

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский,  
Изменение работы выхода окисных полупроводников при введении добавок,  
*Докл. АН СССР*, 1960, том 130, номер 4, 807–809

<https://www.mathnet.ru/dan39603>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.85

13 мая 2025 г., 09:36:11



Э. Х. ЕНИКЕЕВ, Л. Я. МАРГОЛИС и член-корреспондент АН СССР  
С. З. РОГИНСКИЙ

### ИЗМЕНЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ОКИСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ ДОБАВОК

При изучении механизма действия добавок на каталитические свойства полупроводников основное внимание уделялось сопоставлению этих свойств с электропроводностью. Несмотря на большой экспериментальный материал<sup>(1)</sup>, характер связи электронных и химических свойств полупроводника остается неясным. Вероятно, это объясняется отчасти трудностью перехода от объемных характеристик полупроводника к поверхностным и возможностью значительных различий по фазовому и химическому составу

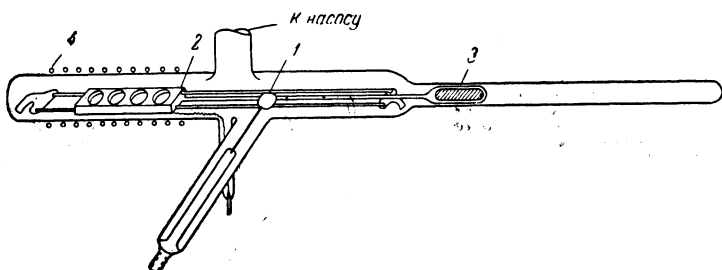


Рис. 1. Ячейка для измерения контактной разности потенциалов:  
1 — отсчетный электрод, 2 — металлическая пластинка с углублениями для образцов, 3 — железный сердечник, 4 — электрическая печь

между поверхностью и объемом. Для порошков и пористых тел к этому добавляются трудности проведения сравнимых измерений электропроводности. На основании этих соображений, а также результатов теоретических работ, указывающих на большое значение заряжения поверхности относительно объема для поверхностных процессов<sup>(2, 3)</sup>, мы решили исследовать влияние модифицирующих добавок на работу выхода полупроводников. Большая часть опытов была поставлена с окислами двухвалентных металлов (NiO, CuO, ZnO), содержащими ионы лития и других щелочных металлов. Эти ионы оказывают очень сильное влияние как на электропроводность, так и на адсорбционную и каталитическую активность соответствующих окислов<sup>(4)</sup>, но при попытках истолкования наблюдаемых соотношений между электропроводностью и активностью встречаются непреодолимые затруднения.

Работа выхода электронов ( $\phi$ ) определялась по контактной разности потенциалов, измеренной методом вибрирующего конденсатора ( $\zeta$ ). Сравнимые препараты окисных полупроводников помещались в разные углубления металлической пластинки (рис. 1). С помощью электромагнита их можно было поочередно подводить под вибрирующий золотой электрод 1. Такой метод измерения сводит до минимума влияние колебаний работы выхода отсчетного электрода на измеряемую величину, обеспечивая в то же время точность тренировки и условий измерения.

Результаты разных опытов с одними и теми же препаратами воспроизводились с точностью 0,05 в; ошибка измерений  $\phi$  не превышала 0,01 в. Все

препараты подвергались идентичной тренировке в вакууме или в атмосфере CO для очистки поверхности от адсорбированного кислорода при температуре 300—400° с последующей откачкой до давления  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. Измерения контактной разности проводились при комнатной температуре.

Твердые растворы  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{NiO}$  и  $\text{CuO}$  готовились совместным разложением смесей карбонатов на воздухе нагреванием при 850—900°. Рентгенограммы, снятые М. Я. Кушнеревым, показывают образование твердых растворов для систем  $\text{Li}_2\text{O} + \text{NiO}$  и  $\text{Li}_2\text{O} + \text{CuO}$ . Образцы окиси цинка с добавкой  $\text{Li}_2\text{O}$  готовились разложением оксалата лития на окиси цинка при 450, 800 и 1200°.

На рис. 2 показано изменение работы выхода  $\Delta\phi$  для  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$ , наблюдаемое при введении лития. Растворение лития в решетке вызывает значительное уменьшение работы выхода (до 0,6—0,8 эв).

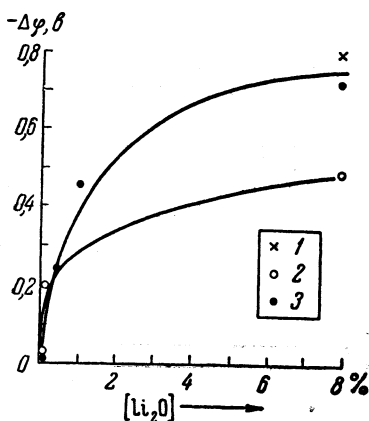


Рис. 2. Изменение работы выхода электрона  $\text{CuO}$  (1),  $\text{NiO}$  (2) и  $\text{ZnO}$  (3) при введении  $\text{Li}_2\text{O}$  (20°)

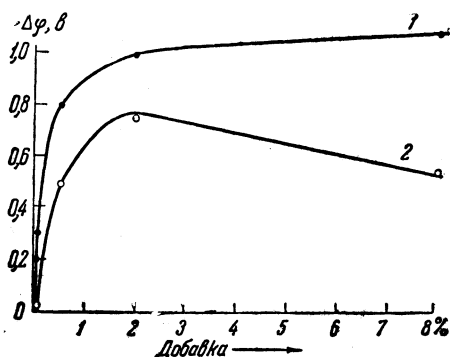


Рис. 3. Изменение работы выхода окиси цинка при введении  $\text{Na}_2\text{O}$  (1) и  $\text{Cs}_2\text{O}$  (2) при 20°

Следует подчеркнуть, что состояние  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{ZnO}$  пока не установлено с такой определенностью, как для  $\text{NiO}$ , так как рентгенограммы не обнаруживают изменений параметра решетки, превышающих 0,0002 Å.

С увеличением концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  работа выхода падает сначала резко, а затем более медленно и достигает для концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  8% в  $\text{ZnO}$  — 0,7 эв. Интересно отметить, что для образцов  $\text{ZnO}$  с примесью  $\text{Li}_2\text{O}$ , прокаленных при разных температурах, наблюдается почти одинаковое падение работы выхода.

Образование твердых растворов  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{NiO}$  сопровождается резким ростом электропроводности ( $\sigma$ ) и падением энергии активации электропроводности ( $E_a$ ) (6). Для дырочного полупроводника  $\text{NiO}$  это означает, что уровень Ферми  $f$  в объеме смещается к потолку валентной зоны и, следовательно, должно наблюдаться увеличение работы выхода  $\Delta\phi$ . Экспериментальные данные показывают, что  $\Delta\phi$  в этом случае уменьшается.

Для электронного полупроводника  $\text{ZnO}$  энергия активации проводимости увеличивается от 0,2 до 1,6—2,0 эв, при введении лития (7), т. е. под влиянием примеси  $\text{Li}_2\text{O}$  уровень Ферми в объеме кристалла также смещается к потолку валентной зоны. Работа выхода для  $\text{Li}_2\text{O} + \text{ZnO}$  должна была бы увеличиться. Однако наши данные показывают, что работа выхода при введении  $\text{Li}_2\text{O}$  в электронный полупроводник ( $\text{ZnO}$ ), как и дырочный  $\text{NiO}$ , изменяется в одном направлении ( $\phi$  уменьшается).

В рамках зонной модели это можно объяснить противоположным влиянием добавки, находящейся в объеме и на поверхности, на уровень  $f$ , а именно: катион лития, находящийся на поверхности полупроводника ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ), может быть донором, а в объеме — акцептором электронов.

Наблюдаемые изменения  $\Delta\varphi$  хорошо согласуются с характером влияния  $\text{Li}_2\text{O}$  на адсорбционную и каталитическую активность  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$ .

Подтверждением вывода об определяющем значении для  $\Delta\varphi$  примеси, локализованной на поверхности, служит изменение  $\varphi$  при введении натрия и цезия (рис. 3). Препараты готовились разложением оксалатов и нитратов на  $\text{ZnO}$  при  $400\text{--}700^\circ$ . Как видно из рис. 3, Na и Cs еще более резко уменьшают работу выхода, что связано, по-видимому, с их преимущественно поверхностной локализацией на  $\text{ZnO}$ . (Трудно представить образование твердого раствора для иона Na и особенно Cs в  $\text{ZnO}$  в виду большой разницы в радиусах ионов.)

Из других добавок нами изучались окислы железа и хрома в  $\text{CuO}$ , окислы магния и железа в  $\text{NiO}$  и двуокись тория в  $\text{ZnO}$  (рис. 4). Только для  $\text{MgO}$  удалось доказать образование твердых растворов без образования других фаз или смесей. Данные, полученные для системы  $\text{MgO} + \text{NiO}$ , показывают, что отсутствие изменения  $E_\sigma$  для твердых растворов<sup>(8)</sup> еще не означает неизменности  $\Delta\varphi$  для этой системы.

Сравнение действия различных добавок, введенных в один и тот же полупроводник ( $\text{ZnO}$ ), на изменение работы выхода показывает, что  $\varphi$  для 2%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{ZnO}$  уменьшается на 0,8 эв, а для 2%  $\text{ThO}_2 + \text{ZnO}$  увеличивается на 0,4 эв. Введение группы  $\text{SO}_4^{2-}$  на поверхность  $\text{ZnO}$  увеличивает работу

выхода на 0,5 эв. Таким образом, введение различных добавок в окисные полупроводники позволяет в широких пределах изменять работу выхода электронов. Сопоставление литературных данных по изменению электропроводности твердых растворов с данными по измерению работы выхода для этих систем указывает на сложную зависимость между объемными и поверхностными электрическими свойствами модифицированных полупроводников.

В заключение авторы выражают благодарность Г. М. Жабровой за предоставление препаратов окиси цинка с добавками и М. Я. Кушнереву за рентгенографический и электронографический анализ образцов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
6 VII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Paganano, M. Boudart, *Advances in Catal.*, 7, 47 (1955). <sup>2</sup> K. Nauffe, *ibid.*, 7, 213 (1955); S. Roy Morrison, *ibid.*, 7, 259 (1955); Ф. Ф. Волькенштейн, *Усп. хим.*, 27, 1304 (1958). <sup>3</sup> С. З. Рогинский, *ДАН*, 124, 817 (1959). <sup>4</sup> G. M. Schwab, J. Block, *Zs. Phys. Chem.*, 1, 42 (1954); Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, И. С. Сазонова, *ДАН*, 106, 859 (1956). <sup>5</sup> В. Ф. Боголюбов, *Радиотехника и электроника*, 1, 527 (1957). <sup>6</sup> E. I. W. Verwey, P. W. Haautap, F. C. Romein, *Chem. Weekbl.*, 44, 705 (1948); C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 18, 69, (1950). <sup>7</sup> Н. П. Кейер, Л. Н. Куцева, *Сборн. Пробл. кинетики и катализа*, № 10 (1959) в печати; Н. П. Кейер, Г. И. Чижикова, там же; Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, *ДАН*, 129, № 2 (1959). <sup>8</sup> И. С. Сазонова, *Канд. диссертация*, М., 1957.

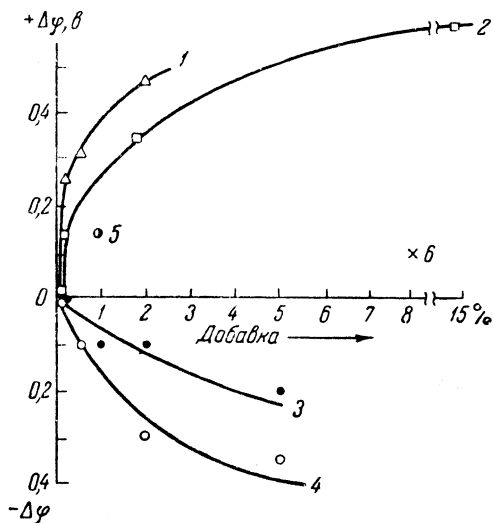


Рис. 4. Изменение работы выхода  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  при введении различных добавок: 1 —  $\text{ZnO} + \text{ThO}_2$ ; 2 —  $\text{ZnO} + \text{ZnSO}_4$ ; 3 —  $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 4 —  $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 5 —  $\text{NiO} + \text{F}_2\text{O}_3$ ; 6 —  $\text{NiO} + \text{MgO}$ .