

ВОЗБУЖДЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПРИ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ОКСИДИ ЦИНКА

В.П.Гранкин, В.В.Стыров

Обнаружена неравновесная проводимость при адсорбции атомов водорода на эпитаксиальной пленке ZnO. Эффект обусловлен неравновесной ионизацией поверхностных состояний в актах хемосорбции.

Адсорбированные на оксиде цинка атомы водорода образуют мелкие поверхностные состояния донорного типа, так что адсорбция сопровождается возрастанием проводимости образца (см, например, [1] и ссылки там). Традиционно считается, что ионизация адатомов на поверхности происходит равновесно, и концентрацию электронов в зоне *C* можно определить на основе статистики Ферми – Дирака¹⁾. Причем, поскольку адсорбционные уровни очень мелкие ($\sim 0,1$ эВ [1]), то при не слишком низких температурах равновесие между адсорбционными состояниями и зоной *C* сохраняется и в ходе кинетики адсорбции.

Известно, однако, что экзотермический акт адсорбции сопровождается значительным энерговыделением (~ 1 эВ в системе ZnO – H [1]). Быстрое рассеяние столь большой энергии в кристалле в ходе относительно малоинтенсивного многофононного процесса затруднено. Поэтому выделявшаяся энергия может в принципе достаточно долго ($\gg 10^{-13}$ сек) "жить" на поверхности в виде колебательного возбуждения образованной в акте адсорбции химической связи Zn – H. За счет электронно-колебательного взаимодействия возможно электронное возбуждение (ионизация) адсорбционного состояния²⁾. Это значит, что наряду с равновесной можно ожидать также неравновесную компоненту изменения проводимости при адсорбции, т.е.

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_a + \Delta \sigma_a^* . \quad (1)$$

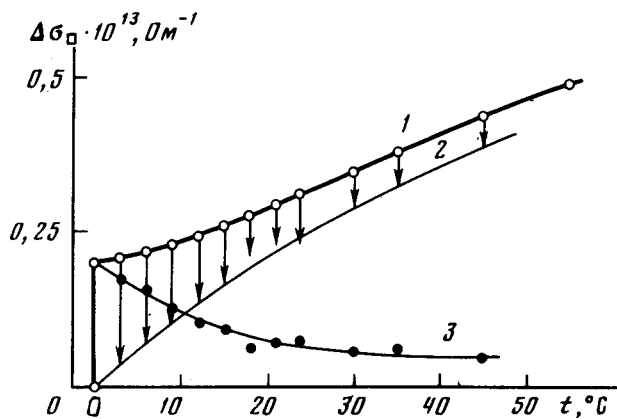
Равновесная компонента $\Delta \sigma_a$ монотонно растет по мере заполнения поверхности атомами до некоторого стационарного значения, определяемого концентрацией атомов на поверхности и температурой образца [1]. Напротив, неравновесная компонента $\Delta \sigma_a^*$, пропорциональная скорости хемосорбции, должна быть максимальной в начале процесса хемосорбции и стремиться к нулю по мере приближения системы к стационарному состоянию. Настоящая работа поставлена с целью экспериментального обнаружения эффекта неравновесной (адсорбо) проводимости.

Как ясно из предыдущего, адсорбопроводимость $\Delta \sigma_a^*$ следует искать на начальном участке кинетики адсорбции. Экспериментальная трудность

¹⁾ Электронное равновесие лишь слегка нарушается протекающей одновременно с адсорбцией реакцией рекомбинации атомов в молекулу [2].

²⁾ На возможность неравновесной ионизации адатомов указывал Бонч-Бруевич еще в 1950 г. [3].

выделения компоненты $\Delta\sigma_a^*$ заключается однако в инерционности подвода адсорбируемого газа к образцу, т.е. "затянутости" начальной стадии адсорбции из-за приборных эффектов. Для преодоления этой трудности мы применили методику атомарного пучка, которая позволила "мгновенно" устанавливать стационарный поток атомов на образец, путем открывания заслонки, перекрывающей пучок. Трехкамерная высоковакуумная установка с атомарным пучком, формируемым многоканальным источником и щелями, описана в [4]. Атомы H получали с помощью ВЧ разряда в спектрально-чистом водороде. Образец ZnO эпитаксиальная пленка на сапфире¹⁾ проходил длительную тренировку в высоком вакууме ($P \sim 8 \cdot 10^{-7}$ Тор) при температуре $T = 523$ K, а затем быстро охлаждался до азотной температуры (для уменьшения равновесной компоненты проводимости). После этого заслонкой открывали щель и пучок атомов водорода попадал на образец. Плотность пучка j составляла $0,5 \cdot 10^{14}$ см⁻² · сек⁻¹. Изменение проводимости регистрировалось электрометром ЭД-05 М (чувствительность 10^{-15} А).



Кинетика изменения проводимости пленки ZnO в пучке атомов водорода при температуре образца 95 K, источника — 293 K и потоке атомов $j = 5 \cdot 10^{13}$ см⁻² × сек⁻¹: 1 — суммарное изменение проводимости; 2 — равновесная компонента; 3 — неравновесная компонента

На рисунке представлена кинетика изменения проводимости пленки ZnO в атомарном пучке водорода при температуре образца $T_0 = 95$ K и источника $T_{и} = 293$ K (кривая 1). В момент открывания пучка атомов проводимость возрастает скачком, а затем изменяется относительно медленно²⁾. Перекрытие (модуляция) пучка на начальном участке кинетики ведет к быстрому синхронному уменьшению $\Delta\sigma$ до значений, лежащих на кривой 2 (показано стрелками). Короткоживущая часть $\Delta\sigma$, определяемая длиной стрелок, быстро уменьшается со временем и пропадает на поздних стадиях кинетики (кривая 3). Наблюдаемое кинетическое поведение $\Delta\sigma$ свидетельствует о наличии двух компонент $\Delta\sigma$ в соответствии с выражением (1). Последнее можно переписать следующим

¹⁾ Выражаем благодарность А.М.Багамадовой за любезное предоставление образца пленки.

²⁾ Пучок молекул H₂ не вызывал каких-либо эффектов.

образом:

$$\Delta\sigma_{\square} = \mu_s e (1 - f) N + \mu_s e \eta_e \tau \frac{dN}{dt} \quad (2)$$

Здесь $\Delta\sigma_{\square}$ – удельная поверхностная проводимость¹⁾, μ_s – подвижность носителей, f – функция Ферми, N – поверхностная концентрация адатомов, η_e – вероятность электронного возбуждения в акте адсорбции, τ – время жизни неравновесных электронов в зоне C . Как следует из (2) на начальном участке кинетики, когда N мало, а производная dN/dt велика, основной вклад вносит второй (неравновесный) член. Со временем неравновесная проводимость уменьшается (падает скорость хемосорбции), а заполнение поверхности адатомами растет, так что в $\Delta\sigma$ начинает доминировать первый (равновесный член) выражения (2). Это и дает наблюдаемый ход кинетической кривой $\Delta\sigma$. Поскольку $\Delta\sigma_a^*$ определяется неравновесными электронами в зоне C , то прекращение адсорбции (прерывание пучка атомов) в начале адсорбции, когда доминирует $\Delta\sigma_a^*$, приводит к падению $\Delta\sigma$ за очень короткое время (порядка τ). Прекращение же адсорбции на поздних ее стадиях, когда преобладает $\Delta\sigma_a$, ведет к весьма медленному спаду $\Delta\sigma$ вследствие десорбции атомов.

В случае ленгмюровской адсорбции представим (2) в следующем виде

$$\Delta\sigma_{\square} = \mu_s e (1 - f) N_0 [1 - \exp(-\Omega_a j t)] + \mu_s e \eta_e \tau \Omega_a j N_0 \exp(-\Omega_a j t) \quad (3)$$

или

$$\Delta\sigma_{\square} = \Delta\sigma_{\square(a)}(t) + \Delta\sigma_{\square(a)}^*(0) \exp(-\Omega_a j t), \quad (4)$$

где Ω_a – сечение адсорбции, j – плотность потока атомов на образец, N_0 – поверхностная концентрация центров адсорбции, $\Delta\sigma_{\square(a)}^*(0)$ – начальный всплеск неравновесной проводимости. Используя кривую 3 на рисунке и выражение для $\Delta\sigma_{\square(a)}^*(t)$; однозначно вычислим согласно (4) сечение адсорбции атома Н на окиси цинка: $\Omega_a = 6 \cdot 10^{-16}$ см². Положив $N_0 = 10^{15}$ см⁻² получаем оценку для $\eta_e \tau$ ($\eta_e \tau = 7 \cdot 10^{-12}$ сек).

В приведенном анализе экспериментальных данных пренебрегалось возможным возбуждением неравновесной проводимости в реакции рекомбинации атомов, протекающей наряду с адсорбцией: $\Delta\sigma_{\square(p)}^* = \mu_s e j \tau^* \Omega_p^* (1 - f) N$, где Ω_p^* – сечение реакции рекомбинации атомов с электронным возбуждением, τ^* – время жизни возбужденных носителей тока. В момент начального всплеска адсорбтопроводимости $\Delta\sigma_{\square(p)}^* = 0$, так как $N = 0$. В последующие моменты времени $\Delta\sigma_{\square(p)}^*$ также не вносит заметного вклада в проводимость, поскольку при перекрывании пучка атомов на поздних стадиях кинетики, когда N уже велико, не наблюдается скачкообразного уменьшения проводимости (за время τ^*).

¹⁾ $\Delta\sigma_{\square} = \frac{l}{b} \Delta\sigma$ (l – длина образца, b – ширина).

Обнаружение явления неравновесной проводимости в актах адсорбции частиц газа на поверхности твердого тела свидетельствует о релаксации химической энергии посредством электронной, а не только фононной системы кристалла. Это может значительно повлиять на существующие представления о механизмах энергообмена на границе газ — твердое тело (катализ, селективная (лазерная) активация адсорбционных и каталитических процессов, адсорбционное разделение изотопов, плазменное травление полупроводников и др.).

В заключение выражаем благодарность В.Л.Бонч-Бруевичу за полезные обсуждения результатов работы.

Томский политехнический
институт им. С.М.Кирова

Поступила в редакцию
10 февраля 1980 г.

Литература

- [1] И.А.Мясников. Сб. "Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках", М., изд. Мир, 1969, стр.110.
 - [2] Ф.Ф.Волькенштейн, Ю.А.Маркин, Ю.А.Сивов, В.В.Стыров. Изв. АН СССР, сер. хим., №8, 1664, 1971.
 - [3] В.Л.Бонч-Бруевич. УФН, **40**, 369, 1950.
 - [4] В.П.Гранкин, В.В.Стыров. Материалы V Всесоюзной конференции "Взаимодействие атомных частиц с твердым телом", Минск, 1978, ч.2, стр.37.
-