся теперь к уравнению (4.19). В неявной форме в него входят параметры исходного равновесного состояния. В общем случае такими параметрами являются не только давление, температура, объем, которыми чаще всего пользуются в термодинамике. В параметры состояния входят также и различные поля — электрическое, магнитное, поле механических напряжений и др. Нетрудно понять, сравнивая выражение (4.19) и интегральную форму (4.23а), что создаваемые облучением поля будут накладываться на существующие в исходном, равновесном состоянии. Конкретизируя физические величины и опуская флуктуирующую часть, полученное соотношение можно переписать в следующем виде, где учтены требования сохранения баланса физических величин [1]:

$$\rho\sigma = - \frac{1}{T^2} (J_q - \sum_k J_k F_k) \text{grad } T + \frac{1}{T} \sum_k J_k \left\{ \text{grad } F_k + \right. \\ \left. + \frac{z_k}{c} \left(\frac{\partial A}{\partial t} - [\mathbf{v} \text{ rot } \mathbf{A}] \right) \right\} + \frac{1}{T} \bar{\Pi} : \text{grad } \mathbf{v} +$$

$$+ \frac{1}{T} (E_{\text{равн}} - E) \frac{dP}{dt} + \frac{1}{T} \text{rot } \mathbf{A} \frac{d\mathbf{M}}{dt} + \frac{1}{T} \sum_j \mathbf{J}_j A_j, \quad (4.24)$$

где F_k — электрохимический потенциал компонента k ; \mathbf{J}_k — диффузионный поток; \mathbf{J}_q — поток тепла; $\mathbf{J}_j = \sum_k v_{jk} \frac{dn_k}{dt}$ — скорость j -й химической реакции; $A_j = \sum_k v_{jk} F_k$ — химическое сродство j -й реакции; Π — тензор натяжений; \mathbf{v} — локальная скорость; \mathbf{A} — вектор-потенциал; \mathbf{P} — поляризация; $E_{\text{равн}} - E$ — изменение напряженности поля; \mathbf{M} — магнитный момент.

Запишем теперь (4.24) в привычной для радиационной химии форме зависимости химических изменений от потока поглощенной энергии. Для этого обе части уравнения необходимо умножить на T , вместо

$\rho T \sigma = \rho T \frac{d}{dt} \Delta S_T$, пользуясь (4.19), подставить скорость поглощения

энергии системой (мощность дозы) и перегруппировать переносом в левую часть всех счленов, кроме обозначающих химические реакции:

$$\sum_j (\mathbf{J}_j A_j)_{\text{хим}} = \rho \dot{D} - \sum_i (\mathbf{J}_i A_i)_{\text{физ}}. \quad (4.25)$$

Как и ожидалось, уравнение (4.25) представляет собой термодинамическую форму закона сохранения энергии для конкретных радиационно- и фотохимических процессов. Но с его помощью становятся более очевидными некоторые закономерности. Для примера разберем данные, показанные на рис. 4.17. Выход разложения при радиоллизе аммиака для температур выше точки плавления скачкообразно изменяется при переходе от газовой фазы в жидкую. Температура и объем облучаемой фазы в этих экспериментах оставались неизменными, т.е. и газ, и жидкость полностью заполняли объем ампулы. Ввиду того, что набор химических реакций в обеих фазах одинаков, а это означает, что конеч-

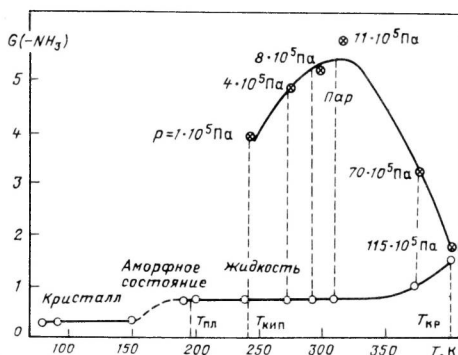


Рис. 4.17. Зависимость выхода разложения аммиака от фазового состояния и температуры облучения

ные состояния также качественно одинаковы, единственной причиной изменений остаются потоки, т.е. скорости химических реакций и потоки физических величин. С позиций, изложенных при выяснении того, что представляет собой облучаемая система, можно сразу же понять, что в более плотной системе размеры областей поглощения энергии, образующих статистический ансамбль, намного меньше. Соответственно этому в жидкой фазе значительно выше удельная поверхность облучаемой системы, а следовательно, и выше рассеиваемый поток при одинаковой мощности дозы. Далее возникает задача конкретизации этого утверждения, справедливого для любой системы. Наиболее вероятный вариант в данном конкретном случае представляется в следующем виде. Так как при рассеянии энергии должны участвовать и химические, и физические потоки, скорость диссипации можно увеличить, повышением скорости реакции типа $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \rightarrow 2\text{NH}_3$ с превращением выделившейся энергии в тепло. Процессы такого типа объединяются, как известно, одним общим названием — эффект клетки.

Существенным в этой трактовке является не термодинамическое толкование эффекта клетки, а возможность отметить то, что для уменьшения конечных химических изменений или, иными словами, для повышения радиационной устойчивости не исключается способ увеличения скорости не только реакции рекомбинации, но и других реакций, отвечающих условию быстрой диссипации поглощенной энергии.

Уравнение (4.25) еще раз демонстрирует то, что в гетерогенных системах, которые обычно состоят из отличающихся плотностью компонентов, существование потоков физических и химических величин через границу раздела обусловлено в первую очередь неравновесностью процесса. Интенсивность этих потоков связана со свойствами компонентов и в первую очередь с их различной плотностью.

И, наконец, соотношение (4.25) представляет собой адекватное определение радиационной (фотохимической) устойчивости, применимое в различных веществах и фазовых состояниях. Ясно, что левая часть (4.25) представляет собой ту долю поглощенной энергии, которая затрачивается на все химические превращения исходного вещества. Разделив каждый его член на скорость поглощения энергии в единице объема, т.е. на $\rho\dot{D}$, получим

$$r_\gamma + \kappa_\gamma = 1,$$

где $r_\gamma = \sum_k J_k A_k / (\rho\dot{D})^{-1}$ — радиационно-химическая восприимчивость, или та доля поглощенной энергии, которая расходуется на всевозможные химические превращения в облучаемом веществе, а $\kappa_\gamma = \sum_i (J_i A_i)_{\text{физ}} / \rho\dot{D}$ — радиационно-химическая устойчивость, или доля энергии, рассеиваемая без каких-либо химических превращений. Радиационно-химическая восприимчивость преобразуется к виду

$$r_{\gamma} = \sum_k G_k \sum_j \nu_{jk} A_j,$$

где G_k — радиационно-химический выход продуктов в k -м химическом компоненте; ν_{jk} — стехиометрические коэффициенты в j -й реакции образования продукта. Для однокомпонентной системы при низкой температуре, когда образующиеся радикалы устойчивы, стационарное химическое состояние составляют радикалы и, для водородсодержащих веществ, молекулы водорода. При этом

$$r_{\gamma} = G_R [Q(R - H) - \frac{1}{2} Q(H - H)] = G_R [Q(R - H) - 2,24 \text{ эВ}], \quad (4.26)$$

откуда получим для радиолитического разложения H_2O_2 , NH_3 , C_6H_{12} и CH_3OH значения химического сродства, равные соответственно, 2,9; 2,3; 1,45 и 2 эВ. Умножая на выход радикалов, находим значения r_{γ} . Для аммиака ($G_R = 0,623$), метанола ($G_R = 4,37$), n -гексана ($G_R = 5,5$) получим значения 1,7; 8 и 7,7%. Наибольшее значение, $r_{\gamma} = 30\%$, получено для концентрированного раствора H_2O_2 в H_2O в стеклообразном состоянии ($G_R = 12 \text{ мкмоль} \cdot \text{Дж}^{-1}$).

При нормальной температуре, когда в процессе радиолитического разложения протекает и реакция рекомбинации, значения химического сродства уменьшаются на половину энергии образующейся связи, т.е. на 1,3 эВ для аммиака, на 1,7 эВ для $C_{12}H_{22}$. Когда образуется сложный состав продуктов, число арифметических действий увеличивается, но принципиальные сложности не возникают. С помощью рис. 4.17 можно найти, что отношение радиационной восприимчивости в газовой и жидкой фазах, при нормальной температуре равно 7,0 — отношению выходов разложения аммиака в этих фазах. Так как погрешности определения выходов продуктов значительны, можно пренебречь изменениями энергий связи с изменением температуры и использовать выход разложения для определения отношения радиационных восприимчивостей в жидкой и твердой фазах. Получим значение, равное 2,5.

В некоторых случаях, например при радиационном разложении гидразина, $r_{\gamma} < 0$, значит в химических превращениях рассеивается больше энергии, чем поглощается исходной системой, т.е. происходит ее переход в более глубокий локальный минимум энергии, а облучение инициирует такой переход.

Для твердых веществ, в объеме которых образуются F - и V -центры, формула (4.26) немного видоизменяется:

$$r_{\gamma} = G_F (\epsilon_F - 0,5E_g) + G_V (0,5E_g - \epsilon_V). \quad (4.27)$$

К адсорбентам такого типа относятся цеолиты, поэтому с помощью (4.27) можно выявить причины того, почему в системе $NaA + NH_3$ образуются радикалы $\dot{N}H_2$, а в системе $CaA + NH_3$ — нет. Для этого ис-

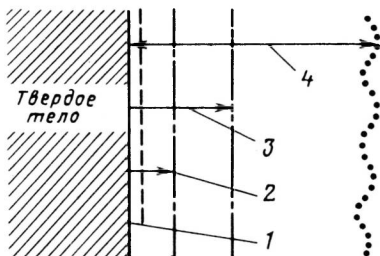


Рис. 4.18. Схема зон различного вида взаимодействия между компонентами при облучении гетерогенной системы:

1 — монослой; 2 — средняя длина диффузии атома или иона; 3 — средний пробег оже-электронов; 4 — зона влияния электрического поля адсорбента

пользуем принцип, по которому система из всех кинетически достижимых в заданном интервале времени энергетических минимумов выбирает наиболее глубокий. На основе эксперимента заключаем, что $r_\gamma(\text{NaA} + \text{NH}_3) < r_\gamma(\text{NaA})$, и, считая $G_F = G_V = G(\text{NH}_2)$, получим $0,368 \text{ адж} < \epsilon_F - \epsilon_V$. В цеолите CaA, по данным ЭПР, V-центр подобен таковому в цеолите NaA, т.е. $\epsilon_V(\text{NaA}) = \epsilon_V(\text{CaA})$, а так как радикалы NH_2 отсутствуют, следует, что для CaA $0,368 \text{ адж} > \epsilon_F - \epsilon_V$. Следовательно, окончательно получим $\epsilon_F(\text{CaA}) < \epsilon_F(\text{NaA})$. Наиболее очевидный путь, реализующий это соотношение — захват электрона ионами Na^+ и Ca^{2+} , что подтверждается неравенством $I(\text{Na}) < I(\text{Ca}^+)$.

Резюмируя данные, изложенные в этой главе, можно сказать следующее. С позиций влияния твердого тела или компонента с большей плотностью на радиационно-химические процессы в менее плотном компоненте последний можно условно разделить на несколько зон (рис. 4.18).

Граница между зонами — это граница действия обсуждавшихся факторов взаимодействия в облучаемой гетерогенной системе. На монослой адсорбированного вещества действуют все факторы: передача заряда от сорбента, разложение под влиянием атомов и ионов (например, O или O^+ при радиолизе на поверхности оксида), добавочное облучение оже-электронами. Кроме того, электрическое поле сорбента наиболее эффективно разделяет заряды, образующиеся при ионизации. Во второй зоне действуют три фактора из перечисленных выше, за исключением передачи заряда. Эта зона простирается до расстояния, равного средней длине пробега атомов. Третья зона ограничивается длиной свободного пробега оже-электронов и отличается от последней только повышенной мощностью дозы излучения, которая в последней зоне определяется внешним источником излучения.

Следует обратить внимание на то, что действие ионизирующего излучения при монослойном заполнении поверхности отличается от действия света на аналогичную систему только дополнительными факторами гетерогенности. Различие видов облучения не является (кроме спектра частиц) определяющим, так как известно, что взаимодействие электронов с энергией около 100 эВ описывается в так называемом оптическом приближении. Поэтому для выяснения механизма передачи заряда можно использовать результаты исследований взаимодействия квантов света с гетерогенной системой.

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Среди многообразных проявлений массопереноса в гетерогенных системах процесс растворения оказался наиболее изученным с точки зрения воздействия на него ионизирующего излучения. В гораздо меньшей степени исследованы радиационные эффекты при кристаллизации, испарении, фазовых переходах и др. Это вызвано тем, что растворение является одним из основных элементов технологических схем во многих производствах. Кроме того, растворение оказалось весьма чувствительным к воздействию ионизирующего излучения. Именно особенностям этого радиационно-стимулированного процесса в основном и посвящается данная глава. Для иллюстрации в ней также привлекаются известные примеры других менее изученных явлений массопереноса в поле ионизирующего излучения.

Первое сообщение о влиянии γ -излучения, а также о действии нейтронов на растворение ионных кристаллов появилось еще в 1961 г. [105]. Авторы показали, что скорость растворения NaCl после облучения является структурно-чувствительным параметром и зависит от природы и концентрации радиационных дефектов. Дальнейшее развитие этих исследований шло по пути накопления количественных данных. Показано, что радиационный эффект в значительной степени зависит от гидродинамики процесса растворения. Суммируя все известные данные, можно утверждать, что воздействие ионизирующего излучения проявляется только в кинетической области растворения. В этой области переход молекул (ионов) твердого тела в жидкую фазу подобен химической реакции и зависит от свойств как растворяемого соединения, так и растворителя. Растворение в кинетической области представляет наибольший интерес, поэтому в дальнейшем анализируются результаты экспериментов, выполненных именно в таких условиях. Нужно обратить внимание на возможность изменения растворимости C_0 облученных соединений и обусловленных этим влиянием на кинетику растворения*. Например, в работе [70], показано, что при облучении ускоренными электронами гидроксида хрома его растворимость в оксалатно-пероксидных композициях линейно уменьшается по закону

$$C'_0 = C_0 - kD,$$

* Удельная скорость растворения или константа скорости растворения k_v (при постоянном объеме жидкой фазы) определяется из выражения

$$dC/dt = k_v S_t (C_0 - C_t),$$

где C_t — концентрация в жидкой фазе; t — время; S_t — поверхность; C_0 — растворимость.

где D — поглощенная доза; k — константа; C_0 — растворимость необлученного гидроксида. Эти результаты объяснены радиационно-химическим окислением Cr (III) до Cr (VI) в твердой фазе.

Проанализируем два аспекта: растворение предварительно облученных образцов и радиационно-химические процессы при растворении, что диктуется различием механизмов этих процессов, подходов к их изучению и степенью влияния на весь процесс перехода молекул из твердой фазы в жидкую.

5.1. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ НА РАСТВОРЕНИЕ

Все известные типы нарушений кристаллической структуры могут образовываться в результате облучения твердых тел тем или иным ионизирующим излучением. Обычно действие излучения повышает их равновесную концентрацию и меняет соотношение между различными типами дефектов. Казалось бы, что облучение, повышая свободную энергию кристаллической решетки, должно увеличивать скорость растворения. Однако это не так, большое значение имеет природа радиационных нарушений. Связь "электронных" дефектов и их комплексов с процессами растворения, как показывает эксперимент, довольно сложна, и предсказать характер их влияния на изменение скорости растворения крайне трудно. Более ясной представляется роль смещений атомов, которые ослабляют связь смещенного атома с кристаллической решеткой и облегчают переход ионов в жидкую фазу.

Большое влияние на растворение оказывают макронарушения структуры поверхности облучаемых кристаллов: ямки испарения, буторки роста, радиационное растрескивание, оплавление неровностей, которые наблюдаются как при облучении электронами, так и при бомбардировке тяжелыми частицами [106, 107]. Иногда при облучении происходит радиационный отжиг, и кристалл даже совершенствуется вследствие уменьшения числа "биографических" дефектов [108]. Кроме того, концентрация и природа радиационных нарушений при хранении облученных кристаллов обычно постепенно меняются в результате взаимодействия дефектов между собой.

Бомбардировка нейтронами или любыми ускоренными тяжелыми частицами наиболее сильно влияет на процесс растворения. Результаты одного из первых исследований растворения Fe_2O_3 после облучения потоком протонов (10^{16} см^{-2}) с энергией 260 МэВ показаны на рис. 5.1.

Увеличение скорости растворения объяснили появлением большого числа различных дефектов в результате воздействия протонов на кристаллическую решетку Fe_2O_3 . Характерное появление некоторого индукционного периода в изменении скорости растворения, по мнению авторов, определяется обеднением поверхности дефектами за счет их

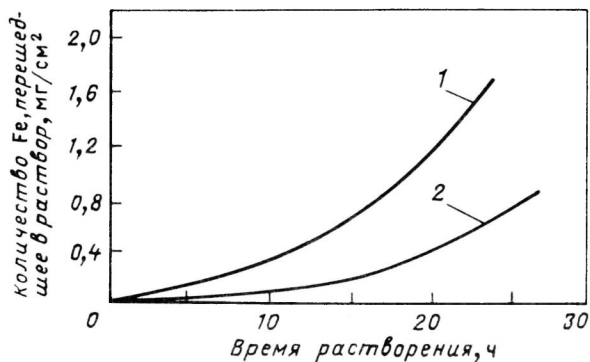


Рис. 5.1. Растворения Fe_2O_3 в 1 н. HCl после облучения протонами [37]:
1 — облученный образец (10^{16} протон/см²); 2 — необлученный образец

рекомбинации и более легкой диффузии в приповерхностной области к межфазовой границе.

Растворение щелочно-галогидных солей (ЩГК) (NaCl , KCl , KBr) в их водных растворах после облучения нейтронами описано в работе [109]. Растворение проводили методом струи. Определяли линейную скорость растворения v_c , равную $\Delta d/\tau$, где Δd — приращение диаметра цилиндрического отверстия во время растворения кристаллической пластинки; τ — время растворения. Изучаемые соединения обладают довольно большой скоростью растворения в чистой воде, поэтому даже в кинетической области растворения для данных солей трудно ожидать заметного влияния радиационных нарушений на кинетику всего процесса. Авторы преодолели это затруднение, работая с почти насыщенными водными растворами соответствующих веществ. На рис. 5.2 показаны результаты этих опытов для кристаллов NaCl . В этой работе сделана попытка связать обнаруженный эффект с образованием радиационных дефектов вполне определенного типа. Предполагается, что в процессе выдерживания облученных кристаллов (при 293 К) происходят процессы термического отжига дефектов, и это уменьшает скорость

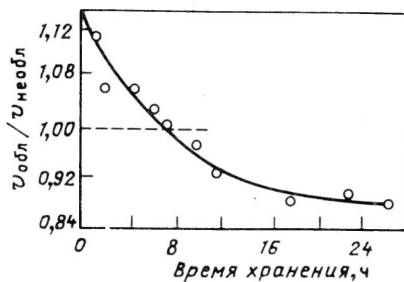


Рис. 5.2. Изменение скорости растворения облученных кристаллов NaCl от времени их хранения перед растворением; растворитель — 25,85%-ный раствор NaCl в воде; облучение нейтронами Ra-Be -источника, $10^{11} - 10^{12}$ см⁻². Пунктирная линия — скорость растворения необлученного вещества

растворения. Кроме того, возможно образование новых типов дефектов вследствие взаимодействия первичных дефектов, что ведет к упрочнению NaCl и уменьшению отношения $\nu_{обл}/\nu_{необл}$. Здесь впервые установлен отрицательный эффект нейтронной бомбардировки на скорость растворения и указано, что природа дефектов может иметь решающее влияние на переход частиц твердого тела в раствор.

Дальнейшие исследования показали, что чувствительность скорости растворения к облучению нейтронами в большей степени зависит от типа граней кристалла. Такая анизотропия радиационного воздействия характерна практически для всех ЩГК. Например, в кристаллах KCl и NaCl наиболее чувствительна к облучению грань (100), а грани (110) и (111) растворяются с одинаковой скоростью как до, так и после облучения нейтронами (10^8 см^{-2}). Не исключено, что растворение граней (110) и (111) происходит по диффузионному механизму, а грани (100) — по кинетическому, что подтверждается зависимостями скорости растворения различных граней от недосыщения раствора C_H^* [110]:

$$\left. \begin{aligned} \nu(110) &= \xi C_H^{1,18}; \\ \nu(100) &= \beta C_H^{1,65}, \end{aligned} \right\} \quad (5.1)$$

где ξ и β — постоянные.

Эксперименты с хорошо растворимыми солями в условиях малых недосыщений и интенсивного перемешивания жидкой фазы дают возможность "различать" действие различных групп дефектов на процесс растворения. При очень малом недосыщении раствора процесс растворения кристалла начинается с ребер, крупных макродефектов и пор, по границам блоков мозаики или со ступеней, образованных винтовыми дислокациями. С увеличением недосыщения раствора ямки травления, образующиеся в местах дислокаций, становятся активными источниками ступеней на растворяющихся гранях кристалла. В этом случае скорость растворения данного соединения зависит от плотности дислокаций. При большем увеличении недосыщения начинается растворение с образованием активных центров по всей поверхности растворяющейся грани, и вся поверхность выступает как "единый дефект". Можно предположить, что чем меньше энергия образования дефекта, тем большее недосыщение раствора необходимо, чтобы этот дефект проявил себя как активный центр растворения. Таким образом, в недосыщенных растворах процесс растворения определяется концентрацией макронарушений, в дальнейшем становится заметным влияние точечных дефектов.

Результаты по влиянию объемных дефектов на скорость растворения тоже получены в работе [110]. С облученных нейтронами (от радий-

* C_H выражается в относительных долях или в процентах и равняется $(C_0 - C_f)/C_0$, где C_0 — растворимость, C_f — концентрация раствора по данной соли.

Таблица 5.1. Зависимость линейной скорости растворения ($v_l \cdot 10^{-7}$ м/с) грани (100) кристалла LiF в воде от облучения протонами с энергией 4,5 МэВ ($7,2 \cdot 10^{-13}$ Дж) при различной температуре [110]

Φ , 10^{14} протон/см ²	Температура, °С				
	19	20	22	24	25
0	0,99	1,02	1,11	1,25	1,33
0,2	1,02	1,22	1,32	1,49	1,58
0,4	1,27	1,33	1,43	1,60	1,71
0,8	1,43	1,49	1,60	1,80	1,92
1,6	1,60	1,67	1,80	1,94	2,14
3,2	1,74	1,80	1,93	2,21	2,30

бериллиевого источника) или протонами (плотность потока $6 \cdot 10^{10}$ см² × с⁻¹) кристаллов KCl, NaCl, KBr и KI перед растворением в воде удаляли слой толщиной 50 мкм, что позволяло не принимать во внимание макронарушения на гранях, вызванные бомбардировкой тяжелыми частицами. Бомбардировка нейтронами сопровождалась действием γ -излучения с энергией около 2 МэВ при экспозиционной дозе $1,8 \cdot 10^2$ Гр. Энергия протонов и нейтронов была приблизительно одинаковой и составляла примерно 4 МэВ.

При больших дозах облучения тяжелыми частицами скорость растворения заметно возрастает. Отношение $v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$ уменьшается с увеличением разбавления раствора, и постепенно влияние облучения исчезает. Облучение протонами $\Phi = 10^{14}$ см⁻² приводит к сильному увеличению скорости растворения. При облучении протонами характерно увеличение скорости растворения во всей структурно-чувствительной области. Такие кристаллы, как LiF, имеющие малую скорость растворения, даже в чистой дистиллированной воде, где также реализуется кинетический режим, переходят в жидкую фазу значительно быстрее необлученных, а небольшое изменение температуры не влияет на характер этой зависимости (табл. 5.1).

Облучение LiF нейтронами приводит к зависимости растворения типа той, которая наблюдалась для KCl. Например, при 10^{13} нейтр./см² $v_{\text{обл}}$ меньше на 10% $v_{\text{необл}}$ (для чистой воды). Снижение или увеличение $v_{\text{обл}}$ в определенном интервале насыщения зависит от того, какие дефекты влияют на процесс растворения [110]. Очевидно лишь, что смещенные атомы, дислокации, термические пики (клинья) увеличивают скорость растворения.

Плотность дислокаций в облученных нейтронами кристаллах KCl методом травления определяли в работе [111]. Сразу же после облучения она возрастает в 2,5 раза (до $7 \cdot 10^5$ см⁻²). Со временем (при комнатной температуре) число дислокаций уменьшается по кривой эквивалентной зависимости $v_{\text{обл}}/v_{\text{необл}}$ для этих же кристаллов (см.

Таблица 5.2. Изменение поверхности твердых веществ в результате действия нейтронов и γ -излучения (TiO_2)

Вещество	Доза или число ча- стиц, 10^{18} нейтр./г	Измене- ние удель- ной по- верхности, %	Вещество	Доза или число ча- стиц, 10^{18} нейтр./г	Измене- ние удель- ной по- верхности, %
TiO_2	10 000*	-15	SiO_2	7	-3,3
C	70	0	(ксерогель)		
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	0	SiO_2	100	-69
$\gamma\text{-AlO}_2\text{O}_3$	2	0	(аэросил)		
MgO	10	-25	BeO	40	+300
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	40	+300

* эВ/г

рис. 5.2). Через 13 ч после прекращения бомбардировки нейтронами плотности дислокаций облученного и необлученного кристаллов становятся одинаковыми; затем продолжается уменьшение плотности дислокаций, а через 25 ч она перестает меняться. Во всех изученных системах наблюдалось увеличение $\nu_{\text{обл}}$ с ростом потока тяжелых частиц, а при равных потоках эффект был значительно большим для протонов. Однако такой вывод носит качественный характер, так как нейтронная бомбардировка всегда сопровождалась мощным γ -излучением, влияние которого не учитывали. К сожалению, не сделаны оценки общей концентрации дефектов, как в том, так и в другом случае.

На примере ЩГК показано, что в одинаковых условиях облучения наибольшее увеличение скорости растворения наблюдают у кристаллов с большей энергией решетки. Этот факт может быть использован для качественной оценки влияния радиационного воздействия на процесс растворения.

Увеличение скорости растворения отмечали у Al_2O_3 , NiO и слюды, облученных ускоренными ионами криптона. Энергию ионов меняли от 5 до 100 кэВ, потоки составляли $5 \cdot 10^{12}$ и $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. В качестве растворителей использовали для слюды 3%-ные растворы HF, для Al_2O_3 — NaOH и для NiO концентрированную HNO_3 . Обнаруженный эффект приписан макронарушениям поверхности облучаемых образцов, так как ионы Kг поглощаются тонким слоем исследуемых образцов, что вызывает аморфизацию поверхности [112].

Данные о растворении в различных средах (H_2SO_4 , NaCl, NaOH) оксидов, облученных в ядерном реакторе, и изменении поверхности облученных образцов (табл. 5.2) приведены в работе [12]. Удельная поверхность заметно изменяется после облучения в ядерном реакторе. Процесс зависит от свойств образца: пористости, влажности, степени дисперсности и типа радиационно-химических реакций в нем. Как пра-

вило, удельная поверхность уменьшается, но это не всегда приводит к уменьшению удельной скорости растворения.

В начальной стадии растворения (около 6% уменьшения массы твердой фазы) скорость процесса изменяется пропорционально изменению поверхности. В дальнейшем различие между облученными и необлученными образцами исчезает. Результаты этих опытов позволяют сделать вывод, что радиационные изменения структуры поверхности облучаемого соединения оказывают решающее влияние только на первых стадиях растворения. Например, изучение скорости перехода урана в жидкую фазу при взаимодействии облученной нейтронами закиси-окиси урана U_3O_8 с 0,1 н. H_2SO_4 показало, что определяющим фактором в этом процессе является нарушение структуры поверхности оксида [108], которое при $\Phi > 10^{17}$ нейтр./см² вызывает полную аморфизацию поверхности. Удельная поверхность U_3O_8 при этом уменьшается, а скорость растворения оксида возрастает.

При возрастании дозы облучения увеличивается переход урана в раствор. Необходимо отметить, что соотношение урана и кислорода в U_3O_8 под действием нейтронов практически не изменяется, поэтому растворимость данного оксида в H_2SO_4 остается постоянной. Это приводит к постепенному выравниванию скоростей растворения облученных и необлученных образцов по мере образования насыщенного раствора. Время выравнивания составляет 10 сут. К такому же результату приводит предварительное снятие аморфизированного слоя оксида.

Однако можно сделать вывод, что дефекты типа смещенных атомов, дислокаций, зон смещения, атомов внедрения, которые весьма эффективно создаются при бомбардировке кристаллов тяжелыми частицами, способствуют растворению облученных соединений.

Уже в первых работах по изучению влияния рентгеновского, γ -излучения и ускоренных электронов на кинетику растворения ионных кристаллов отмечалась крайне сложная зависимость изменения $v_{обл}$ от поглощенной дозы, степени насыщения жидкой фазы растворяющейся солью и времени хранения облученных соединений [108–111, 113]. Например, даже незначительное изменение растворяющейся соли существенно влияет на отношение $v_{обл}/v_{необл}$ (рис. 5.3) [114].

Данные, приведенные на рис. 5.3, относятся к растворению кристаллов NaCl после воздействия рентгеновского излучения. Режим процесса соответствовал кинетической области растворения ($Re = 4000$). Отношение $v_{обл}/v_{необл}$ возрастало с увеличением концентрации NaCl в растворе, в то время как абсолютное значение разности этих скоростей уменьшалось, приближаясь к нулю при насыщении. Последнее свидетельствует о том, что растворимость облученного кристалла равна растворимости необлученного, т.е. ионизирующее излучение влияет лишь на кинетические характеристики процесса межфазного взаимодействия между твердым телом и растворителем.

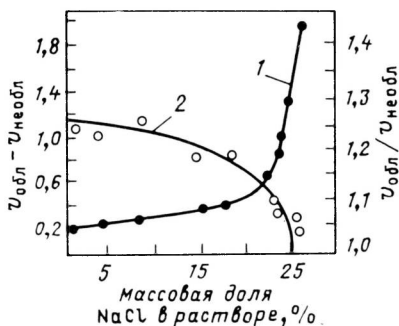


Рис. 5.3. Изменение скорости растворения кристаллов NaCl в зависимости от концентрации соли в растворе:
1 — $\nu_{\text{обл}}/\nu_{\text{необл}}$; 2 — $\nu_{\text{обл}} - \nu_{\text{необл}}$; температура 294 К, излучение рентгеновское

С увеличением дозы излучения отношение $\nu_{\text{обл}}/\nu_{\text{необл}}$ при всех прочих равных условиях плавно возрастает [109]. Сравнение данных, полученных для различных солей, позволило также установить эмпирическое правило: рентгеновское облучение приводит к увеличению скорости растворения тем более сильного, чем выше энергия кристаллической решетки вещества [109]. Это правило выполняется в рядах однотипных соединений (табл. 5.3).

Более детальные данные о влиянии рентгеновского излучения с энергией 8 кэВ на переход ионов ЩГК в раствор в зависимости от степени недосыщения приведены в работе [110]. Была обнаружена анизотропия радиационного воздействия на различные грани кристаллов и установлено, что облучение не только ускоряет, но и в определенных интервалах изменения C_n замедляет растворение. Так, при $C_n < 0,007$ облучение кристалла NaCl приводит к увеличению скорости растворения грани (100), а при $C_n > 0,007$ наблюдается уменьшение скорости растворения этой грани, причем максимальное понижение скорости соответствует поглощенной дозе порядка 10^3 Гр. Затем с увеличением дозы более $1,6 \cdot 10^3$ Гр грань (100) облученных кристаллов NaCl снова начинает растворяться быстрее необлученной. Такой сложный характер зависимости между скоростью растворения грани кристалла, относи-

Таблица 5.3. Изменение относительной скорости растворения $\nu_{\text{обл}}/\nu_{\text{необл}}$ граней (100) для различных ЩГК (экспозиционная доза рентгеновского излучения 31 Кл/кг [110])

Энергия кристаллической решетки, ккал/моль	Соединение	Относительное недосыщение C_n					
		0,003	0,006	0,009	0,012	0,015	0,018
180	NaCl	1,65	1,10	0,90	0,90	0,90	0,93
164	KCl	1,15	0,97	0,83	0,78	0,76	0,82
158	KBr	1,06	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
149	KI	0,94	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

тельным недосыщением раствора и дозой облучения объясняют тем, что различные нарушения правильного строения кристаллической решетки в разной степени влияют на скорость растворения облученного соединения. Отмеченные закономерности присущи растворению лишь грани (100). Однако грани (110) и (111) кристаллов NaCl, KCl и других ЦГК нечувствительны к действию излучений.

Результаты, углубляющие имеющиеся представления о механизме радиационно-стимулированного растворения твердых тел на примере оксидов переходных металлов, получены в серии работ [115–118], где показано, что, независимо от природы оксидов железа, хрома и никеля, γ -излучение увеличивает скорость их растворения. При этом решающее значение имеют не радиационные процессы в объеме твердой фазы, а радиационно-химические превращения на поверхности взаимодействующих фаз. В определенных условиях наблюдали также ингибирование растворения продуктами радиолиза жидкой фазы.

Первую попытку установить связь между изменением скорости растворения облученных кристаллов и концентрацией определенного типа дефектов предприняли авторы работы [118], которые изучали воздействие γ -излучения на процесс растворения в воде кристаллов SrSO_4 . С увеличением поглощенной дозы константа скорости растворения плавно уменьшалась, достигая некоторого постоянного значения. Например, для необлученной соли $k_v = 6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а при дозе порядка 10^6 Гр $k_v = 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Специально поставленные эксперименты показали, что в SrSO_4 под влиянием γ -излучения ^{60}Co образуются, главным образом, дефекты электронного типа, т.е. ион-радикалы SO_4^- , SO_3^- и $e_{\text{ст}}^-$, причем количество SO_4^- превышает почти в 10 раз содержание SO_3^- . Это помогло установить связь между концентрацией определенных радиационных нарушений и скоростью растворения.

Значение k_v плавно уменьшается с ростом концентрации SO_4^- , SO_3^- и $e_{\text{ст}}^-$. Следовательно, между k_v и числом электронных дефектов n_g имеется связь. Не анализируя механизм влияния названных нарушений на процесс перехода ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} в жидкую фазу и основываясь только на экспериментальных данных изменения константы скорости растворения, авторы получили формулу

$$k_v = k_0 + k_1 \exp(-\beta n_g), \quad (5.2)$$

где k_1 — постоянная; β — эмпирический параметр. При $n_g = 0$ $k_v = k_0 + k_1$; когда $n_g = n_{g \text{ макс}}$, $k_v \simeq k_0$.

Установить данную зависимость между k_v и n_g помогло и то, что растворение кристаллов SrSO_4 идет по кинетическому механизму практически во всем интервале концентраций раствора, а в кристаллической решетке имеется набор довольно простых и однотипных дефектов. Поэтому не наблюдали волнообразного изменения $v_{\text{обл}}$ от дозы

и C_n , характерного для ЩГК, из-за которого практически невозможно интерпретировать полученные данные.

Сложнее обстоит дело с ЩГК, в которых при воздействии ионизирующего излучения образуется целый набор разнообразных дефектов, соотношение между которыми по мере хранения облученных солей постепенно меняется. Именно поэтому в таких соединениях очень трудно установить связь между изменением k_r и дефектами определенного типа.

Например, в работе [104] показано, что изменение для монокристаллов NaF и LiF, облученных быстрыми электронами с энергией 3,5 МэВ, зависит не только от поглощенной дозы, но и от времени хранения образцов после облучения, температуры отжига, т.е. от постпроцессов. Практически никогда не наблюдали линейную связь между скоростью растворения и названными параметрами. Поэтому экспериментальные результаты по растворению ЩГК пока носят чисто описательный характер.

Суммируя известные данные по влиянию предварительного γ -излучения и ускоренных электронов на растворение твердых соединений, можно сделать некоторые выводы качественного характера. Образование смещенных атомов, вакансий и линейных дефектов, ослабляющих связи в кристаллической решетке и повышающих ее свободную энергию, способствует переходу ионов или молекул твердого тела в жидкую фазу. Однако возникновение различных ассоциаций вакансий и смещенных атомов в результате пострadiационных процессов может замедлить растворение. Поэтому увеличение скорости растворения чаще наблюдается у свежеоблученных тяжелыми частицами кристаллов. По мере хранения таких кристаллов знак эффекта часто меняется на обратный. Аналогично скорость растворения применяется и при действии γ -излучения или ускоренных электронов, если образование дефектов типа смещенных атомов и дислокаций является доминирующим процессом.

Простые радиационные нарушения, создаваемые γ -излучением или ускоренными электронами, могут замедлять растворение. Сведений на k_r более сложных дефектов в литературе нет, хотя само изменение k_r для кристаллов с комплексными нарушениями отмечается многими авторами.

5.2. РАДИАЦИОННОЕ ЗАРЯЖЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ

Электризация твердых тел и формирование объемного электрического заряда в твердых телах при воздействии ионизирующего излучения довольно хорошо изучены [119], но не систематизированы. Рассмотрим некоторые примеры, в которых может быть прослежена связь между изменением скорости растворения облученных соединений и их электризацией. Предварительно отметим, что зарядение объема

диэлектрика, сопровождается его поляризацией. Следовательно, при растворении такого образца переход ионов (или молекул-диполей) из твердой фазы в жидкую протекает в электрическом поле.

При растворении облученных солей очень сложно выделить влияние какого-либо одного из факторов: заряжения, радиационных дефектов электронного типа, смещенных атомов или структурных изменений поверхности. Попытаемся все-таки проанализировать изменение $k_{\text{р}}$ облученных кристаллов, которое может быть обусловлено радиационным заряжением.

В кристаллах SrSO_4 , подвергнутых действию γ -излучения или ускоренных электронов, возникают такие дефекты, как SO_4^- , SO_3^- , $e_{\text{ст}}^-$. При температуре ниже -100°C в случае γ -излучения или при комнатной в случае облучения электронами с энергией 1–3,5 МэВ образуются только ион-радикалы и электроны, захваченные ловушками. На рис. 5.4 показано изменение скорости растворения кристаллов природного целестина (SrSO_4), облученного ускоренными электронами.

Эксперименты ставили следующим образом. Кристаллы облучали при температуре $20\text{--}30^\circ\text{C}$ (при этом в них оставались практически только радикалы SO_4^- и $e_{\text{ст}}^-$) и сразу после облучения растворяли при 20°C в дистиллированной воде. Верхний, нарушенный при облучении слой кристаллов снимали путем частичного растворения. В таких условиях изменение $k_{\text{р}}$ можно было связать только с радиационным заряжением и образованием дефектов электронного типа. Из рис. 5.4 видно, что свежеоблученные электронами кристаллы целестина растворяются медленнее необлученных образцов. Решающее влияние в этом случае оказывает, по-видимому, радиационное заряжение, которое перекрывает действие радиационных дефектов.

По мере хранения кристаллов (несколько месяцев) заряд, созданный облучением, частично стекал, и значение $k_{\text{р}}$ увеличивалось, приближаясь к константе скорости растворения необлученного образца. Заметим, что при хранении частично понижалась концентрация SO_4^- и появлялись SO_3^- ион-радикалы. После термического отжига, когда исчезали также и все дефекты, свойства облученных и необлученных кристаллов становились одинаковыми. Подтверждением этого объяснения служат результаты опытов с поляризованными образцами SrSO_4 (рис. 5.5). В этом случае значение $k_{\text{р}}$ также постепенно уменьшалось с возрастанием напряженности поля при поляризации.

При действии на кристаллы LiF быстрыми электронами [114] толщину пластинок подбирали такой, чтобы практически все электроны с энергией около 3,5 МэВ поглощались в образце. После облучения пластинки темнели и, судя по окраске, электроны поглощались вблизи облучаемой поверхности. В соответствии с экспериментальными результатами избыточный объемный заряд имел отрицательный знак. Одни из облученных кристаллов были помещены в электрическое поле, направление которого усиливало радиационную поляризацию, другие — в де-

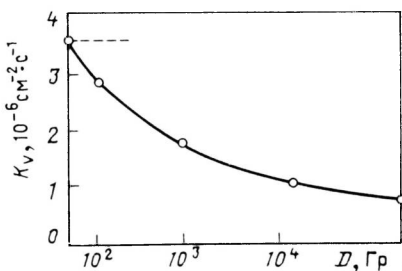


Рис. 5.4. Зависимость от дозы константы скорости растворения облученных ускоренными электронами монокристаллов целестина в воде при 298 К. энергия 3,5 МэВ ($5,6 \cdot 10^{-13}$ Дж); пунктиром отмечено значение k_v для необлученных кристаллов

Рис. 5.5. Изменение константы скорости растворения в воде при различных значениях напряженности электрического поля (поляризации кристаллов)

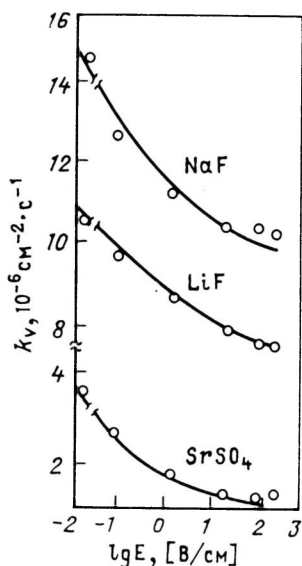


Таблица 5.4. Изменение константы скорости растворения облученных электронами кристаллов LiF с последующей поляризацией их во внешнем электрическом поле напряженностью 1500 В/см [114]

Условия наложения электрического поля	k_v , $10^{-6} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Примечание
Поле отсутствует, кристалл не облучен	12,4	—
Поле отсутствует, кристалл облучен	11,2	Поглощенная доза при облучении составляла $5 \cdot 10^2$ Гр
Деполяризующее	10,4	Время поляризации (деполяризации) 48 ч
Поляризующее	9,4	—

поляризующее поле (табл. 5.4). Наименьшее значение константы скорости растворения имеют кристаллы, в которых радиационная поляризация усилена действием электрического поля. Уменьшение поляризации при вынужденной разрядке облученного LiF приводит к увеличению скорости растворения.

Обычно радиационное заряджение маскируется, а часто и перекрывается действием радиационных дефектов. Очевидно, в облученных соединениях одновременно проявляются противоположные факторы; замедление растворения в результате радиационной поляризации и ускорение перехода ионов твердого тела в раствор вследствие образования

радиационных дефектов. Аналогичные зависимости наблюдаются и при растворении радиоактивных кристаллических соединений, в которых стационарный электрический заряд поддерживается все время по мере распада радионуклидов [108, 114, 120, 121].

Впервые предположили связь заряжения кристаллов со скоростью их растворения авторы работы [114] при изучении растворения в воде радиоактивных кристаллов SrSO_4 . Затем было показано, что поляризованные постоянным внешним электрическим полем кристаллы NaCl , SrSO_4 и другие соли растворяются медленнее неполяризованных соединений. Влияет также и поляризация растворителя, поэтому изменение k_v зависит во многом от соотношения диэлектрических постоянных твердой и жидкой фаз [108, 120]. Кроме того, большое значение имеет растворимость компонентов системы.

Действительно, согласно данным, показанным на рис. 5.5, по мере возрастания напряженности поля поляризации, E , наиболее сильно уменьшается значение k_v у SrSO_4 , имеющего самую низкую растворимость. Относительное уменьшение k_v в ряду однотипных солей (NaCl , LiF , NaF) выражено более ярко для соединения менее растворимого (LiF) и обладающего более высоким значением диэлектрической постоянной. Замедление растворения ионных кристаллов после облучения может в определенной степени быть связано и с их радиационным зарядом.

Установим связь между k_v и напряженностью поля в кристалле. Для этого представим k_v в виде двух сомножителей — зависящего и не зависящего от поляризации кристалла, и рассмотрим элементарный акт растворения кристалла с позиций изменения энергии молекулы при ее переходе в жидкую фазу. При этом будем считать, что при растворении выполняется соотношение Бренстеда:

$$\Delta Q_a = b \Delta Q_T, \quad (5.3)$$

где ΔQ_a — энергия активации растворения; ΔQ_T — теплота растворения; b — эмпирическая постоянная ($0 \leq b \leq 1$). Тогда для константы скорости растворения можно записать следующее выражение:

$$k_v = k_v^0 \exp(-b \Delta Q_T / kT), \quad (5.4)$$

где k_v^0 — величина, не зависящая от температуры. Формула (5.4) может быть представлена и в ином виде:

$$k_v = k_v^* \exp(-b \Delta F_{\text{эл}} / kT), \quad (5.5)$$

где $\Delta F_{\text{эл}}$ — изменение "электрической" составляющей свободной энергии (энергия Гельмгольца) молекул ионного кристалла в процессе растворения, а величина k_v^* включает в себя как энтропийный член, так и член, характеризующий свободную энергию и зависящий от напряженности электрического поля, приложенного к кристаллу. Величина $\Delta F_{\text{эл}} = U_2 - U_1$, где U_2 и U_1 — "электрическая" свободная энергия растворяющейся молекулы соответственно в растворе и в кристалле.

На зависимости константы скорости растворения от внешнего электрического поля может сказываться лишь та часть свободной энергии молекулы в кристалле, которая обусловлена поляризуемостью молекулы. По этой причине для U_1 может быть написано следующее выражение:

$$U_1 = -\alpha |E|^2, \quad (5.6)$$

где α — суммарная поляризуемость одной молекулы; E — напряженность постоянного электрического поля внутри кристалла. В случае кристаллов с одинаковым зарядом анионов и катионов энергия U_2 в приближении теории Гуи—Чепмена равна

$$U_2 = -16c_0\kappa_D\pi r_0^2 kT \text{sh}^2(eZ\varphi_1/4kT), \quad (5.7)$$

где c_0 — средняя равновесная концентрация ионов в объеме раствора; $\kappa_D = (8\pi e^2 z^2 c_0 / \epsilon_2 kT)^{1/2}$ — обратная дебаевская длина; z — заряд ионов в кристалле; r_0 — собственный радиус иона в растворе; φ_1 — средний потенциал внешней гельмгольцевской плоскости, в которой локализованы центры ионов раствора, ближайших к поверхности кристалла.

Суммарную поляризуемость молекулы твердой фазы α можно рассчитать по формуле Клазиуса—Мосотти

$$\alpha = 3M(\epsilon_1 - 1) / [4\pi\rho N(\epsilon_1 + 2)], \quad (5.8)$$

где ϵ_1 — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла; M — молекулярная масса; ρ — плотность; N — число Авогадро.

Для расчета величин E и φ_1 необходимо решить задачу о распределении потенциала в системе, представляющей собой поляризованный кристалл с гельмгольцевскими слоями на гранях, обращенных к раствору, и окруженный диффузионными частями двойного электрического слоя. Если принять для описания распределения заряда в диффузионной части двойного слоя модель Гуи—Чепмена, то задача о распределении потенциала φ_1 хотя бы в одной плоскости, рассекающей кристалл и раствор, сводится к совместному решению системы двух одномерных уравнений Пуассона—Больцмана (для диффузионных областей двойного слоя) и трех одномерных уравнений Лапласа для гельмгольцевской части двойного слоя и поляризованного кристалла. При этом граничные условия должны учитывать непрерывность потенциала и электрической индукции при переходе от кристалла к раствору. В результате целого ряда преобразований получаются такие зависимости:

$$|E| = -\frac{4\pi}{\epsilon_1} \left\{ |P| - \frac{4ezc_0}{\kappa_D} \text{sh} \left(\frac{ez\varphi_1}{2kT} \right) \right\}, \quad (5.9)$$

$$\varphi_1 = \frac{4\pi e}{\epsilon_1} \left\{ |P| - \frac{4ezc_0}{\kappa_D} \text{sh} \left(\frac{ez\varphi_1}{2kT} \right) \right\}, \quad (5.10)$$

где $|\mathbf{P}|$ — поляризация кристалла; ϵ_2 — средняя диэлектрическая проницаемость раствора.

С помощью известной связи между $|\mathbf{P}|$ и напряженностью поля, приложенного к кристаллу, а также выражений (5.5) — (5.10), можно получить зависимость константы скорости растворения кристаллов от их поляризации:

$$\ln(k_v/k_v^*) = 16b \left\{ \operatorname{sh}^2 \left(\frac{ez\varphi_1}{4kT} \right) - \frac{\alpha\pi^2}{\epsilon_1^2 kT} \left[|\mathbf{P}| - \frac{4ezc_0}{\kappa_D} \operatorname{sh} \left(\frac{ez\varphi_1}{2kT} \right) \right]^2 \right\}. \quad (5.11)$$

Величина \mathbf{P} связана с напряженностью электрического поля \mathbf{E}_1 , приложенного к кристаллу, соотношением

$$\mathbf{P} = (\epsilon_e - 1) \mathbf{E}_1 / (4\pi\epsilon_0). \quad (5.12)$$

Из формул (5.9) — (5.12) можно сделать вывод, что при достаточно больших значениях α и не слишком малых объемных концентрациях раствора k_v уменьшается с ростом \mathbf{E}_1 (или \mathbf{P}). Необходимо, однако, иметь в виду, что в сильных полях ($ez|\varphi_1| \gg kT$) поляризуемость α сама зависит от напряженности поля, уменьшаясь с увеличением $|\varphi_1|$. По этой причине при увеличении разности потенциалов, приложенной к кристаллу, зависимость константы скорости растворения от \mathbf{E} должна ослабевать, что и наблюдается на опыте.

Предсказание теории об увеличении скорости растворения поляризованных кристаллов было подтверждено на примере растворения кристаллов винной кислоты в растворителях, обладающих разными диэлектрическими проницаемостями (рис. 5.6).

Физический смысл замедления растворения заряженных кристаллов заключается в том, что поляризованной молекуле-диполю при переходе в жидкую фазу необходимо совершить дополнительную работу

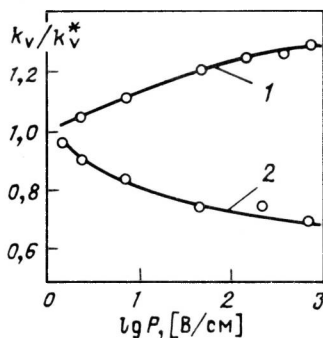


Рис. 5.6. Изменение скорости растворения в воде в зависимости от поляризации твердой фазы P кристаллов винной кислоты ($\epsilon_1 = 35,9$) в этиловом спирте ($\epsilon_2 = 20$) (1) и в воде ($\epsilon_2 = 80$) (2)

против сил электрического поля. Однако, если поляризуется и растворитель, то молекуле-диполь при $\epsilon_{\text{ТВ}} \geq \epsilon_{\text{Р-Р}}$ труднее вернуться на поверхность твердого тела, т.е. скорость растворения повышается, молекула как-бы "втягивается" под действием электрических сил в жидкую фазу.

Схожие эффекты наблюдали в работе [122] при исследовании скорости роста ямок травления выходов дислокации на поверхности поляризованных кристаллов LiF.

Следует остановиться еще на одном возможном пути замедления растворения кристаллов-диэлектриков, когда жидкая фаза подвергается ориентирующему воздействию электрического поля. Так, в результате поляризации молекул растворителя в пограничном слое на границе раздела фаз может происходить упрочнение слоя жидкости, прилегающей к поверхности растворяющегося кристалла [123]. Расчетное значение напряженности электрического поля, обусловленной поляризацией, изменяется для принятой модели в широких пределах (от 0 до 10^3 В/см и более). В реальных системах поляризация может значительно изменять вязкость и проницаемость поверхностных слоев. Это согласуется с представлениями об изменении вязкости полярных жидкостей под влиянием электрического поля. Замедление растворения поляризованных кристаллов возможно и вследствие конденсации (скопления) под влиянием электрического поля в пограничном жидком слое продуктов реакции (а также других растворенных веществ) и образования кристаллических зародышей или полимерных цепей (в случае, например, P_2O_5 или SiO_2), взаимодействующих друг с другом и с молекулами жидкой среды. Возникшие новообразования "армируют" систему и могут обуславливать появление гелеподобного метастабильного состояния на границе раздела между твердой и жидкой фазами. Следовательно, в некоторых случаях поляризация молекул на поверхности повторяющихся соединений может приводить к образованию защитных гелеподобных пленок [123].

5.3. ВОЗДЕЙСТВИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ

На облучении всей системы растворитель — растворяемое вещество обычно растворение идет быстро и поглощенные твердым веществом дозы будут гораздо меньше тех, которые вызывают изменение скорости растворения при предварительном облучении кристаллов. Следовательно, основные радиационные процессы будут идти в жидкой фазе, и воздействие излучения на растворение будет косвенное, путем взаимодействия продуктов радиолиза растворителя с твердой фазой. Иные условия возможны при растворении радиоактивных солей. Здесь имеют место все явления, сопровождающие растворение облученных твердых тел: радиационное заряджение, накопление радиационных дефектов, нарушения структуры поверхности и радиолиз жидкой фазы. Если же

Таблица 5.5. Изменение k_{γ} в воде для радиоактивных (^{35}S) и нерадиоактивных кристаллов SrSO_4 в зависимости от напряженности электрического поля, создаваемого действием β - и γ -излучений и внешним источником тока [114]

Радиоактивные кристаллы			Нерадиоактивные кристаллы	
Удельная актив-ность, 10^{10} Бк/г	Напряжен-ность поля в заряжен-ном слое, В/см (расчет)	k_{γ} (радиоакт.)	Напряжен-ность поля поляриза-ции, В/см (экспери-мент)	k_{γ} (поляриз.)
		k_{γ} (нерадиоакт.)		k_{γ} (неполяриз.)
0,185	0,1	0,85	0,1	0,78
0,37	3,0	0,50	1,0	0,50
3,7	10,0	0,42	10,0	0,40
5,55	50,0	0,35	50,0	0,33

учесть, что с такими солями имеет дело ядерная технология, то изучение процессов растворения радиоактивных соединений представляет особый интерес.

Часто при растворении радиоактивных солей решающее влияние оказывает объемное заряджение твердой фазы (табл. 5.5). Несмотря на вполне определенную однозначность выводов по растворению активных кристаллов SrSO_4 , нельзя считать, что радиационное заряджение и для всех других солей будет оказывать решающее влияние на процесс межфазного взаимодействия между растворителем и конкретным соединением. Скорость растворения должна определяться и продуктами радиационно-химических реакций в твердой фазе, и эффективностью процессов радиолитиза. Так, в радиоактивных солях, которые содержат большое количество α -излучателей, не только образуются разнообразные радиационные нарушения, но и происходит частичное разложение солей. Например, оксалаты Рн постепенно переходят в карбонаты. При этом происходит интенсивное газовыделение. Естественно, скорость растворения таких разупорядоченных кристаллов (по основному веществу), несмотря на их заряджение, должна возрастать. Аналогичные изменения кристаллической решетки могут происходить и при воздействии на соли β^- - или γ -излучения радионуклидов, распределенных в данном веществе. Степень радиационных изменений в решетке будет во многом зависеть от концентрации нуклида, энергии и вида излучения и радиационной стойкости конкретного соединения. Поэтому для радиоактивных солей радиационно-нестойких, можно ожидать значительного увеличения скорости растворения в зависимости от содержания в их кристаллах того или иного радионуклида. Вероятно, наибольший эффект будет у α -радиоактивных солей [114].

Первые исследования закономерностей процесса растворения непосредственно в поле γ -излучения выполняли на примере растворения ок-

сидов урана UO_2 и U_3O_8 в кислых или щелочных средах [114, 124, 125]; скорость этого процесса зависит от гетерогенной реакции окисления U(IV) до U(VI) . При гидрометаллургической переработке урановых руд обычно в жидкую фазу прибавляют различные окислители (H_2O_2 , O_2 , MnO_2 и др.), что способствует переводу U(IV) в U(VI) и вследствие большой скорости растворения оксидов U(VI) по сравнению с U(IV) — более эффективному извлечению урана из руд.

Опыты по изучению процесса растворения в поле γ -излучения выполнялись с тонкодисперсными порошками UO_2 и U_3O_8 . Облучение ^{60}Co проводили на воздухе в открытых термостатируемых сосудах при свободном доступе воздуха (азрированные растворы). Мощности дозы — от 0,2 до 12 Гр/с. Растворяющими реагентами служили 0,1 н. H_2SO_4 и карбонатный раствор (40 г/л Na_2CO_3 и 30 г/л NaHCO_3 , $\text{pH} \approx 10$), которые наиболее часто употребляются в технологии переработки урановых руд.

На рис. 5.7 показаны результаты определения степени перехода урана (Δ) в раствор при различных мощностях дозы. Значение Δ определялось из выражения

$$\Delta = ([\text{U}]_{\text{р-р}}/[\text{U}]_{\text{тв}}) 100,$$

где $[\text{U}]_{\text{р-р}}$ — количество урана в жидкой фазе к моменту времени t ; $[\text{U}]_{\text{тв}}$ — начальное количество урана в твердой фазе. Под влиянием γ -излучения степень перехода урана в жидкую фазу возрастает. При мощностях дозы 12 Гр/с Δ повышается приблизительно в 2,5 раза для U_3O_8 и в 2,1 раза в случае UO_2 . Для больших интенсивностей излучения при растворении более двух часов, когда жидкая фаза насыщалась ураном и начинал сказываться расход H_2SO_4 , прирост скорости растворения уменьшался. Аналогичная зависимость Δ от мощности дозы характерна для растворения оксидов урана и в карбонатном растворе [25]. Воздействие γ -излучения на переход урана в раствор оценивали сравнением скорости растворения, отнесенной к единице поверхности оксидов.

Показано, что в течение первого часа скорость растворения не зависит от интегральной дозы, так как в процессе облучения при фиксированной мощности дозы скорость растворения UO_2 остается постоянной. С увеличением мощности дозы ν закономерно повышается. Временной интервал постоянных значений ν сокращается с ростом мощности дозы, что вызвано в основном постепенным насыщением жидкой фазы ураном. Отмеченные закономерности изменения ν присущи растворению оксидов урана как в 0,1 н. H_2SO_4 , так и в карбонатном растворе.

Это показывает, что решающим фактором, ускоряющим переход урана в жидкую фазу на первых стадиях растворения, является взаимодействие растворяющегося оксида с радикальными продуктами радиолиза воды, концентрация которых зависит от интенсивности излучения.

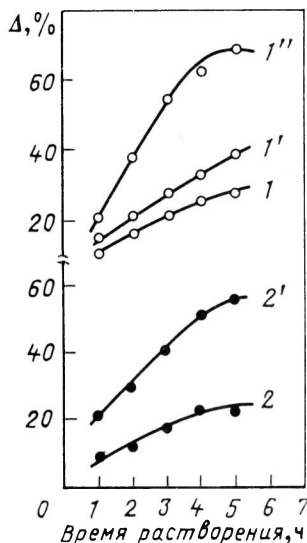


Рис. 5.7. Изменение степени перехода урана Δ в жидкую фазу при растворении UO_2 и U_3O_8 в 0,1 н. растворе H_2SO_4 :

1 — U_3O_8 , система не облучалась; 1' и 1'' — U_3O_8 , облучение велось в процессе растворения, мощность дозы 0,2 и 12 Гр/с соответственно; 2 — UO_2 , система не облучалась, 2' — UO_2 , γ -облучение велось в процессе растворения, мощность дозы 12 Гр/с

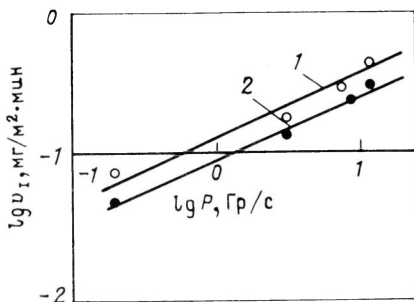


Рис. 5.8. Зависимость $\lg \nu I$ от γ -излучения для UO_2 (1) и U_3O_8 (2) при растворении оксидов в 0,1 н. растворе H_2SO_4 . Определения νI по формуле (5.13) выполнены для интервала времени растворения 0–60 мин

Данный вывод подтверждается и опытами с акцепторами радикалов, добавление которых в раствор резко понижает эффективность действия γ -излучения. Так, прибавление к раствору H_2SO_4 $1 \cdot 10^{-4}$ М CH_3OH , являющегося акцептором радикалов OH , снижало Δ в 1,3 раза при мощности дозы около 4 Гр/с [108]. Конечно, нельзя полностью исключить влияние молекулярных продуктов радиолитического разложения воды, например H_2O_2 , но их действие может проявляться лишь на более поздних стадиях растворения, когда они накопятся в достаточном количестве. По крайней мере в течение первых двух часов их влияние можно не учитывать.

Увеличение ν с ростом мощности дозы не связано с радиационными эффектами в твердой фазе, так как предварительное облучение U_3O_8 или UO_2 в вакууме даже несколько замедляет растворение [18]. Следовательно, ускорение растворения вызвано окислением U(IV) до U(VI) продуктами радиолитического разложения жидкой фазы на поверхности растворяющегося оксида. На основании этого можно связать скорость растворения оксидов урана с интенсивностью γ -излучения. Было показано, что на начальных стадиях растворения как для кислой, так и для карбонатных сред выполняется зависимость

$$\lg \nu I = \text{const} + 1/2 \lg P_D, \quad (5.13)$$

где v_I — вклад в общую скорость растворения, определяемый действием облучения; P_D — мощность дозы. При выводе (5.13) принято, что основная роль в процессе растворения принадлежит радикальным продуктам радиолитического распада воды: OH , HO_2 (сернистый раствор), O_2^- и CO_3^- (карбонатный раствор), которые являются сильными окислителями. Эти радикальные продукты окисляют уран на поверхности растворяющихся оксидов до шестивалентного состояния, что и ускоряет процесс растворения в целом. Стационарная концентрация радикальных продуктов в жидкой фазе в соответствии с принятой схемой радиолитического распада оказалась пропорциональной \sqrt{D} . Это и определило конечный вид формулы (5.13).

Зависимость $\lg v_I$ от $\lg P_D$ при растворении оксидов урана в H_2SO_4 показана на рис. 5.8, где наклон прямых в соответствии с (5.13) в пределах погрешности равен 0,5 как для UO_2 , так и для U_3O_8 . Отклонения от линейной зависимости наблюдаются для мощности дозы 12 Гр/с, когда, вероятно, накапливающийся пероксид водорода ускоряет растворение оксидов. Было замечено также, что после 2–3 ч растворения экспериментальные результаты перестают удовлетворять формуле (5.13). Это, очевидно, вызвано расходом H_2SO_4 и изменением поверхности растворяющихся оксидов, которое невозможно с достаточной точностью оценить известными методами. Формула (5.13) довольно точно выполняется также и в экспериментах с растворением UO_2 и U_3O_8 в карбонатном растворе натрия. Наклон прямых $\lg v_I$ от $\lg P_D$ для карбонатной среды также равен 1/2; это свидетельствует о правомерности основных допущений, сделанных при выводе (5.13).

При исследовании в поле γ -излучения растворения оксидов Cr, Fe, Ni, Cu и Co в растворах минеральных кислот и щелочей было показано, что при низких концентрациях растворителя γ -излучение ускоряет растворение оксидов. В то же время продукты радиолитического распада и собственно полярные молекулы кислот, адсорбируясь на поверхности твердой фазы и этим блокируя поверхность оксида от контакта с радикальными продуктами жидкой фазы, могут ингибировать растворение. Авторы обнаружили концентрационный предел радиационной чувствительности, начиная с которого γ -излучение не изменяет скорости растворения изученных соединений. Этот предел для оксидов Fe(III) закономерно увеличивается в ряду кислот $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4$, что соответствует сорбционным свойствам анионов данных кислот.

Таким образом, на скорость растворения облученных твердых тел влияют многие факторы, которые часто имеют противоположную направленность. В зависимости от условий растворения решающее значение может иметь один тип радиационных нарушений, а другие, хотя их концентрация и высока, влияют не существенно.

Не всегда под влиянием радиационной обработки поверхность твердых тел разрушается; известны случаи, когда сглаживаются отдельные неровности, происходит спекание и оплавление острых краев. Все осложняется еще и тем, что разрушение и совершенствование поверхности

могут последовательно сменять друг друга при увеличении энергии излучения и поглощенной дозы. Следовательно, радиационное изменение структуры поверхности облучаемых веществ может как увеличивать, так и уменьшать скорость растворения.

Еще сложнее влияние дефектов структуры кристаллической решетки. Можно сказать, что нарушения типа смещенных атомов и их ассоциации способствуют переходу ионов или молекул облученного вещества в жидкую фазу. Это вызвано ослаблением и разрывом связей между частицами, составляющими кристаллическую решетку. В этом отношении становится понятным ускорение растворения твердых тел после их облучения нейтронами.

5.4. РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Процессы роста кристаллов и пустот наблюдали в приповерхностных слоях на поверхности MgF_2 , KCl , NaCl и LiF даже при воздействии рентгеновского и ультрафиолетового излучения. При облучении на воздухе кристаллов KCl , NaCl и других в дозах 10^4 Гр на поверхности формируются кристаллиты размером в несколько микрон. Эти процессы определяются агрегацией, диффузией и химическими реакциями радиационных дефектов на границе раздела фаз [118].

В некоторых условиях излучение может способствовать росту крупных монокристаллов. Например, в зоне высоких доз под влиянием пучка электронов большой интенсивности наблюдали образование микрокристаллов в алюминиевой фольге, которые постепенно срастались. С увеличением плотности электронов в пучке размер кристаллов алюминия увеличивался [108]. Авторы объяснили полученные результаты повышением скорости диффузии атомов алюминия при облучении. Гораздо меньше исследовано влияние различных излучений на рост кристаллов из жидкой фазы, хотя первые работы в этом направлении были выполнены после открытия радиоактивности. В 1909 г. Фришауэр экспериментально установил, что излучение Ra ускоряет в 5 раз кристаллизацию переохлажденной серы [126]. Однако рентгеновское излучение в поставленных им опытах сильно не повлияло.

Монокристаллы KCl растут из водных растворов медленнее в зоне γ -излучения ^{60}Co , если жидкая фаза содержит примесь PbCl_2 [127]. PbCl_2 , адсорбируясь на активных участках, созданных облучением, замедляет рост кристаллов KCl . Без примеси скорость роста кристаллов не изменяется.

С другой стороны, авторы работы [118] предполагают, что при действии γ -излучения на кристаллы KN_2PO_4 в жидкой фазе γ -излучение действует как источник посторонних примесей в растворе, в результате чего кристаллы меняют свою форму. Например, при мощности дозы от 10^3 до 10^{14} Гр/ч кристаллы получаются вытянутыми. Поверхности

кристаллов, выросших в поле γ -излучения, чрезвычайно разупорядоченна, наблюдаются микрокристаллиты, блоки, мелкие образования типа усов, отмечено интенсивное двойникование. Не исключено, что это также вызвано появлением большого числа точечных и линейных дефектов на поверхности кристаллической затравки, которые являются активными центрами роста.

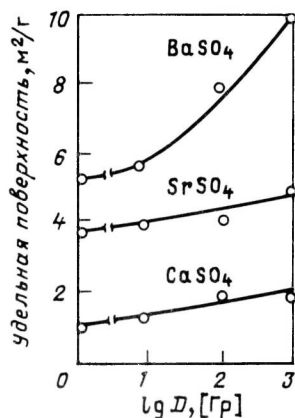
Ионизирующее излучение не только изменяет структуру поверхностей сформированных ионных кристаллов, но существенно влияет на размер и форму растущих кристаллов. Это вызвано в основном образованием дополнительного количества зародышей в облучаемой кристаллизационной среде. Последнее должно вести к образованию высокодисперсных кристаллических осадков, образующихся из радиоактивных сред. Действительно, осадки радиоактивных солей (изотоп постоянно облучал и раствор, и растущие из него кристаллы) содержали больше частиц малых размеров, чем нерадиоактивные соли, полученные в таких же условиях (температура, пересыщение

и т.п.). Это относится к таким соединениям, как K_2SO_4 , элементарная ^{35}S , $^{99}MoO_3$, $^{137}BaWO_4$, ^{99}MoS [118]. Удельная активность полученных кристаллических порошков изменялась в интервале $10^4 - 10^6$ Бк/г. Во всех случаях доля кристаллов малого размера возрастала с увеличением активности среды, в которой происходили образование и рост осадков. Незначительное самодиспергирование радиоактивных кристаллов происходило при их длительном хранении.

Сделана попытка дать теоретический анализ увеличению скорости зародышеобразования в твердых растворах, стимулируемому неравновесными электронами, которые генерируют излучение. Основная идея сводится к тому, что в результате локализации электронов в кристаллизующемся твердом растворе затрудняются миграция и слипание зародышей, что предотвращает гибель центров кристаллизации за счет их укрупнения [118]. Кристаллические осадки, полученные при внешнем облучении сливаемых растворов-реагентов, должны обладать большей поверхностью, чем такие же препараты, полученные без облучения. Специально поставленные опыты подтвердили данное предположение.

Ускоренными электронами (около 700 кэВ) облучали в зоне смешивания сливаемые растворы $NaSO_4$ и хлористой соли Ba , Sr или Ca . Мощность дозы изменяли от 0,2 до 30 Гр/с. Поглощенные дозы рассчитывали на 1 мл облучаемого раствора, так как рост кристаллов в зоне смешивания за время пребывания сливаемых растворов под облучением полностью не завершался и количество облучаемой твердой фазы непрерывно менялось. Сливаемые растворы облучали только при смешивании, т.е. в момент образования кристаллических зародышей,

Рис. 5.9. Зависимость от дозы удельной поверхности кристаллических осадков, образовавшихся при облучении ускоренными электронами растворов, в которых формировались различные кристаллы



а рост кристаллов заканчивался вне поля излучения. Удельная поверхность кристаллических осадков всех солей плавно увеличивается в зависимости от поглощенной дозы (рис. 5.9). Эффект облучения заметнее сказывается в случае труднорастворимого BaSO_4 , для которого возникновение дополнительных центров кристаллизации сильнее увеличивает "радиационное пересыщение" по сравнению, например, с хорошо растворимым CaSO_4 . Внешнее электрическое поле в такой гетерогенной системе, как твердое тело—растворитель, или появление избыточного заряда на границе раздела фаз в результате облучения или поляризации также должно изменять скорость процессов, являющихся составными элементами кристаллизации (сорбции, ориентации или разориентации молекул на межфазной границе, движения их в растворе и т.д.). Все это позволяет считать, что кристаллизация также должна зависеть в определенной степени от электрических полей в данной системе.

Известны экспериментальные данные о влиянии электрического поля на процессы кристаллизации из водных растворов [129—132]. Было показано, что в электрическом поле возрастает абсолютное число центров кристаллизации в переохлажденных жидкостях, но уменьшается их природа со временем. При этом все обнаруженные эффекты зависели от напряженности электрического поля. На примере переохлажденного сапола показали, что линейная скорость кристаллизации уменьшается как в постоянном (10^4 В/см), так и в переменном электрическом поле [133]. Определили также, что в постоянном электрическом поле порядка 10^4 В/см линейная скорость кристаллизации смещается в сторону более высокой температуры. Причиной этого может быть повышение энергии активации в результате ориентации молекул и увеличение ближнего порядка, которое ведет к повышению вязкости жидкости. Это затрудняет подвод молекул жидкой фазы к центрам кристаллизации и снижает линейную скорость кристаллизации.

Иные закономерности наблюдаются при кристаллизации из растворов переохлажденных солей. Во всех случаях с увеличением напряженности электрического поля скорость зарождения кристаллизации возрастает. Авторы работ [129—131] получили эмпирическую зависимость

$$v_k = \beta(c - c_0) E^2, \quad (5.14)$$

где ν_k — скорость образования центров кристаллизации; β — постоянная; $c - c_0$ — пересыщение; E — напряженность электрического поля. Весьма эффективно идет кристаллообразование при действии ионизирующего излучения на твердые аморфные системы. При облучении пленок Sb_2S_3 ускоренными электронами наблюдали появление кристаллов размером до 40 мкм [133]. Отмечены эффекты радиационной агрегации примесных ионов Me^{2+} в твердых растворах на основе щелочных галогенидов. Необычайно ярко эффекты ионизирующего излучения проявляются в процессе зарождения кристаллов ди- и метасиликата Li в силикатных стеклах ($xSiO_2 \cdot yLi_2O \cdot zAl_2O_3$) различного состава [133]. Облучение стекол рентгеновским и УФ-излучением приводило к росту скорости зарождения кристаллов в несколько раз (иногда в 300). Обнаружена четкая связь между длительностью облучения и ростом числа кристаллов.

Рост числа кристаллов в стекле подобен накоплению радиационных дефектов в аналогичных системах при облучении. Хотя авторы данной работы для объяснения экспериментальных результатов не используют связь между радиационным зародышеобразованием и возникновением внутренних электрических полей при облучении, такая связь должна существовать. На это указывают опыты по прямому влиянию электрического поля на гетерогенное зародышеобразование в расплаве Ge [134]. При полях $10^3 - 10^4$ В/см резко изменяется плотность центров кристаллизации в расплаве Ge.

Приведенные данные свидетельствуют о важной роли в процессах массопереноса в гетерогенных системах при воздействии ионизирующего излучения не только дефектообразования, но и электрических полей, генерируемых излучением.

ГЛАВА 6

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Использование ионизирующего излучения для повышения эффективности практически важных гетерогенных процессов рассматривается в данной главе на примере таких областей современной техники, как энергетика, информатика и ресурсосбережение. Конечно, каждое из этих направлений заслуживает более подробного анализа, чем это позволяет сделать ограниченный объем монографии. Однако даже сжатое изложение полученных результатов позволяет выявить современные тенденции практического использования радиационных гетерогенных процессов.

6.1. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОГРАФИЧЕСКОМ СПОСОБЕ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Фотография представляет собой качественно новый по отношению к письменности способ хранения и записи информации. Ее новизна состоит в возможности объективного фиксирования информации в виде различных образов. Изобретение этого способа в его двух модификациях — дагеротипии (или гелиографии) и калотипии (или фотографии) — относится к 30-м годам XIX в. [135].

В конце 70-х годов XIX в. в фотографическую практику были введены желатиновые эмульсии галогенидов серебра. В результате этого фотослой приобрел все признаки гетерогенной системы. Этому, вероятно, в немалой степени способствовал трехстадийный процесс получения фотоснимка — изготовления фотослоя, экспонирования и химической обработки для получения готового изображения. В последней стадии подвергшиеся воздействию света микрокристаллы AgHal в процессе автокаталитического восстановления превращаются в серебро. Проявление, таким образом, эквивалентно усилению образующегося после экспонирования "скрытого изображения". Коэффициент усиления нетрудно определить по известным средним размерам микрокристаллов и параметру решетки AgHal . При типичных размерах микрокристаллов 0,1–1 мкм коэффициент усиления составляет 10^6 – 10^9 .

Основной стадией фотографирования является получение скрытого изображения, которое является типично поверхностным процессом, инициируемым действием света. Так, в химически сенсibilизированной эмульсии* с различными средними размерами микрокристаллов (от 1,5 до 0,25 мкм) центры чувствительности концентрируются в приповерхностном слое толщиной 0,05 мкм [136]. При сравнении этого значения с размером области пространственного заряда в AgHal , равным 0,03–0,05 мкм (см. гл. 2), обнаружили, что взаимодействие с квантами света наиболее эффективно в области поверхностного электрического поля. Для радиационно-гетерогенных процессов существенно как раз влияние электрического поля (см. гл. 4).

Другой особенностью фотографического процесса, позволяющей отнести его к гетерогенным, является спектральная сенсibilизация. Суть ее состоит в использовании полиметиновых красителей, адсорбируемых на поверхности микрокристаллов, для увеличения светочувствительности в длинноволновой части видимого спектра, в которой отсутствует собственное поглощение AgHal . Эффективность сенсibilизации определяется передачей энергии поглощенного красителем кванта

* Процесс химической сенсibilизации состоит в обработке эмульсионных микрокристаллов тиосульфатом, при которой образуются центры чувствительности, представляющие собой кластеры серебра и серы [137].

света в AgHal, где она расходуется на образование электронов и дырок, инициирующих образование скрытого изображения. При любом способе образования электронов и дырок в микрокристаллах немаловажное значение имеет адсорбированный на их поверхности желатин, который выполняет роль акцептора атомов брома.

Весь многолетний опыт фотографии свидетельствует об уникальности гетерогенной системы AgBr + желатин в фотографическом процессе. Действительно, попытки в течение 60–70-х годов найти близкую по свойствам бессеребряную систему регистрации информации оказались безуспешными. Естественно, возникает вопрос, какие свойства иона серебра определяют столь эффективное формирование скрытого изображения в фотографическом процессе?

Одной из особенностей AgHal является то, что эти соединения занимают промежуточное положение между типичными ионными кристаллами и соединениями с ковалентной связью. Ярким примером этого считается наличие запрещенной зоны с непрямыми электронными переходами, что обусловлено влиянием d -уровней атома серебра [138]. Расчеты структур зон показали, что зона проводимости AgHal имеет простой s -характер. Ее минимальное значение располагается в точке Γ , а окружение этой точки изотропно и подобно таковому в ШГК. Валентная зона имеет более сложную структуру, близкую к структуре зоны в полупроводниках. Это обстоятельство связано со значительной долей ковалентности связи и близостью энергий $4d$ -уровней атомов Ag и $4p$ -уровней Br (или $3p$ -уровней Cl), различающихся меньше чем на 1 эВ. В высокосимметричной структуре кубического кристалла (операции инверсии относительно точки Γ) эти состояния не смешиваются. Поэтому валентная зона в точке Γ состоит из чистых p -состояний атомов галогена или d -состояний атомов Ag. При отклонении от центра зоны Бриллюэна, т.е. при $k \neq 0$, эти состояния гибридизуются и расщепляются, образуя максимум в точке L и квазивыврожденное состояние вдоль направления Σ . При наличии точечных или протяженных дефектов и на поверхности такая картина резко нарушается. Следствием этого можно считать сдвиг границы поглощения с 4,28 эВ в объеме примерно до 2,6 эВ на поверхности кристаллов.

Степень ионности связи в AgHal близка к критическому значению $f_i = 0,785$ (по схеме Филлипса), разделяющему октаэдрическую координацию (структура ШГК) от тетраэдрической (структура вюрцита). Уже внутри ряда AgHal наблюдается переход от кубической структуры (AgCl и AgBr) к структуре вюрцита (AgI), что свидетельствует о конкуренции между центральными ионными силами и нецентральными ионно-ковалентными (трехчастичными и пр.) силами. Эта конкуренция проявляется в механических свойствах кристаллов, например в отклонении упругих констант от условия $c_{12} = c_{44}$, строго выполняющегося в ШГК. Сравнение упругих свойств кристаллов RbHal и AgHal показывает, что аномалии механических свойств последнего обуслов-

лены заполнением d -уровней Ag. Так что "ковалентность" в соединениях серебра отличается от обычной sp^3 -гибридизации перевесом квадрупольной симметрии (квадрупольной деформируемости) и трехчастичного взаимодействия*.

Квадрупольная деформируемость сильно влияет на диффузию Ag^+ , которая определяет образование и рост центров скрытого изображения. Различие энергии активации диффузии ионов в ШГК и $AgNaI$ почти полностью обеспечивается квадрупольной деформируемостью и трехчастичным взаимодействием. При наличии катионной вакансии наиболее вероятен перескок не соседнего с вакансией иона Ag^+ , а расположенного по диагонали на грани элементарного куба. Диффундирующий Ag^+ сначала пересекает плоскость (111) анионов, попадая в центр элементарного куба, после чего вторично проходит сквозь такую же плоскость и оказывается в катионной вакансии.

Минимальное расстояние, на которое могут сблизиться ионы, определяется кулоновскими и ван-дер-ваальсовскими силами (см. гл. 1). В подобном взаимодействии между Ag^+ большую роль играет квадрупольная деформируемость. Время возврата в исходные положения двух соседних Ag^+ , термически смещенных навстречу друг другу примерно при 300 К, на четыре порядка большее по сравнению с таковым для Rb^+ в $RbNaI$. Следовательно, в условиях подходящего окружения возникает некоторый тип ван-дер-ваальсовских сил притяжения квадрупольной симметрии, способствующих образованию пар ионов Ag^+ . Этот эффект наиболее вероятен на поверхности микрористаллов и имеет решающее значение при образовании скрытого изображения.

Бесспорным свидетельством того, что фотографическая запись информации протекает преимущественно на границе раздела $AgBr$ — желатин, являются результаты исследования фотостимулированной десорбции (ФСД) [138]. Здесь, помимо кристаллов $AgNaI$, использовали микрористаллы кубической или октаэдрической формы, полученные двухструйной эмульсификацией в водном растворе желатина. Перед изучением ФСД желатиновый слой удаляли энзимом. Остаточное покрытие желатина не превышало $5 \cdot 10^{-5}$ мг/см².

Масс-спектральный анализ показал, что в процессе ФСД выделяются две группы частиц — атомы Br и молекулы CO_2 , H_2O и N_2 . Отличие микрористаллов данного типа от объемных кристаллов состоит в том, что в последних при фотодесорбции не наблюдается молекул CO_2 , H_2O и N_2 и, кроме того, десорбируются молекулы Br_2 , а не атомы Br. Типичная спектральная зависимость (характеристика) выхода десорбции показана на рис. 6.1. Спектральная зависимость выхода атомов Br похо-

* Квадрупольная деформируемость определяется отношением матричного элемента перехода с d -орбитали Ag^+ на его s -орбиталь, индуцированного бесконечно малыми смещениями окружающих ионов и учитывающего кристаллическое поле, к разности энергий этих состояний.

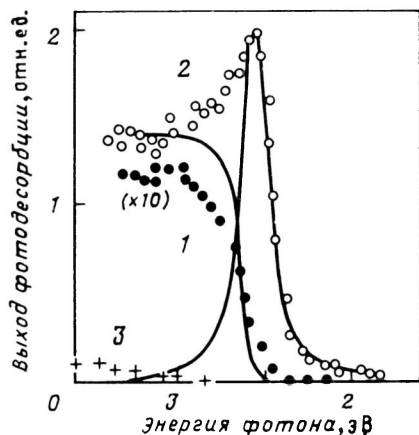
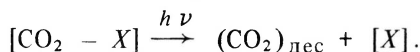


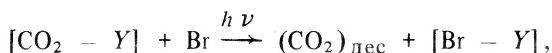
Рис. 6.1. Спектральные зависимости выхода фотодесорбции Br (1) и CO₂ (2) из октаэдрических микрокристаллов AgBr с эффективным размером 0,66 мкм. Кривая 3 представляет выход CO₂ из чистого желатина

жа на таковую для выхода Br₂ из объемных кристаллов, но сдвинута в сторону меньшей энергии примерно на 0,3 эВ. Помимо этого, начиная примерно с 4 эВ, квантовый выход Br₂ в объемных кристаллах, достигнув единицы, не изменяется с ростом энергии падающего кванта.

Спектр выхода CO₂ можно разложить на узкую полосу десорбции с максимумом пика в точке $h\nu = 2,55$ эВ и широкую полосу, начинающуюся у края поглощения AgBr. Как форма полос, так и предельные значения энергии каждой из них, всегда остаются неизменными, тогда как интенсивность зависит от различных факторов, таких, как концентрация желатина, предварительная термообработка или предэкспонирование. Выход CO₂ обусловлен наличием межфазной границы AgBr — желатин, так как выход CO₂ из чистого желатина очень мал и регистрируется только при больших энергиях падающих квантов (см. рис. 6.1). Спектр выхода CO₂ в форме узкой полосы с максимумом в точке 2,55 эВ не связан с десорбцией атомов Br. Соответствующая фотохимическая реакция может быть представлена в таком виде:



Для ФСД, определяемой широким спектром, можно предложить аналогичную реакцию:



учитывающую взаимодействие с образующимися атомами Br, где X и Y — некоторые центры. Так как эти процессы необратимы, естественно предположить возможность селективного воздействия света на центры $[\text{CO}_2 - X]$ или $[\text{CO}_2 - Y]$. Оказалось, что селективное воздействие в узкой полосе спектрального выхода CO₂ приводит к одновременным уменьшениям концентрации двух центров. Отсюда следует, что эти центры эквивалентны в отношении поглощения квантов света. Если же селективному воздействию подвергается широкая полоса, то, наряду с общей деградацией центров, центры [Y] уменьшаются быстрее, чем [X]. Возможно, что на границе раздела AgBr — желатин существует

один источник CO_2 , который имеет определяющее значение для фотографического процесса, так как он, с одной стороны, сдвигает полосу поглощения в сторону длинных волн, а с другой — является эффективным акцептором атомов Br или дырок.

Косвенным подтверждением этого является корреляция между фотографическими свойствами и интенсивностью ФСД для кубических и октаэдрических микрокристаллов. Так, при прочих равных условиях микрокристаллы в форме куба более чувствительны, чем микрокристаллы в форме октаэдров. При изучении ФСД атомов Br установлено, что интенсивность десорбции с поверхности кубических микрокристаллов почти в два раза меньше таковой для октаэдрических микрокристаллов. Помимо этого, известны данные, полученные электрофизическими методами, ФЭС, ионной бомбардировкой и т.п., подтверждающие исключительно важную роль межфазной границы в фотографическом процессе. Они показывают, что природа фотографической чувствительности обусловлена не фотохимическими, а фотогетерогенными процессами, протекающими на границе AgBr — желатин.

6.2. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Научно-технический прогресс неразрывно связан с развитием энергетики. Рост производства энергии в настоящее время обеспечивается в основном использованием невозобновляемых источников энергии — нефти, газа, угля, ядерного топлива — и только около 1% черпается из возобновляемых источников (например, солнечной энергии).

Рост энергопотребления на Земле — увеличение потребностей почти в два раза каждые 15 лет — даже по самым оптимистическим прогнозам может быть обеспечен имеющимися ресурсами нефти, газа и угля только на ближайшие 100 лет. Поэтому одним из перспективных энергоисточников будущего, позволяющих решить энергетическую проблему, стоящую перед последующими поколениями, является солнечная энергия.

Общее количество солнечной энергии, проходящее через атмосферу и достигающее поверхности Земли примерно равно $2 \cdot 10^{24}$ Дж/год. Этой энергии вполне хватило бы для удовлетворения нужд человечества. Заманчивым является также и то, что развитая солнечная энергетика не нарушала бы теплового баланса Земли и не приводила бы к загрязнению атмосферы. Однако интенсивность солнечного излучения* сравнительно низка, поэтому для аккумуляирования достаточного количества энергии потребуется изготовление и размещение солнечных

* Мощность солнечного излучения на границе земной атмосферы в экваториальной области Земли равна 1350 Вт/м^2 .

батареи на большой площади, что приведет к высокой стоимости солнечной энергии. С учетом этого, в настоящее время предполагается использовать энергию солнечного и ионизирующего излучений ее "химическим аккумулярованием".

Среди химических аккумуляторов энергии особое место занимает водород. Теплотворная способность водорода в 2,8 раза выше, чем у бензина. Водород рассматривается как универсальное топливо будущего, поскольку он может быть использован в качестве энергоносителя в двигателях с различными термодинамическими циклами. Ресурсы водорода в природе практически неисчерпаемы.

Важно и то, что при сжигании его образуется вода, полностью возвращаемая в кругооборот природы. Поэтому одной из основных практических задач следует считать разработку путей трансформации энергии ионизирующего излучения и света в химическую энергию водорода.

Рассматриваются два пути преобразования солнечной энергии в водород — использование полупроводников или микроорганизмов в качестве катализаторов разложения воды. Среди микроорганизмов наиболее перспективными являются фототрофные бактерии. Конкурирует с этим процессом фотокаталитический способ с использованием оксидов металлов, и в частности, TiO_2 , ZnO и SrTiO_3 , или его модификация — фотоэлектрохимический способ трансформации солнечной энергии [139].

6.2.1. Фотоэлектрохимический способ получения водорода

Помимо технических трудностей на пути реализации преобразователя энергии возникают сложности, обусловленные спецификой источника энергии: малая мощность излучения на единицу площади земной поверхности, а также суточные и сезонные колебания этой мощности. Поэтому более предпочтительно не прямое преобразование световой энергии в электрическую, а ее преобразование в продукты фотохимической (фотоэлектрохимической) реакции.

Преобразование солнечной энергии в водород можно осуществить в электрохимических ячейках с полупроводниковыми электродами, помещенными в электролит. Однако для прямого фотолиза воды необходимы кванты с энергией более 6 эВ, практически отсутствующие в спектре излучения Солнца на поверхности Земли.

Фотоэлектрохимические устройства преобразования солнечной энергии можно разделить на два типа в зависимости от зоны поглощения кванта и протекания первичных процессов. Устройства, в которых световые кванты поглощаются в растворе, называются фотогальваническими. Если же свет поглощается электродом, то такие устройства

часто именуют фотовольтаическими. В фотогальванических устройствах в результате поглощения света протекает ряд химических превращений, оканчивающихся образованием достаточно стабильных продуктов. Достигая поверхности электродов, эти вещества инициируют ряд электрохимических превращений, результатом которых является электрический ток во внешней цепи. Классическим примером этого является система тионин — ионы железа. Возбуждаемый светом тионин восстанавливается, окисляя ион железа до трехвалентного состояния. Эта реакция не протекает в темноте. Затем восстановленная форма тионина окисляется на одном электроде, а трехвалентный ион железа — на другом. Таким образом восстанавливается исходное состояние. Устройство такого типа поглощает свет в интервале 450–650 нм, оно стабильно и относительно недорого. Главная проблема, оставшаяся пока нерешенной — это исключение обратной и различных вторичных реакций, например реакции рекомбинации образующихся свободных радикалов, которые приводят к дезактивации возбужденных молекул и уменьшению эффективности преобразования до 0,1%. Анализ работы фотогальванических ячеек показывает, что их эффективность вряд ли можно повысить более 1%. В результате, практическое использование этих устройств весьма сомнительно, несмотря на их относительно низкую стоимость и удобства эксплуатации.

Уже в первых работах по фотоэлектрохимическому преобразованию солнечной энергии было показано, что элементы с полупроводниковыми электродами имеют явные преимущества перед твердотельными солнечными батареями. К электродному материалу предъявляются менее жесткие требования, в результате чего можно использовать более дешевые и доступные вещества.

Достаточно жестким ограничением, определяющим суммарную эффективность преобразования солнечной энергии в таких системах, является пороговый характер поглощения энергии полупроводниковым электродом, обусловленный наличием запрещенной зоны. В результате этого, с одной стороны, мала эффективность поглощения света, если $h\nu < E_g$, а с другой, если $h\nu > E_g$, то избыточная энергия, равная $h\nu - E_g$, затрачивается на возбуждение фононной подсистемы и рассеивается в виде тепла. Таким образом, существует оптимальное значение ширины запрещенной зоны, при котором оба вида потерь энергии сведены к минимуму. В простейшем случае пороговый характер трансформации энергии учитывается коэффициентом

$$k_{\text{пор}} = \frac{E_g \int_0^{\infty} N(E) dE}{\int_0^{\infty} E N(E) dE}, \quad (6.1)$$

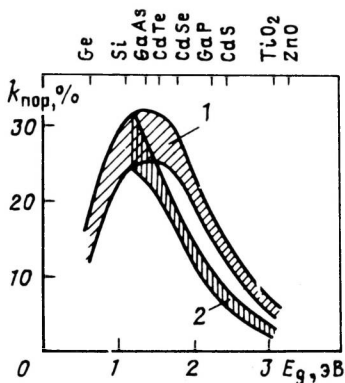


Рис. 6.2. Расчетные зависимости максимальной эффективности преобразования солнечной энергии от ширины запрещенной зоны E_g полупроводников для фотоэлектролиза воды [см. уравнение (6.1) и (6.2)]:

1 — $k_{\text{пор}}$; 2 — $k_{\text{пор}} \cdot k_{\text{H}_2\text{O}}$

где $N(E)$ — число квантов света с энергией $E = h\nu$, попадающих на электрод преобразующего элемента. Зависимость коэффициента эффективности преобразования от E_g показана на рис. 6.2, где видно, что оптимальная ширина запрещенной зоны расположена в интервале от 1,1 до 1,4 эВ. Этому условию удовлетворяют Si, GaAs, CdSe и CdTe. Два первых полупроводника используются, как известно, в изготовлении твердотельных солнечных батарей. Для каждого материала, используемого в солнечных преобразователях, в коэффициент эффективности, рассчитываемый по (6.1), необходимо ввести поправку на потерю энергии, обусловленную отражением света от поверхности полупроводника. В этом случае получим

$$k'_{\text{пор}} = \frac{E_g \int_0^{\infty} [1 - R(E)] N(E) dE}{\int_0^{\infty} E N(E) dE}, \quad (6.2)$$

где $R(E)$ — коэффициент отражения, зависящий от E . Очевидно, что $k'_{\text{пор}} < k_{\text{пор}}$.

Более детальный анализ показал, что истинная эффективность есть произведение $k'_{\text{пор}}$ на ряд других множителей, каждый из которых учитывает определенный вид энергетических потерь по всему циклу преобразования:

$$\eta = k'_{\text{пор}} k_{\text{прб}} Y \chi_p, \quad (6.3)$$

где $k_{\text{прб}}$ — коэффициент преобразования, равный для солнечных батарей отношению ЭДС источника к ширине запрещенной зоны, а для электрохимических элементов — отношению свободной энергии химической реакции к E_g ; Y — квантовый выход пары неравновесных но-

сителей тока при $h\nu > E_g$; χ_p — фактор омических потерь, равный отношению максимальной полезной мощности к произведению тока короткого замыкания на ЭДС элемента.

Принцип работы фотоэлектрохимического элемента с полупроводниковым электродом состоит в следующем. При освещении полупроводника поглощаемые кванты генерируют неравновесные носители тока — электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Наиболее эффективное разделение пары образовавшихся неравновесных зарядов протекает вблизи поверхности, где существует электрическое поле (т.е. в области пространственного заряда). Образовавшиеся заряды в процессе электрохимических превращений передают часть своей энергии химическим веществам в растворе, что является отличительной чертой фотоэлектрохимического элемента от твердотельной солнечной батареи.

Если электродом служит полупроводник, поверхность которого обеднена как основными, так и неосновными носителями заряда, то неосновные носители, генерируемые светом, перемещаются на поверхность раздела полупроводник—электролит, где вступают в электродные реакции. Основные носители в этом случае уходят в объем полупроводника и через внешнюю электрическую цепь перемещаются на второй электрод фотоэлектрохимического (ФЭХ) элемента, где также вступают в электродные реакции.

Когда скорость электрохимической стадии достаточно велика, фототок i_{Φ} определяется скоростью диффузии неосновных носителей из объема к поверхности электрода. В простейшем случае, пренебрегая рекомбинацией зарядов в объеме и на поверхности для n -полупроводника, получаем такое выражение:

$$i_{\Phi} = eG_{\Phi} \left[1 - \frac{\exp(-a_s L_d)}{1 + a_s L_p} \right], \quad (6.4)$$

где G_{Φ} — скорость фотогенерации зарядов, зависящая от интенсивности света, квантового выхода и т.п.; a_s — коэффициент поглощения света; L_d — дебаевская длина экранирования поверхностного заряда (характеристический размер области пространственного заряда); L_p — диффузионная длина дырок.

Из выражения (6.4) следует возможность двух предельных ситуаций, зависящих от коэффициента поглощения света: $a_s L_d < 1$, $a_s L_p < 1$ (или $a_s (L_d + L_p) < 1$) и $a_s L_d > 1$. Первая выполняется для длинноволнового света, а вторая — для коротковолнового. В первом случае дырки, образованные в области пространственного заряда ($0 < x < L_d$), дрейфуют в электрическом поле к поверхности ($x = 0$). В области $x > L_d$ электрическое поле ничтожно мало и перемещение дырок определяется их временем жизни до рекомбинации. Средняя диффузионная длина равна L_p . В более далеких от поверхности точках основная часть

дырок рекомбинирует, не достигнув поверхности, и не дает вклада в фототок. Можно показать, что фототок пропорционален L_d , которая зависит от потенциала электрода φ , т.е. скорость электродной реакции будет зависеть от потенциала электрода. Если $a_s L_d > 1$, то область генерации целиком размещена в области пространственного заряда и изменение L_d не влияет на фотопроект, а фототок не зависит от потенциала.

На опорном электроде фотоэлектрохимического элемента может протекать та же электродная реакция, что и на поверхности полупроводника, только, естественно, в обратном направлении. В этих условиях химический состав электролита не изменяется, а протекающий фототок во внешней цепи является единственным результатом фотопроектсов. Будучи полностью аналогичным твердотельным солнечным батареям, такой элемент назван "солнечным элементом с жидкостным контактом". Если электродные реакции различные, то состав раствора изменяется, а энергия накапливается за счет электролиза раствора. Среди последних наибольшее внимание привлекают элементы для электролиза воды и образования водорода, который в последующем может быть использован в виде топлива в электрохимических генераторах, называемых "топливным элементом".

Преобразование солнечной энергии в водород с помощью фотоэлектрохимических элементов будет широко применяться в том случае, если цена получаемого водорода при использовании его в виде топлива не будет выше цены водорода, производимого другими способами. Подсчитано, что конкурентоспособный водород смогут производить фотоэлектрохимические элементы с общей эффективностью 10–15%. В данный момент возможность достижения такой эффективности вызывает сомнения как в том, что можно будет преодолеть специфические недостатки, заключающиеся в недостаточной спектральной чувствительности, слабой коррозионной устойчивости и т.п., так и в малой "энергоемкости" солнечного спектра для одноквантового фотолиза воды. Именно по этим двум направлениям в настоящее время ведутся исследования.

Увеличить спектральную чувствительность можно с помощью как введения специальных примесей, так и адсорбций некоторых красителей по аналогии с тем, что используется в фотографическом процессе.

Если в полупроводник введены примеси — доноры и акцепторы — такие, что при воздействии света донорные примеси ионизируются и дают электроны в запрещенной зоне, а акцепторные дырки — в валентной, то для этого необходимы кванты с энергией меньше E_g . В таком полупроводнике появляется полоса поглощения, максимум которой сдвинут в сторону длинных волн относительно границы собственного поглощения. К сожалению, наведенное таким способом поглощение иногда на несколько порядков меньше собственного. Когда требуемая эффективность поглощения будет получена, необходимо выполнить следующее требование — стационарное состояние должно включать в себя

эффективные переходы дырок в валентной зоне с уровней доноров и электронов с акцепторных уровней в запрещенной зоне. Такие переходы должны проходить при термическом возбуждении для того, чтобы переместить носители на поверхность соответствующего электрода.

Имеющиеся экспериментальные данные весьма противоречивы, хотя все получены на одном полупроводнике — диоксиде титана (фотоанод). Металлические примеси вводили в TiO_2 разными методами: введением в металл с последующим окислением, прессованием порошкообразного TiO_2 с осажденным металлом, осаждением паров TiO_2 с необходимыми примесями и пиролизом растворов солей Ti с солями других металлов на подложке из Ti. Концентрацию примесей изменяли от 10^{-2} до 10%. Было установлено, что некоторые примеси — Cr, Ve — действительно расширяют спектр анодного фотокатода. Однако его интенсивность в видимой части спектра очень мала. Другие примеси — Al, V, Y — хотя и не меняют спектральной чувствительности, но увеличивают фототок. Эти примеси создают стабильную дефектную структуру решетки рутила, увеличивая его проводимость.

Сенсибилизация красителями, имеющимися в растворе и адсорбированными на поверхности фотоэлектрода, основана на эффекте перехода электрона с основного уровня адсорбированного красителя в зону проводимости полупроводника при поглощении кванта света. В темноте для этого перехода энергии термического возбуждения недостаточно. Энергия возбуждения адсорбированного красителя обычно намного меньше E_g . После того как краситель передаст электрон, он выбывает из фотопроцесса. Однако, если в растворе есть исходные молекулы, выступающие донорами электронов для окисленных адсорбированных молекул, исходное положение восстанавливается. Донором в принципе может быть и вода. Итоговым процессом, как видно, является окисление донора в растворе (или воды) при поглощении света адсорбированными молекулами. Полупроводник сам по себе в данном процессе является только акцептором электронов.

Краситель-сенсибилизатор можно осаждать на поверхность полупроводника в вакууме или погружением электрода в раствор. Фотоэлектрод из TiO_2 сенсибилизирует родамин В, комплексы Ru с полипиридином и др.

Спектральная сенсибилизация красителями имеет, однако, два принципиальных недостатка. Первый состоит в том, что количество адсорбированного на поверхности вещества мало, не более монослоя. Такой слой мало поглощает света, а следовательно, невелик и общий квантовый выход процесса, не выше 10^{-2} , и общий фототок очень мал. При увеличении толщины слоя света поглощается больше, но в то же время увеличивается сопротивление адсорбированного слоя, так как твердые красители — хорошие изоляторы. Предложены пористые фотоэлектроды, импрегнированные сенсибилизатором (например, ZnO с бенгальским розовым). При такой конструкции фотоэлектрода монослой красителя

поглощается внутри пор. В результате эффективный квантовый выход увеличивается до 0,15.

Второй недостаток связан с окислением (или восстановлением) адсорбированного красителя при поглощении света. Для проведения стационарного фотоэлектролиза воды в этих условиях окисленная форма красителя окисляет, в свою очередь, воду до O_2 . Иначе говоря, вода должна выполнять роль суперсенситизатора. Но, к сожалению, этот процесс пока недостаточно эффективен.

Таким образом, попытки сенситизации широкозонных полупроводниковых электродов для электролиза воды к видимому свету пока не привели к успеху. Следовательно, необходимо проводить сенситизацию в видимой области и использовать полупроводники с относительно небольшой шириной запрещенной зоны.

Антикоррозионные покрытия позволяют создавать стабильные фотоэлектроды, но их фотоэлектрические характеристики далеки от оптимальных. В частности, не найден оксидный полупроводник, у которого была бы и достаточно узкая запрещенная зона, и относительно отрицательный потенциал плоских зон. Эту проблему можно было бы решить, используя полупроводники группы A^3B^5 и A^2B^6 , но они нестабильны в тех условиях, в которых нормально работают фотоаноды. Для преодоления этих трудностей предложено покрывать поверхность нестабильных полупроводников тонкой пленкой металла или другого полупроводника, стабильного по отношению к фотокоррозии.

Пленку металла (золото, палладий и др.) осаждали на поверхность монокристалла (GaP, S) в вакууме. При толщине пленки около 20 нм она почти не поглощает свет, падающий на поверхность электрода. В зависимости от режима осаждения можно реализовать две различные ситуации. При относительно малой скорости испарения металл осаждается на поверхности сплошным слоем. При погружении такого электрода в электролит и освещении его светом он ведет себя как металлический, но перенапряжение электродных реакций на его поверхности немного уменьшено из-за фото-ЭДС, возникающей в твердой фазе на границе раздела металл–полупроводник. Следовательно, электрод со сплошной металлической пленкой является в действительности металлическим электродом с фоточувствительным контактом металл–полупроводник, соединенным последовательно.

Быстрое испарение приводит к пористой металлической пленке и возможен прямой контакт полупроводник — раствор. Очевидно, что пористая металлическая пленка не защищает полупроводник от коррозии. Несмотря на это, работа с пористой пленкой выявила, что электрокатическое влияние атомов металла, таких, как Ag, Au, Pd, промотирует образование водорода на фотокатоде p -типа GaP.

Защитное покрытие в виде тонкой пленки в принципе выгодно еще и потому, что такой электрод может поглощать больше солнечного излучения по сравнению с обычным. Так, внешний слой полупроводника с

большим E_g будет поглощать более коротковолновую часть излучения Солнца, пропуская часть, поглощаемую основным веществом. Эффективность такого двухслойного электрода будет выше, когда неосновные носители, инициируемые светом в основном веществе, будут свободно проникать сквозь внешнее покрытие на межфазную границу и реагировать с водой наряду с образовавшимися во внешнем слое.

Однако эта схема реализуется не полностью. Например, электроды из GaP, GaAs и Si, покрытые сплошной пленкой TiO_2 , не корродируют, но фотоэлектрохимические характеристики целиком определяются внешним слоем. Иначе говоря, такой электрод просто является обычным электродом из TiO_2 . Это обусловлено тем, что на границе раздела двух полупроводников возникает потенциальный барьер, препятствующий свободному выходу неосновных носителей на внешнюю поверхность TiO_2 , что полностью исключает их из реакции.

В заключение раздела кратко опишем свойства полупроводниковых материалов, испытывавшихся в качестве фотоанодов фотоэлектрохимических элементов для получения H_2 и O_2 из воды. Исторически первый электрод для этих целей был выполнен из TiO_2 . Хотя сразу стало ясно, что его характеристики далеки от оптимальных, он до сих пор остается основным модельным электродом для развития теории и анализа методов фотоэлектролиза. Используется в основном рутинная форма. При всех способах получения электрода имеют дело со стехиометрическим составом, а соответственно, и с диэлектрическими свойствами. Для увеличения проводимости материал обогащают ионами Ti^{3+} (или кислородными вакансиями, см. гл. 2). Восстанавливают TiO_2 обычно прогревом в атмосфере H_2 при 1100 К, реже облучением электронами и другими способами. Систематических исследований влияния способов получения и обработки электрода не проведено. Несмотря на это, монокристаллический электрод имеет наибольший среди остальных квантовый выход, близкий к единице. Поликристаллические электроды, хотя и имеют квантовый выход около 0,7, привлекают внимание простотой изготовления и дешевизной.

Фототок появляется при освещении светом с $\lambda < 400$ нм, что соответствует $E_g \simeq 3$ эВ. Спектральная форма фототока существенно зависит от способа изготовления электрода. Например, у электродов, полученных термическим окислением титана в среде с небольшими примесями N_2 , максимум спектральной зависимости фототока сдвинут в красную область, что связывают с замещением атомов О на атомы N в катионной подрешетке. Зависимость фототока от интенсивности линейна вплоть до 380 Вт/см^2 , это соответствует плотности фототока 6 А/см^2 .

Коррозионная стойкость фотоанода TiO_2 очень высока, что обусловлено тем, что потенциал анодного фотовосстановления более положительный, чем для получения кислорода из воды. В результате, при данном потенциале скорость электролиза воды на много порядков выше скоро-

Таблица 6.1. Основные характеристики материалов со структурой перовскита

Вещество	E_g , эВ	Квантовый выход	λ , нм	Потенциал плоских зон, В	Эффективность, %
SrTiO ₃	3,2	1	330	-0,2	20
BaTiO ₃	3,3	0,3	320	+0,3	—
KTaO ₃	3,5	0,4	310–270	-0,2	4–6

сти разложения полупроводника. Это, однако, не исключает необратимых изменений свойств электрода при длительной работе. "Растворимость" дефектов поверхности в объеме TiO₂ очень высока (см. гл. 3), и при избытке кислорода в ней должно наблюдаться окисление Ti³⁺. Этот вывод подтвержден данными ФЭС. Аналогичные свойства отмечены и для SrTiO₃ и BaTiO₃.

Эффективность фотоэлектрохимического элемента с парой TiO₂ – Pt и внешним напряжением смещения 0,3–1 В достигает 4–8% при освещении монохроматическим УФ-светом с $\lambda = 330$ нм. Для солнечного излучения, в котором доля УФ-света не превышает 3%, максимально полученная эффективность не превышает 1%.

Фотоаноды из SrTiO₃, BaTiO₃ и KTaO₃ для разложения воды не требуют внешнего смещения. Изучены как монокристаллические, так и поликристаллические (керамические) электроды.

Электроды из монокристалла SrTiO₃ предварительно обрабатывали в водороде при 1100 К для получения нужной проводимости. Хотя фототок наблюдали и в короткозамкнутом элементе, внешнее смещение увеличивает его значение и, соответственно, эффективность преобразования. Максимальная эффективность для УФ-света достигает 20%. Естественно, что для солнечного излучения она значительно ниже. Основные характеристики этих электродных материалов приведены в табл. 6.1 [139]. Общий недостаток этих материалов – слишком большая E_g , что препятствует их практическому использованию для преобразования солнечной энергии.

Таблица 6.2. Основные характеристики материалов, поглощающих в видимой части спектра [139]

Вещество	E_g , эВ	Квантовый выход	λ , нм	Потенциал плоских зон относительно Н-электрода, В	Эффективность, %
WO ₃	2,7	1	270	0,6	—
Fe ₂ O ₃	2,2	0,3–0,35	345	—	1
FeTiO ₄	2,2	0,15	355	—	—

К видимой области спектра чувствительны фотоаноды из WO_3 , Fe_2O_3 и некоторые другие оксидные полупроводники. Уменьшение E_g связано со сдвигом потенциала плоских зон в область положительных значений, что вызывает необходимость во внешнем источнике. Указанные материалы разлагают воду при смещении $> 0,5 \text{ В}$.

Фотоэлектрохимические характеристики веществ с относительно малой E_g приведены в табл. 6.2.

Несколько меньшую чувствительность при освещении светом ксеноновой лампы имеет электрод из YFeO_3 . Все эти вещества коррозионно менее стойкие по сравнению с TiO_2 и SrTiO_3 .

6.2.2. Радиационно-химический способ получения водорода

Конкуренентоспособность радиационно-химического способа получения водорода из воды можно рассматривать только в сочетании с уже имеющимися и разрабатываемыми формами ядерной энергетики. Наиболее эффективным считают использование излучения отработанных твэлов. Обсуждаются и другие способы повышения эффективности работы реакторов.

Радиолиз чистой воды с позиций как понимания механизма, так и корректного измерения выхода продуктов радиолиза изучен достаточно подробно. Выход водорода для жидкой воды равен $0,4 \text{ мкмоль/Дж}$. Можно считать, что увеличение выхода водорода на порядок будет соответствовать коэффициенту преобразования энергии в $10\text{--}15\%$.

Одним из способов повышения выхода разложения является радиолиз в адсорбированном состоянии на различных адсорбентах. Наиболее привлекательны в этом отношении аморфные и кристаллические алюмосиликаты [140, 141]. Исследован радиолиз воды на поверхности силикагеля разной степени чистоты. Помимо промышленного КСК изучен особо чистый силикагель, в который вводили добавки Ca^{2+} и Al^{3+} . Состав продуктов радиолиза изменялся в зависимости от температуры предварительной обработки. После обработки при 770 К получали только продукты радиолиза воды, в которых преобладал водород. Выход в расчете на энергию, поглощенную всей системой, максимален для $\text{SiO}_2 - \text{Al}^{3+}$ и достигает $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}^{-1}$ при облучении при 300 К . Увеличение температуры облучения до 420 К уменьшает выход примерно в 5 раз.

Полученные данные позволили расширить сферу поиска. С этой целью измеряли выходы H_2 при радиолизе воды на поверхность Al_2O_3 , La_2O_3 , Er_2O_3 и BeO . Оксид бериллия показал себя наиболее перспективным катализатором радиационного разложения воды (значение выхода H_2 равно $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}^{-1}$). Это позволяет надеяться, что последующие исследования приведут к разработке технологии утилизации энергии ионизирующего излучения. Итоговые данные для разных адсорбентов приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3. Выход водорода при радиолизе в адсорбированном состоянии на поверхности различных оксидов

Адсорбент	Выход H_2 , мкмоль \cdot Дж $^{-1}$	Адсорбент	Выход H_2 , мкмоль \cdot Дж $^{-1}$
КСК	0,11	Природный морденит	0,19
SiO $_2$ ос.ч.	0,13	Ca–М	0,11
SiO $_2$ – Ca $^{2+}$	0,14	Ba–М	0,063
SiO $_2$ – Al $^{3+}$	0,23	Be–SiO $_3$	0,056
Al $_2$ O $_3$	0,09	Ca–SiO $_3$	0,04
La $_2$ O $_3$	0,14	Mg–SiO $_3$	0,036
Er $_2$ O $_3$	0,13	Al–Be – силикат	0,16
BeO	0,44		

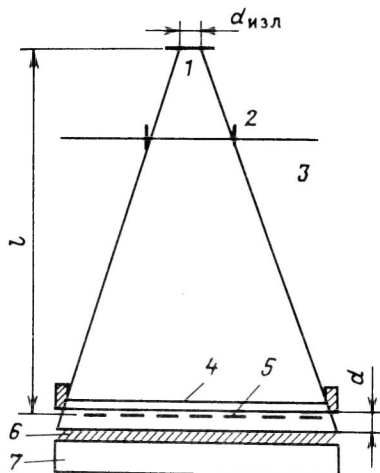
6.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

В последние годы в связи с развитием микроэлектроники разрабатываются методы формирования на поверхности полупроводниковых кристаллов сложных рисунков с очень малыми размерами элементов. Решение этой проблемы путем использования традиционных оптических методов формирования изображения стало уже невозможным в связи с необходимостью все большей миниатюризации интегральных схем. Размеры элементов, изображение которых необходимо воспроизводить и переносить, сравнимы с длиной волны видимой части спектра. Поэтому необходимо решить задачу использования электронной и рентгеновской литографии – методов, дающих возможность получать рисунки микроэлектронных схем с размером элементов менее 1 мкм. Многие проблемы рентгенолитографии аналогичны таковым в рентгеновской микроскопии и решаются совместно. Оказалось, что с помощью этих методов можно не только получать контактные отпечатки без увеличения изображения при его переносе, но и формировать топологию интегральных схем при переносе изображения с уменьшением в 2–5 раз. Изображение при этом фиксируется в высокоразрешающем рентгеночувствительном материале – рентгенорезисте, нанесенном на поверхность кристалла, и при необходимости может быть увеличено и изучено методами электронной (растровой или просвечивающей) микроскопии [142].

При образовании изображения рентгенорезист наносят тонким слоем, на который действует рентгеновское излучение или электронный луч. Даже в случае, когда длина пробега электронов меньше толщины рентгенорезиста, для полного удаления последнего с поверхности монокристалла межфазная граница подвергается интенсивному облучению. Именно это позволяет отнести данный технологический процесс к разряду радиационно-гетерогенных процессов.

Рис. 6.3. Схема установки рентгеновской литографии:

1 — источник излучения; 2 — окно-фильтр; 3 — камера экспонирования; 4 — мембрана шаблона; 5 — маскирующее покрытие шаблона; 6 — рентгеночувствительный резист; 7 — подложка



На рис. 6.3 показана принципиальная схема рентгенолитографического метода воспроизведения изображения. Рентгеновское излучение проходит через маску-шаблон (рентгеношаблон), представляющий собой прозрачную мембрану с нанесенным на нее рисунком из непрозрачного материала. Пространственно модулированный поток излучения попадает на рентгенорезист и экспонирует его. В настоящее время используется главным образом контактный метод переноса изображения с расстоянием между шаблоном и резистом менее 20 мкм, хотя возможны и неконтактные методы. Ионизирующее излучение, попадая на резист,

в качестве которого используется полимер, или сшивает его, или разрушает. Обработка слоя после облучения (проявление) удаляет необлученные участки полимера и образует негативное изображение маски. При использовании разрушающих полимеров удаляются облученные участки и образуется позитивное изображение.

На пути широкого практического применения рентгенолитографии и технологии микроэлектронных схем стоит ряд проблем, основными из которых являются: создание источников рентгеновского излучения, удовлетворяющих требованиям литографии; создание набора рентгенорезистов, в том числе композитных и сенсibiliзированных, позволяющих работать в широком диапазоне длин волн и получать изображение с высоким разрешением при заданной контрастности; создание транспарантов-масок, пригодных для различных участков используемого диапазона длин волн, для репродуцирования изображения с помощью длинноволнового рентгеновского излучения; создание рентгеновской дифракционной оптики (интерференционных зеркал, зонных пластин), разработка специальных дифракционных методов формирования изображения на пути реализации методов неконтактной литографии.

Помимо этого существует ряд требующих решения задач технологического характера, таких, как разработка способов высокоточного совмещения последующих топологических слоев относительно предыдущих, повышение стойкости резистов к плазмохимической и ионной об-

работке поверхности, увеличение долговечности шаблонов, создание высокопроизводительного и относительно дешевого оборудования для переноса изображения на поверхность кристалла и др.

Разрешающая способность — основная характеристика для рентгено-литографии, т.е. минимальный размер изображения δ_0 , который может быть получен с требуемой точностью в заданных условиях. Контактный метод получения изображения при использовании излучения $0,1 \text{ нм} \leq \lambda \leq 10 \text{ нм}$ — основной метод рентгенолитографии, в котором расстояние между маской и резистом не превышает 10 мкм. При таком методе разрешающая способность ограничивается несколькими факторами.

Первый из них — собственная разрешающая способность рентгено-резиста δ_1 , которая составляет 0,3–0,5 мкм для высокочувствительных негативных резистов и достигает почти 5 нм для позитивных резистов типа ПММА.

Второй фактор — наличие полутени на изображении, обусловленной размером излучающей области $d_{\text{изл}}$ и конечной шириной зазора d . При расстоянии l между источником и шаблоном полутень составляет $\delta_2 = d \cdot d_{\text{изл}}/l$ (см. рис. 6.3). При обычной геометрии $10 \text{ мкм} \leq d_{\text{изл}} \leq 10 \text{ мм}$, $10^{-6} \leq d/l \leq 10^{-4}$ получают $10^{-5} \text{ мкм} \leq \delta_2 \leq 1,0 \text{ мкм}$; выбором оптимальной геометрии можно сделать δ_2 достаточно малой.

Третий фактор — дифракционный предел разрешения δ_3 . Из теории дифракции следует, что $\delta_3 \approx 2\sqrt{d\lambda}$, откуда при $d = 10 \text{ мкм}$, $\lambda = 1$ получим $\delta = 0,2 \text{ мкм}$. Таким образом, дифракционный предел существенно ограничивает разрешение и усложняет требования к системам субмикронной рентгеновской литографии. Так, например, для достижения размеров элементов ИС 50–100 нм необходимо либо использовать схемы с идеальным контактом, либо создавать высокоразрешающую рентгеновскую оптику. Идеальный контакт, однако, может вызвать механические или тепловые повреждения резиста, с одной стороны, и усложняет способы совмещения технологических слоев — с другой. Кроме того, не исключается дифракционное размытие, связанное с толщиной слоя резиста.

Увеличить разрешающую способность можно повышением чувствительности и контрастности резиста. В таком случае рисунок шаблона может быть воспроизведен точнее, чем это следует из приведенных выше расчетов, но при этом необходимо каждый раз эмпирически подбирать необходимую экспозицию. Теоретические расчеты имеют большую погрешность из-за сложности радиационно-гетерогенных процессов и влияния на них множества внешних факторов.

Кроме того, радиационное разложение наиболее сильно ограничивает разрешающую способность. Образовавшийся в резисте или в подложке оже-электрон перемещается на большие расстояния от места поглощения рентгеновского кванта. Перемещение такого электрона в резисте эквивалентно экспонированию и ведет к перераспределению поглощенной энергии на границе облучаемой и необлучаемой зон, т.е. вызывает

размытие края изображения. Величина размытия δ_4 определяется контрастностью шаблона и резиста и эффективной длиной пробега электронов $R_{эф}$, пропорциональной начальной кинетической энергии $\epsilon_{кин}^{1,4}$. Для фотоэлектронов, возникающих в резисте при поглощении излучения с $\lambda = 0,4$ нм, значение $R_{эф}$ составляет примерно 0,5 мкм. Обычно упрощенно считается, что во всем используемом диапазоне длин волн размытие обусловлено фотоэлектронами. Поэтому справедливо соотношение $R_{эф} \sim \lambda^{-1,4}$. На самом деле это приближение верно лишь до тех пор, пока энергия рентгеновского излучения значительно превышает энергию связи выбиваемых электронов в резисте. Например, при облучении полимерного углеводородного резиста с $h\nu < \epsilon_K$, где ϵ_K — энергия связи электронов на K -оболочке углерода, электроны выбиваются только с L -оболочками этих атомов. Кинетическая энергия этих электронов $\epsilon_{кин} \simeq hc\lambda^{-1}$. При увеличении энергии кванта до $h\nu = \epsilon_K$ начинается резонансное поглощение квантов электронами K -оболочки. Коэффициент поглощения более чем на порядок превосходит поглощение L -оболочкой, и кинетическая энергия большинства выбитых электронов $\epsilon_{кин} \ll h\nu$ при $R_{эф} \simeq 0$. Однако при этом образуются оже-электроны с $\epsilon_{кин} \simeq h\nu - 2\epsilon_L$, где ϵ_L — энергия связи электронов L -оболочки. Так как вероятности фотоэффекта и оже-процесса примерно равны, пробег последних определяет значение δ_4 . Это изменение происходит скачком в точке $h\nu = \epsilon_K$. Дальнейшее увеличение энергии квантов не дает заметного увеличения δ_4 до тех пор, пока $h\nu \leq 2\epsilon_K$. Выше этого значения наблюдается рост δ_4 .

Проведенный анализ показывает, что существуют возможности улучшения разрешающей способности метода для заданного диапазона длин волн введением в состав резиста атомов сильнопоглощающих элементов, "дробящих" энергию поглощенного кванта на значительно меньшие энергии каскада фото- и оже-электронов. Существенно и то, что при этом возрастает и чувствительность в данном диапазоне длин волн. Оптимальным для получения наилучшего разрешения является интервал $2 \text{ нм} \leq \lambda \leq 5 \text{ нм}$. Эффективная длина пробега вторичных электронов $R_{эф} \leq 10 \text{ нм}$, что сравнимо с дифракционным разрешением для этого диапазона.

Одной из важных характеристик резиста является его чувствительность. При облучении позитивного полимерного резиста происходит его деструкция, уменьшается молекулярная масса и увеличивается растворимость в подбравных растворителях-проявителях. Продолжительность обработки в проявителе подбирается так, чтобы участки резиста, поглотившие за экспозиционное время большую дозу, полностью растворились и смылись с подложки, а толщина необлученных участков существенно не изменилась. Под чувствительностью резиста, следовательно, понимается такая минимальная доза облучения, при которой проявление полностью удаляет резист. На рис. 6.4 показана зависимость от дозы

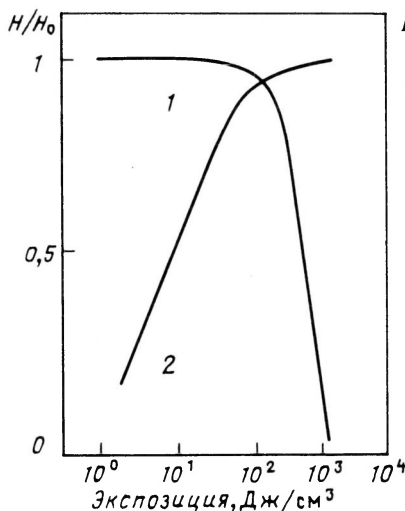


Рис. 6.4. Характеристики рентгенорезистов:
1 — положительного ПММА; 2 — экспериментального негативного

относительных изменений толщины слоя для наиболее изученного резиста полиметилметакрилата (ПММА) и экспериментального негативного резиста [142]. Рабочей областью является наклонный участок характеристической кривой. Величина, определяемая наклоном на линейном участке, называется контрастностью резиста и определяется значением $-\lg D_0/D_1$, где D_0 и D_1 — дозы, полученные экстраполяцией линейного участка к значениям относительной толщины проявленного слоя, равным 0 и 1 соответственно.

Чувствительность резистов для $\text{Al}(K)$ -излучения колеблется от 1 Дж/см² до 1 мДж/см². Так, чувствительность положительного резиста из ПММА равна примерно 10³ Дж/см³. Полибутилсульфоновый и полигексенсульфоновый положительный резисты имеют чувствительность 100 Дж/см³. Резист из сополимера гексаметилэтилацетата (негативный) — 50 Дж/см³. Более сложные композиции, включающие добавки, повышающие поглощение излучения — до 1,5 Дж/см³.

После экспонирования и проявления резиста в нем образуется рельеф, максимальная высота которого H определяется дозами облучения:

$$H = H_0 \lg \left(\frac{D_{\text{макс}} D_1}{D_{\text{мин}} D_0} \right),$$

где $D_{\text{макс}}$ и $D_{\text{мин}}$ — соответственно максимальная и минимальная дозы, поглощенные различными участками. Используемые на практике транспаранты-шаблоны имеют контраст, определяемый отношением $\Gamma_{\text{ш}} = D_{\text{макс}}/D_{\text{мин}}$, зависящий от толщины и коэффициента поглощения используемого металла. Практически требуется выполнение условий

$$\Gamma_{\text{ш}} > 10 \text{ и } \lg \frac{D_1}{D_0} \gtrsim 1.$$

Негативные резисты при облучении сшиваются, молекулярная масса увеличивается и растворимость уменьшается. Под чувствительностью негативного резиста понимается такая доза, при облучении которой и проявлении резиста толщина его облученных участков $H = 0,5H_0$.

Обычно чувствительность негативных резистов на один-два порядка выше, чем позитивных, но они имеют значительно меньший контраст, что отчетливо видно по наклону кривых на рис. 6.4. Невысокая контрастность высокочувствительных резистов требует использования высококонтрастных шаблонов, что в субмикронной области размеров элементов маски и субмикронной толщине маскирующего покрытия выполняется только для диапазона $\lambda = 1-6$ нм.

Поток излучения, необходимый для экспонирования резиста, определяется отношением чувствительности к коэффициенту поглощения излучения материалов резиста. В практически используемых материалах и длинах волн излучения коэффициент поглощения пропорционален λ^3 и изменяется от 10^2 до 10^4 см $^{-1}$. Иначе говоря, при использовании более длинноволнового излучения необходимый для экспозиции поток существенно уменьшается и может достигать значения $10^{-3}-10^{-4}$ Дж/см 2 у наиболее чувствительных резистов. Причина этого в том, что доля потока излучения, поглощенного в резисте, увеличивается с единиц до десятков процентов. При этом кроме сокращения экспозиции снижается радиационная нагрузка на микрообъект или рентгеношаблон. Так, маскирующее покрытие шаблона поглощает 90% падающего на него потока излучения, поэтому снижение потока на один-два порядка при использовании излучения с $\lambda \simeq 4,5$ нм, на котором резисты имеют высокий коэффициент поглощения, значительно уменьшает нагрев шаблона и обеспечивает уменьшение искажений изображения, обусловленных термическими напряжениями в нем.

В настоящее время изучаются возможности сенсбилизации резистов введением в них атомов элементов, сильно поглощающих используемое излучение. Это позволяет повысить коэффициент поглощения и снизить эффективный пробег фотоэлектронов в резисте.

Оптимальный выбор резиста, определяемый зависимостью чувствительности от разрешающей способности, непосредственно определяет производительность метода. Чувствительность используемого резиста нельзя повышать беспредельно, так как, начиная с некоторого ее значения, число квантов, поглощенных в объеме элемента разрешения δ_1^3 , становится малым и статистически флуктуации этого числа приводят к появлению специфических для субмикронной рентгенолитографии дефектов изображения [143]. Эти статистические дефекты снижают качество интегральных схем и приборов на их основе. Уменьшения плотности таких дефектов можно добиться либо увеличением числа квантов, попадающих в "элемент разрешения", либо использованием резиста с худшей разрешающей способностью. Последнее не всегда допустимо. Выявление количественных зависимостей механизма появления этих дефектов позволяет осуществить оптимальный выбор резиста для конкретной системы литографии. Использование более чувствительного резиста в этом случае приводит к сильному увеличению плотности статистических дефектов, а менее чувствительного — к неоправданному

увеличению времени экспозиции и соответственно к снижению производительности метода.

Таким образом, оценим кратко перспективы развития рентгенографии в сопоставлении с электронной. К настоящему времени с помощью электронного луча получены рисунки в резисте с размерами линий до 10 нм. Достижения рентгенолитографии более скромные. Шаблон для последующего перенесения рисунка рентгеновским излучением на резист изготавливается методом электронной литографии. Тем не менее рентгенолитографию можно использовать для решения ряда технологических и научных задач более успешно, чем другие методы. Одно из главных достоинств рентгенолитографии заключается в значительно меньшей (на 2—3 порядка) радиационной нагрузке на резист и шаблон. Применение рентгеновского излучения прежде всего облегчает конструкцию, делая ее более дешевой. Интенсивное развитие информатики, несомненно, потребует широкого распространения рентгенолитографии как элемента технологии.

6.4. РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОСМОНАВТИКЕ

С начала 70-х годов развитие космонавтики характеризуется все более широким ее проникновением в различные сферы практической деятельности человека и использованием космической техники для решения самых разнообразных прикладных задач. Исследование природных ресурсов и метеорология, навигация и геодезия, системы связи и технология — это далеко не полный перечень областей, в которых применяются новейшие достижения космонавтики [144].

Для осуществления народнохозяйственных программ в СССР используются космические аппараты разных типов: пилотируемые долговременные орбитальные космические станции "Салют", "Мир", искусственные спутники Земли серий "Метеор", "Молния", "Экран", "Радуга", "Горизонт" и др.

На повестке дня космонавтики стоят такие проекты, как создание солнечных космических электростанций мощностью 5—10 ГВт, площадь солнечных батарей которых составит десятки квадратных километров, а масса — десятки тысяч тонн; монтаж на околоземных орбитах производственно-технологических комплексов и уникальных по своим возможностям радиоастрономических обсерваторий.

В условиях, когда космонавтика становится важной составной частью народного хозяйства, особое значение приобретают вопросы рентабельности и экономической эффективности использования космических аппаратов. С учетом того, что стоимость эксплуатации космических аппаратов во много раз ниже стоимости их разработки и вывода на орбиту, необходимо всемерно увеличивать срок их службы. В настоящее время выдвигается требование, чтобы космические аппараты надежно функционировали на орбите в течение десяти и более лет, а для проек-

тируемых солнечных электростанций с учетом колоссальных затрат на их создание — до 40 млрд. долл. по оценкам зарубежных специалистов — срок службы должен составлять 20–30 лет.

Важнейшую роль в обеспечении длительной и безотказной работы космических аппаратов играет стойкость конструкционных материалов и элементов их аппаратуры к воздействию внешних факторов космического пространства. Эти факторы включают в себя высокий вакуум, корпускулярные и электромагнитные излучения разных видов, метеориты, невесомость и т.п. Многообразие этих факторов, воздействующих на космические аппараты, сложные энергетические спектры излучений, возможность воздействия отдельных факторов в различных сочетаниях и в разной временной последовательности — все это значительно затрудняет изучение и прогнозирование поведения материалов космических аппаратов в космосе. Интенсивные исследования в этой области, стимулированные запросами развивающейся космической техники, привели к созданию нового научного направления — космического материаловедения, в задачи которого входит экспериментальное и теоретическое исследование изменения физических свойств эксплуатационных характеристик материалов под действием факторов космического пространства и разработка средств защиты от этого воздействия. В подавляющем большинстве случаев, если речь идет не о металлах, изменение свойств начинается с изменения химического состава. Широкое использование композитных, тонкопленочных и других материалов позволяет считать радиационно-гетерогенные процессы главной причиной изменения физических и эксплуатационных характеристик.

Расширение сфер практического приложения космонавтики и космической техники неизбежно повышает требования к конструкционным материалам и ставит новые, порой неожиданные задачи для космического материаловедения. В качестве примера можно указать на проблему накопления электростатических зарядов на космических аппаратах, с которой пришлось столкнуться лишь в начале 70-х годов при запусках первых геостационарных искусственных спутников Земли с высотой орбиты 36 тыс. км.

Прежде всего кратко охарактеризуем факторы космического пространства и их изменение, которое возможно в результате вмешательства человека, и в частности, при ядерном взрыве в космическом пространстве [145].

Действие ионизирующих излучений на материалы и изделия разделяют на импульсное (кратковременное) и непрерывное. Различие их в том, что непрерывное действие излучения приводит к постепенному необратимому изменению свойств, тогда как импульсное (10^{-3} – 10^{-7} с) наряду с необратимыми изменениями, вследствие большой мощности дозы, создает высокую плотность ионизации как в окружающей среде, так и в самом материале и изделии, что, как правило, вызывает кратковременные обратимые изменения свойств.

Таблица 6.4. Энергетическое распределение γ -квантов на 1 акт деления ядра ^{235}U [145]

Диапазон энергий, МэВ	Число γ -квантов на 1 акт деления	Диапазон энергий, МэВ	Число γ -квантов на 1 акт деления
0,25–0,75	3,1	3,75–4,25	0,065
0,75–1,25	1,9	4,25–4,75	0,024
1,25–1,75	0,84	4,75–5,25	0,019
1,75–2,25	0,55	5,25–5,75	0,017
2,25–2,75	0,29	5,75–6,25	0,07
2,75–3,25	0,15	6,25–6,75	0,04
3,25–3,75	0,062		

Ядерный взрыв в космическом пространстве не создает разрушающей взрывной волны. Его поражающее действие сосредоточено главным образом в импульсном излучении большой мощности. При ядерном взрыве мощностью 1 кт тротилового эквивалента происходит $1,45 \times 10^{23}$ актов деления ядер ^{235}U или ^{239}Pu . На один акт деления этих ядер создается 2–3 нейтрона* и 6–7 γ -квантов. Энергетический спектр мгновенных нейтронов простирается от 0 до 14 МэВ с максимумом 0,7 МэВ и средним значением около 2 МэВ.

Поток нейтронов на различных расстояниях от эпицентра ядерного взрыва в космическом пространстве с плотностью атмосферы ρ_v оценивают по приближенной формуле

$$|J_n| \simeq 7,5 \cdot 10^{22} \frac{q_T}{l^2} \exp\left(-\frac{\rho_v l}{170\rho_{v0}}\right), \quad (6.5)$$

где q_T — тротильный эквивалент, кт; ρ_{v0} — плотность атмосферы при 273 К и 10^5 Па. График зависимости потока нейтронов от расстояния показан на рис. 6.5.

При делении ядер, как известно, образуется и γ -излучение. Но кроме того, γ -излучения возникают и при захвате быстрых нейтронов другими ядрами, например ядрами азота. Энергетическое распределение в форме числа γ -квантов на акт деления приведено в табл. 6.4.

Импульс γ -излучения от деления ядер распространяется с большой скоростью и достигает объекта раньше импульса нейтронов. Временной интервал между этими импульсами (в с) изменяет мощность дозы.

* Образование нейтронов происходит двумя путями — в реакции деления активных ядер и в фотоядерных реакциях в различных других элементах. В первом случае нейтроны называются мгновенными, так как время их образования равно времени деления, во-втором, называются задержанными нейтронами. Общее количество последних не более 1%.

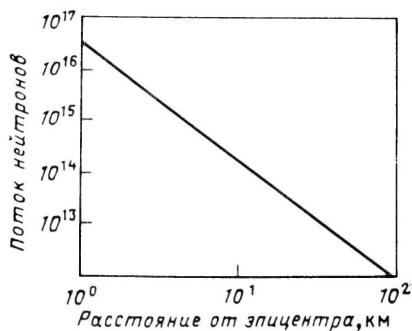


Рис. 6.5. Изменение потока нейтронов ядерного взрыва мощностью 1 Мт в зависимости от расстояния до эпицентра

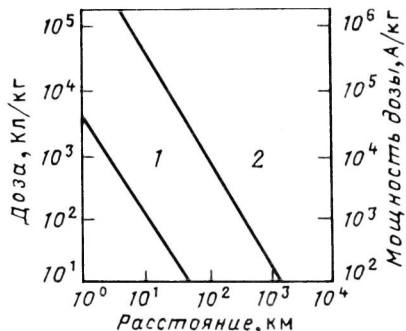


Рис. 6.6. Зависимость дозы (1) и мощности дозы (2) γ -излучения ядерного взрыва мощностью 1 Мт от расстояния до эпицентра

Величина его определяется формулой

$$\Delta t = l \left(\frac{\beta}{13,8 \sqrt{\epsilon_{n \max}}} - \frac{1}{c} \right), \quad (6.6)$$

где $\epsilon_{n \max}$ — максимальная энергия нейтрона, МэВ; β — константа; c — скорость света; l — расстояние от эпицентра ядерного взрыва.

Зависимость дозы и мощности дозы от расстояния до эпицентра ядерного взрыва показана на рис. 6.6, где доза равна сумме доз мгновенного, захватного и осколочного γ -излучений. Мощность дозы (в А/кг) можно также найти по формуле

$$\dot{P}_{D\gamma} = 2,58 \cdot 10^{11} \frac{q_T}{l^2}. \quad (6.7)$$

В течение 1 мин после ядерного взрыва число запаздывающих и захватных γ -квантов оказывается примерно в 100 раз больше числа мгновенных γ -квантов деления, действующих в течение 10^{-7} с — длительности импульса деления. В результате мощность дозы γ -излучения ядерного взрыва будет определяться в основном мгновенным γ -излучением, а доза — захватным и осколочным.

В отсутствие ядерного взрыва источниками ионизирующих излучений в космическом пространстве являются: а) космическое излучение, включающее в себя первичное галактическое излучение и солнечное космическое излучение, возникающее при интенсивных хромосферных вспышках на Солнце; б) радиационные пояса Земли (естественные и искусственные), расположенные на расстояниях от 600 км до 60 тыс. км от поверхности Земли.

Первичное космическое излучение, приходящее из далекого космоса, состоит на 90% из протонов, 9% α -частиц и около 1% более тяжелых ядер*. Энергия этих частиц изменяется от 10^2 – 10^3 до 10^{13} – 10^{14} МэВ, но плотность потока очень мала. Доза облучения, получаемая объектом за год, составляет 10^{-2} – 10^{-1} Гр.

Хромосферное солнечное излучение продолжается не более 4 сут. Оно также на 85% состоит из протонов. Остальную часть составляют α -частицы и ядра легких элементов, входящих в состав Солнца. Максимальная энергия достигает 10^2 МэВ. При больших вспышках плотность потока составляет примерно 10^6 см $^{-2}$ · с $^{-1}$. За время солнечной вспышки длительностью около 1 сут поток протонов с $\epsilon \gtrsim 30$ МэВ достигает значения порядка 10^{10} см $^{-2}$, а с $\epsilon \gtrsim 5$ МэВ — порядка 10^{11} см $^{-2}$. Максимально возможные годовые дозы для протонов солнечного излучения (ветер) составляют 10– 10^2 Гр на поверхности объекта и 1,0–10 Гр за защитой толщиной 1 г/см 2 .

Искусственные радиационные пояса земли образуются в результате ядерных взрывов в верхних слоях атмосферы и имеют конечный срок существования. Естественный же существует постоянно.

Естественный радиационный пояс разделяют на внутренний и внешний. Первый состоит главным образом из протонов с ϵ от 1 до 700 МэВ и располагается на высоте от 600 до 1500 км от поверхности Земли. Внешний радиационный пояс состоит из электронов с энергией от 0,1 до 5 МэВ с максимумом в распределении по энергии, приходящимся на 500 кэВ. Внутренний радиационный пояс относительно стабилен, тогда как внешний зависит от активности Солнца. Дозы, обусловленные излучениями внутреннего и внешнего радиационных поясов на поверхности космических аппаратов и за защитой толщиной 1 г/см 2 , приведены в табл. 6.5 [145]. Из данных таблицы следует вывод, что электроны естественных радиационных поясов Земли дают несущественный вклад в общую экспозиционную дозу внутри космических аппаратов.

Искусственный радиационный пояс в основном состоит из электронов β -распада осколков деления ядер. В зависимости от места, характера и мощности ядерных взрывов искусственные радиационные пояса будут иметь различное пространственное расположение, интенсивность и время существования.

Наиболее мощный искусственный радиационный пояс был образован 9.07.1962 г. после ядерного взрыва в верхних слоях термоядерного заряда мощностью 1,4 Мт по программе "Старфин". Максимальная плотность потока электронов с $\epsilon \gtrsim 0,04$ МэВ в этом слое достигала 10^9 см $^{-2}$ · с $^{-1}$. Средняя часть пояса была на высоте 800, толщина его составляла 650, а ширина около 6500 км. Изменение мощности дозы, измеренной по поглощению электронов во времени, показано на

* Ядра с $z = 3$ –5 составляют 0,15%; $z = 6$ –9 — 0,6% и $z = 10$ –30 — 0,12%.

Таблица 6.5. Доза облучения во внутреннем и внешнем радиационных поясах

Радиационный пояс	Тип излучения	Энергия частиц, МэВ	Доза излучения за 1 год	
			на поверхности космического аппарата, Гр	за защитой* в 1 см ² , Гр
Внутренний	Протоны	$10^{-3}-7 \cdot 10^2$	10^8	10^3
	Электроны	$2 \cdot 10^{-2}-1$	10^{10}	0
	Тормозное излучение	$2 \cdot 10^{-2}-1$	10^3	$10 \div 10$
Внешний	Электроны	$2 \cdot 10^{-2}-5$	10^9-10^{14}	10
	Тормозное излучение	$2 \cdot 10^{-2}-5$	10^3-10^5	$10^2 \div 10^4$

*В эксперименте изучена защита из Al. При других видах защиты необходимо ввести поправки (обычно малые) на коэффициент поглощения данного вида излучения.

рис. 6.7. Проведенная по этим данным оценка дозы за 1 год нахождения космического аппарата в этом поясе может составить 10^6-10^7 Гр на поверхности и 10^3-10^6 Гр за защитой в 1 г/см².

Для расположенных на поверхности космических аппаратов материалов не менее существенно обычное излучение Солнца — инфракрасной, видимой и УФ-части спектра. Вне атмосферы мощность этого излучения составляет 1,4 кВт/м². Около 9% энергии приходится на УФ-область спектра ($100 \leq \lambda \leq 400$ нм). Остальная часть примерно поровну делится между видимой (400–760 нм) и ИК (760–5000 нм) областями спектра. В табл. 6.6 приведены абсолютные и относительные значения плотности энергии.

Физико-химические изменения в веществе вызывают главным образом кванты УФ-диапазона. Однако на поверхности полупроводников могут происходить изменения, вызываемые и квантами видимого диапазона (см. гл. 4). В металлах же кванты видимого и ИК-диапазонов изменяют только температуру.

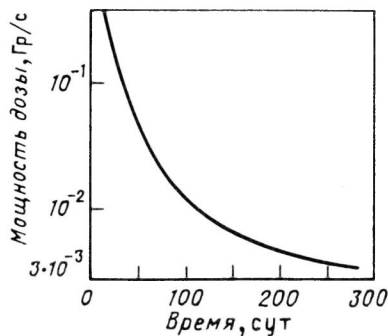


Рис. 6.7. Изменение мощности дозы от потока электронов от времени после ядерного взрыва мощностью 1,4 Мт на высоте 400 км (для круговой полярной орбиты)

Таблица 6.6. Распределение энергии в спектре электромагнитного излучения Солнца [144]

Интервал длин волн, нм	Плотность потока энергии, Вт/м ²	Доля общего потока, %	Энергия квантов, эВ
УФ-диапазон			
10–225	0,4	0,03	124–5,5
225–300	17	1,2	5,5–4,1
300–400	109	7,8	4,1–3,1
100–400	126	9,0	124–3,1
Видимый			
400–500	201	14,3	3,1–2,5
500–600	193	13,8	2,5–2,1
600–760	250	17,9	2,1–1,6
400–760	644	46,1	3,1–1,6
ИК-диапазон			
760–1000	241	17,3	1,6–1,2
1000–3000	357	25,6	1,2–0,4
3000–5000	21	1,5	0,4–0,2
760–5000	619	44,4	1,6–0,2

Таблица 6.7. Параметры состояния атмосферы на различных высотах от поверхности Земли [144]

Высота, км	Давление, Па	Плотность, г/см ³	Температура, К	Концентрация частиц, см ³
200	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-13}$	1200	$7 \cdot 10^9$
300	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	1500	$8 \cdot 10^8$
500	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-16}$	1600	$2,5 \cdot 10^7$
1000	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	1600	$1,5 \cdot 10^5$
2000	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-19}$	1800	$2 \cdot 10^4$
3000	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-19}$	2000	$1 \cdot 10^4$
5000	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-20}$	3000	$4 \cdot 10^3$
10 000	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-20}$	15 000	$1 \cdot 10^3$
20 000	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-21}$	50 000	$1 \cdot 10^2$
30 000	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-22}$	100 000	$1 \cdot 10^2$
50 000	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-22}$	200 000	3–4

Следующим фактором космического пространства является вакуум. Табл. 6.7 дает представление о параметрах состояния атмосферы на различных высотах от поверхности Земли.

Орбитальные полеты протекают обычно в интервале 200–400 км. В самые верхние слои запускаются геостационарные космические аппараты, искусственные спутники. Температура атмосферы в верхних

слоях достаточно высока, однако тепловой поток в космических аппаратах обычно мал из-за низкой плотности частиц. Выше 20 000 км температура настолько высока, что газ находится в виде плазмы. Выше 30 тыс. км плотность частиц мало отличается от таковой в космосе (в межзвездном пространстве). Ионизация частиц в околоземном и космическом пространстве приводит к возникновению заряжения космических аппаратов и образованию электрических полей между различными их внешними элементами.

На находящийся в плазме космический аппарат попадают заряженные частицы, энергия которых достаточна для выбивания вторичных электронов. Коэффициенты вторичной электрон-электронной или ион-электронной эмиссии зависят от рода материала, степени чистоты его поверхности, энергии первичных частиц и других менее существенных факторов. С ростом энергии падающих частиц коэффициент вторичной электрон-электронной эмиссии сначала возрастает, а затем, достигнув максимального значения, начинает уменьшаться. Для металлов этот коэффициент обычно составляет 1–1,5, а максимум приходится на значение $\epsilon_{\text{макс}} \simeq 500$ эВ. Для диэлектриков значение его в 2–3 раза выше. Аналогичное действие оказывают и УФ-кванты (фотоэмиссия). Плотность тока фотоэмиссии с освещенной поверхности космического аппарата равна 10–50 мА/м².

Под действием всех этих потоков космический аппарат приобретает некоторый электрический заряд, знак и величина которого зависят от соотношения интенсивностей различных процессов, обуславливающих приток зарядов на поверхность аппарата и сток с нее положительных и отрицательных зарядов. Основные составляющие — это ток электронов и ионов из окружающей плазмы; ток вторичной электрон-электронной эмиссии с поверхности, вызванной первичными токами; ток фотоэмиссии с освещенной стороны космического аппарата.

Результирующий электрический потенциал поверхности космического аппарата определяется условием динамического равновесия. Изменение любого параметра, влияющего на равновесие, будь то изменение вторичной эмиссии или энергия частиц плазмы, повлечет за собой смещение стационарного состояния с изменением потенциала поверхности аппарата. Очевидно, что максимальное значение стационарного потенциала определяется температурой окружающей плазмы (или энергией заряженных частиц). На низких околоземных орбитах (в ионосфере) энергия частиц плазмы составляет 0,1–0,3 эВ, а концентрация их невелика. Поэтому невелик и заряд космического аппарата*. На высотах в 20–30 тыс. км характеристики плазмы сильно зависят от уровня геомагнитной активности. Во время магнитной бури на эти высоты со

*В ионосфере потенциал космического аппарата главным образом определяется равенством тока электронов из плазмы и фотоэмиссией.

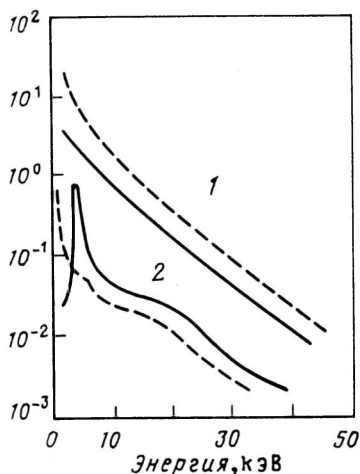


Рис. 6.8. Смещение энергетических спектров электронов (1) и протонов (2) по данным искусственного спутника Земли АТС-5. Сплошные линии — при отрицательном заряде в тени Земли; пунктирные линии — на освещенной части орбиты

стороны хвоста магнитосферы вторгаются потоки плазмы с энергией частиц от 5 до 30 кэВ при плотности до $10^{14} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Электронный ток, падающий на поверхность токов, что на освещенных участках он еще достаточно полно компенсируется током фото-

эмиссии, но в отсутствие освещения отрицательный потенциал космического аппарата повышается примерно до 10–20 кВ.

На рис. 6.8 показаны энергетические спектры электронов и протонов магнитосферной плазмы, полученные во время полета геостационарного спутника — АТС-5 до его входа в тень Земли и после этого. Видно, что после входа искусственного спутника Земли в тень энергетические спектры сместились по шкале энергии в противоположные стороны. По этим данным можно сделать вывод, что спутник в тени Земли заряжается до $\varphi \simeq 4,2 \text{ кВ}$.

Хотя потенциал поверхности космического аппарата и изменяет условия взаимодействия его с плазмой, но, казалось бы, не создает серьезной опасности для работы большинства бортовых систем. Это было бы верно, если бы вся поверхность космического аппарата была изготовлена из металла. Но так как 80–90% поверхности космического аппарата покрыто диэлектриками, поверхность освещенной и неосвещенной частей заряжается до различных потенциалов.

Дифференциальная зарядка облегчается, если на поверхности космического аппарата используют материалы с различными коэффициентами вторичной эмиссии при сложной геометрической форме. Возникающие разности потенциалов могут приводить к поверхностным и другим видам пробоя, создающим электромагнитные оптические, акустические и другие помехи для работы бортовых систем и космического аппарата в целом.

Впервые с этим явлением столкнулись в начале 70-х годов при эксплуатации геостационарных искусственных спутников Земли. В работе их аппаратуры наблюдали большое количество аномалий — самопроизвольные переключения различных устройств, переориентацию антенн, выключения солнечных батарей и многое другое. Эти аномалии прояв-

лялись преимущественно в ночные и ранние утренние часы. Сначала эти эффекты не находили объяснения. В конце концов статистический анализ отказов и сбоев аппаратуры выявил корреляционную связь между аномалиями в работе и проникновением интенсивных потоков горячей плазмы в область геостационарной орбиты. Эта корреляция позволила установить связь между заряджением различных участков, пробоями между ними и аномалиями в работе искусственных спутников Земли. Разработка датчиков регистрации помех и измерителей напряженности поля у поверхности, их использование на геостационарных искусственных спутниках Земли, убедительно подтвердили возникновение электрических разрядов на борту космических аппаратов вследствие дифференциальной зарядки участков поверхности космических аппаратов.

Дифференциальную зарядку устранить трудно не только из-за сложной геометрии космических аппаратов, большого числа материалов с различными электрофизическими характеристиками, взаимовлияния отдельных участков и т.п., но и вследствие постоянного изменения поверхностных свойств под действием других факторов космического пространства, например вакуума.

В вакууме любой материал выделяет газы и пары, адсорбированные на его поверхности и абсорбированные в объеме. В последнем случае газовыделению предшествует диффузия абсорбированных частиц к поверхности. Наряду с этим происходит и сублимация самого материала. Скорость этих процессов зависит от температуры и свойств окружающей среды. Нагрев материала солнечным излучением может повышать температуру примерно до 500 К, при которой, например, Cu и Zn теряют в массе и уменьшаются по толщине почти на 0,1 мм в год.

Газовыделение и сублимация совместно с гравитационным взаимодействием приводят к образованию околокосмических аппаратов газового облака — собственной внешней атмосферы. Эта атмосфера видоизменяется из-за твердых частиц, отрывающихся от поверхности космического аппарата, утечек при шлюзовании, продуктов выхлопа двигателей ориентации; на нее действует солнечное электромагнитное и корпускулярное излучения и т.д. Следствием всех этих процессов, а также в результате фотоадсорбции и фотодесорбции, рассмотренных в гл. 4, состояние поверхности постепенно изменяется. На ней образуются микронеровности, микротрещины и микронеоднородности, а в итоге — изменяются механические, оптические и электрофизические параметры материалов.

Из-за собственной внешней атмосферы давление на поверхности космического аппарата может значительно превышать (иногда на несколько порядков) давление в невозмущенном окружающем космическом пространстве. Плотность собственной внешней атмосферы непостоянна во времени. В первые несколько дней после вывода аппарата на орбиту идет его интенсивное обезгаживание, вследствие чего плотность собственной

(массы) внешней атмосферы довольно высока. После этого плотность обычно стабилизируется на некотором уровне.

Например, в стационарном состоянии непрерывные потери массы американской станции "Скайлэб" были равны 10^{-1} г/с. Из этого количества $2 \cdot 10^{-2}$ г/с приходилось на утечки из гермоотсеков, что за сутки давало 1,7 кг потерь массы, и 10^{-3} г/с — на утечки ракетного топлива через клапаны двигателей. Остальные $\sim 80\%$ потерь массы были в основном обусловлены сублимацией различных неметаллических материалов, которых на этой станции было около 200, а их суммарная площадь составляла 23 000 м².

Воздействие вакуума и собственной внешней атмосферы на материалы и элементы аппаратуры сводится к следующим эффектам: 1) загрязнению поверхности осаждающимися продуктами (темновая и фотоадсорбция на диэлектриках); 2) увеличению светового фона в окрестности собственной внешней атмосферы вследствие рассеяния на частицах и люминесценции; 3) возрастанию токов утечки в открытых высоковольтных устройствах и снижению их электрической прочности. Первый и последний эффекты — результат поверхностных и в значительной степени радиационных процессов, в частности радиационной гетерогенной полимеризации.

Во время первого пилотируемого полета к Луне на "Аполлоне-8", через несколько часов после старта, было обнаружено загрязнение наружной поверхности иллюминаторов. А на четвертые сутки полета, когда космический аппарат находился уже на окололунной орбите, три из пяти иллюминаторов оказались очень сильно загрязненными.

Подобные явления характерны и для долговременных станций. На некоторых участках поверхности "Скайлэб" после 120 сут полета плотность массы осажденных продуктов собственной внешней атмосферы превышала 50 мкг/см², что соответствовало толщине слоя 0,2–0,3 мкм.

Космонавты Л.Д. Кизим, О.Г. Макаров и Г.М. Стрекалов, проводя осмотр станции "Салют-6" в декабре 1980 года, т.е. после более трех лет ее работы, отметили наличие пятен полупрозрачного коричневого осадка на стеклах иллюминаторов. Загрязнение зеркала субмиллиметрового телескопа БСТ-1М на этой станции было одной из причин ухудшения его работы. Для восстановления нормальной работоспособности телескопа на станцию был доставлен дополнительный усилитель.

Для снижения эффектов воздействия собственной внешней атмосферы на материалы, элементы и узлы бортовой аппаратуры принимаются определенные меры, которые можно разделить на активные и пассивные. Пассивные заключаются в рациональном выборе материалов, правильном их сочетании в элементах конструкций космических аппаратов, улучшении герметизации внутренних отсеков и применении специальных методов очистки и обезгаживания материалов.

Активные методы в основном направлены на предупреждение загрязнения поверхности космического аппарата в процессе эксплуатации.

К ним относятся применение различных перехватов-экранов, защитных козырьков и штормок. Заряженные компоненты загрязнений перехватываются электростатическими средствами.

Методы искусственной очистки основаны на усилении естественных процессов десорбции частиц с поверхности, происходящих при соударении с ионами, атомами и молекулами. При искусственном ускорении этих ионов подачей определенной разности потенциалов на очищаемые участки поверхности с помощью сеток скорость распыления загрязнений увеличивается примерно в 1000 раз. Другой способ — кратковременный нагрев поверхности.

Общей для всех космических аппаратов задачей является поддержание температурного режима в его объеме. Эта задача бывает часто достаточно сложной и решается обычно с помощью нанесения специальных материалов — терморегулирующих покрытий. В качестве таких покрытий используются различные краски, эмали, металлизированные пленки и т.п. Эти материалы характеризуются коэффициентом поглощения солнечного излучения α_s и степенью черноты.

Физической основой пассивных систем терморегулирования является баланс лучистого теплообмена космических аппаратов со средой, который включает в себя энергию, выделяемую внутри космических аппаратов различными бортовыми системами, Q_1 , энергию, падающую на него извне, Q_2 , и излучаемую энергию Q_3 :

$$c_T \frac{dT}{dt} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0, \quad (6.8)$$

где c_T — средняя теплоемкость.

Энергия, излучаемая поверхностью $S_{КА}$ в единицу времени, определяется температурой поверхности и коэффициентом излучения ϵ_r (T) или интегральной полусферической степенью черноты в соответствии с законом Стефана—Больцмана

$$Q_3 = S_{КА} \epsilon_r(T) \sigma_{СБ} T^4, \quad (6.9)$$

где $\sigma_{СБ}$ — постоянная Стефана—Больцмана.

В свою очередь степень черноты ϵ_r (T) определяется формулой

$$\epsilon_r(T) = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda} J_{\lambda r}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} J_{\lambda r}(\lambda, T) d\lambda}, \quad (6.10)$$

где $J_{\lambda r}(\lambda, T)$ — спектральная (монохроматическая) интенсивность излучения абсолютно черного тела, определяемая законом Планка; ϵ_{λ} — поглощательная (излучательная) способность вещества.

Основная доля энергии, падающая на космический аппарат извне, приходится на электромагнитное излучение Солнца и определяется интегральным коэффициентом поглощения a_s , интенсивностью J_s и площадью освещенной поверхности S_{\perp} , нормальной падающему потоку:

$$Q_2 = a_s J_s S_{\perp}, \quad (6.11)$$

где коэффициент поглощения солнечного излучения a_s равен:

$$a_s = \frac{\int_0^{\infty} a_{\lambda} J_s(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} J_s(\lambda) d\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} a_{\lambda} J_s(\lambda) d\lambda}{J_s}. \quad (6.12)$$

Здесь $J_s(\lambda)$ — спектральная интенсивность излучения Солнца; a_{λ} — полусферическая монохроматическая поглощательная способность, усредненная по всем освещенным материалам на поверхности.

С учетом этого уравнение баланса энергии принимает вид

$$c_T \frac{dT}{dt} = Q_1 + a_s J_s S_{\perp} - S_{KA} \epsilon_r(T) \sigma_{CB} T^4 = 0. \quad (6.13)$$

Из него следует, что для данной мощности, рассеиваемой бортовой аппаратурой космического аппарата, $Q_1 = \text{const}$ и температура определяется a_s и $\epsilon_r(T)$ поверхностного терморегулирующего покрытия.

На рис. 6.9 показаны значения этих параметров для различных материалов. Эффективный отвод тепла обеспечивают белые краски и металлизированные полимерные пленки, и наименьшее охлаждение достигается использованием специальных черных покрытий. Различные краски, используемые как терморегулирующие покрытия, представляют собой гетерогенные системы на основе оксидов металлов (ZnO , ZnTiO_2 и др.). Связующими веществами служат органические или кремнийорганические смолы. Рабочая толщина слоя, определяющая значения a_s и ϵ_r ($^{\circ}$) для белых терморегулирующих покрытий, составляет 50–100 мкм. Практически все используемые терморегулирующие покрытия относятся к классу диэлектриков, способствующих заряджению космического аппарата.

Уменьшение излучения тепла с поверхности может привести к сильному перегреву космического аппарата.

Так, вскоре после запуска в мае 1973 года "Скайлэб", в ее внутренних отсеках обнаружили повышение температуры до 323 К, а в один из последующих дней были отмечены кратковременные повышения до 410 К. Такой перегрев не только исключал нормальную работу экипажа, но и грозил полностью вывести из строя многие бортовые системы. Как выяснилось позже, перегрев станции произошел из-за срыва проти-

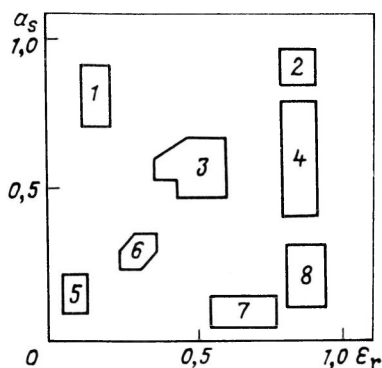


Рис. 6.9. Коэффициент поглощения a_s и степень черноты ϵ_r для различных материалов:

1 — специальное черное покрытие; 2 — черные краски; 3 — металлы с матовой поверхностью; 4 — серые и цветные краски; 5 — полированные металлы; 6 — краски на основе металлов; 7 — обратная сторона металлизированных полимерных пленок; 8 — белые краски

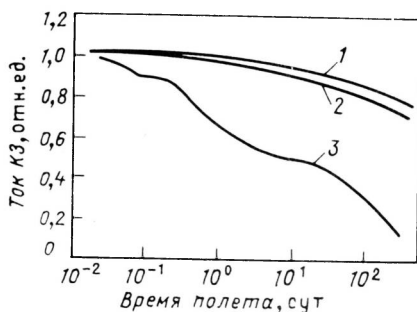


Рис. 6.10. Изменение тока КЗ солнечных батарей искусственного спутника Земли "Релей-1":

1 — под защитой из кварцевого стекла толщиной 1,5 мм; 2 — толщина стекла 0,75 мм; 3 — без защитного стекла

вометеоритного экрана с основного блока спутника во время запуска. Этот экран, изготовленный из алюминиевого листа толщиной 0,6 мм, одновременно должен был служить отражателем солнечного излучения.

Данный случай с отражателем является примером того, к каким последствиям может привести нарушение свойств терморегулирующего покрытия. Поэтому разработке надежных покрытий, которые могут обеспечить непрерывную работу космических аппаратов в течение 10–20 лет, уделяется большое внимание. Основная причина увеличения a_s у красок — это влияние всех факторов космического пространства. Солнечное УФ-излучение, электрические поля на поверхности, влияние собственной внешней атмосферы и другие факторы вызывают необратимые изменения — деградацию связующего, образование центров окраски в пигментах, изменение физико-механических свойств. Результатом этого является поглощение солнечного излучения в видимой области, что приводит к нарушению нормального режима работы.

Существенное значение для работы космического аппарата является энергообеспечение бортовой аппаратуры. Основные источники питания — солнечные батареи, состоящие из большого числа кремниевых фотопреобразователей, обеспечивающих напряжение 0,5–0,6 В при токе нагрузки 40–45 мА/см². Эффективность преобразования реально используемых солнечных батарей составляет 10–12%.

Радиационная стойкость p - n -переходов в Si довольно низкая (нарушения наблюдаются уже при дозах $10^3 - 10^4$ Гр). Основное изменение при облучении — увеличение обратных токов, что для солнечных батарей означает уменьшение полезной мощности.

На некоторых спутниках, пересекавших радиационные пояса Земли с незащищенными от излучения солнечными батареями, мощность уменьшалась на 20–25% всего за несколько часов полета. Подобные изменения наблюдали, например, при полете спутника "Электрон".

Для повышения радиационной стойкости сначала был выбран самый простой путь — использование стеклянных и кварцевых экранов — пластин толщиной 0,1–3 мм. Такая защита в натуральных условиях была испытана на американском спутнике "Рэлей-1" (апогей 7440 км, перигей 1320 км). В ходе полета сравнивались изменения параметров батарей за защитными стеклами и без них.

На рис. 6.10 показано изменение тока КЗ-преобразователей, характеризующего действующую в элементе ЭДС. Нетрудно определить, что двукратное уменьшение ЭДС отмечено уже через 1 сут полета, а примерно через 200 сут она составляет всего 10% первоначальной. За защитным стеклом через это же время элементы потеряли всего 20% первоначальной ЭДС. Этот способ, однако, сопряжен с увеличением массы. Защитные стекла неудобны еще и тем, что они могут загрязняться, во-первых, и заряжаться, приводя к пробоям, во-вторых.

Другой метод повышения радиационной стойкости кремниевых p - n -переходов — это введение в исходный материал атомов Li, которые, реагируя с наведенными дефектами, уменьшают эффективность захвата ими электронов и дырок, тем самым как бы "залечивают" их.

Бортовая аппаратура космических аппаратов в значительной степени состоит из электронных схем, в том числе и из ЭВМ. Они в свою очередь состоят, как известно, из полупроводниковых транзисторов, интегральных схем и т.п. Радиационная стойкость различных материалов и устройств электроники обсуждается в работе [145]. Поэтому целесообразно ограничиться кратким изложением радиационных повреждений униполярных транзисторов, среди которых имеются устройства, основанные на МДП-структурах, где поверхностные свойства проявляются наиболее четко.

Экспериментальные данные показывают, что изменение параметров МДП-структур связано с процессами, происходящими либо на границе раздела полупроводник–диэлектрик, либо в непосредственной близости от нее. Исследование радиационной стойкости этих устройств показало, что после облучения остаются два основных не исчезающих после прекращения облучения эффекта: смещение порогового напряжения в сторону больших отрицательных значений и изменение крутизны вольт-амперных и вольт-емкостных характеристик. Первый из этих эффектов связан с образованием положительного пространственного

заряда в слое диэлектрика, второй — с изменением плотности быстрых поверхностных состояний на границе раздела.

Одной из основных причин, вызывающих изменение параметров приборов с МОП-структурой при воздействии ионизирующих излучений, является создание положительного пространственного заряда в слое диэлектрика, модулирующего проводимость канала полевого транзистора. Присутствие такого заряда приводит к смещению характеристик прибора в сторону больших отрицательных напряжений. Величина и локализация пространственного заряда определяется напряжением смещения и его полярностью на затворе в процессе облучения. Такой эффект наблюдали при действии МОП-структур электронами, γ -излучением, рентгеновского излучения и нейтронов. В космических аппаратах наиболее сильно (табл. 6.5) влияют протоны и тормозное излучение.

Сдвиг характеристик транзисторов сопровождается обычно их искажением. Последнее обусловлено появлением при облучении быстрых поверхностных состояний. Если облучение МОП-структуры проводится при поданном смещении на затвор, то наведенный заряд линейно возрастает со смещением, т.е. в виде

$$Q_r = Q_{r_0} + CU_{зи},$$

где Q_{r_0} — заряд в диэлектрике при нулевом напряжении смещения на затворе; $U_{зи}$ — напряжение между затвором и истоком; C — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность емкости.

Теория, объясняющая поведение МДП-транзисторов при облучении, основывается на следующих экспериментальных результатах:

- 1) при облучении происходит образование объемного заряда в диэлектрике;
- 2) плотность заряда зависит от напряжения смещения на затворе, а ее зависимость от дозы определяется начальным выходом и предельным значением заряда;
- 3) предельная величина смещения не зависит от типа кремния, его ориентации, но зависит от условия выращивания и природы диэлектрика;
- 4) травление поверхности оксида показало, что объемный заряд расположен на расстоянии нескольких десятков нанометров от границы раздела Si—SiO₂ внутри слоя SiO₂;
- 5) объемный заряд нейтрализуется введением электронов из валентной зоны Si в SiO₂;
- 6) объемный заряд не зависит от мощности дозы и определяется только поглощенной дозой.

Процесс образования зарядов описывают следующим образом [145]. В слое диэлектрика при облучении образуются электрон-дырочные пары. Если к затвору приложено напряжение, то вследствие большей подвижности электронов они вытягиваются на положительный элект-

род, а дырки захватываются ловушками. Если в диэлектрик не поступают электроны, в нем образуется положительный заряд. Этот заряд создает компенсирующее электрическое поле. Заряд в диэлектрике Q_r индуцирует, в свою очередь, образование аналогичного заряда как в кремнии, Q_s , так и в металлическом электроде, Q_m . Величины этих зарядов определяются условием электронейтральности:

$$Q_r + Q_s + Q_m = 0. \quad (6.14)$$

Количественный анализ, основанный на приведенных выше соображениях, должен включать в себя свойства двух границ раздела в неравновесном состоянии, т.е. при облучении, и влияние электрического поля на эффективность разделения геминальных электрон-дырочных пар. Необходимо также учесть различие подвижностей электронов и дырок и наличие акцепторных и донорных уровней в SiO_2 , особенно на границе раздела Si-SiO_2 . Концентрация примесных уровней вблизи этой межфазной границы, очевидно, зависит от способа приготовления оксида. Приведенные в работе [135] модели образования заряда не дают возможности объяснить все экспериментальные закономерности.

Повышение радиационной стойкости транзисторов и интегральных схем со структурой МДП — одна из важнейших задач современной микроэлектроники. Главный путь решения этой задачи — найти способы снижения скорости образования заряда в диэлектрике затвора и уменьшения плотности поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик—полупроводник.

В настоящее время основные усилия направлены на поиски новых диэлектриков затвора, в которых скорость накопления заряда при облучении была бы минимальной. Обнадешивающие результаты дает использование диэлектриков со структурой SiO_2 , таких, как Si_3N_4 и Al_2O_3 . Скорость накопления заряда в этих диэлектриках при облучении существенно меньше, чем в SiO_2 . Одной из причин может быть более высокая, чем у SiO_2 , проводимость таких диэлектриков, вследствие чего возможна частичная компенсация положительного заряда электронами проводимости из металла. Во всяком случае, в структурах типа МНОП (металл—нитрид кремния — диоксид кремния — полупроводник) скорость накопления объемного заряда в диэлектрике затвора при облучении значительно меньше, чем увеличение плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник—диэлектрик. Механизм возникновения поверхностных состояний в МДП-структурах изучен недостаточно. Известно, однако, что основными причинами увеличения плотности поверхностных состояний при облучении могут быть: 1) разупорядоченная структура переходной области и наличие в ней примеси; 2) заряды в пределах оксидного слоя; 3) наличие вакансий в переходном слое.

Скорость роста плотности поверхностных состояний при облучении пытались уменьшить введением легирующих примесей, в частности примесей хрома. Хотя этим способом не удалось подавить рост порогового напряжения при облучении, плотность поверхностных состояний в образцах с $\text{SiO}_2(\text{Cr})$ или $\text{SiO}_2(\text{Al})$ оказалась в 2–3 раза меньшей. Другой способ – легирование диэлектрика ионами азота методом имплантации при энергии 50 кэВ.

Имеются данные об использовании оксинитрида (SiON) в качестве диэлектрика затвора. При отрицательном смещении на затворе $\leq 2,8 \cdot 10^5$ В/см и положительном $\leq 1,5 \cdot 10^6$ В/см в таких структурах не происходит значительного изменения порогового напряжения.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в принципе проблема повышения радиационной стойкости МДП-транзисторов и интегральных схем может быть решена на основе выбора соответствующих диэлектрических покрытий и их дополнительного легирования компенсирующими примесями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К гл. 1

1. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы: Пер. с англ./ Под ред. В.К. Семенченко. М.: Мир, 1974.
2. Tamm I.E.// Phys. Z. Sowiet., 1932. Vol. 1. P. 733.
3. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: / Пер. с англ./ Под ред. Ж.И. Алферова. М.: Мир, 1983. Т. 1, 2.
4. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/ Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
5. Benson G.C., Balk P., White P.// J. Chem. Phys., 1959. Vol. 31, N 1. P. 109–120.
6. Benson G.C., Freeman P.I., Jempsey E.// J. Chem. Phys., 1969. Vol. 39, N 1. P. 302–309.
7. Benson G.C., Claxton T.A.// J. Chem. Phys., 1968. Vol. 48, N 3. P. 1356–1362.
8. Tsang Y.W., Falicov L.M.// Phys. Rev., 1975. Vol. B12, N 6. P. 2441.
9. Welton-Cook M.R., Prutton M.// Surf. Sci., 1977. Vol. 64, N 3. P. 633–640.
10. Kahn A.// Surf. Sci. Reports, 1983. Vol. 3, N 4/5. P. 193–300.
11. Duke C.B.// Appl. Surf. Sci., 1982. Vol. 1, N 11/12.
12. Duke C.B.// J. Vacuum Sci. Technol., 1983. Vol. B1, N 2. P. 732.
13. Powell R.A., Spicer W.E., Mc Menamin J.C.// Phys. Rev., 1972. Vol. B6, N 5. P. 3056.
14. Haneman D.// Phys. Rev., 1961. Vol. 121, N 2. P. 1093.
15. Redondo A., Coddard III W.A., McGrill T.C.// Surf. Sci., 1983. Vol. 132, N 1. P. 49–61.
16. Pandey K.C.// Phys. Rev. Letters, 1981. Vol. 47, N 18. P. 1913.
17. Bullett D.W.// Phil. Magazine, 1985. Vol. 51, N 2. P. 223–241.
18. Hansson G.V., Uhrberg R.I.G., Nichols J.M.// Surf. Sci., 1983. Vol. 132, N 1. P. 31–39.
19. Surf. Sci., 1983. Vol. 132, N 1. P. 40–45/ F. Houzay, G. Guichar, R. Pinchaux, G. Jezequel, F. Solal, A. Barsky, P. Steiner, Y. Petroff.
20. Lüth H., Ritz A., Matz R.// Surf. Sci., 1983. Vol. 132, N 1. P. 46–48.
21. Himpel F.J., Fauster Th., Hollinger G.// Surf. Sci., 1983. Vol. 132, N 1. P. 22–30.
22. Pollmann J.// Phys. Rev. Letters, 1982. Vol. 49, N 15. P. 1649.
23. Pandey K.C.// J. Vacuum Sci. Technol., 1983. Vol. A1, N 3. P. 1099.
24. McRae E.G.// Surf. Sci., 1983. Vol. 124, N 1. P. 106–112.
25. Cardillo M.J.// Phys. Rev., 1981. Vol. B23, N 8. P. 4271.

К гл. 2

26. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983.
27. Tsukuda M., Adachi H., Satako C.// Progr. Surf. Sci., 1983. Vol. 14, N 2. P. 175–200.
28. Kassim H.A., Matthew J.A.D., Green B.// Surf. Sci., 1978. Vol. 74, N 1. P. 109–124.

29. Авотиньш Ю.Э., Бугаенко Л.Т., Дзелме Ю.Р., Тиликс Ю.Е. Люлюминесценция. Рига: Зинатне, 1984. С. 44–51.
30. Юрик Т.К. — Автореф. учен. степени канд. хим. наук. М., 1983.
31. Wolf D.// Rad. Effects, 1983. Vol. 75, N 1–4. P. 203–209.
32. Ibid. P. 1–6/ G. Farlow, A. Blose, S.J. Feldott, B. Lounsberry, L. Slifkin.
33. Голосовский М.А., Сойфер Я.М. Сб.: Тезисы докладов V Всесоюзн. совещ. по рад. физике и химии ионных кристаллов. Рига. 4–6 окт., 1983. ч. II. С. 425.
34. Зуев Л.Б.// Поверхность. Физ., Хим., Мех., 1983, № 2. С. 56–60.
35. Pandey K.C.// Phys. Rev. Letters, 1982. Vol. 49, N 2. P. 223.
36. Jacobi K.// Surf. Sci., 1983. Vol. 132, N 1/3. P. 1–21.
37. Williams R.H.// Ibid., N 1/4. P. 122–142.
38. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния: Пер. с англ. / Под ред. д-ра физ.-мат. наук Д.А. Киржница. М.: Мир, 1973. С. 119.
39. Heiland G., Lüth H. Adsorption on Oxides. In: The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Vol. 3, Chemisorption Systems/ Eds: D.A. King, D.P. Woodruff. Amsterdam, 1984. P. 137–223.
40. Göpel W., Pollemann J., Ivanov I., Reihel B.// Phys. Rev., B: Condens Matter. 1982. Vol. 26, N 6. P. 3144–3150.
41. Unertl W.N., Blakely J.M.// Surf. Sci., 1977. Vol. 69, N 1. P. 23–52.
42. Linc Oxide. In: Current Topics in Material Science, Vol. 7, 1981/ Hirschwald W. e.a./ Ed. E. Kaldis, Amsterdam.
43. Henrich V.E.// Progr. Surf. Sci., 1983. Vol. 14, N 2. P. 175–200.
44. Katnani A.D., Margaritondo G.// Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1983. Vol. 28, N 4. P. 1944–1956.
45. Pantelides S.T., Fischer B., Pollak R.A., Di Stefano T.H.// Solid State Commun., 1977. Vol. 21, N 12. P. 1003–1010.
46. Trukhin A.N.// Phys. stat. sol. (b), 1978. Vol. 86, N 1. P. 67–75.
47. Yndurain F. Solid State Commun., 1978. Vol. 27, N 1. P. 75–80.

Кгл. 3

48. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства и применение/ Под ред. В.Н. Ласкорина. М.: Атомиздат, 1977. С. 98–105.
49. Morimoto T., Suda Y. Adsorption Gas-Solid and Liquid-Solid Interfaces. Proc. Intern. symp., Aixen-Provence. Sept. 21–23, 1981. Amsterdam, 1982. P. 147–152.
50. Шамонина Н.Ф., Котов А.Г., Богданов А.П., Сухов Ф.Ф.// Высокомолек. соед., 1974. Т. 16. Б. № 6. С. 594–598.
51. Канторович Л.Н., Шлюгер А.Л.// Хим. физика, 1982. № 10. С. 1341–1348.
52. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.J.// J. Chem. Phys., 1973. Vol. 59, N 11. P. 5842–5850.
53. Король Э.Н., Посудиевский О.Ю.// Поверхность. Физ., Хим., Мех., 1984. № 6. С. 56–64.
54. Heiland G., Lüth H.// Adsorption on Oxides. In: The CHEMICAL Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, 1984. Vol. 3. P. 137–223/ Eds. D.A. King, D.P. Woodruff.
55. Bonasewicz P., Littbarski R., Grunze M. Adsorption Phenomena. In: Current Topics in Material Science/ Ed: E. Kaldis, 1981, Vol. 7. North-Holland Publ. Comp. Zinc Oxide. P. 371–409.
56. Göpel W., Rocker G., Fierrabend R.// Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1983. Vol. 28, N 6. P. 3427–3438.
57. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: ГИТТЛ, 1956. С. 74–78.
58. Knözinger H., Ratnasamy P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. In: Catal. Rev.-Sci. Eng., 1978. Vol. 17(1). P. 31–70.
59. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969.

60. J. Phys. Chem., 1984. Vol. 88, N 23. P. 5752–5759/ P. Greerlings, N. Tariel, A. Botrel, R. Lissilour, W. Morsier.
 61. Fleisher M.B., Golender L.O., Shimanskaya M.V.// React. Kinet. Catal. Letters, 1984. Vol. 24, N 1/2. P. 25–29.

К гл. 4

62. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: 1960.
 63. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: Пер. с нем./ Под ред. А.Б. Шехтера. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, 1963.
 64. Bauer E., Neuweiler C.// Helv. Chim. Acta, 1927. Vol. 10. P. 901.
 65. Басов Л.Л., Солоницын Ю.П., Теренин А.Н.// Докл. АН СССР, 1965. Т. 164. С. 122.
 66. Пшежецкий С.Я., Мясников И.А.// Там же, 1954. Т. 99. С. 125.
 67. Кинетика и катализ, 1976, Т. 17. Вып. 5. С. 1267–1272/ Ю.П. Солоницын и др.
 68. Сб. Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы. Тезисы докладов. Кемерово: КемГУ, 1982.
 69. Сб. Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы. Тезисы докладов. М.: Наука, 1976.
 70. Сб. Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы. Тезисы докладов. Кемерово: КемГУ, 1979.
 71. Сб. Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Кемерово: КемГУ, 1986.
 72. Wang Y.X., Ohuchi E., Holloway R.J.// J. Vac. Sci. Technol., 1984. Vol. A2, N 2. P. 732–737.
 73. Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоатомиздат, 1982.
 74. Спицин В.И., Громов В.В. Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел. М.: Атомиздат, 1973.
 75. Александров А.Б., Нечаев А.Ф.// Журн. физ. химии, 1984. Т. 58. № 5. С. 1108–1111.
 76. Васильев И.А., Лебедев А.В., Нечаев А.Ф. Сб.: Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1979.
 77. Александров А.Б., Васильев И.А., Нечаев А.Ф.// Журн. прикладн. спектроскопии. 1977. Т. 27. Вып. 6. С. 1105–1107; 1982. Т. 36. Вып. 4. С. 676–678.
 78. Басов Л.Л., Рябчук В.К., Солоницын Ю.П. В кн.: Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. Вып. 7. С. 3–48.
 79. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969.
 80. J. Chem. Phys. 1979. Vol. 69, N 9. P. 4601–46/ T. Sasaki, R.S. Williams, J.S. Wong, D.A. Shirley.
 81. Журн. физ. химии, 1984. Т. 58. Вып. 5. С. 1122–1126/ Ф.А. Дзюбенко, В.Н. Мухин, А.Г. Котов, Л.В. Колесников, С.Т. Никонов.
 82. Абкин А.Д., Шейнкер А.П., Герасимов Г.Н. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973.
 83. Котов А.Г., Громов В.В.// Химия высок. энергий, 1985. Т. 19. № 4. С. 312–325.
 84. Hummel A.// Rad. Chem., 1973. Vol. 4, N 1. P. 1.
 85. Eibner F.// Chem. Z., 1911. Bd. 35. S. 753, 774.
 86. Веселовский В.И., Шуб Д.М.// Журн. физ. химии, 1952. Т. 26. № 3. С. 509–514.
 87. Шуб Д.М. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1955.

88. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии/ С.Я. Пшижецкий, А.Г. Котов, В.А. Рочинский, В.И. Тупиков. М.: Химия, 1972.
89. Хван О. Ин. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1985.
90. Котов А.Г., Ляпина Т.Г.// Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 1. С. 135.
91. Агеев В.Н., Касабов С.Г.// Поверхность. Физ., Хим., Мех., 1983. № 12. С. 31.
92. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках/ Г.М. Жаброва и др. М.: Мир, 1969.
93. Залевская Р.И., Цветков Ю.Д.// Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 4. С. 542.
94. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н.// Успехи физ. наук. 1985. Т.147. Вып. 4. С. 675–745.
95. Клишпонт Э.Р., Кириухин В.П., Милинчук В.К. Обзорная информация. Сер. Радиационная стойкость органических материалов. Радиационно-химические процессы в полимерах при высоких давлениях. М.: НИИТЭХИМ, 1982.
96. Серков Н.В., Еремин Л.П.// Химия выс. энергии, 1986. Т. 20. № 4. С. 347.
97. Салихов К.М. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени д-ра физ.-мат. наук. Казань, 1974.
98. Чегодаев П.П. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Обнинск, 1974.
99. Ахвледзиани И.Г., Ахвледзиани З.Г. Сб.: 5-е Всесоюз. совещание по радиацион. физике и химии ионных кристаллов. Тезисы докладов. Рига, 4–6 окт., 1983. С. 241.
100. Каплан И.Г., Митерев А.М.// Химия выс. энергии, 1985. Т. 19. № 3. С. 208.
101. Fano U.// Phys. Rev., 1960. Vol. 118, N 2. P. 451.
102. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы/ Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1971.
103. Иванов А.А., Соболева Т.К. Неравновесная плазмохимия. М.: Атомиздат, 1978. С. 93.
104. Ishida K.// Z. Physik, 1979. Bd 33. S. 191.

К гл. 5

105. Берзина И.Г., Наумов А.Ф., Савинцев П.А.// Кристаллография, 1961. Т. 6. С. 460–465.
106. Колонцова Е.В., Жестовская М.И.// Кристаллография, 1960. Т. 5. С. 56–60.
107. Шварц К.К., Калнинь Д.О., Фелдмане Э.Э. В кн.: Радиационная физика. Ионные кристаллы. Рига: Зинатне, 1965. Т. 3. С. 3–11.
108. Gromov V.V., Spitsyn V.I.// J. Res. Inst. for Catalysis, Hokk. Univ. (Japan), 1971. Vol. 19, N 1. P. 1–16.
109. Берзина И.Г., Наумов А.Ф., Савинцев П.А.// Изв. Томск. политех. ин-та. 1962. Т. 122. С. 39–44.
110. Наумов А.В. В кн.: Действие излучений на материалы. Вып. 2. Новосибирск, Межвузовский сборник трудов, 1963. С. 108–111; Наумов А.В., Савинцев П.А.// Изв. Томск. политех. ин-та, 1965. Т. 140–153. С. 177–184.
111. Берзина И.Г., Берман И.Б.// Кристаллография, 1962. Т. 7. С. 330.
112. Jech C., Kelly R. In: Colloq. Internat. applic. faisceaux ioniques technol. semi-cond. Grenoble, 1967. P. 305–309.
113. Берзина И.Г., Савинцев А.П.// Кристаллография, 1962. Т. 7. С. 159. Изв. Томск. политех. ин-та, 1962. С. 122–129.
114. Громов В.В. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел. М.: Атомиздат, 1976.
115. Гусев А.Л., Калязин Н.Н., Нечаев А.Ф. В кн.: Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ. Л.: Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981. С. 118–128.
116. Калязин Н.Н., Нечаев А.Ф.// Там же, 1983. С. 80–89.

117. Калязин Н.Н. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, Л., 1984.
118. Спицын В.И., Громов В.В. Физико-химические свойства радиоактивных твердых тел. М.: Атомиздат, 1973.
119. Громов В.В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1983.
120. Громов В.В.// Журн. физ. химии, 1980. Т. 54. С. 2161–2168.
121. Gromov V.V., Sakharov A.G.// Intern. J. Radiat. Phys. Chem., 1984. Vol. 23, N 1. P. 307–317.
122. Зуев Л.Б.// Электрохимия, 1976. Т. 12. № 1. С. 106–108.
123. Ефремов И.Ф., Розенталь О.М.// Журн. физ. химии, 1973. Т. 47. С. 571–574.
124. Громов В.В.// Успехи химии. 1978. Т. 67. Вып. 4. С. 577–602.
125. Gromov V.// Intern. J. Radiat. Phys. Chem., 1981. Vol. 18, N 1/2. P. 135–145.
126. Frischauer L.// Compt. rend., 1909. Vol. 148. P. 1251–1255.
127. Botsaris G.D., Mason E.A., Reid R.C.// J. Chem. Phys., 1967. Vol. 48. P. 192–198.
128. Matoc C.// Revue Roumaine de Physique, 1969. Vol. 17, N 7. P. 595–604.
129. Козловский М.И. В кн.: Кристаллы и фазовые переходы. Минск: Высшая школа, 1962. С. 104.
130. Козловский М.И. Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Тирасполь, 1967.
131. Козловский М.И.// Кристаллография, 1962. Т. 7. С. 157.
132. Мухин Г.Е., Уразовский С.С.// Журн. физ. химии. 1930. Т. 1. С. 419.
133. Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Тезисы доклада. Кемерово: КеМГУ, 1982.
134. Кантер Ю.О., Неизвестный И.Г.// Поверхность. Физ., Хим., Мех. 1983. № 7. С. 73–77.

К гл. 6

135. Демидов В. Пойманное пространство. Серия ЖЗЛ. М.: Знание, 1982.
136. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980.
137. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980.
138. The Physics of Latent Image Formation in Silver Halide// Proc. Int. Symp., Trieste, July, 11–14, 1983/Eds A. Baldereschi et al. Singapore, 1984.
139. Pleskov Yu.V.// Progr. Surf. Sci., 1984. Vol. 15. P. 401–456.
140. Гарибов А.А., Меликзаде М.М., Бакиров М.Я., Рамазанова М.Х.// Химия высок. энергий, 1982. Т. 16. № 2. С. 130–134; № 3. С. 225–227.
141. Гарибов А.А., Бакиров М.Я., Джафаров Я.Д., Велибекова Г.З.// Химия высок. энергий, 1984. Т. 18. № 6. С. 501–505, 506–509.
142. Аристов В.В., Копецкий Ч.В., Коханчик Г.И., Кудряшов В.А.// Поверхность. Физ., Хим., Мех., 1983. № 11. С. 5–15.
143. Кудряшов В.А., Коханчик Г.И.// Поверхность. Физ., Хим., Мех., 1984. № 2. С. 104–109.
144. Акишин А.И., Новиков Л.С. Воздействие окружающей среды на материалы космических аппаратов. Серия Космонавтика, астрономия. М.: Знание, 1983. № 4.
145. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники/ В.М. Кулаков, Е.А. Ладыгин, В.И. Шаховцев, Э.Н. Вологдин; под ред. Е.А. Ладыгина. М.: Сов. радио, 1980.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Условные обозначения	5
Введение. Поверхность твердого тела и гетерогенная система	9
Глава 1. Структура поверхности твердого тела	17
1.1. Ионные кристаллы	18
1.1.1. Релаксация и деформация плоскости поверхности (100) щелочно-галогидных кристаллов	23
1.2. Полупроводники с ионно-ковалентной связью	27
1.2.1. Поверхность (110) соединений со структурой цинковой обманки	30
1.2.2. Поверхность (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 0) соединений со структурой вюрцита	36
1.2.3. Полярные поверхности	38
1.3. Элементные полупроводники	41
1.3.1. Кристаллы с ковалентной связью	41
1.3.2. Структура поверхности (111) полупроводников	43
Глава 2. Электронные свойства поверхности	46
2.1. Ионные кристаллы	47
2.1.1. Локальные электронные состояния на поверхности, обусловленные дефектами структуры	52
2.1.2. Точечные дефекты и заряджение поверхности	55
2.2. Кристаллы с ионно-ковалентной связью	57
2.3. Электронная структура оксида кремния	68
Глава 3. Взаимодействие адсорбированных молекул с поверхностью твердого тела	73
3.1. Щелочно-галогидные кристаллы	73
3.2. Оксидные полупроводники	79
3.2.1. Адсорбция на поверхности монокристалла оксида цинка	80
3.2.2. Адсорбция на поверхности монокристаллов оксида титана и титаната стронция	89
3.2.3. Свойства поверхности (110) TiO ₂ — рутил	94
3.3. Взаимодействие пористых сорбентов с адсорбированными молекулами	102
Глава 4. Закономерности действия ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы	106
4.1. Радиационная и фотоадсорбция молекул	107
4.1.1. Фото- и рентгеносорбция на поверхности ионных кристаллов	107
4.1.2. Оксидные полупроводники	109
4.1.3. Адсорбция из растворов	118
4.2. Радиационно-химические превращения в системе ионный кристалл — адсорбированные молекулы	119
4.2.1. Образование новой фазы на поверхности ЩГК и других соединений	119

4.2.2. Образование новой фазы на поверхности монокристалла перхлората цезия при облучении	126
4.3. Радиационные и фотопревращения в гетерогенных системах с оксидными полупроводниками	129
4.3.1. Инициирование полимеризации изобутилена в присутствии ZnO	129
4.3.2. Фотокаталитические процессы	136
4.4. Радиоллиз веществ на поверхности пористых сорбентов	138
4.4.1. Образование радикалов и продуктов радиолиза при облучении цеолитов с адсорбированными молекулами	138
4.4.2. Образование радикалов при облучении силикагеля с адсорбированными молекулами	144
4.5. Термодинамические аспекты радиолиза	153
Глава 5. Процессы массопереноса в гетерогенных системах при воздействии ионизирующих излучений	163
5.1. Влияние предварительного облучения твердой фазы на растворение	164
5.2. Радиационное заряджение кристаллов и процессы растворения	172
5.3. Воздействие ионизирующего излучения в процессе растворения	178
5.4. Радиационно-стимулированные эффекты при кристаллизации	183
Глава 6. Практические аспекты радиационно-гетерогенных процессов	186
6.1. Гетерогенные процессы в фотографическом способе записи информации	187
6.2. Преобразование солнечной энергии	191
6.2.1. Фотоэлектрохимический способ получения водорода	192
6.2.2. Радиационно-химический способ получения водорода	201
6.3. Использование ионизирующего излучения в технологии изготовления интегральных схем	202
6.4. Радиационно-гетерогенные процессы в космонавтике	208
Список литературы	226

