

Приготовление чистой поверхности

Поверхность называется

- **атомарно-чистой**, если концентрация посторонних атомов на ней ниже предела чувствительности используемого метода химического анализа, и
- **атомарно-гладкой**, если характерный масштаб неровностей составляет один атомный диаметр.

Для получения **атомарно-чистой поверхности** образец проходит несколько стадий очистки:

1. механическая полировка;
2. химическое травление;
3. кипячение в органических растворителях;
4. полоскание в деионизованной воде
5. и т.д.

На начальных этапах применяется

1) Механическая очистка и мойка поверхности в моющем растворе.

2) Обезжиривание:

- обезжиривание в щелочных растворах;

- обезжиривание в органических растворителях.

Растворители: трихлорэтилен (C_2HCl_3), толуол (C_7H_8), четыреххлористый углерод (CCl_4), спирт (C_2H_6O), ацетон (C_3H_6O), бензин.

- Для интенсификации процесса – применение ультразвукового метода интенсификации процесса. Наиболее эффективно ультразвуковая очистка происходит при частотах 20-40 кГц.

- Особенно эффективен для обработки подложек в парах - изопропиловый спирт.

Одной из важнейших операций очистки поверхности является промывка в особо чистой воде. Чистота используемой воды: 10^{-5} - $10^{-6}\%$

Сушка происходит с помощью горячего фильтрованного воздуха или азота.

Высокие требования к хранению, времени хранения.

Пример методики очистки поверхности: стекло, металл, керамика.

1. Обезжиривание путем кипячения в 29% растворе соды (карбонат натрия Na_2CO_3);
2. Обработка хромовой смесью (смесь серной кислоты H_2SO_4 и бихромата калия, техн.: хромпик $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Подложки помещают в плоскую фарфоровую чашку, заливают хромовой смесью, нагревая до температуры $50-70^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре 3-5 минут.
3. Обработанную хромой смесью подложку моют сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.
4. Вымытую подложку ставят в сушильный шкаф и сушат при температуре $120-130^\circ$ в течение 15-20 минут.
5. Категорически запрещено брать подложки руками, необходимо пользоваться пинцетом.

Способы подготовки поверхности монокристаллических пластин кремния, используемых в электронной промышленности.

После нарезки и шлифования пластин с использованием абразивного материала (SiC или Al_2O_3) с них удаляются повреждения высотой более 10 мкм.

Затем в смеси плавиковой (HF), азотной (HNO_3) и уксусной (CH_3COOH) кислот, приготовленной в пропорции 1 : 4 : 3, или раствора гидроксида натрия производится травление поверхности кремния.

Следующая операция – полирование, позволяет получить зеркально гладкую поверхность благодаря использованию смеси полирующей суспензии (коллоидный раствор частиц SiO_2 размером 10 нм).

В окончательном виде образец представляет собой пластину кремния диаметром 15 – 40 см, толщиной 0,5 – 0,65 мм с одной зеркальной поверхностью.

**Категорически запрещено брать подложки руками,
Пользоваться пинцетом.**

Однако все эти процедуры обеспечивают только предварительную очистку образца, так как финальная подготовка атомарно чистой поверхности (то есть такой поверхности, которая содержит посторонние примеси в количестве нескольких процентов монослоя (а желательно и меньше)), может быть проведена только внутри СВВ камеры.

В большинстве случаев очень желательно, чтобы поверхность была хорошо упорядочена на атомарном уровне. Наиболее часто используемые методы получения атомарно чистой поверхности:

- скол;
- прогрев;
- химическая обработка;
- ионное распыление.

Метод скола в сверхвысоком вакууме применяется для получения атомарно чистой поверхности в случае материалов, которые легко расщепляются по определенным кристаллографическим плоскостям (оксиды, галогениды щелочных металлов, полупроводники, слоистые соединения). Например, монокристаллы германия и кремния раскалываются вдоль плоскости (111), полупроводники типа AIII BV (InSb, InAs, GaAs, GaSb) расщепляются вдоль плоскости (110). Он применим к хрупким материалам: оксиды (например, ZnO, TiO₂, NaCl...)

Нагрев поверхности в сверхвысоком вакууме приводит к десорбции адсорбированных частиц. Для многих материалов температура десорбции меньше температуры плавления материала, однако в ряде случаев из-за очень сильной связи адсорбата с поверхностью его не удастся удалить полностью нагревом до температур, меньших температур плавления образца. Поэтому способ термической очистки используется главным образом для вольфрама и аналогичных тугоплавких материалов.

Поверхности некоторых кристаллов могут быть очищены простым прогревом с помощью **пропускания электрического тока через образец, электронной бомбардировки или лазерного отжига**.

Основное требование состоит в том, чтобы адсорбированные примеси и/или поверхностные оксиды испарялись при температурах ниже точки плавления исследуемого материала.

ионное распыление

Наиболее универсальным методом очистки поверхности является **бомбардировка ионами инертных газов (ионное травление)**. На практике обычно для этих целей применяют ионы аргона.

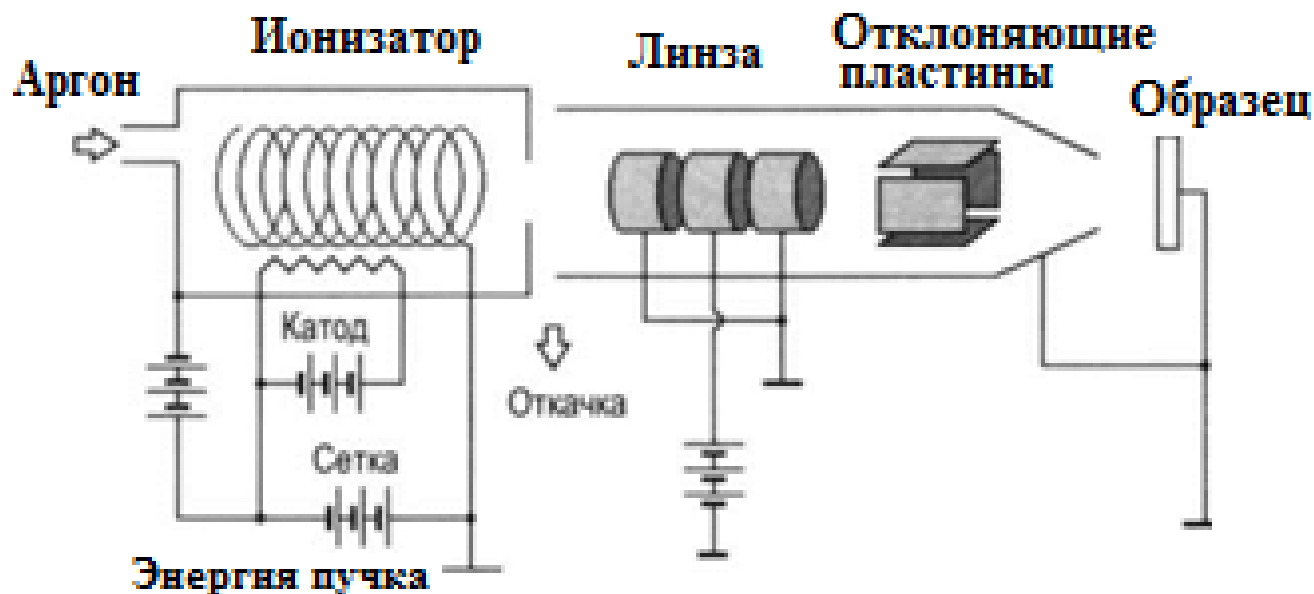
Ионы с энергией 0,5 – 5 кэВ взаимодействуют с поверхностью твердого тела, приводя к выбиванию поверхностных атомов, как материала образца, так и примесей.

Метод ионной бомбардировки эффективен при удалении большого числа атомных слоев с поверхности, даже если скорость удаления частиц примеси намного меньше, чем атомов материала.

Поверхностные загрязнения распыляются вместе с верхним слоем образца бомбардировкой поверхности ионами газов (Ar^+). Для того чтобы получить пучок ионов, газ напускается через натекательный вентиль либо внутрь ионной пушки, либо во всю СВВ камеру целиком.

Ионизация атомов газа проводится электронным ударом в ионизаторе ионной пушки. Электроны излучаются с катода.

Полученные ионы вытягиваются из ионизатора, ускоряются до желаемой энергии (обычно 0,5-5,0 кэВ) и направляются на образец.



Блок – схема ионной пушки для очистки образца.

Особое состояние вещества на поверхности твердого тела.

Отличие поверхности от объема состоит:

- в расположении атомов и ионов;
- в положении, числе и характере дефектов и дислокаций;
- в ионной подвижности частиц на поверхности;
- в наличии на ней поверхностных групп разного химического состава;
- в способности поверхности к адсорбционному концентрированию вещества из примыкающих объемных фаз;
- в более широком наборе возможных структур, отвечающим поверхностям твердых тел, чем в объеме соответствующего материала.

Поверхность - место, где реализуются редко встречающиеся типы химической связи, что связано с:

- наличием границы раздела фаз, имеющих резко отличающиеся свойства;
- понижением симметрии системы, что способствует появлению ослабленных (например, регибридизированных), промежуточных и деформированных связей;
- существованием дефектов структуры, а также механических напряжений, что способствует перераспределению электронной плотности.

Модели, используемые для описания поверхности твердого тела.

- ❖ **Статистическая модель** (модель «локальных взаимодействий», модель «поверхностной молекулы») основана на химическом подходе. Описание поверхности осуществляется в терминах поверхностных центров, т. е. атомов или групп атомов, принадлежащих поверхности.
- ❖ **Зонная модель** основана на энергетическом подходе. В этой модели описание поверхности осуществляется в терминах поверхностных состояний, которым отвечают поверхностные электронные энергетические уровни. Математическое описание не зависит от химической природы адсорбата и от деталей локального химического взаимодействия.
- ❖ **Геометрическая модель** основана на рассмотрении геометрических характеристик поверхности.

В статистической модели поверхностными центрами (ПЦ) могут выступать: а) поверхностные атомы основной решетки с «оборванной» (свободной связью); б) центры, связанные с дефектами неоднородной поверхности (на кристаллографических ступеньках, в местах выхода дислокаций); в) примеси на поверхности.

ПЦ всегда локализован на реальной поверхности твердого тела и обладает определенной химической активностью.

В зонной модели под поверхностными состояниями (ПС) понимают электронные состояния, пространственно локализованные на границе раздела твердого тела с какой-либо средой (вакуум, газ, электролит, диэлектрик, металл), имеющее энергетическое положение в запрещенной зоне и изменяющие свое зарядовое состояние в зависимости от положения уровня Ферми на поверхности.

ПС обладают дискретным энергетическим спектром и волновыми функциями, экспоненциально затухающими по мере удаления как в глубину кристалла, так и в сторону вакуума.

ПС бывают двух типов – донорные и акцепторные.

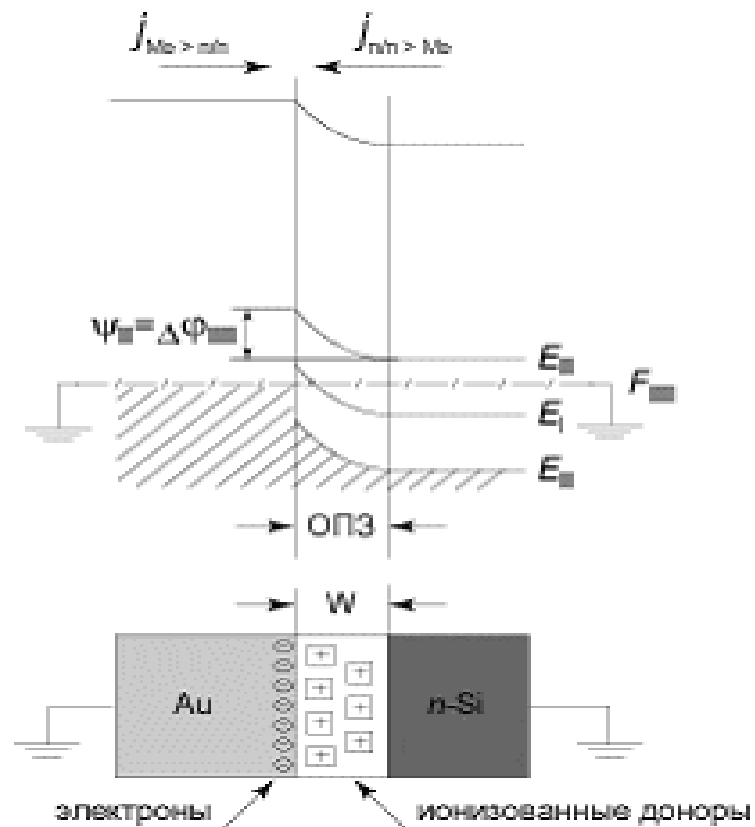
Наличие ПС приводит к тому, что электроны и дырки «прилипают» к поверхности, образуют поверхностный электрический заряд. При этом под поверхностью появляется равный по величине и противоположный по знаку заряд в объеме кристалла, т. е. появляются обогащенные или обедненные электронами слои, а энергетические зоны вблизи поверхности искривляются

ПС разделяют на четыре основных типа:

- состояния Шокли;
- состояния Тамма;
- состояния, обусловленные дефектами кристаллической решетки на поверхности;
- состояния, обусловленные примесями на поверхности.

Состояния Шокли - нарушения периодичности кристаллической решетки. Число этих состояний должно быть равным числу разорванных связей на поверхности, т.е. числу свободных валентностей. *Состояния Тамма* возникают в тех случаях, когда атом на поверхности имеет иное сродство к электрону, чем атом в объеме, что связано с нарушением потенциала в приповерхностном слое кристалла.

Концентрация ПС сильно зависит от состояния поверхности, в частности от ее обработки и может достигать $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

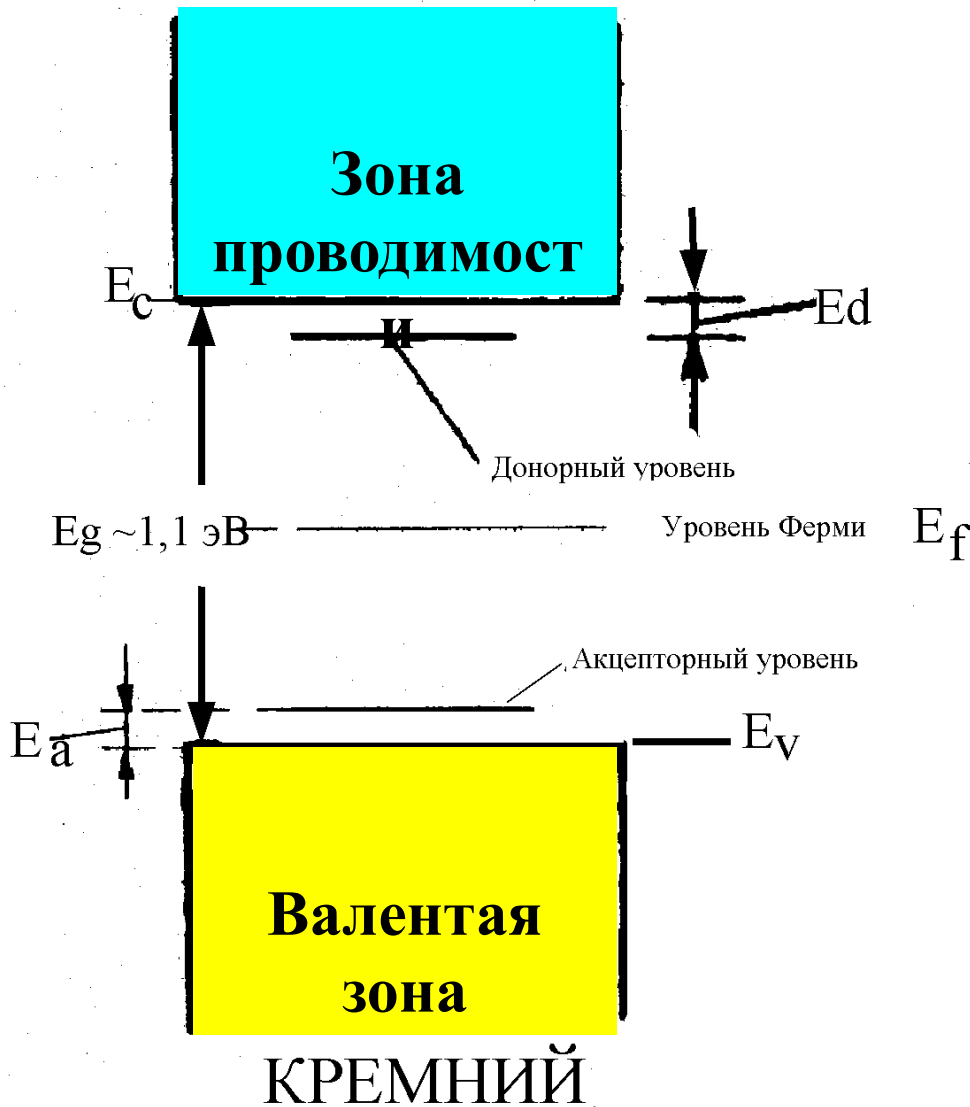


Поверхностные состояния образуются не только на границе раздела твердое тело – вакуум. Поверхность раздела может быть внутренней. Такую поверхность называют *гетеропереходом*, а пару разделяемых ею полупроводников – *гетероструктурой*.

Электронная структура поверхности. Таким образом,

- Граница идеальной кристаллической решетки сама по себе служит источником особых состояний электрона, локализованных вблизи этой границы.
- Такие поверхностные состояния, называемые "таммовскими", отщепляются от разрешенной области спектра и располагаются внутри запрещенной зоны. По своей природе они во многом похожи на обычные связанные состояния, изучаемые в рамках зонной модели т.т.
- С возникновением понятия о поверхностных состояниях стало ясно, что поверхность кристалла играет роль самостоятельной его двумерной подсистемы, причем принадлежащие ей электроны также движутся в периодическом двумерном поле. То есть часть электронов связана с поверхностью твердого тела, перемещаясь только вдоль нее.
- Стало возможным говорить о таких смешанных структурах, как металл с диэлектрической поверхностью или, напротив, диэлектрик, на поверхности которого расположен двумерный металл.

Аналогично объемным примесным состояниям, поверхностные состояния можно рассматривать либо как «акцептороподобные», либо как «донороподобные».



Характерные энергии:

E_c – дно зоны проводимости
 \equiv потолок запрещенной зоны;

E_g – ширина запрещенной зоны;

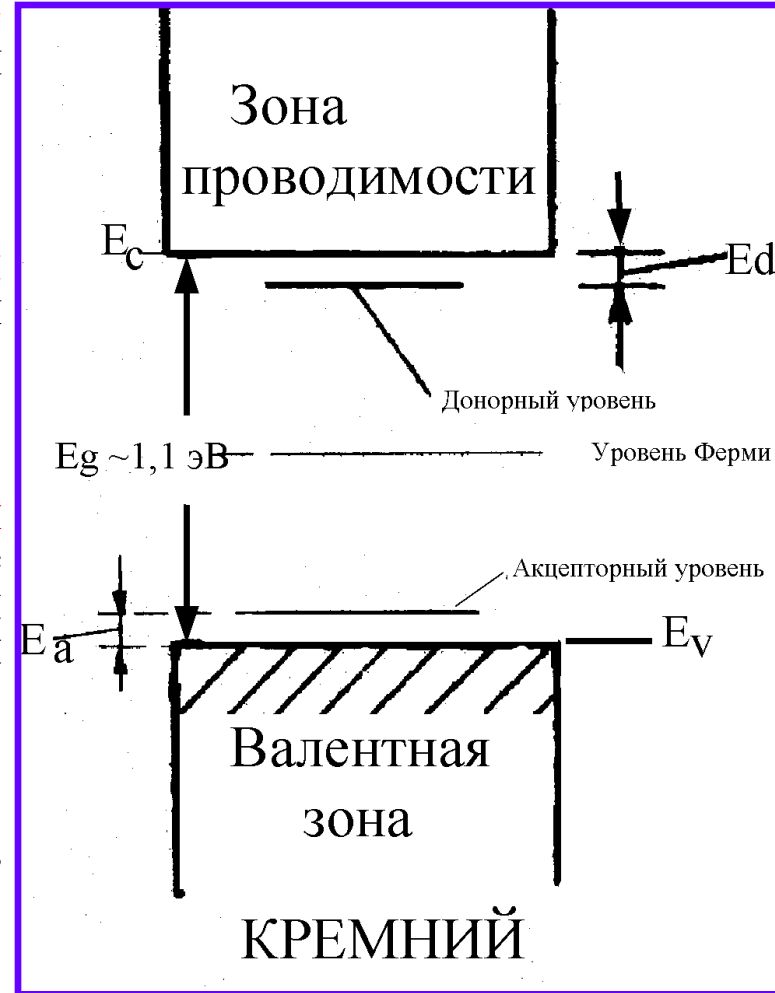
E_v – потолок валентной зоны
 \equiv дно запрещенной зоны;

E_f – энергия уровня Ферми;

E_d – энергия донорного уровня;

E_a – энергия акцепторного

- **Акцептороподобные поверхностные состояния** нейтральны, если они свободны, и отрицательно заряжены, если заполнены одним электроном.
- **Донороподобные поверхностные состояния** заряжены положительно, когда пусты, и нейтральны, когда они заняты одним электроном.
- **Акцептороподобные состояния** эквивалентны электронной ловушке (нейтральной в отсутствие электронов и заряженной отрицательно при наличии одного электрона).
- **Донороподобные состояния** эквивалентны дырочной ловушке (нейтральной, когда в ней нет дырки, и заряженной положительно, когда одна дырка захвачена).
- **Мелкие доноры** лежат чуть ниже зоны проводимости, а **мелкие акцепторы** – чуть выше валентной зоны.



• С собственными (чистая поверхность, без адсорбентов) поверхностными состояниями (и ловушками в объеме) дело обстоит наоборот: акцептороподобные (донороподобные) состояния обычно лежат ниже (выше) зоны проводимости (потолка валентной зоны). Из одного лишь этого факта можно заключить, **что поверхностные состояния не похожи на объемные мелкие доноры и акцепторы. Это справедливо только для собственных поверхностных состояний.**

• Высказанные утверждения изменятся, если присутствуют также **несобственные (поверхность с адсорбентами) поверхностные состояния. Некоторые из поверхностных состояний могут оказаться вне запрещенной зоны.**

Поверхностная энергия

Поверхностное натяжение

Вещество может существовать в различных агрегатных состояниях только при наличии поверхностного натяжения на границе между частями вещества, находящегося в этих различных состояниях.

При поверхностном натяжении, равном нулю, свойства фаз становятся тождественными, и вещество переходит в критическое состояние.

Данная фаза может существовать как таковая только до тех пор, пока поверхностное натяжение на ее границе с любой другой фазой не равно нулю.

Условия равновесия фаз и процессы фазовых переходов в сильной мере зависят от величины поверхностного натяжения.

Всякая поверхность раздела является физической границей, и ее образование требует затраты определенной работы.

Эту работу, отнесенную к единице поверхности, называют поверхностным натяжением.

Поверхностное натяжение возникает вследствие того, что силы сцепления, действующие на атомы или молекулы поверхностного слоя со сторон частиц, находящихся внутри тела, не уравниваются:

вне тела нет сцепленных с ним частиц (если же данное тело соприкасается с другими, то силы, действующие извне, отличаются по величине от сил, направленных внутрь).

Очевидно, равнодействующая сил, стремящихся втянуть частицу внутрь тела, при прочих равных условиях тем больше, чем больше силы сцепления.

Следовательно, чем больше силы сцепления и больше энергия связи частиц, тем больше и коэффициент поверхностного натяжения.

О поверхностном натяжении веществ с химической связью одного и того же типа можно судить по теплоте их испарения, температурам плавления и твердостям: чем выше теплота испарения, температура плавления и твердость, тем выше при прочих равных условиях силы и энергии связи в кристалле и больше поверхностное натяжение. Так, например, поверхностное натяжение ртути (при 20° С) – 470, цинка – около 650, железа – около 1200 и молибдена – около 1500 *дин/см*.

Свободная поверхностная энергия границ раздела.

Рассмотрим плоскую границу раздела двух чистых фаз А и В

С поверхностью связана свободная энергия $G = \sigma S$. σ - коэффициент поверхностного натяжения.

Для того, чтобы увеличить площадь границы раздела, нужно затратить работу

$$dA = -\sigma dS$$

Если никакой другой работы при этом процессе не производится, то изменение внутренней энергии системы

$$dU = TdS + \sigma dS$$

изменение свободной энергии $dG = dH - TdS - SdT$

При постоянной температуре изменение свободной энергии

$$dG = \sigma dS; \quad G = \sigma S \quad \sigma = \frac{G}{S} = G_s$$

Таким образом, поверхностное натяжение σ и удельная свободная поверхностная энергия G_s будут иметь те же численные значения, если их выражать в одной системе единиц измерения (Н/м и Дж/м²) или (эрг/см² и дин/см).

В случае двухфазной системы, между двумя объемными фазами образуется новая поверхностная фаза очень малой толщины, в пределе равной одному межатомному расстоянию.

Это изменение свойств в поверхностной фазе определяется произведением химического потенциала на величину, которая характеризует поверхностное уплотнение вещества Γ , именуемое **адсорбцией**. Кроме того, на границе раздела действует сила поверхностного натяжения, поэтому

$$G_S = \sigma + \mu\Gamma$$

Характеризуя поверхность раздела значением удельной свободной поверхностной энергии, тем самым вводим критерий устойчивого состояния поверхности при данных внешних условиях. Поскольку наиболее устойчивое состояние определяется минимумом свободной энергии, любой процесс, который приведет к ее снижению, должен протекать самопроизвольно; так, например, самопроизвольно происходит адсорбция примесей на поверхности, залечивание царапин на гранях кристаллов и т. п.

Равновесная форма кристаллов.

Общая свободная энергия каждой данной фазы является суммой свободной энергии объема фазы и свободной поверхностной энергии:

$$G_{Tot} = G_V + G_S$$

Поскольку $G_S = \sigma S$, то следует ожидать, что минимум общей свободной энергии данной массы рассматриваемой фазы при данных внешних условиях будет обеспечиваться тогда, когда ее внешняя геометрическая форма будет удовлетворять условию $\sigma S = \min$.

Для кристаллов поверхностное натяжение анизотропно и их свободная поверхностная энергия

$$G = \sum_i \sigma_i S_i$$

Равновесной формой кристалла называется такая, которая соответствует минимуму свободной поверхностной энергии: $G_S = \min$

тогда: $dG_S = d \sum_i \sigma_i S_i = 0$ и $d^2 G_S > 0$ при $V = \text{const}$

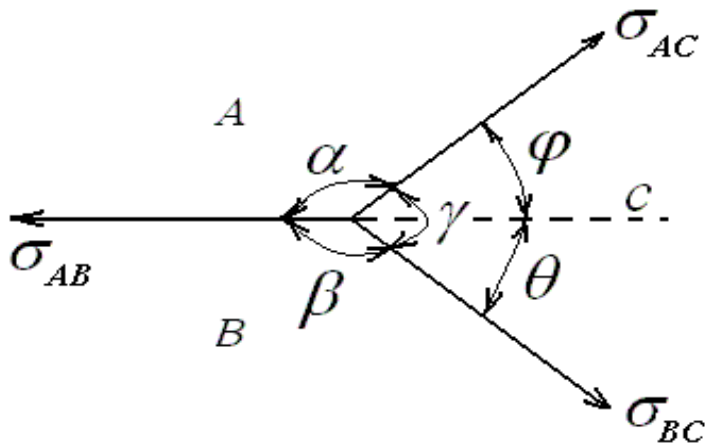
Эти уравнения выражают теорему Гиббса – Кюри, которая, однако, не позволяет вывести никаких конкретных заключений о форме кристалла.

Условие равновесия межфазных границ раздела.

Рассмотрим три конденсированные фазы А, В и С, образующие между собой плоские границы раздела, пересекающиеся под углами α , β и γ . Эти силы представлены векторами, точкой приложения которого является точка пересечения всех границ раздела.

Равновесие достигается тогда, когда

$$\frac{\sigma_{AB}}{\sin \gamma} = \frac{\sigma_{AC}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{BC}}{\sin \alpha}$$



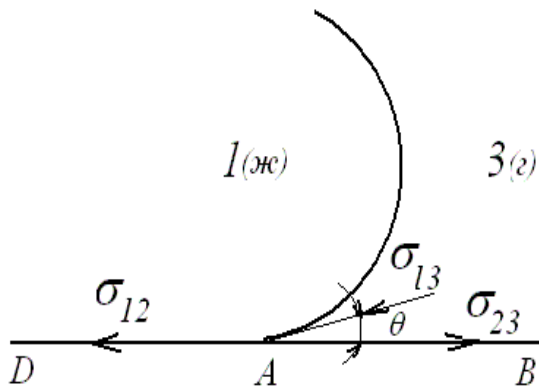
или

$$\sigma_{AB} - \sigma_{AC} \cos \varphi - \sigma_{BC} \cos \theta = 0$$

правило “трех сигм” Юнга-Дюпре

Этого условия достаточно, чтобы характеризовать равновесие границ раздела между несмешивающимися жидкостями и является хорошим приближением к описанию равновесия границ между кристаллами.

условие равновесия границы раздела между кристаллом, жидкостью и паровой или газовой фазами



поверхности разделов:

S_{12} – между жидкой и твердой фазами;

S_{23} – между твердой и газовой фазами;

S_{13} – между жидкой и газовой фазами.

поверхностные натяжения между контактирующими фазами:

σ_{12} – жидкая – твердая; σ_{23} – твердая – газовая; σ_{13} – жидкая – газовая.

Равновесие всех сил, действующих вдоль линии пересечения нормальной плоскости к поверхности твердого тела, описывается следующим уравнением:

$$\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \theta = \sigma_{23} \quad (5.9)$$

угол θ , под которым твердое тело касается обеих текучих фаз, называют **краевым углом**.

Между соприкасающимися фазами действуют силы межатомного взаимодействия.

Поэтому для отделения одной фазы от другой необходимо затратить работу на преодоление этих сил.

Работа отделения жидкой фазы от твердой.

$$\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos\theta = \sigma_{23} \quad (5.9)$$

Вначале, при равновесии имеется поверхность соприкосновения S_{12} и поверхностное натяжение на ней σ_{12} . После разделения фаз каждая из них будет в равновесии с газовой фазой, и будет иметь по отношению к ней поверхностные натяжения σ_{23} и σ_{13} . Если величина каждой из поверхностей раздела будет принята за единицу, то работа отделения фаз 1 и 2

$$W = \sigma_{23} + \sigma_{13} - \sigma_{12} \quad (5.10) \quad \text{Уравнение Дюпре}$$

Исключая из уравнений (5.9) и (5.10) разность $\sigma_{23} - \sigma_{12}$ получим $W = \sigma_{13} \cos\theta$ (5.11)

При $\theta = 0$ уравнение (5.11) принимает вид $W = 2\sigma_{13}$

т. е. вся работа, затрачиваемая на то, чтобы разорвать столб жидкости с сечением, равным единице, равна удвоенному значению поверхностного натяжения (при разрыве получается поверхность в две единицы).

Эту работу называют энергией сцепления или энергией скалывания (в случае твердых тел).

При $\theta = 0$ происходит полное смачивание. При $\theta = \pi/2$ смачивание отсутствует. Обычно $0 < \theta < \pi/2$.

Границы раздела кристаллических фаз.

Любая монокристаллическая фаза ограничена внешней поверхностью, которая находится в соприкосновении с внешней фазой: паровой, жидкой или твердой. В гетерогенном поликристалле отдельные монокристаллические зерна разных фаз находятся в контакте друг с другом. Таким образом, необходимо различать:

- 1) внешние поверхности кристаллов, находящиеся в контакте с фазами иного агрегатного (жидкость, пар) или химического состава;**
- 2) внутренние поверхности, отделяющие части однородной фазы;**
- 3) внутренние поверхности раздела между различными фазами, отличающимися по структуре и по химическому составу.**

Свободная поверхностная энергия границы раздела двух твердых фаз в общем случае состоит из двух слагаемых:

несогласованностью химических связей;
упругими напряжениями при слиянии разнородных кристаллических поверхностей.

Поэтому для выявления особенностей границы раздела следует учитывать:

- а) влияние разности химических потенциалов компонентов соприкасающихся фаз;**
- б) влияние упругих напряжений.**

Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы – *адсорбатом*.

физическая адсорбция (*физадсорбция*) и химическая адсорбция (*хемосорбция*) - два последовательных этапа единого сорбционного процесса.

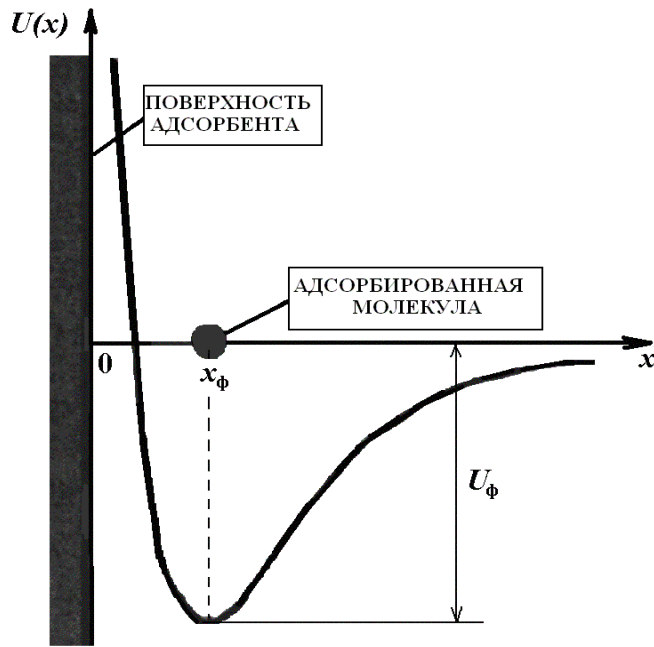
Физическая адсорбция обусловлена силами (*силами Ван-дер-Ваальса*) и водородной связью.

диполь-дипольные взаимодействия включают:

- а) *дисперсионные силы*;
- б) *индукционные силы*;
- в) *ориентационные силы*.

Водородная связь обеспечивает адсорбцию полярных молекул (H_2O , CO_2 , NH_3 и др.) на поверхности адсорбентов

Физическая адсорбция на поверхности твердых тел



Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы – *адсорбатом*.

Энергетическая диаграмма для процесса физической адсорбции на поверхности твердого тела

устойчивому состоянию физадсорбции соответствует положение молекулы в потенциальной яме глубиной U_ϕ , расположенной на расстоянии x_ϕ от поверхности.

Процесс физического адсорбирования всегда идет с выделением энергии в виде *теплоты физической адсорбции* $Q_\phi = U_\phi N_A$, где N_A – число Авогадро.

Адсорбированная молекула, удерживаемая силами Ван-дер-Ваальса в потенциальной яме, совершает тепловые колебания по нормали к поверхности.

Тепловые колебания в направлении нормали к поверхности, совершаемые молекулами в потенциальной яме, приводят к тому, что наиболее энергичные из них покидают поверхность.

Среднее время, τ_a жизни молекулы в адсорбированном состоянии зависит от энергии физической адсорбции U_ϕ .

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\phi}{kT}\right) \equiv \tau_0 \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right)$$

Процесс физического адсорбирования всегда идет с выделением энергии в виде *теплоты физической адсорбции* $Q_\phi = U_\phi N_A$, где N_A – число Авогадро.

τ_0 по порядку величины близка к периоду колебаний молекулы в потенциальной яме.

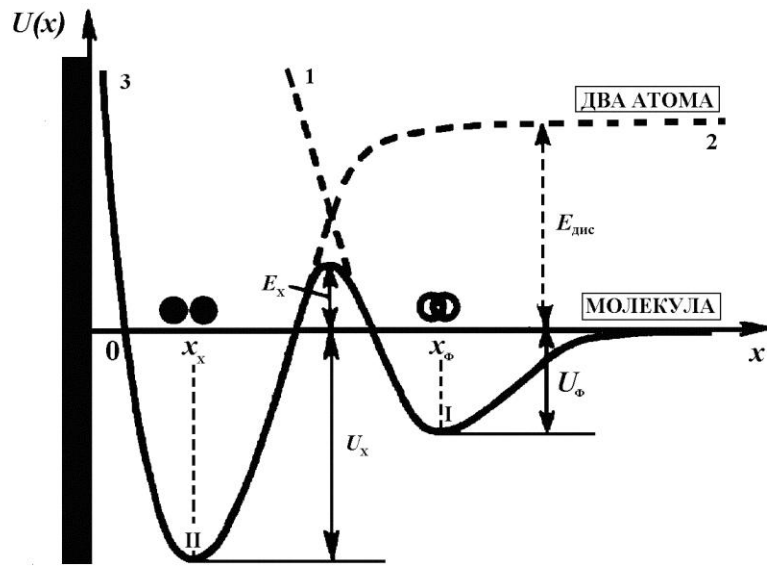
Теплота физической адсорбции Q_ϕ обычно не превышает 10 ккал/моль.

Время жизни адсорбированной молекулы является одним из основных параметров, определяющих постоянную времени процесса физической адсорбции. Кинетической характеристикой процесса служит степень заполнения адсорбционных центров, определяемая как $\theta(t) = N_a(t)/N_c$, где $N_a(t)$ – концентрация занятых адсорбционных центров (т. е. адсорбированных молекул) в момент времени t , а N_c – общее число адсорбционных центров на единице площади.

Молекулы газов и паров металлов, пройдя этап физадсорбции, способны к дальнейшему более сильному взаимодействию с поверхностью за счет сил химической природы типа гомеопольярной и гетеропольярной связи.

Поскольку такая связь возможна лишь на атомарном уровне, то физически адсорбированная молекула предварительно диссоциирует на атомы, которые и обеспечивают межатомное взаимодействие, лежащее в основе процесса хемосорбции.

Хемосорбцию нельзя считать химической реакцией, так как при этом не образуется каких-либо новых веществ. Она является как бы преддверием гетерогенной химической реакции, также как физическая адсорбция предшествует процессу хемосорбции.



Энергетическая диаграмма для последовательных этапов физической и химической адсорбции двухатомной молекулы на поверхности твердого тела.

Пунктирная кривая 1 описывает процесс физической адсорбции а кривая 2 – процесс химической адсорбции двух атомов, возникающих в результате диссоциации исходной молекулы .

Высота U_x хемосорбционно-потенциального барьера называется энергией активации процесса хемосорбции.

В ЭТОМ смысле хемосорбция, подобно диффузии, является термоактивационным процессом. Поэтому ее часто называют активированной адсорбцией.

теплота химической адсорбции $Q_x = U_x N_A$ достигает 50-100 ккал/моль. Это обеспечивает времена жизни частицы в адсорбированном состоянии, измеряемые часами, сутками и даже годами в зависимости от температуры.

Термоактивационная природа делает процесс хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, необратимым: изменение температуры от T_1 , до T_2 с последующим возвратом к исходной температуре T_1 не оставляет неизменным количество адсорбированного газа.

Из-за существенного различия в энергиях адсорбции хемосорбированные газы высвобождаются значительно труднее, чем физически адсорбированные инертные газы, и обычно выделяются в измененном виде. Например, кислород с вольфрама удаляется в виде WO_3 , а с графита — в виде CO и CO_2 , так как прочность связей в этих молекулах превышает силы когезии между атомами W или C .

На многих металлах такие газы, как N_2 , O_2 , CO_2 , сорбируются сильнее, чем H_2 , поскольку имеют большую теплоту адсорбции. Это приводит к тому, что они сорбционно вытесняют водород с поверхности металлов.