

Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях/ И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. - М.: Наука, 1991. - 327 с. - ISBN 5-02-001542-3

В монографии рассмотрены научные основы метода детектирования газов и активных частиц с помощью полупроводниковых химических сенсоров, а также вопросы применения сенсоров в прецизионных физико-химических исследованиях. Подробно излагается теория формирования адсорбционного отклика электрофизических параметров оксидных полупроводников. Методика применения полупроводниковых сенсоров в физико-химических экспериментах изложена на конкретных примерах исследования гетерогенных и гетерогенно-гомогенных химических реакций, а также таких процессов, как релаксация энергии возбужденных состояний частиц газа на поверхности твердого тела и эмиссия активных частиц при структурной перестройке приповерхностных слоев адсорбента.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области разработки химических сенсоров и физикохимии гетерогенных и гетерогенно-гомогенных процессов.

Табл. 12 . Ил. 141 . Библиогр. 758 назв.

Semiconductor sensors in physico-chemical studies/
I.A. Myasnikov, V.Ya. Sukharev, L.Yu. Kupriyanov, S.A. Zavjalov. -
M.: Nauka, 1991. 327 p. ISBN 5-02-001542-3

The monograph is devoted to scientific basis of semiconductor chemical sensors technique. Its attention is focused at the usage of semiconductor sensors in the precision physico-chemical studies. The monograph expounds physical and chemical basis underlying the semiconductor sensor method, discusses the mechanism of processes occurring under interaction of gas with semiconductor adsorbent surface, leading to changed electrophysical parameters of the latter.

The monograph is intended for the scientists and engineers specialized in physical-chemistry of heterogeneous and heterogeneous-homogeneous processes and designing of semiconductor chemical sensors.

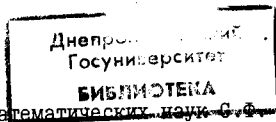
Ответственный редактор

профессор, доктор физико-математических наук С.С. Гимашев

Рецензенты

профессор, доктор физико-математических наук И.А. Акимов,

профессор, доктор химических наук В.К. Потапов



1708000000-000
П-----292-91, II полугодие
042(02)-91

© Издательство
"Наука", 1991

ISBN 5-02-001542-3

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография представляет собой первую попытку подробного описания научных основ метода полупроводниковых химических сенсоров, нашедшего в настоящее время широкое применение как в различных областях промышленности, так и в повседневной жизни. Отличительной чертой предлагаемой монографии, выделяющей ее среди существующей литературы, посвященной этому методу, является то, что основное внимание в ней уделено использованию метода полупроводниковых сенсоров в прецизионных физико-химических исследованиях.

Условно монография делится на две взаимодополняющие друг друга части. В первой из них достаточно подробно излагаются физико-химические основы, на которых базируется метод полупроводниковых сенсоров. Раскрываются механизмы процессов, протекающих при взаимодействии газа с поверхностью полупроводникового адсорбента и приводящих к изменению электрофизических характеристик последнего. Подробно разбираются возможные модели адсорбционного отклика электрофизических характеристик полупроводникового адсорбента. Анализируются результаты множества физико-химических экспериментов, проделанных авторами этой книги и другими исследователями, лежащих в основе метода полупроводниковых сенсоров. Показана возможность количественных измерений сверхмалых концентраций молекул, атомов, радикалов, а также возбужденных частиц в газах, жидкостях и на поверхности твердых тел - адсорбентов и катализаторов.

Вторая часть монографии посвящена применению указанного метода в физико-химических исследованиях. Помимо иллюстративной нагрузки, эта часть книги представляет самостоятельную научную ценность. Это связано с тем, что в качестве примеров использования метода в книге приведено подробное описание исследования таких вызывающих широкий интерес физико-химических процессов, как адсорбция, катализ, пиролиз, фотолиз, радиолиз, спилловер-эффект, а также таких проблем, как поведение свободных радикалов на границе раздела фаз, взаимодействие электронно-возбужденных частиц с поверхностью твердого тела, влияние перестройки поверхности адсорбента на протекание различных гетерогенных процессов.

В первой главе рассматриваются физико-химические основы, на которых базируется метод полупроводниковых химических сенсоров. Достаточно подробно разбираются вопросы о механизмах взаимодействия газовой фазы с поверхностью твердого тела, о различных формах адсорбции, о кинетике адсорбционных процессов и об адсорбционных равновесиях, существующих в реальных системах газ - полупроводниковый оксидный адсорбент. Анализируется роль электронной теории хемосорбции в развитии представлений о влиянии адсорбции на электрофизические свойства полупроводниковых адсорбентов.

Подробно обсуждаются модели адсорбционного изменения электрофизических характеристик полупроводникового адсорбента, обусловленного как хемосорбционным зарядением поверхности за счет переноса заряда между поверхностными состояниями и объемными зонами адсорбента, так и локальным химическим взаимодействием адсорбата с электрически активными дефектами полупроводника.

Рассматриваются существующие модели адсорбционного отклика электрофизических характеристик идеального монокристаллического адсорбента, монокристалла с неоднородной поверхностью, а также поликристаллического адсорбента, характеризующегося наличием априорной барьерной разупорядоченности. Исследуется роль перезарядки биографических поверхностных состояний в процессе адсорбционного заряжения поверхности полупроводника.

Подробно разбирается роль точечных дефектов, присутствующих в объеме и на поверхности оксидных адсорбентов, в адсорбционном изменении электрофизических характеристик. Выясняется влияние собственной природы адсорбента, а также природы центров адсорбции.

Вторая глава непосредственно посвящена теоретическим моделям адсорбционного отклика электрофизических характеристик реальных полупроводниковых адсорбентов, используемых в качестве чувствительных элементов химических сенсоров.

Подробно разбираются вопросы, связанные с требованиями высокой чувствительности и селективности отклика электрофизических параметров в отношении контролируемого газа или изучаемого типа активных частиц, а также с другими требованиями, предъявляемыми к адсорбентам химических сенсоров. Обсуждаются принципы, на которых базируется решение этих проблем. Исследуется вопрос о кристаллическом типе изучаемых адсорбентов, непосредственно связанном с характером межкристаллитных контактов.

Большое внимание уделяется вопросу о взаимосвязи методов приготовления поликристаллических адсорбентов и областей применимости полупроводниковых сенсоров на их основе.

Подробно разбираются вопросы, связанные с электрофизическими свойствами спеченных поликристаллических оксидов, а также с их адсорбционным изменением. Анализируется различие в адсорбционных изменениях электрофизических характеристик стехиометрических и нестехиометрических, частично восстановленных оксидных адсорбентов.

В третьей главе коротко излагаются методы изготовления чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров для проведения исследования ряда физико-химических процессов в газах, жидкостях, а также на поверхности твердых тел. Показаны особенности приготовления этих элементов в зависимости от целей и условий их использования. Кратко излагаются методы детектирования – кинетический и стационарный, их особенности и преимущества в тех или иных физико-химических системах.

В этой же главе приводятся подробные результаты исследования влияния адсорбции атомарных частиц, а также свободных простейших радикалов на электропроводность полупроводниковых пленок оксида цинка.

На примерах изучения адсорбции Н-атомов, а также атомов различных металлов волнометрическим и пучковым методами доказана строгая пропорциональность между величинами адсорбции и изменениями числа носителей тока в адсорбенте. Аналогичные зависимости приводятся и для случая адсорбции акцепторных частиц, таких, как метильные и этильные радикалы, а также гидроксильные и азотсодержащие радикалы. На примерах адсорбции указанных частиц показана выполнимость простейших соотношений между их концентрацией и изменениями примесной электропроводности адсорбента.

Приводятся результаты экспериментов и дается теоретическая интерпре-

тация влияния на электропроводность сенсоров адсорбции молекулярного кислорода и алкильных радикалов в конденсированных средах (вода, протоннодонорные и апротонные растворители) с различными значениями величин диэлектрической проницаемости. Установлено, что названный параметр существенным образом влияет на обратимые изменения электропроводности сенсора в этих средах, строго зависящие от концентрации растворенного кислорода.

Показано, что аналогичные эффекты наблюдаются и в случае применения газопарофазных сред при условии наличия насыщенного пара той или иной жидкости, образующего на поверхности полупроводникового адсорбента тонкие жидкостные слои.

В четвертой главе рассмотрен и описан ряд физико-химических процессов, в которых для анализа на содержание тех или иных активных частиц были применены полупроводниковые сенсоры. Важнейшие из них – рекомбинация атомов и радикалов, пиролиз простых молекул на горячих нитях, фотолиз в газовой фазе и адсорбированном слое, а также элементарные стадии некоторых каталитических гетерогенных процессов, протекающих на оксидах. В этом случае полупроводниковые адсорбенты играли двойную роль: как катализаторов, так и чувствительных элементов – сенсоров в отношении промежуточных активных частиц, появляющихся на поверхности катализатора в ходе каталитического процесса.

Кроме указанных исследований, описываются также результаты экспериментов по испарению сверхстехиометрических атомов металлов с поверхности различных оксидов, а также с поверхности металлических фольг с целью определения их теплот испарения. Обнаружена хорошая сходимость экспериментальных значений с табличными данными, полученными иными методами.

С помощью "плоских" оксидных сенсоров изучены латеральная диффузия Н-атомов и спилловер-эффект.

На основе совмещения методов полупроводниковых сенсоров и молекулярных пучков исследована адсорбция атомарных, молекулярных и кластерных частиц металлов на оксидах металлов.

Указывается на возможность применения полупроводниковых сенсоров в исследованиях взаимодействия с поверхностью оксидов и адсорбированными на них слоями водорода ионов водорода и электронов разной энергии, а также в исследованиях γ -радиолиза углеводородов в газовых и жидких средах.

Пятая глава посвящена вопросам использования полупроводниковых сенсоров в исследованиях гетерогенных процессов, протекающих с участием электровозбужденных атомов и молекул. Дан краткий обзор физико-химических свойств электронно-возбужденных частиц, методов их детектирования, а также вопросов, связанных с их дезактивацией на поверхности полупроводниковых оксидов. Изложены научные основы сенсорного метода детектирования электронно-возбужденных частиц. Методика применения сенсоров в такого рода исследованиях описана на конкретных примерах взаимодействия синглетного кислорода и метастабильных атомов инертных газов с поверхностью полупроводников и диэлектриков. Показано, каким образом сенсоры могут быть использованы для определения эффективности гетерогенного тушения электронно-возбужденных частиц и выяснения каналов диссипации их энергии возбуждения на поверхностях различной природы. Обсуждены механизмы изменения электропроводности полупроводниковых оксидов с чистой и модифици-

рованной добавками поверхностью под действием электронно-возбужденных частиц.

В шестой главе приведены результаты экспериментов по обнаружению с помощью полупроводниковых сенсоров и исследованию широкого круга явлений эмиссии активных частиц с поверхности твердых тел за счет энергии, выделяющейся в процессе гибели локальных возбуждений в приповерхностных слоях. Подобные явления представляют несомненный интерес для понимания механизма зарождения и выхода в объем гетерогенно-гомогенных реакций, а также гетерогенных каталитических процессов, протекающих по цепному механизму.

В этой же главе рассматриваются специфические методические приемы, применяемые для идентификации в газовой фазе атомов водорода, кислорода, серебра, алкильных радикалов, молекул синглетного кислорода, которые могут найти широкое применение в практике применения полупроводниковых сенсоров в физико-химических исследованиях.

Текст книги снабжен многочисленными рисунками, графиками и таблицами, позволяющими наглядно продемонстрировать применимость метода полупроводниковых сенсоров для исследования указанных процессов и сопоставить полученные с его помощью результаты с результатами, полученными из аналогичных измерений, проведенных другими методами.

Все это делает предлагаемую книгу весьма полезной для широкого круга исследователей и специалистов в области физикохимии поверхностных явлений, заинтересованных в развитии и использовании метода полупроводниковых сенсоров, а также для аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в указанных областях.

1.1. Что такое полупроводниковые химические сенсоры?

Начнем с определения. Полупроводниковый химический сенсор – это электронный прибор, предназначенный для контроля за содержанием в окружающей среде частиц того или иного газа. Принцип действия прибора основан на эффекте трансформации величины адсорбции непосредственно в электрический сигнал, соответствующий количеству частиц, адсорбированных из окружающей среды или же появившихся на поверхности рабочего элемента сенсора благодаря гетерогенной химической реакции.

Исходя из данного определения, полупроводниковые химические сенсоры можно условно классифицировать по следующим признакам: типу выбранных для контроля электрофизических характеристик, таких, как электропроводность, термо-ЭДС, работа выхода электрона и т.п.; типу и природе полупроводникового адсорбента, используемого в качестве рабочего элемента сенсора, и, наконец, по методу регистрации адсорбционного отклика его электрофизических характеристик.

Выбор того или иного адсорбента, электрофизического параметра и метода регистрации его изменений, а также выбор различных преадсорбционных обработок поверхности адсорбента в каждом конкретном случае обусловлен типом и характером решаемой аналитической задачи. Например, если частицы, активные в плане изменения электрофизики полупроводникового адсорбента, появляются на его поверхности благодаря протеканию химической реакции, реагентами которой являются неактивные частицы, то естественно использовать в качестве рабочего элемента сенсора либо полупроводниковый материал, катализирующий данную реакцию, либо, если это невозможно, определенные поверхностные добавки, ускоряющие реакцию. Если же такие частицы появляются в результате адсорбции из окружающей адсорбент фазы, то в этом случае в качестве рабочего элемента естественно использовать полупроводниковые материалы с максимальной адсорбционной чувствительностью выбранного электрофизического параметра по отношению к конкретному газу.

Итак, сенсорный эффект заключается в изменении различных электрофизических характеристик полупроводникового адсорбента при появлении на его поверхности детектируемых частиц независимо от механизма их появления. Происходит это потому, что возникающие в результате хемосорбции достаточно устойчивые поверхностные химические соединения во многих случаях обладают способностью либо обмениваться зарядом с объемными зонами адсорбента, либо непосредственно взаимодействовать с электрически активными дефектами полупроводника и таким образом изменять как непосредственно концентрацию свободных носителей тока, так и в определенных случаях зарядовое состояние поверхности.

В том случае, когда в качестве адсорбента используются полупроводники с характерными размерами (толщина пленки, размер микрокристалла и т.п.), превышающими длину экранирования Дебая, хемосорбционное изменение пове-

хностного заряда приводит к искажению зонной диаграммы приповерхностной области и, таким образом, к изменению всех электрофизических характеристик материала, обусловленных явлениями переноса. Такое крупномасштабное искривление энергетического рельефа дна зоны проводимости и соответственно потолка валентной зоны, происходящее при хемосорбции различных частиц и свойственное именно полупроводниковым материалам, приводит к резкому изменению концентрации свободных носителей, участвующих в токопереносе. Не менее заметное изменение концентрации свободных носителей заряда может наблюдаться и при прямом адсорбционном взаимодействии и соответственно изменении концентрации электрически активных дефектов, ответственных за примесную электропроводность широкозонных полупроводников. Для металлических адсорбентов, наоборот, хемосорбционное изменение зарядового состояния поверхности практически не сказывается на концентрации носителей тока, а проявляется, главным образом через изменение их подвижности, за счет изменения поверхностного рассеяния, что, естественно, гораздо слабее сказывается на электрофизических характеристиках материала. Именно высокая чувствительность электрофизических характеристик полупроводников к адсорбции различных газов, а также возможность управления ею и делают эти материалы привлекательными для изготовления на их основе газочувствительных электронных преобразователей.

Для полупроводниковых химических сенсоров характерны низкая стоимость, малые размеры, сверхвысокая чувствительность, зачастую недостижимая в других методах анализа, надежность. Кроме того, концентрация детектируемых частиц преобразуется непосредственно в электрический сигнал, а электронная оснастка прибора представляет собой простейшую электрическую схему, которая может быть реализована в активной части несущей подложки.

Используемые в качестве адсорбентов полупроводники по своей кристаллической форме, непосредственно связанной с чувствительностью к адсорбции, в зависимости от типа решаемой задачи могут представлять собой монокристаллы или монокристаллические пленки с определенной кристаллографической ориентацией рабочей поверхности; спеченные в вакуумных условиях поликристаллические пленки, по своим электрическим свойствам являющиеся аналогами монокристаллов, но в отличие от них обладающие максимально развитой поверхностью; спеченные в окислительной среде поликристаллические полупроводники. Разница между двумя указанными типами поликристаллических адсорбентов, помимо степени стехиометричности их состава, заключается и в характере контактов между отдельными кристаллами, что проявляется в наличии или отсутствии межкристаллитных энергетических барьеров для движения носителей тока.

Общими требованиями к полупроводникам всех типов, используемым в качестве рабочих элементов сенсоров, являются следующие: полупроводники должны иметь достаточную химическую стойкость, не должны образовывать устойчивых химических соединений с адсорбированными частицами и, кроме того, должны обладать достаточной термической и механической прочностью.

Наилучшим образом всем указанным требованиям удовлетворяют металлооксидные полупроводники, такие, как ZnO , SnO_2 , TiO_2 и другие. Помимо этого, такие широкозонные примесные полупроводники обладают очень высокой чувствительностью к адсорбции (по сравнению, например, с элементар-

ными), что связано с очень малой концентрацией собственных свободных носителей заряда и потому огромной чувствительностью целого ряда их электрофизических параметров к любому типу легирования.

Многочисленными экспериментами было показано, что в результате адсорбции активных частиц, судя по "отклику" адсорбента, а именно; по изменению его электропроводности, работы выхода электрона, а также термо-ЭДС, холловской ЭДС и т.д., все активные частицы можно разделить на три группы - акцепторы электронов, доноры и нейтральные частицы. На примере оксидных полупроводников электронного n -типа, таких, как ZnO , TiO_2 , CdS и др., и дырочного p -типа, таких, как NiO , Si_3O_4 и др., было показано, что независимо от химического состава оксида, принадлежащего к тому или иному типу примесного полупроводника, адсорбция акцепторных активных частиц, т.е. обладающих средством к электрону, например простейших радикалов CH_2 , CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , NH , OH и др., а также атомов N , O , Cl и активных молекул O_2 , Cl_2 , Br_2 и т.п., всегда уменьшает примесную электропроводность оксидов n -типа и увеличивает работу выхода электронов.

Заметим, что адсорбция акцепторных частиц на оксидных полупроводниках p -типа влияет на их электропроводность и работу выхода противоположным образом. Что же касается донорных частиц, таких, как атомы H , Na , K , Zn , Cd , Pb , Ag , Fe , Ti , Pt , Pd и многие другие, то их адсорбция при средних и низких температурах (когда отсутствует заметная диффузия этих атомов внутрь кристалла и, следовательно, отсутствует образование атомов замещения, которые подчиняются правилу Вервея) всегда сопровождается увеличением электропроводности и уменьшением работы выхода полупроводникового адсорбента n -типа и противоположным действием в случае p -типа.

К нейтральным частицам, адсорбция которых не активна в отношении влияния на электрофизические свойства полупроводника, можно отнести такие частицы, как стабильные радикалы, а также огромное множество молекул органических соединений, например предельных углеводородов CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и т.д., непредельных углеводородов, а также многие классы циклических и ароматических соединений. Из неорганических простейших соединений к этому классу следует отнести все благородные газы, молекулярный азот, а при низких температурах - молекулярный водород. Следует оговориться, однако, что указанные частицы этого класса остаются до тех пор нейтральными в отношении влияния их адсорбции на электропроводность полупроводниковых адсорбентов, пока речь идет об отсутствии в них какого-либо (колебательного, электронного) возбуждения. Влиянию на электропроводность полупроводниковых адсорбентов адсорбции электронно-возбужденных частиц в этой книге посвящена специальная глава.

Помимо требования высокой адсорбционной чувствительности, полупроводниковые сенсоры должны обладать селективностью отклика по отношению к определенному газу, а также высокой стабильностью, т.е. воспроизводимостью сигнала в течение длительного периода работы прибора.

Проблема селективности обусловлена тем фактом, что адсорбция частиц различной природы в конечном счете вызывает однотипные изменения электрофизических характеристик адсорбента, что приводит к сложности детектирования определенной компоненты активной газовой смеси. Тем не менее существуют приемы решения этой проблемы, позволяющие получать адсорбен-

ты, чувствительные лишь к определенным газам. К таким приемам могут быть отнесены: выбор температурного интервала детектирования, позволяющего регистрировать определенные, активные именно в этом интервале частицы, в то время как другие компоненты смеси в этой области температур еще или уже не обладают должной активностью; нанесение небольших (~ 1%) добавок каталитически активных металлов, смещающих максимум чувствительности в сторону выбранного газа; соответствующий выбор структуры и толщины оксидных слоев сенсора также позволяет дискриминировать действие ряда активных газовых частиц. Этой же цели служат различные фильтры, обладающие способностью селективного отбора частиц нужного вида. Хороших результатов в этом направлении позволяет добиться использование многосенсорных систем, представляющих собой наборы адсорбентов, характеризующихся различной чувствительностью по отношению к разным частицам, позволяющих создавать "адсорбционные портреты" определенных газов.

На практике, однако, а также в физико-химическом эксперименте задача анализа часто упрощается, а именно сводится к слежению за ходом процесса путем непрерывного анализа весьма малых концентраций только одного компонента, например следов кислорода в благородных газах, в водороде и азоте, а также в ряде органических газообразных веществ и жидкостях. Указанным методом с помощью полупроводниковых сенсоров могут решаться не только фундаментальные физико-химические задачи, но и технологические, в которых все чаще и чаще возникает необходимость использования сверхчистых газов и жидкостей, требующих контроля содержания в них следов кислорода или других примесей на уровне менее чем 10^{-6} - 10^{-7} об.%. Со временем благодаря повышающимся требованиям науки и техники к чистоте веществ указанный допустимый порог концентраций будет понижаться до 10^{-9} - 10^{-10} об.%, в особенности если речь идет о таком энергетически и экологически выгодном и весьма распространенном топливе, как водород. Близкие задачи возникают и при решении некоторых биологических проблем.

Проблема стабильности сигнала сенсора также вызывается целым рядом причин, среди которых частичная необратимость хемосорбции многих частиц, присутствие неконтролируемых газовых примесей, протекание различных побочных химических реакций и процессов на поверхности и в приповерхностных слоях адсорбента. Основным средством поддержания стабильности сигнала на заданном уровне является периодическая регенерация поверхности, заключающаяся в проведении различных технологических операций, таких, как нагрев до температур, превышающих рабочие, обработка потоками различных газов, облучение и т.д.

Не менее важная проблема для успешного развития сенсорного направления, в особенности в области фундаментальных исследований, связана с выявлением простейших и однозначных количественных зависимостей между сигналом сенсора, т.е. величиной изменения электропроводности, работы выхода и т.п., и концентрацией детектируемых следов примеси в исследуемой среде. В теоретических главах этой книги показано, что такие зависимости в самой простейшей форме существуют. Задача эксперимента состоит в том, чтобы убедиться на многих примерах, что эти зависимости при соответствующих условиях действительно надежно выполняются.

Одно лишь перечисление указанных выше требований и проблем, связанных с их удовлетворением, свидетельствует о том, что развитие метода полу-

проводниковых химических сенсоров открывает широкую область для исследований. Для решения этих проблем и раскрытия всех возможностей метода полупроводниковых сенсоров в настоящее время существуют два альтернативных пути: старый путь "проб и ошибок" и путь, связанный с дальнейшим изучением физикохимии поверхностных явлений, реакций и процессов, заложенных в основу метода. Совершенно ясно, что именно второй путь является залогом успеха в деле создания полупроводниковых сенсоров, предназначенных как для использования в прецизионных научных исследованиях, так и для нужд практического газового анализа.

Не умаляя значимость и пригодность для решения указанных задач других методов, можно с очевидностью утверждать, что миниатюрные, маловесомые и малозатратные анализирующие устройства, подобные полупроводниковым сенсорам, обладающие огромной чувствительностью, приближающейся к порогу обоняния животных, в самое ближайшее время займут лидирующее положение в науке и технике.

1.2. Роль электронной теории хемосорбции в развитии представлений о влиянии адсорбции на электрофизические свойства полупроводниковых адсорбентов

Необходимость использования электронных представлений для решения ряда физико-химических задач, возникающих при исследовании гетерогенных процессов, была осознана Писаржевским уже в начале 20-х годов [1], а некоторые нетривиальные идеи о влиянии адсорбции на электрофизические свойства полупроводниковых адсорбентов были заложены в классических работах Иоффе [2], Рогинского [3] и других исследователей. Дальнейшее теоретическое развитие эти идеи получили в трудах Волькенштейна и его учеников (см. монографию [4] и содержащийся там список литературы), а также в работах Хауффе [5,6] и ряда других зарубежных авторов [7,8].

Главная идея Ф.Ф.Волькенштейна - основоположника электронной теории хемосорбции - заключалась в том, что хемосорбированная частица и твердое тело представляют единую квантовомеханическую систему, при анализе которой необходимо учитывать изменения электронного состояния как адчастицы, так и самого адсорбента [9]. Другими словами, адсорбция в этом случае представляет собой химическое соединение молекул с адсорбентом.

Рассмотрение квантовомеханической задачи о взаимодействии одновалентного атома с ионной решеткой методом молекулярных орбиталей [9,10] позволило доказать, что адсорбированные частицы создают локальные поверхностные энергетические уровни для электронов и дырок. Исследование энергетического спектра системы адсорбат-адсорбент указало на возможность существования разных форм хемосорбции: нейтральной и заряженной. В случае существования нейтральной формы связь адчастицы с адсорбентом осуществляется за счет обобществления ее электрона с атомами решетки, а возникающий локальный уровень, расположенный в запрещенной зоне, оказывается незаполненным. Такая одноэлектронная связь хемосорбированной частицы с поверхностью полупроводника носит название "слабой". Хемосорбированная частица в этом случае оказывается в той или иной мере поляризованной, причем этот дипольный момент, возникающий при хемосорбции, имеет чисто квантовомеханическое происхождение [9].

При заряженной форме хемосорбции свободный электрон решетки и хемосорбированная частица связываются обменным взаимодействием, приводящим к локализации свободного электрона (или дырки) на поверхностном энергетическом уровне адчастицы, что и приводит к возникновению "прочной" связи. Таким образом, в образовании "прочной" связи в случае адсорбции одновалентного атома участвуют два электрона: валентный электрон атома и свободный электрон решетки.

Итак, в случае "прочной" связи с хемосорбированной частицей поверхность твердого тела оказывается заряженной по отношению к его объему, что с неизбежностью вызывает искривление энергетических зон приповерхностной области адсорбента. Этот момент был учтен Хауффе и Вейцем [5-7] при создании теории адсорбционного "граничного слоя". Позднее Бонч-Бруевич [11] на примере взаимодействия одновалентного атома с электроположительным дефектом, расположенным на поверхности ионного кристалла, показал, что адсорбция на дефекте энергетически выгоднее адсорбции на идеальной решетке.

В результате этих квантовомеханических расчетов была доказана принципиальная возможность рассмотрения хемосорбированной частицы как некоего поверхностного дефекта, который в зависимости от своей природы и природы адсорбента может являться поверхностным центром локализации либо свободных электронов, либо дырок, выступая, таким образом, соответственно в роли акцептора или донора электронов [12], при этом заселенность таких локализованных уровней в условиях термодинамического равновесия однозначно описывается статистикой Ферми. Другими словами, электроны и дырки, локализованные на энергетических уровнях адсорбционного происхождения, принадлежат общей электронной системе адсорбента, и, в частности, эти локализованные носители заряда влияют на положение уровня Ферми в полупроводнике [12-14]. Заметим, что последнее делает возможным учет взаимного влияния адчастиц в случае очень малых заполнений поверхности, когда прямое латеральное взаимодействие между ними практически не проявляется.

Итак, основные применительно к теории метода полупроводниковых газовых сенсоров выводы ранних работ Волькенштейна и его учеников заключаются в следующем: а) хемосорбция частиц на поверхности полупроводника может сопровождаться переносом заряда между образующимися поверхностными уровнями адсорбционной природы и объемными зонами адсорбента и б) не все адсорбированные частицы находятся в заряженной форме, а лишь некоторая их часть, определяемая природой как адсорбата, так и адсорбента.

Заметим, что последний вывод в корне отличается от выводов "теории граничного слоя" [5-7,15,16], из которой следует, что хемосорбированная частица обязательно заряжена и удерживается на поверхности локализованным около нее носителем заряда. Нейтрализация заряда рассматривается в этой теории как акт десорбции частицы и исчезновения соответствующего поверхностного уровня, что делает бессмысленным само введение понятия локального уровня, способного, по определению, как принимать, так и отдавать электроны [17].

Вывод электронной теории хемосорбции о существовании как заряженной, так и нейтральной формы хемосорбции снимает и существовавшее в ранней трактовке "теории граничного слоя" противоречие между наблюдаемыми на опыте достаточно большими величинами адсорбции различных частиц и нали-

чием "предела Вейца" [7], свидетельствующего о существовании предельного, весьма небольшого (- 1%) заполнения поверхности хемосорбированными в заряженной (!) форме частицами. В более поздних вариантах этой теории [16,18] для устранения указанного противоречия вводится представление о нейтральной форме адсорбции, в качестве которой выступает физадсорбция. Хемосорбция же по-прежнему сопоставляется именно с заряженной формой адсорбции, а локализация свободного носителя заряда на поверхностном уровне свидетельствует с этой точки зрения о переходе адчастицы из физадсорбированного состояния в хемосорбированное [18].

В действительности же вопрос о строгом разделении различных форм адсорбции весьма сложен и неоднозначен [19], это мы вкратце обсудим несколько ниже. Сейчас же уместно отметить тот факт, что прямое сопоставление хемосорбции с зарядением поверхности в ряде случаев может приводить к неверным выводам в трактовке экспериментальных результатов. Например, в ряде работ на основании лишь чисто электрических измерений делались выводы о механизмах протекания адсорбционных процессов. Отслеживая зависимость какого-либо электрофизического параметра полупроводника (обычно электропроводности или работы выхода) от парциального давления исследуемого газа, делали заключения о виде изотермы адсорбции, а по кинетике изменения исследуемого параметра – о кинетике хемосорбционного процесса. На самом же деле адсорбция является лишь одной из стадий процесса зарядения поверхности полупроводника, включающего в себя еще и перенос заряда на образующиеся поверхностные уровни. Кинетика процесса зарядения поверхности и сопровождающего его отклика в значениях электрофизических характеристик адсорбента определяется лимитирующей стадией процесса, в качестве которой в большом числе случаев, например при адсорбции акцепторов на широкозонных полупроводниках n-типа [18,20], выступает перенос заряда на адсорбционные поверхностные уровни. Таким образом, в этих случаях кинетика изменения электропроводности отслеживает именно кинетику обмена носителями заряда между объемными зонами полупроводника и энергетическими уровнями поверхностных состояний.

При изучении зависимости величины установившегося значения электропроводности или работы выхода от давления газа ситуация не менее сложная, так как на зависимость измеряемого параметра от концентрации заряженной формы хемосорбированных частиц, которая сама по себе во многих случаях является достаточно сложной, накладывается соотношение, связывающее концентрацию заряженной формы с полной концентрацией хемосорбированных частиц и зависящее от природы адсорбата и адсорбента. Лишь последняя величина (полная концентрация хемосорбированных частиц) в простейших случаях адсорбционного равновесия описывается известными изотермами адсорбции. Отметим, что в случаях не очень малых заполнений поверхности адсорбатом картина усложняется благодаря наличию "предела Вейца", делающего практически невозможным достижение за реальные времена равновесного заполнения поверхности хемосорбированными в заряженной форме частицами [7,21].

В заключение отметим, что основные идеи, положенные в основу электронной теории хемосорбции Волькенштейна, в настоящее время подтверждены и существенно развиты в большом числе работ по квантовой химии (см., на-

пример, [22]), учитывающих детальные особенности локальных взаимодействий хемосорбированной частицы с ближайшим атомным окружением на поверхности.

1.3. Различные формы адсорбции

Как отмечалось в предыдущем разделе, процесс адсорбции газовых частиц на поверхности полупроводникового адсорбента является одной из основных, а в некоторых случаях и определяющей стадией адсорбционного изменения величины поверхностного заряда, приводящего к изменению многих поверхностных и объемных электрофизических характеристик адсорбента.

Не ставя перед собой задачу подробного описания явления адсорбции, мы хотели бы вкратце остановиться на основных его понятиях, а также на основных теоретических и экспериментальных результатах, необходимых для дальнейшего понимания концепции метода полупроводниковых сенсоров.

Традиционно адсорбция, т.е. связывание инородных частиц на поверхности твердого тела, подразделяется на физическую и химическую, отличающиеся по типу взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Физическую адсорбцию принято толковать как поверхностное связывание, обусловленное поляризационным диполь-дипольным взаимодействием Ван-дер-Ваальса, а химическая адсорбция, как и всякое химическое взаимодействие, обусловлена ковалентными силами с возможным участием ионного взаимодействия. В отличие от хемосорбции, при которой, как отмечалось выше, адсорбированная частица и сам адсорбент становятся единой квантовомеханической системой, физадсорбированная частица лишь слабо возмущает решетку твердого тела.

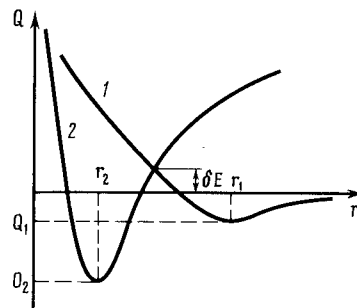


Рис.1.1.
 Диаграмма потенциальной энергии по Леннард-Джонсу

Интерес к физической адсорбции, применительно к рассматриваемым нами проблемам адсорбционного изменения зарядового состояния поверхности полупроводника, обусловлен тем, что физадсорбированное состояние, как зачастую считается [21], является первоначальной стадией связывания газовых частиц, предшествующей процессу хемосорбции. Наиболее наглядно связь между физической и химической адсорбцией прослеживается на кривых Леннарда-Джонса [23,24], описывающих энергию системы адсорбат-адсорбент в зависимости от расстояния между частицей и поверхностью (рис.1.1). Эти кривые были предложены в свое время для объяснения экспериментально наблюдавшихся изобар адсорбции, указывавших, что за максимумом адсорбции, характерном для достаточно низких температур и приписываемом физадсорбированным частицам, при повышении температуры следовал не ожидаемый моно-

тонный спад, а возникал еще целый ряд максимумов. На рисунке 1.1 представлены две адсорбционные кривые, соответствующие физической (кривая 1) и химической (кривая 2) адсорбции. Здесь q_1 - теплота адсорбции, r_1 - равновесное расстояние, определяющее минимум потенциальной энергии. В случае хемосорбции r гораздо меньше, а q значительно больше тех же величин, характерных для физадсорбции. Потенциальный барьер δE , образующийся в результате пересечения двух этих адсорбционных кривых, часто трактуется как энергия активации перехода из физадсорбированного состояния в хемосорбированное. Таким образом, вводится понятие активированной адсорбции, часто наблюдаемой в экспериментах и поэтому часто отождествляемой с хемосорбцией. Более того, наличие энергии активации и необратимость зачастую считают отличительными свойствами именно хемосорбции. В действительности дело обстоит не так. Хемосорбция необратимая и активированная при одной температуре становится обратимой и неактивированной при более высокой температуре. Более того, хорошо известно из теории химических реакций, что существует целый класс реакций, которые не требуют для своего протекания никакой энергии активации, как, например, некоторые реакции соединения. С другой стороны, наличие латеральных взаимодействий между физадсорбированными частицами, типичным примером которых может являться диполь-дипольное взаимодействие (причем диполи могут быть как собственной, так и поляризационной природы), также может приводить к возникновению энергии активации адсорбции.

Еще за один из критериев разделения различных форм адсорбции часто принимают наличие переноса электрона между адсорбированной частицей и адсорбентом [25]. Однако, во-первых, как отмечалось в предыдущем разделе, существует нейтральная форма хемосорбции - "слабая" связь, образующаяся без изменения зарядового состояния поверхности и изменяющая лишь дипольную составляющую работы выхода, а во-вторых, и физадсорбция может в ряде случаев приводить к электронным переходам в твердом теле. Действительно, возникновение поверхностных диполей, образующихся при физадсорбции, наряду с образованием двойного слоя, изменяющего работу выхода адсорбента [26], может при достаточно высоких степенях заполнения поверхности приводить к локализации свободных носителей заряда в достаточно глубоких потенциальных ямах, возникающих благодаря перекрытию случайных электростатических полей этих диполей [17,27-29].

Разделение физической и химической адсорбции по величине теплоты адсорбции также не приводит к однозначным результатам. Условное разделение на малые теплоты $q = 0,01 + 0,2$ эВ, свойственные физической адсорбции, и $- 1$ эВ, свойственные хемосорбции, часто нарушается, типичным примером чего может служить диссоциативная хемосорбция, характеризуемая малым суммарным тепловым эффектом.

Итак, на сегодняшний день не существует достаточно убедительной классификации различных форм адсорбции. Наиболее правильным, по всей видимости, является рассмотрение отдельных видов адсорбционных взаимодействий в соответствии с классификацией химических связей [19].

В наиболее общем виде процессы, протекающие при соударении частицы газовой фазы с поверхностью полупроводника, представлены на рис. 1.2, заимствованном с некоторыми изменениями из известной книги Робертса и Макки [30]. На этом рисунке процесс 1 представляет собой упругое рассея-

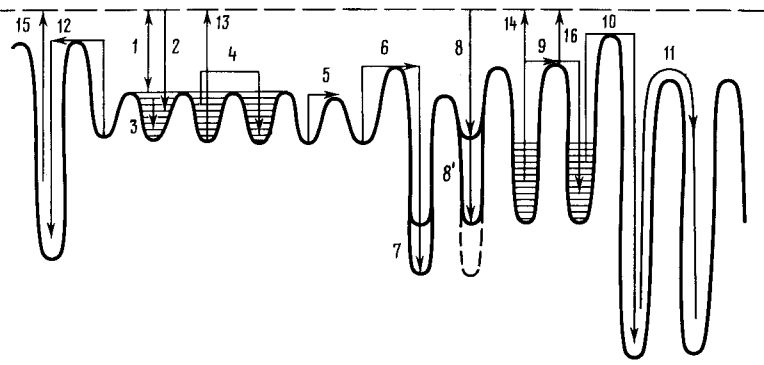


Рис.1.2. Схема процессов, имеющих место при взаимодействии газовой фазы с твердым телом

ние, возможное при соударении частицы с поверхностью твердого тела. В результате процесса 2 часть кинетической энергии частицы рассеивается и она оказывается удерживаемой на поверхности в состоянии слабой адсорбции, перемещаясь ко дну потенциальной ямы, разменивая избыток первоначального колебательного возбуждения – процесс 3. Этот же размен может произойти и при переходе частицы через потенциальный барьер, разделяющий соседние потенциальные ямы – процесс 4. Процесс 5 соответствует миграции слабосвязанной адчастицы по соседним центрам адсорбции. В качестве слабосвязанной формы адсорбции, помимо физадсорбции, могут выступать различные молекулярные комплексы, возникающие в результате взаимодействия адсорбирующихся частиц с предварительно адсорбированными [31]. В результате процесса 6 частица оказывается хемосорбированной в нейтральной форме, при этом переход в заряженную форму соответствует процессу 7. Отметим, что состояния, соответствующие физадсорбции и хемосорбции, могут находиться в одной и той же точке поверхности, что может приводить к переходу частицы в хемосорбированное состояние без предварительной миграции поверхности – процессы 8 и 8'. Возможная миграция адчастицы по центрам хемосорбции соответствует процессу 9. При высоких температурах возможен переход частиц из адсорбционных поверхностных состояний в объем полупроводника, приводящий к залечиванию или образованию дефектов – процесс 10. Процесс 11 соответствует объемной диффузии адсорбированных частиц. Помимо указанных процессов, адсорбированные частицы могут участвовать в процессе залечивания или образования поверхностных дефектов – процесс 12. Параллельно рассмотренным процессам идут процессы десорбции: 13 – 16. В качестве иллюстрации на рис. 1.3 представлены результаты Гоупеля [32] по исследованию энергетике взаимодействия молекулярного кислорода с термодинамически стабильными поверхностями ZnO и TiO₂.

Резюмируя все сказанное выше, можно заключить, что адсорбционное взаимодействие газа с твердым телом, вид которого определяется природой конкретной пары адсорбат–адсорбент, температурой системы, предварительной обработкой поверхности и, наконец, различными "сенсibiliзирующими" внешними воздействиями (например, фотоадсорбцией), приводит к образованию различных как адсорбционных, так и сорбционных состояний частиц,

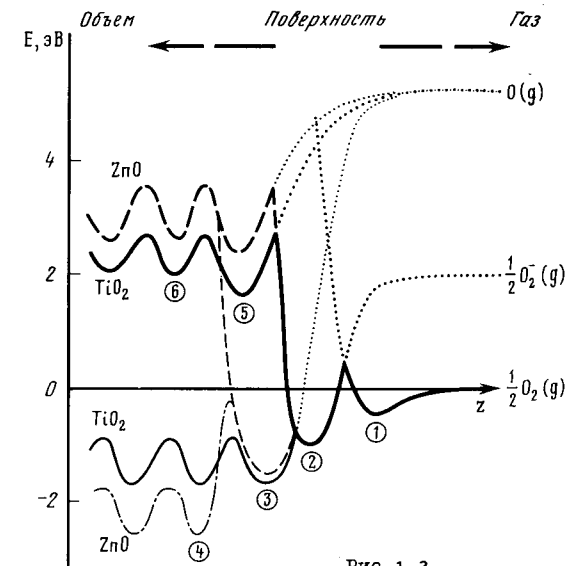


Рис.1.3.

Энергетическая диаграмма взаимодействия O₂ с ZnO и TiO₂

1 – физадсорбция: $(1/2)O_2(g) \rightarrow (1/2)O_2(\phi)$; 2 – хемосорбция: $(1/2)O_2(g) \rightarrow (1/2)O_2^-(x)$; 3 – залечивание поверхностных дефектов: $V_{O_s} + (1/2)O_2(g) \rightarrow O_{i,s}$; 4 – залечивание объемных дефектов: $V_O + (1/2)O_2(g) \rightarrow O_i$; 5 – межузельный поверхностный кислород: $(1/2)O_2(g) \rightarrow O_{i,s}$; 6 – межузельный объемный кислород: $(1/2)O_2(g) \rightarrow O_i$ [32]

влияющих на электрофизические характеристики полупроводникового адсорбента. Это влияние может быть обусловлено как адсорбционным изменением величины поверхностного заряда адсорбента, вызывающим искажение зонной диаграммы его приповерхностной области, так и прямым взаимодействием адсорбируемых частиц с электрически активными дефектами полупроводника. Однако в обоих случаях возникающие закономерности адсорбционного изменения электрофизических характеристик адсорбента в значительной степени зависят от характера хемосорбционного процесса.

1.4. Изотермы адсорбции

Классический метод изучения адсорбции заключается в установлении зависимости между термодинамически равновесным количеством адсорбированного газа, температурой и его парциальным давлением в пространстве, окружающем адсорбент. Обычно при исследовании адсорбции поддерживают постоянную температуру и по форме получаемых изотерм судят о характере адсорбции.

В простейшем случае идеальной, энергетически однородной поверхности адсорбционное равновесие невзаимодействующих частиц описывается изотермой Ленгмюра [33]:

$$N = N_* \sqrt{1 + \frac{b}{P}} \quad (1.1)$$

справедливой для недиссоциативной адсорбции с насыщением, соответствующим образованию мономолекулярного слоя. Здесь n - концентрация адсорбированных частиц; N_* - плотность центров адсорбции; P - давление в газовой фазе;

$$b = b_0 \exp(-Q/kT), \quad (1.2)$$

Q - теплота адсорбции; в простейшем случае $b_0 \approx 4 \cdot 10^5 (M_A T)^{1/2}$; M_A - молекулярный вес адсорбированной частицы.

В случае диссоциативной адсорбции, когда адсорбирующаяся частица распадается на n "осколков", каждый из которых занимает свой центр адсорбции, имеем

$$N = N_* \sqrt[1 + \left(\frac{b}{P}\right)^n]{} \quad (1.3)$$

В пределах малых давлений изотерма Ленгмюра переходит в изотерму Генри, описывающую линейную область адсорбции:

$$N = N_* \frac{P}{B} \quad (1.4)$$

или

$$N = N_* \left(\frac{P}{B}\right)^n \quad (1.5)$$

соответственно для недиссоциативной и диссоциативной адсорбции.

На опыте наблюдаются и другие типы изотерм, не сводящиеся к (1.1) - (1.5). К наиболее часто встречающимся изотермам в случаях субмолекулярных покрытий относятся:

$$N = cP^\gamma, \quad (1.6)$$

где c и γ - некоторые постоянные, зависящие от пары адсорбат-адсорбент, логарифмическая изотерма Фрумкина [35]

$$N = A + B \ln P, \quad (1.7)$$

где A и B - постоянные.

Нарушения простой ленгмювской картины адсорбции свидетельствуют о невыполнимости на опыте тех или иных допущений, заложенных в основу модели. Поэтому при построении теоретических моделей, адекватно описывающих экспериментальные данные, обычно используют один из двух путей: либо вводят представление о неоднородной поверхности [36,37], либо учитывают различного рода взаимодействия между адсорбированными частицами [4,38].

В случае введения понятия неоднородной поверхности считают, что всю поверхность можно разбить на участки, характеризующиеся различными теплотами адсорбции Q_i или, в более общем случае, различными обратными адсорбционными коэффициентами $b_i = b_{0i} \exp(-Q_i/kT)$. Вводя функцию распределения теплот адсорбции или обратных коэффициентов адсорбции, для степени заполнения поверхности получаем выражение

$$\theta = \int_{P/(P+B(Q))}^{\max} f(Q) dQ = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} \phi(b) db, \quad (1.8)$$

где $P/(P+B(Q))$ - вероятность заполнения адсорбционного места с заданным значением $b(Q)$; $f(Q)$, $\phi(b)$ - плотности распределения теплот адсорбции и обратных адсорбционных коэффициентов. Выбор различных видов функций распределения приводит к разным законам адсорбционных равновесий.

В частности, экспоненциальное распределение мест адсорбции по теплоте адсорбции приводит к изотерме Фрейндлиха [39], а равномерное распределение Q - к возникновению изотермы Фрумкина [40].

Введение неоднородной по теплоте адсорбции поверхности делает легко объяснимой и наблюдаемую на опыте зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности [36].

Обычно теплота адсорбции уменьшается с ростом степени заполнения поверхности, что с позиций неоднородной поверхности может быть связано с первоначальным заполнением мест адсорбции, характеризующихся максимальными Q , а уже по мере их истощения происходит заполнение мест, характеризующихся все меньшими теплотами адсорбции. Например, совместное использование уравнений изотерм, изобар и изостер адсорбции для неоднородной поверхности, характеризуемой экспоненциальным распределением Q , приводит к зависимости $Q = Q_0 - c \ln \theta$, которая меняется на линейный закон уменьшения Q с ростом θ в случае справедливости равномерного распределения по теплоте адсорбции.

Центральной задачей теории неоднородной поверхности являлось определение на основе адсорбционных данных характера неоднородности поверхности. В общем виде эта обратная задача была решена Темкиным [41]. Был развит математический аппарат, позволяющий по известному виду изотермы адсорбции получать вид функции распределения теплоты адсорбции. Таким образом, теория неоднородной поверхности в качестве одной из своих задач видела "паспортизацию" конкретной поверхности. Однако, как справедливо указывается в [4], различные адсорбаты, характеризуясь различными изотермами адсорбции для одного и того же адсорбента, приводят к существованию на одной и той же поверхности различных законов распределения теплот адсорбции, что при учете возможного различия самих центров адсорбции для различных газов позволяет в лучшем случае проводить "паспортизацию" поверхности заданного адсорбента по отношению к заданному конкретному газу.

В некотором роде альтернативой теории неоднородной поверхности является подход к описанию неленгмювских закономерностей, основанный на учете возможного взаимодействия между адчастицами. Более того, одни и те же закономерности, наблюдаемые при изучении адсорбционных процессов, могут быть описаны с привлечением любого из указанных подходов. Этот факт до сегодняшнего дня вносит известную неоднозначность в трактовку экспериментальных результатов.

В качестве возможных взаимодействий между адчастицами, влияющих на закономерности адсорбционных процессов, обычно рассматривают следующие: диполь-дипольное, характерное для физадсорбированных частиц [42], кулоновское с различными законами экранировки, относящееся к хемосорбированым в заряженной форме частицам [43], диполь-дипольное между нейтральными хемосорбционными комплексами, обменное взаимодействие через решетку адсорбента [44], обменное взаимодействие, приводящее к кластеризации хемосорбированных частиц, за счет расширения области локализации носителя, захваченного на энергетический уровень адсорбционных поверхностных состояний [45]. В последнее время для более корректного учета влияния взаимодействий, существующих в адсорбционных слоях, решаются сложные многочастичные задачи, учитывающие вклад дальних соседей [46].

В действительности при адсорбции частиц газовой фазы на реальных по-

верхностях могут одновременно проявляться как неоднородность поверхности, так и взаимодействие между адчастицами. Что вносит определяющий вклад в каждом конкретном случае, по всей видимости, зависит от природы конкретной пары адсорбат-адсорбент.

1.5. Кинетика адсорбции

Скорость адсорбции некоторого вещества на поверхности твердого тела описывается уравнением типа

$$\frac{d\theta}{dt} = AP(1-\theta)e^{-E_A/kT} - v\theta e^{-E_D/kT}, \quad (1.9)$$

где θ - степень заполнения поверхности, определяемой как $\theta = N/N_*$; $N(t)$ - концентрация адсорбированных к моменту времени t частиц; N_* - концентрация мест адсорбции; E_A и E_D - энергии активации адсорбции и десорбции соответственно; A и v - константы, содержащие предэкспоненциальные множители, возникающие в теории скоростей реакций и в кинетической теории газов; P - давление в газовой фазе. Первый член правой части уравнения (1.9) описывает число частиц, приходящих из газовой фазы на единицу поверхности адсорбента в единицу времени, второй - число частиц, уходящих в газовую фазу.

В рамках теории Ленгмюра уравнение (1.9) принимает вид

$$\frac{dN}{dt} = K_0 \frac{SP}{\sqrt{2\pi mkT}} (N_* - N) e^{-E_A/kT} - \nu N e^{-E_D/kT}. \quad (1.10)$$

Здесь m - масса адчастицы; ν - частота колебаний адчастицы; S - площадь поверхности, занимаемая одной адчастицей; $\bar{K} = K_0 \exp\{-E_A/kT\}$ - коэффициент прилипания, $\bar{\tau} \approx \nu^{-1} \exp\{+E_D/kT\}$ - среднее время пребывания адчастицы на поверхности. Интегрирование уравнения (1.10) дает

$$N(t) = \frac{N_* P}{P+b} \left(1 - e^{-K_1 t} \right), \quad (1.11)$$

где

$$K_1 = \frac{K_0 SP}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-E_A/kT} + \nu e^{-E_D/kT};$$

$$b = \frac{\nu}{K_0 S} \sqrt{2\pi mkT} e^{-(E_A - E_D)/kT} = b_0 \exp(-Q/kT),$$

Q - теплота адсорбции. На малых временах ($t \ll K_1^{-1}$) выражение (1.11) принимает вид

$$N(t) \approx \frac{K_0 S}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-E_A/kT} P t. \quad (1.12)$$

Отметим, что ленгмюровская кинетика, описываемая выражениями (1.11) и (1.12), достаточно часто наблюдаемая на опыте, не менее часто нарушается. Очень часто данные по кинетике адсорбции следуют известной кинетической изотерме Рогинского-Зельдовича-Еловича [47,48]

$$N(t) = A + B \ln \left(1 + \frac{t}{t_*} \right) \quad (1.13)$$

и кинетической изотерме Бенхема-Барта [49]

$$N(t) = At^\gamma - B, \quad (1.14)$$

где A , B , γ и t_* - константы, зависящие от природы пары адсорбат-адсорбент.

Как и при анализе адсорбционного равновесия, в случае изучения кинетики адсорбции возникновение неленгмюровских закономерностей объясняют нарушениями тех или иных постулатов, заложенных в основу теории Ленгмюра. Чаще всего и в этом случае ответственность за наблюдаемые отклонения приписывается либо неоднородности поверхности адсорбента [36], либо взаимодействиям в адслоях. И тот и другой подход описывают как различные экспериментально установленные типы кинетических изотерм, так и наблюдаемое на опыте увеличение энергии активации адсорбции с увеличением степени заполнения поверхности. При этом в подходе неоднородной поверхности в качестве основного момента выступает неоднородность адсорбционных мест по энергии активации адсорбции, что с очевидностью приводит к функционально совпадающим законам распределения теплот и энергий активаций адсорбции для изотермы Фрумкина и кинетики Зельдовича, а также изотермы Фрейндлиха и кинетики Бенхема. Отмеченные совпадения вытекают из постулируемой связи между кинетическими и адсорбционными характеристиками различных мест неоднородной поверхности (соотношение Темкина-Поляни) [36,37], в ряде случаев аналогичной брэнстедовскому типу.

Оксидные адсорбенты, обычно представляющие собой поликристаллические образцы, обладают практически всем набором аномальных свойств, присущих неупорядоченным системам. Неоднородность поверхности, являющаяся одним из частных проявлений неупорядоченности материала, по всей видимости, является характерным свойством оксидов. Это находит свое косвенное подтверждение в том, что кинетика адсорбции многих газов на поверхности различных оксидов удовлетворительно описывается кинетической изотермой Рогинского-Зельдовича-Еловича. Это относится, например, к адсорбции CO на MnO_2 и NiO [36,47,50], O_2 на SnO_2 и ZnO [51,52], H_2O и H_2 на ZnO [53]. Для адсорбционного равновесия на оксидных поверхностях справедливой во многих случаях оказывается изотерма Фрейндлиха. В частности, это относится к адсорбции (в определенных температурных интервалах) CO на MnO_2 [47,54], O_2 на ZnO и TiO_2 [55,56], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на SnO_2 и ZnO [57], пропана на SnO_2 [58]. Необходимо отметить, что изотерма Фрейндлиха справедлива и в случае адсорбции O_2 на монокристалле ZnO (1010) как при достаточно низких температурах $T = 100 \div 200$ К (физадсорбция) [59], так и при $T = 300 \div 500$ К (хемосорбция) [60]. Изотермой Фрейндлиха характеризуется и равновесие в системе $\text{CO}_2 - \text{ZnO}$ (1010) в области температур $T = 300 \div 400$ К [60]. В то же время, согласно данным работ [61,62], адсорбция CO_2 на поликристаллических ZnO и Al_2O_3 удовлетворяет изотерме Ленгмюра с теплотой адсорбции, не зависящей от степени заполнения поверхности.

В случаях адсорбции на оксидах таких химических активных частиц, как атомы и радикалы, кинетика процесса характеризуется линейной зависимостью в достаточно широком временном интервале [63]. Переход в режим насыщения в этом случае обусловлен химическими превращениями в адслое, имеющими место даже при весьма малых степенях заполнения поверхности [64]. Типичный пример таких превращений - реакция рекомбинации адсорби-

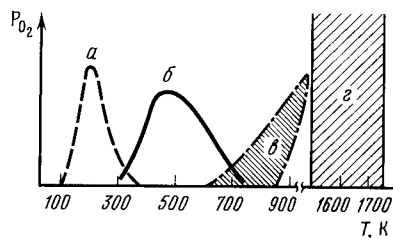
рованных частиц атомарной природы или рекомбинация адсорбированных атомов с атомарными частицами, налетающими из газовой фазы [65-67].

1.6. Характеристические температурные интервалы взаимодействий газ - твердое тело

Как отмечалось в разделе 1.3, при взаимодействии газовой фазы с поверхностью твердого тела возможно образование различных типов поверхностных и объемных состояний как адсорбированных, так и сорбированных частиц, обусловленных различными типами взаимодействия газ - твердое тело. Хорошо известно, что хемосорбция и в особенности физадсорбция валентно-насыщенных молекул различных газов на оксидных адсорбентах протекают в области низких и умеренно низких температур: 100 - 300 К для физадсорбции и 300 - 600 К для хемосорбции. В области высоких температур, начиная с $T = 700-900$ К, взаимодействие газа с твердым телом может приводить к образованию различных поверхностных и объемных дефектов, таких применительно к оксидам, как кислородные и металлические вакансии, а также межузельные атомы металла и кислорода [68-70].

Существование различных температурных интервалов, характеризующихся преимущественным проявлением какого-либо из указанных взаимодействий, обычно хорошо видно на термодесорбционных спектрах. Например, термодесорбционный спектр, полученный в работе [71] на сколе монокристалла $ZnO(10\bar{1}0)$ после его взаимодействия с кислородом (рис.1.4), показывает наличие таких типичных температурных интервалов, характерных для физадсорбции (α), хемосорбции (β), образования поверхности дефектов (γ) и, наконец, образования объемных дефектов (δ).

Рис.1.4. Характеристические температурные интервалы взаимодействия кислорода со сколом $ZnO(10\bar{1}0)$ [71]



Наличие таких характеристических температурных интервалов делает принципиально возможным разделение указанных процессов. Так, физадсорбция молекулярных газов может быть легко отделена от хемосорбции при низких температурах в силу замедленной кинетики последней. Аналогичная ситуация имеет место и в случае образования поверхностных и объемных дефектов. Так как энергия образования поверхностных точечных дефектов ниже, чем объемных, то, например, применительно к ZnO [72] при $T = 900$ К концентрация поверхностных дефектов на 3 - 4 порядка выше, чем объемных. Таким образом, и в этом случае существует возможность выбора температурных интервалов для раздельного изучения поверхностных и объемных дефектов, возникающих при взаимодействии газа с твердым телом.

Существование различных форм проявления взаимодействия твердого тела с газовой фазой, таких, как физадсорбция, хемосорбция, образование поверхностных и объемных дефектов, может приводить в некоторых случаях к усложнению интерпретации экспериментальных данных. Действительно, мы

знаем, что хемосорбция различных частиц может сопровождаться переносом заряда в системе адсорбат-адсорбент, обусловленным локализацией зонных носителей на поверхностных уровнях адсорбционной природы, что естественно сказывается на электрофизических характеристиках адсорбента. Однако и в случае взаимодействия газа с твердым телом, приводящего к образованию поверхностных и объемных дефектов, также возможно изменение электрофизики адсорбента. А именно, равновесное состояние системы адсорбат-адсорбент при заданных внешних условиях характеризуется, помимо всего прочего, и установлением равновесия между заряженной и нейтральной формами дефектов, существование которых обусловлено процессами ионизации и рекомбинации. Изменение внешних условий, например давления в газовой фазе, вызывает изменение равновесных концентраций указанных дефектов, что, в свою очередь, сдвигает равновесие между их заряженной и нейтральной формами и, таким образом, изменяет электрофизические характеристики адсорбента [73]. Отметим, что подобное взаимодействие может не сопровождаться изменением поверхностного загиба зон адсорбента, т.е. не приводить к изменению величины поверхностного заряда, а все изменение, например электропроводности, обуславливать лишь изменением концентрации электрически активных дефектов, влияющих на концентрацию свободных носителей заряда.

Итак, изменение электрофизических характеристик полупроводниковых адсорбентов, обусловленное его взаимодействием с окружающей газовой средой, может быть вызвано разными причинами и подчиняться различным закономерностям, обусловленным различной природой физико-химических процессов, вызывающих эти изменения.

1.7. Влияние адсорбции на электрофизические свойства полупроводников

Задолго до появления классических работ Волькенштейна и Хауффе, заложивших основу электронной теории хемосорбции, факт зависимости различных свойств полупроводников от состава окружающей атмосферы отмечался во многих работах. К этим пионерским работам 30-х годов относятся исследования Вагнера [74-76], Курчатова [77] и других авторов. В более поздних работах Грея с соавт. [78-80] было показано, что изменения проводимости некоторых оксидных адсорбентов могут быть использованы для изучения кинетики адсорбционно-десорбционных процессов.

Однако основной смысл исследований того периода заключался в изучении возможных изменений собственных свойств полупроводника, обусловленных его взаимодействием с газовой фазой, другими словами, этот вопрос непосредственно связывался с проблемами бурно развивающейся в то время физики полупроводников. Типичным примером этого является так называемый газовый цикл Бардина-Браттайна [81], заключающийся в возможности адсорбционного управления потенциалом поверхности полупроводника.

Идея, в некотором смысле обратная указанной, заключающаяся в возможности контроля состава окружающей полупроводник газовой атмосферы, исходя из анализа изменений его электрофизических характеристик, насколько нам известно, впервые и практически одновременно была высказана Хайлендом [82] и Мясниковым [83]. Именно эта идея и явилась основой ныне широко распространенного метода полупроводниковых сенсоров.

Основная посылка высказанного в этих работах предложения заключа-

лась в следующем: детальное изучение изменений электрофизических характеристик полупроводникового адсорбента, обусловленных адсорбцией определенного газа в достаточно широком интервале давлений последнего, делает возможным решение обратной задачи об определении концентрации этого газа в окружающем адсорбент объеме по вызванному его присутствием изменению электрофизических характеристик адсорбента.

Обе указанные идеи, заключающиеся как в возможности управления приповерхностными свойствами полупроводника при помощи адсорбции различных газов, так и в возможности контроля газовой атмосферы, исходя из величины изменения электрофизических свойств полупроводника, требовали для своего конкретного воплощения досконального изучения самого эффекта влияния газовой среды на электрофизику полупроводников. Задача эта усложнялась указанным в предыдущем разделе многообразием связанных с адсорбцией процессов, приводящих к изменению электрофизических характеристик адсорбента. Остановимся несколько подробнее на эффектах изменения различных электрофизических характеристик полупроводника, обусловленных как хемосорбцией, так и адсорбционным изменением концентрации объемных и поверхностных точечных дефектов.

1.7.1. Хемосорбционное искривление энергетических зон полупроводника

Происходящий при адсорбции переход части хемосорбированных частиц в заряженную форму приводит к изменению величины поверхностного заряда, обусловленного локализацией свободных электронов и дырок на поверхностных уровнях адсорбционной природы. Возникновение или изменение величины заряда на поверхности полупроводника приводит к изменению энергетического положения всех поверхностных уровней относительно объема, т.е. вызывает в простейшем случае поверхностные загибы дна зоны проводимости и потолка валентной зоны (рис. 1.5). Зонные диаграммы относятся к случаю ям первоначально нейтральной поверхности (а) и равновесного заполнения поверхностных уровней, соответствующих хемосорбированным частицам (б). Приняты следующие обозначения: $E_{\text{вак}}$ - уровень вакуума, E_c и E_{cs} - положения дна зоны проводимости относительно уровня вакуума в объеме и на поверхности полупроводника, E_v и E_{vs} - потолок валентной зоны соответственно в объеме и на поверхности, E_F - уровень Ферми, E_t - энергетическое положение поверхностного уровня, соответствующего хемосорбированным частицам, qU_s - величина поверхностного барьера, обусловленного зарядением поверхности, χ - величина сродства к электрону поверхности полупроводника, $q\phi$ - работа выхода электрона, δ - параметр легирования, задающий глубину залегания уровня Ферми под дном зоны проводимости в объеме полупроводника, L_D - дебаевский радиус экранирования, определяющий глубину проникновения поля поверхностных зарядов в объем полупроводника. Диаграммы, представленные на рис. 1.5, относятся к случаю первоначально нейтральной поверхности. В более общем случае поверхность характеризуется наличием определенного заряда, находящегося в так называемых биографических поверхностных состояниях [4,84] и приводящего в подавляющем большинстве случаев к существованию априорного поверхностного загиба зон. Кроме этого, как отмечалось выше, адсорбированные частицы могут обладать определенным дипольным моментом собственной или адсорбционной природы, что может вызвать в ряде случаев заметные изменения ве-

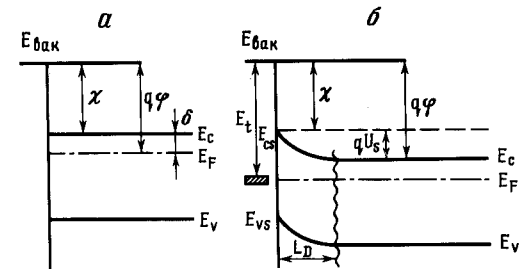


Рис. 1.5. Энергетическая схема, иллюстрирующая приповерхностное искривление энергетических зон, обусловленное адсорбцией акцепторных частиц на первоначально нейтральной поверхности

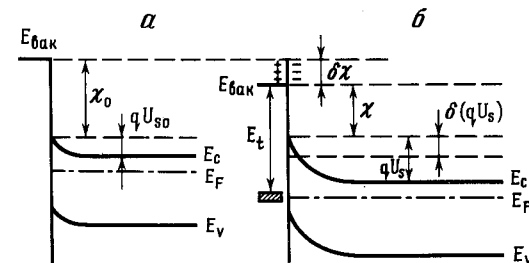


Рис. 1.6. Энергетическая схема, иллюстрирующая изменения в зонной картине приповерхностной области адсорбента, обусловленные адсорбцией акцепторов, обладающих определенным дипольным моментом

личины сродства к электрону поверхности адсорбента [18,85,86]. Итак, в более общем случае энергетическая схема, иллюстрирующая приповерхностное искривление энергетических зон, обусловленное адсорбцией, в данном случае акцепторных частиц, изображена на рис. 1.6. В случае адсорбции донорных частиц загиб зон, изображенный на рис. 1.5, и изменение величины первоначального загиба зон, показанное на рис. 1.6, меняются на противоположные.

Необходимо отметить, что возможны два типа равновесия в модели переноса заряда в системе адсорбат-адсорбент, обусловленные либо полным переходом хемосорбированных частиц в заряженную форму, что имеет место в случае достаточно малых концентраций адчастиц, характеризующихся к тому же большой величиной сродства к электрону по сравнению с работой выхода полупроводника (в случае адсорбции акцепторов) или малой величиной потенциала ионизации (при адсорбции доноров), либо выравниванием уровня Ферми адсорбента с энергетическим уровнем хемосорбированных частиц, что возможно при достаточно больших концентрациях последних.

Поле возникающего при хемосорбции поверхностного заряда приводит к перераспределению свободных носителей заряда в приповерхностных слоях полупроводника, простирающихся до глубин, определяемых длиной экраниро-

вания, осуществляемого неподвижными ионами примеси и перераспределенными свободными электронами и дырками. Другими словами, адсорбция приводит к возникновению области пространственного заряда (ОПЗ), влияющей на электрофизические характеристики, обусловленные явлениями переноса в приповерхностной области полупроводника.

Теория слоя пространственного заряда в полупроводниках была развита в работах Шоттки [87,88], Мотта [89], Давыдова [90,91], Браттайна [92] и ряда других авторов. Идея о влиянии адсорбции на характеристики ОПЗ полупроводникового адсорбента принадлежит Хауффе [5,6]. В дальнейшем эта идея получила всестороннее развитие в работах Волькенштейна и его учеников [4,93,94], а также в работах Марка [95,96], Моррисона [21] и других исследователей. Остановимся кратко на общих чертах этой модели.

Предположим, что на поверхности полупроводника, находящегося в адсорбционном равновесии с некоторым газом, имеются адчастицы с концентрацией n_t . Некоторая часть этих адчастиц находится в заряженной форме, концентрацию которых обозначим через n_{t+} . Кроме них, на поверхности находятся различные биографические поверхностные состояния с концентрацией заряженной формы n_b , определяющей величину априорного загиба зон qU_{so} .

Наличие поверхностного заряда приводит к перераспределению свободных носителей заряда в полупроводнике, что обуславливает возникновение компенсирующего объемного заряда и электрического поля E , связанного с величиной объемного заряда уравнением Пуассона:

$$\operatorname{div} E(r) = \rho(r) / \epsilon \epsilon_0. \quad (1.15)$$

Решение уравнения (1.15) в ряде частных случаев позволяет выразить величину объемного заряда через величину поверхностного загиба зон qU_s , а затем, используя условие электронейтральности всей системы адсорбат-адсорбент, определить интересующие нас характеристики ОПЗ адсорбента.

Считая для простоты, что полупроводник занимает полупространство $x \geq 0$, перепишем уравнение Пуассона в виде

$$\frac{d^2 \xi}{dx^2} = \frac{q \rho(x)}{\epsilon \epsilon_0 kT}, \quad (1.16)$$

где $\xi(x) = qU(x)/kT$ - потенциальная энергия свободного электрона в поле поверхностных зарядов, выраженная в единицах kT . Уравнение электронейтральности в рассматриваемом случае имеет вид

$$\pm n_t + n_b = \int_0^{\infty} \rho(x) dx. \quad (1.17)$$

Из уравнения (1.16) следует

$$\int_0^{\infty} \rho(x) dx = \frac{kT \epsilon \epsilon_0}{q} \left. \frac{d\xi}{dx} \right|_0^{\infty},$$

откуда, учитывая условие нейтральности объема адсорбента, что возможно при его толщине, много большей радиуса экранирования, получаем выражение

$$\pm n_t + n_b = - \frac{kT \epsilon \epsilon_0}{q} \left. \frac{d\xi}{dx} \right|_{x=0}, \quad (1.18)$$

связывающее плотность поверхностного заряда с величиной напряженности электрического поля непосредственно у поверхности (теорема Гаусса). Последняя величина находится непосредственным решением уравнения Пуассона (1.16) при подстановке в него $\rho(x)$, выраженной через величину загиба зон $\xi(x)$.

Так как условием термодинамического равновесия является постоянство уровня Ферми во всем объеме адсорбента, то возникающий загиб зон изменяет расстояние между уровнем Ферми и зонами энергий, что в свою очередь изменяет распределение носителей заряда по всем энергетическим уровням. В общем случае невырожденного полупроводника имеем

$$\begin{aligned} \rho(x) = & q \left\{ n_0 \left(1 - e^{-\xi(x)} \right) - p_0 \left(1 - e^{\xi(x)} \right) + N_b \left[\frac{1}{2} \exp \left\{ \frac{E_b - E_F}{kT} \right\} \right]^{-1} \right. \\ & - N_b \left[\frac{1}{2} \exp \left\{ \frac{E_b - E_F}{kT} + \xi \right\} + 1 \right]^{-1} - N_A \left[\frac{1}{2} \exp \left\{ \frac{E_F - E_A}{kT} \right\} + 1 \right]^{-1} + \\ & \left. + N_A \left[\frac{1}{2} \exp \left\{ \frac{E_F - E_A}{kT} - \xi \right\} + 1 \right]^{-1} \right\}, \quad (1.19) \end{aligned}$$

где слагаемые в правой части выражения (1.19) описывают соответственно изменение концентрации свободных электронов и дырок, а также электронов и дырок локализованных на объемных донорных и акцепторных уровнях с энергией E_b и E_A и концентрацией N_b и N_A . При подстановке выражения (1.19) в уравнение (1.16) и после выполнения интегрирования легко находится первый интеграл уравнения Пуассона

$$\pm \left| \frac{d\xi}{dx} \right| = \left\{ \frac{2q^2}{kT \epsilon \epsilon_0} \left[n_0 \left(e^{-\xi} + \xi \right) + p_0 \left(e^{\xi} - \xi \right) \right] - \frac{2q^2}{\epsilon \epsilon_0 (kT)^2} \Lambda(x) + c \right\}^{1/2}, \quad (1.20)$$

где $\Lambda(x)$ - некая функция, удовлетворяющая соотношению

$$\begin{aligned} & \left[N_b \left\{ \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_b - E_F}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} - \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_b - E_F}{kT} + \xi \right) + 1 \right]^{-1} \right\} - \right. \\ & \left. - N_A \left\{ \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_F - E_A}{kT} \right) + 1 \right]^{-1} - \left[\frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_F - E_A}{kT} - \xi \right) + 1 \right]^{-1} \right\} \right] \frac{d\xi}{dx} = \frac{d\Lambda(x)}{dx}, \end{aligned}$$

а c - константа, определяемая из граничных условий, накладываемых на ξ и на $d\xi/dx$. Отметим, что в общем виде уравнение (1.20) не имеет простого решения, но достаточно просто интегрируется в различных частных случаях [97].

Используемые в качестве чувствительных (рабочих) элементов сенсоров оксиды различных металлов обычно представляют собой примесные широкозонные полупроводники n -типа, такие, как SnO_2 , ZnO_2 , TiO_2 и другие, основной донорной примесью которых являются либо межузельные атомы металла, либо кислородные вакансии. Соответствующие им уровни расположены в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости так, что при температурах даже порядка комнатной примесь является практически полностью ионизированной. В этом случае концентрация основных носителей определяется концентрацией объемных доноров:

$$n_0 = N_b^+ \approx N_b, \quad p_0 \approx n_i^2 / N_b, \quad (1.21)$$

где n_i - собственная концентрация свободных носителей заряда.

Уравнение (1.20) при использовании граничных условий $\xi = 0$ и $d\xi/dx = 0$ при $x \rightarrow \infty$ принимает вид

$$\frac{d\xi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{2}}{L_0} \left[e^{-\xi} + \xi - 1 + \left(\frac{n_i}{N_0}\right)^2 e^{\xi} \right]^{1/2}, \quad (1.22)$$

где $L_0 = (\epsilon \epsilon_0 kT / q^2 N_0)^{1/2}$ - длина экранирования Дебая. Исходя из условия электронейтральности и пренебрегая концентрацией дырок, получаем

$$\frac{\pm n_t + n_B}{\sqrt{2} N_0 L_0} \approx \pm \left[e^{-\xi_S} + \xi_S - 1 \right]^{1/2}, \quad (1.23)$$

где $\xi_S = qU_s / kT$ - величина загиба зон на поверхности полупроводника. Очевидно, что существует выражение, аналогичное (1.23), связывающее концентрацию заряженной формы биографических поверхностных состояний с величиной доадсорбционного загиба зон ξ_{SO} :

$$\frac{n_B}{\sqrt{2} N_0 L_0} \approx \left[e^{\xi_{SO}} + \xi_{SO} - 1 \right]^{1/2}. \quad (1.24)$$

Таким образом, величина ξ_S связана с равновесной концентрацией хемосорбированных в заряженной форме частиц соотношением

$$\pm n_t = \sqrt{2} N_0 L_0 \left[\pm \sqrt{e^{-\xi_S + \xi_S} - 1} - \sqrt{e^{-\xi_{SO} + \xi_{SO}} - 1} \right], \quad (1.25)$$

где знак плюс в левой части выражения (1.25) относится к случаю адсорбции акцепторных частиц, а минус - донорных. Учитывая, что в равновесии заполнение поверхностных уровней адчастиц описывается статистикой Ферми, для определения высоты поверхностного барьера, обусловленного адсорбцией акцепторных частиц, характеризующихся величиной сродства к электрону E_{ta} и полной концентрацией N_{ta} , получаем уравнение

$$\frac{N_{ta}}{1 + \exp\left\{\frac{\chi + \delta - E_{ta}}{kT} + \xi_S\right\}} = \sqrt{2} N_0 L_0 \left[\sqrt{e^{-\xi_S + \xi_S} - 1} - \sqrt{e^{-\xi_{SO} + \xi_{SO}} - 1} \right]. \quad (1.26)$$

В случае адсорбции донорных частиц, хемосорбционное состояние которых характеризуется потенциалом ионизации I_{td} и концентрацией $N_{td} < n_B$, имеем

$$-\frac{N_{td}}{1 + \exp\left\{\frac{I_{td} - \chi - \delta}{kT} - \xi_S\right\}} = \sqrt{2} N_0 L_0 \left[\sqrt{e^{-\xi_S + \xi_S} - 1} - \sqrt{e^{-\xi_{SO} + \xi_{SO}} - 1} \right]. \quad (1.27)$$

Решение как уравнения (1.26), так и (1.27) в двух указанных выше предельных случаях, отличающихся по величине поверхностной концентрации адчастиц, дает различные зависимости величины поверхностного загиба зон от параметров систем адсорбат-адсорбент. Так, в случае адсорбции акцепторов из (1.26) следует, что при $N_{ta} < \sqrt{2} N_0 L_0 (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{SO}})$, где $\alpha = (E_{ta} - \chi - \delta) / kT > 0$, и в случае $\xi_{SO} > 1$ получаем

$$\xi_S \approx \left(\sqrt{\xi_{SO}} + \frac{N_{ta}}{\sqrt{2} N_0 L_0} \right)^2, \quad (1.28)$$

при выполнении обратного условия: $N_{ta} > \sqrt{2} N_0 L_0 (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{SO}})$ имеем

$$\xi_S \approx \alpha + \ln \left\{ \frac{N_{ta}}{\sqrt{2} N_0 L_0 (\sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{SO}})} - 1 \right\}. \quad (1.29)$$

Выражение (1.28) дает равновесную высоту поверхностного барьера, обусловленную полным переходом хемосорбированных частиц в заряженную форму. В случае, описываемом выражением (1.29), равновесная высота барьера определяется выравниванием энергетического уровня адчастицы с уровнем Ферми адсорбента. При адсорбции донорных частиц в случае

$N_{td} < \sqrt{2} N_0 L_0 (\sqrt{\xi_{SO}} - \sqrt{\theta})$, где $\theta = (I_{td} - \chi - \delta) / kT > 0$, получаем аналогично

$$\xi_S \approx \left(\sqrt{\xi_{SO}} - \frac{N_{td}}{\sqrt{2} N_0 L_0} \right)^2. \quad (1.30)$$

В противоположном случае $N_{td} > \sqrt{2} N_0 L_0 (\sqrt{\xi_{SO}} - \sqrt{\theta})$ имеем

$$\xi_S \approx \theta - \ln \left\{ \frac{N_{td}}{\sqrt{2} N_0 L_0 (\sqrt{\xi_{SO}} - \sqrt{\theta})} - 1 \right\}. \quad (1.31)$$

Отметим, что выражения (1.28) - (1.31) получены без учета возможной перезарядки биографических поверхностных состояний [84,98], что справедливо в том случае, когда эти состояния характеризуются полностью заполненными энергетическими уровнями, расположенными глубоко в запрещенной зоне.

Знание величины ξ_S позволяет найти распределение носителей тока по толщине адсорбента. Так, в случае адсорбции акцепторных частиц на небольших глубинах, где выполняется условие $\xi(x) > 1$, из решения уравнения (1.22) получаем

$$\xi(x) \approx \xi_S \left(1 - 2^{3/2} \frac{x}{\sqrt{\xi_S} L_0} \right)^2. \quad (1.32)$$

Из этого выражения, справедливого при $x < 2^{-3/2} L_0 (\sqrt{\xi_S} - 1)$, следует, что у поверхности возникает обедненный по электронам проводимости слой

$$n(x) = N_0 e^{-\xi(x)} = n_S \exp \left\{ 2^{5/2} \sqrt{\xi_S} \frac{x}{L_0} \right\}, \quad (1.33)$$

где $n_S = N_0 \exp(-\xi_S)$. При больших значениях x для величины загиба зон имеем выражение

$$\xi(x) \approx \lambda \exp\left\{-x/L_0\right\}. \quad (1.34)$$

Здесь λ - константа, значение которой определяется из сшивки выражений

(1.32) и (1.34) на глубинах, где $\xi \sim 1$. Отметим, что выражение (1.34) может быть справедливо при любых x в том случае, когда $\xi_{s0} < 1$, а концентрация адчастиц настолько мала, что $\xi_s \approx (\sqrt{\xi_{s0}} + N_{ta}/\sqrt{2} N_b L_b)^2 < 1$. В этом случае

$$\xi(x) = \xi_s \exp\{-x/L_b\}. \quad (1.35)$$

При адсорбции донорных частиц также возможны различные ситуации. В том случае, когда $k\theta = I_{td} - \chi - \delta > 0$, но $\theta < \xi_{s0}$, т.е. уровень хемосорбированной частицы расположен в запрещенной зоне ниже положения уровня Ферми на нейтральной поверхности, зависимость $\xi(x)$ описывается выражениями (1.32) - (1.35) со значениями ξ_s , задаваемыми выражениями (1.30) и (1.31). Если же условие $\theta > 0$ не выполняется, то возможен противоположный загиб зон у поверхности адсорбента, приводящий к обогащению приповерхностных слоев электронами проводимости.

Так, при условии $N_{td} < N_b L_b \sqrt{2\xi_{s0}}$, $\xi_{s0} > 1$, для равновесного загиба зон, обусловленного полным опустошением донорных уровней адсорбционной природы, имеем

$$|\xi_s| \approx \left(\sqrt{2\xi_{s0}} - \frac{N_{td}}{N_b L_b} \right) > 1. \quad (1.36)$$

При $\sqrt{2} N_b L_b \left(\exp(1/2) + \sqrt{\xi_{s0}} \right) < N_{td} < \sqrt{2} N_b L_b \left(\exp(|\theta|/2) + \sqrt{\xi_{s0}} \right)$ величина поверхностного загиба зон равна

$$|\xi_s| \approx 2 \ln \left\{ \frac{N_{td}}{\sqrt{2} N_b L_b} - 1 \right\} > 1 \quad (1.37)$$

и также обусловлена полным переходом хемосорбированных частиц в заряженную форму. В случае $N_{td} > \sqrt{2} N_b L_b \left(\exp(|\theta|/\sqrt{2}) + \sqrt{\xi_{s0}} \right)$, $\xi_{s0} > 1$, величина поверхностного загиба зон обусловлена выравниванием E_{td} с E_f и равна

$$|\xi_s| = |\theta| + \ln \left\{ \frac{N_{td}}{\sqrt{2} N_b L_b \left(\exp\{|\theta|/2\} + \sqrt{\xi_{s0}} \right)} \right\}. \quad (1.38)$$

Искривление энергетических зон в этом случае при тех x , при которых $-\xi(x) > 1$, описывается выражением

$$\xi(x) \approx 2 \ln \left\{ e^{\xi_s/2} + x/\sqrt{2} L_b \right\}. \quad (1.39)$$

Для концентрации электронов проводимости становится справедливым выражение

$$n(x) = N_b e^{-\xi(x)} = \frac{N_b}{\left(e^{\xi_s/2} + x/\sqrt{2} L_b \right)^2}, \quad \xi_s < 0, \quad (1.40)$$

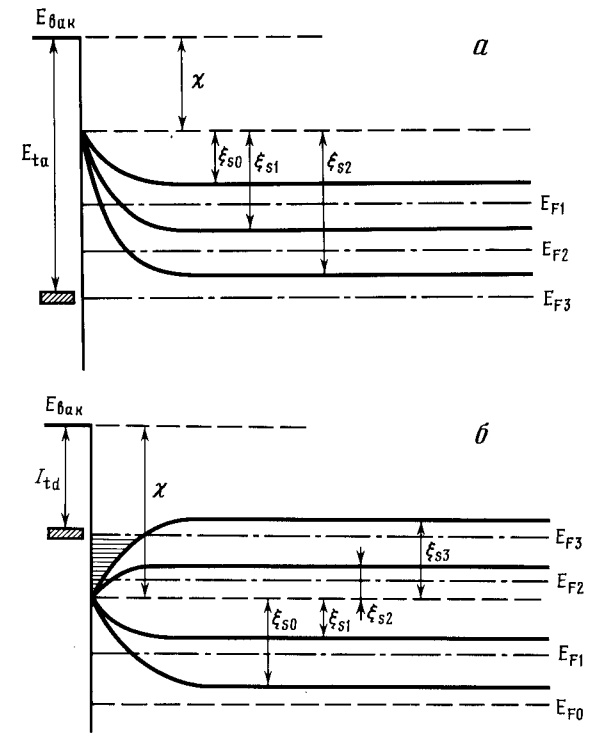


Рис. 1.7. Влияние хемосорбции акцепторных (а) и донорных (б) частиц на величину поверхностного загиба зон (ξ_{s0} - величина доадсорбционного загиба зон)

а: ξ_{s1} соответствует полному заполнению уровней акцепторов, концентрация которых N_{ta} недостаточна для выравнивания E_{ta} и E_f ; ξ_{s2} соответствует выравниванию E_f и E_{ta} ; б: ξ_{s1} обусловлен зарядением всех донорных адчастиц, концентрация которых N_{td} недостаточна ни для инверсии знака загиба зон, ни для выравнивания E_f и I_{td} ; ξ_{s2} - полное заполнение приводит к инверсии загиба зон; ξ_{s3} соответствует выравниванию E_f и I_{td}

имеющее место на глубинах, удовлетворяющих условию $\xi(x) < -1$. Отсюда видно, что приповерхностный слой в случае больших концентраций хемосорбированных донорных частиц, достаточных для инвертирования первоначального загиба зон, обогащен электронами проводимости. Иллюстративно все эти случаи изображены на рис. 1.7. Отметим, что, как видно из рисунка, при достаточно больших концентрациях донорных частиц и малых потенциалах их ионизации возможна не только инверсия знака первоначального загиба зон, но и создание приповерхностной области вырождения [86].

1.7.2. Влияние адсорбционного заряжения поверхности на величину проводимости приповерхностных слоев и работу выхода полупроводникового адсорбента

Происходящее при адсорбции зарядение поверхности, сопровождающееся изменением энергетического рельефа дна зоны проводимости и, естественно, потолка валентной зоны полупроводника, существенно сказывается на явлениях переноса. В простейшем случае монокристаллического образца возникающий при адсорбции приповерхностный изгиб энергетических зон или, что более правильно, изменение доадсорбционного загиба зон приводит к изменению концентрации носителей тока в ОПЗ и непосредственно сказывается на величине электропроводности приповерхностного слоя:

$$\Delta\sigma \approx q \mu_n (\Gamma_n + b\Gamma_p). \quad (1.41)$$

Здесь $b = \mu_p/\mu_n$; μ_n и μ_p - подвижности электронов и дырок; Γ_n и Γ_p - поверхностные избытки электронов и дырок, определяемые, согласно Гиббсу [99], как разности между общим количеством компоненты в системе, приходящимся на единицу площади поверхности, и тем количеством, которое было бы в однородной фазе:

$$\Gamma_n = \int_0^l [n(x) - n_0] dx = 2 \int_0^{\xi_s} [n(\xi) - n_0] \left(\frac{d\xi}{dx}\right)^{-1} d\xi, \quad (1.42)$$

$$\Gamma_p = \int_0^l [p(x) - p_0] dx = 2 \int_0^{\xi_s} [p(\xi) - p_0] \left(\frac{d\xi}{dx}\right)^{-1} d\xi.$$

Здесь, как и прежде, $n(x)$ и $p(x)$ - концентрации электронов и дырок в ОПЗ; n_0 и p_0 - их концентрации в объеме за пределами ОПЗ. Считается, что толщина или средний размер микрокристалла адсорбента l существенно превышает длину экранирования, x - координата, отсчитываемая от поверхности в глубь полупроводника.

В физической теории поверхности полупроводника Гаррета-Браттайна [92] считалось, что подвижности электронов и дырок в приповерхностных слоях полупроводника те же, что и в объеме, что, однако, справедливо лишь до тех пор, пока толщина слоя пространственного заряда не сравняется со средней длиной свободного пробега носителей. Применимость этого приближения исследовалась Шриффером в работе [100], в которой на основе соответствующего решения уравнения Больцмана получена зависимость величины эффективной подвижности носителей от величины потенциала поверхности в случае полностью диффузного поверхностного рассеяния. Показано, что в некоторых случаях эффективная подвижность может быть на порядок меньше, чем подвижность в объеме полупроводника. Итак, для построения адекватной реальности модели адсорбционного изменения проводимости необходимо учитывать поправку на поверхностную составляющую рассеяния.

В случае рассматриваемого примесного полупроводника n -типа ситуация упрощается благодаря большой толщине ОПЗ по сравнению с длиной свободного пробега носителей и, таким образом, подстановка выражений (1.42) в (1.41) при учете справедливости Больцмановской статистики для свободных электронов и дырок приводит к выражению

$$\Delta\sigma = \pm \sqrt{2} q \mu_n L_0 \int_0^{\xi_s} \frac{N_0 (e^{-\xi} - 1) + b \frac{n_i^2}{N_0} (e^{\xi} - 1)}{\left[e^{-\xi} + \xi - 1 + \left(\frac{n_i}{N_0}\right)^2 e^{\xi} \right]^{1/2}} d\xi, \quad (1.43)$$

из которого видно, что увеличение поверхностного загиба зон ($\xi > 0$) сопровождается уменьшением проводимости, достигающей минимума при значении $\xi_s = \xi_* = \ln\{N_0^2 / b n_i^2\}$, выше которого проводимость начинает увеличиваться благодаря появлению избыточных дырок.

При значениях величины поверхностного загиба зон, меньших ξ_* , т.е. вдали от области инверсии проводимости, выражение (1.43) упрощается [101]:

$$\Delta\sigma \approx -\sqrt{2} q \mu_n N_0 L_0 \sqrt{e^{-\xi_s} + \xi_s - 1}, \quad (1.44)$$

откуда, используя условие электронейтральности (1.23), нетрудно получить выражение

$$\Delta\sigma = -q \mu_n n_t, \quad (1.45)$$

справедливое в случае адсорбции акцепторных частиц, и

$$\Delta\sigma = q \mu_n n_t, \quad (1.46)$$

справедливое в случае адсорбции доноров, где n_t - равновесная концентрация заряженной формы хемосорбционных поверхностных состояний.

Выражения (1.45) и (1.46), справедливые в случае выполнимости сделанных выше предположений, свидетельствуют о наличии прямой пропорциональности между величиной изменения приповерхностной проводимости полупроводникового адсорбента и концентрацией хемосорбированных на его поверхности адчастиц, находящихся в заряженной форме. Это приводит к тому, что при заполнении поверхности адчастицами, меньших величины

$$N_{ta}^* = \sqrt{2} N_0 L_0 \left(\sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{s0}} \right) \quad \text{в случае акцепторных частиц и}$$

$$N_{td}^* = \sqrt{2} N_0 L_0 \left(\sqrt{\xi_{s0}} - \sqrt{\theta} \right) \quad \text{в случае донорных,}$$

величина изменения электропроводности пропорциональна полной концентрации частиц. В случае же больших концентраций адчастиц по сравнению с указанными $N_{ta,d}^*$ величина изменения электропроводности при адсорбции как акцепторов, так и доноров определяется выравниванием локальных уровней хемосорбированных частиц с уровнем Ферми адсорбента и практически не зависит от концентрации адчастиц. Так, в случае адсорбции акцепторов

$$\Delta\sigma \approx -q \mu_n \sqrt{2} N_0 L_0 \left(\sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{s0}} \right), \quad (1.47)$$

а в случае адсорбции донорных частиц

$$\Delta\sigma \approx \sqrt{2} q \mu_n N_0 L_0 \left(\sqrt{\xi_{s0}} - \sqrt{\theta} \right). \quad (1.48)$$

Таким образом, при больших концентрациях адчастиц, что непосредственно связано либо с их большими парциальными давлениями в газовой фазе, либо с большой величиной их теплоты адсорбции, все кинетические кривые $\sigma(t)$, вид которых, как будет показано ниже, существенно зависит от концентрации адчастиц N_t , при больших временах приходят к определенному значению σ_p , зависящему от природы и предистории адсорбента и не зависящему от величины N_t .

Необходимо заметить, что все приведенные выше рассуждения относительно состояний равновесия, связанных либо с полным заполнением адсорбционных поверхностных состояний, либо с выравниванием их локальных уровней с уровнем Ферми адсорбента, справедливы в том случае, когда соответствующие величины равновесных барьеров не превышают высоты барьеров Вейца, упоминавшихся в разделе 1.2. В противном случае, возможном при больших концентрациях адчастиц и весьма глубоком залегании их энергетических уровней под дном зоны проводимости, зависимость $\sigma(t)$ приходит к "кинетической остановке" при достижении предельных высот барьеров порядка 1 эВ, практически не зависящих от природы адсорбента, а стационарное значение σ становится нечувствительным к дальнейшему увеличению парциального давления адсорбируемого газа.

Происходящее при адсорбции зарядение поверхности естественно сказывается и на величине термоэлектронной работы выхода полупроводника [4,92]. По определению, термоэлектронная работа выхода равна разности энергий свободного, находящегося на уровне вакуума электрона и электрона в объеме твердого тела с энергией, соответствующей энергии Ферми (см. рис. 1.5). И в этом случае расчет адсорбционного изменения работы выхода $\Delta(\varphi\phi)$ "в первом приближении" сводится к определению величины обусловленного адсорбцией изменения высоты поверхностного барьера, определяющей из решения уравнения Пуассона.

В большом числе экспериментальных и теоретических работ [4,102,103] было установлено соответствие между изменениями электропроводности и работы выхода, наблюдающимися при адсорбции различных частиц на разных адсорбентах. А именно, адсорбция акцепторов на полупроводниках n-типа, приводящая к созданию приповерхностной области обеднения по электронам проводимости, вызывает уменьшение σ и увеличение $\varphi\phi$. Адсорбция частиц донорного типа на таких адсорбентах приводит к обратному изменению как σ , так и $\varphi\phi$. В случае полупроводника с дырочным типом проводимости влияние адсорбции акцепторов и доноров на величины σ и $\varphi\phi$ меняется на прямо противоположное, а именно акцепторы приводят к росту σ и уменьшению $\varphi\phi$, а доноры - к уменьшению σ и росту $\varphi\phi$. Выражения (1.28)-(1.31) и (1.36)-(1.38) свидетельствуют, что вид зависимости величины равновесной работы выхода полупроводникового адсорбента от концентрации хемосорбированных частиц определяется множеством факторов, характеризующих систему адсорбат-адсорбент, и изменяется от степенной до логарифмической.

Во многих случаях, как отмечалось выше, необходимо учитывать также и дипольную составляющую адсорбционного изменения работы выхода, обусловленную наличием у адчастиц дипольных моментов, изменяющих величину микропотенциала поверхности. Как отмечалось в разделе 1.2, природа этих диполей может быть совершенно различной: от собственной до квантовомеханической [4].

Отметим, что в последние годы появились теоретические работы, учитывающие как дискретность, так и случайность в расположении адчастиц в плане их влияния на проникаемость поверхностного барьера, т.е. в конечном счете на термоэмиссионные свойства полупроводника. Так, в работе [104] применительно к случаю малых концентраций случайно расположенных адчастиц, обладающих определенным дипольным моментом, получены выражения для токов термоэмиссии, свидетельствующие о неаррениусовом виде их тем-

пературной зависимости. В работах [105,106] исследовалось изменение работы выхода полупроводника при наличии на его поверхности случайно расположенных диполей в широком концентрационном диапазоне. Установлено, что при концентрациях адчастиц, больших некоторой определенной n_s^* , основной вклад в величину изменения токопроницаемости барьера вносят случайные скопления адчастиц [106]. Любопытно отметить, что выражение для $\Delta(\varphi\phi)$ в этом случае ($n_t > n_s^*$) напоминает широко известное выражение Гельмгольца $\Delta\varphi\phi = 4\pi n_t \epsilon$, справедливое для противоположных предельных случаев: убывающе малых концентраций адчастиц и, наоборот, монослойного покрытия. Однако в отличие от действительной концентрации адчастиц n_t , входящей в гельмгольцевское выражение, в формулу, полученную при учете случайного расположения адчастиц, входит их некая эффективная концентрация.

Отметим, что существует значительное количество экспериментальных работ и по исследованию влияния адсорбции на другие электрофизические характеристики оксидных адсорбентов, такие, как термо-ЭДС [107], эффект Холла [108-110], вольт-амперные [58,111] и частотные [112] характеристики. Проведение таких многоплановых исследований позволяет надеяться на возможность построения в ближайшем будущем адекватной реальности теоретической модели адсорбционного изменения электрофизики полупроводникового адсорбента.

Впервые вопрос, связанный с адсорбционной моделью области пространственного заряда и с влиянием адсорбции на электропроводность монокристаллического полупроводника, достаточно подробно был рассмотрен Сандомирским [93,113]. Впоследствии рассматриваемая модель ОПЗ была существенно развита благодаря учету и уточнениям многих упрощений, заложенных в модели Гаррета-Браттайна [92]. К этим моментам следует отнести проведенное исследование влияния на характеристики ОПЗ произвольной степени ионизации объемной примеси [114,115] и учет перераспределения примеси в объеме проводника [116], приводящего, с одной стороны, к увеличению адсорбционной способности поверхности, а с другой - к некоторому спрямлению его энергетических зон, что проявляется в ослаблении зависимости величины электропроводности приповерхностного слоя от величины заряжения поверхности. Важный вклад в развитие теории адсорбционного заряжения поверхности полупроводника внесли работы Когана [94] и Пешева [117] об адсорбционной способности дисперсных полупроводников. В этих работах установлена важная роль дисперсности полупроводникового адсорбента, определяемая отношением площади поверхности микрокристалла к величине его объема, в эффектах адсорбционного заряжения поверхности. Показано, что при уменьшении этого отношения до величины порядка и меньше длины экранирования адсорбционные поверхностные состояния начинают влиять и на положение уровня Ферми в объеме адсорбента. Это приводит к тому, что с уменьшением размера образца его адсорбционная способность по отношению к заряженной форме адчастиц будет падать независимо от типа частиц в случае пренебрежимо малой величины поверхностного заряда, обусловленного биографическими поверхностными состояниями, и изменяться в разных направлениях для донорных и акцепторных частиц при значительном биографическом заряде поверхности. Это же нарушение нейтральности объема мелкодисперсного адсорбента ответственно и за так называемый компен-

сационный эффект, теоретически предсказанный Пешевым [118] и экспериментально обнаруженный в работах [119,120]. Суть эффекта заключается в антибатном изменении величины потенциальной энергии электронов в объеме полупроводника и величины поверхностного загиба зон, т.е., другими словами, концентрации свободных носителей заряда и возможности их выхода на поверхность, например, для участия в реакции. Необходимо отметить, что указанный эффект "выполаживания" энергетических зон с уменьшением размера адсорбента рассматривался еще Ложкаревым [121], но без учета обратного влияния изменения положения уровня Ферми в объеме полупроводника на величину его поверхностного заряда.

Вообще, особенности поверхностных эффектов в тонких полупроводниках, для которых представления полубесконечной геометрии становятся неприменимы, рассматривались во многих работах. В этом случае толщина полупроводникового адсорбента становится, как показано в работах [101,113,121-123], одним из определяющих параметров. Так, в работе [121] получены соотношения между изменениями проводимости и работы выхода тонкого полупроводника со слабо ионизированными примесями при наличии поверхностного заряда, а в работе [122] подробно исследовано влияние этого заряда на температурную зависимость работы выхода и проводимости достаточно тонкого адсорбента. В работах [101,123] изучена зависимость поверхностной проводимости и величины поверхностного заряда от толщины полупроводника и величины поверхностного загиба зон, обусловленного как адсорбцией, так и приложением внешнего поля.

1.8. Роль перезарядки биографических поверхностных состояний в процессе хемосорбционного заряжения поверхности полупроводника

Наличие на реальной поверхности твердых тел большого числа биографических поверхностных состояний (БПС), которыми могут являться собственные поверхностные состояния [124], а также различные структурные дефекты, примесные и хемосорбированные частицы и т.д., существенно влияет, а иногда определяет как механизм, так и кинетику адсорбции частиц газовой фазы. Помимо того, что указанные дефекты могут, как отмечалось выше, являться центрами адсорбции, не менее важно и то, что при адсорбции возможна перезарядка БПС, приводящая к возникновению долговременных релаксаций таких наблюдаемых в адсорбционных исследованиях характеристик адсорбента, как проводимость приповерхностного слоя, холловские характеристики, работа выхода и других, связанных с величиной заряда Q_s . Так как характер и величина происходящих при адсорбции изменений указанных свойств полупроводникового адсорбента позволяют судить о концентрации детектируемых частиц в окружающем сенсор объеме, то изменение Q_s за счет перезарядки БПС, накладывающееся на чисто адсорбционное изменение Q_s , в ряде случаев может маскировать реальную кинетику протекания адсорбционных процессов.

Наличие априорного поверхностного загиба зон ξ_{so} , существующего в полупроводниковом адсорбенте, в значительной мере, как это видно из выражений (1.28) - (1.31) и (1.36) - (1.38), влияет на величину ξ_s , обусловленную адсорбцией, даже без учета возможной перезарядки БПС, ответственных за существование ξ_{so} . Величина ξ_{so} реально связана с предисторией адсорбента, в том числе и с различными обработками его поверхности.

Как указывал Волькенштейн [4], в различных случаях, отличающихся соотношением величин заряда, находящегося в адсорбционных и биографических поверхностных состояниях, возникают различные виды зависимости значений электрофизических характеристик адсорбента от концентрации адчастиц.

Важность учета перезарядки поверхностных состояний (ПС), имеющей место при различных возмущениях поверхности полупроводника, была осознана еще Бардиным [125] при объяснении слабой зависимости высоты барьера Шоттки, возникающего на контакте металл-полупроводник, от величины работы выхода металла. Было установлено, что выравнивание уровней Ферми металла и полупроводника сопровождается изменением степени заполнения ПС последнего, что в некотором роде эквивалентно экранированию приповерхностной области полупроводника.

Происходящее при адсорбции изменение положения уровня Ферми полупроводникового адсорбента относительно краев зон и локальных уровней на поверхности, обусловленное переходом части хемосорбированных частиц в заряженную форму, зачастую приводит к нарушению равновесия в заполнении БПС, что существенно сказывается на величине поверхностного загиба зон. Продемонстрируем это на примере адсорбции как акцепторных, так и донорных частиц на широкозонном полупроводнике n-типа с характерными линейными размерами, превышающими длину экранирования. Будем считать, что энергетические уровни, соответствующие БПС, всюду плотно заполняют запрещенную зону энергий E_g , т.е. характеризуются квазинепрерывным спектром с плотностью состояний $D_s(E)$. Справедливость последнего предположения достаточно подробно обсуждена в [84]. В качестве доказательства существования квазинепрерывного спектра ПС в оксиде цинка сошлемся на работу [126].

Для определения равновесной высоты поверхностного энергетического барьера ξ_{so} , обусловленного заполнением БПС, воспользуемся распределением Ферми-Дирака в приближении абсолютного нуля температур, что справедливо, как показано в работе [127], для слабо меняющихся плотностей ПС. Для определенности будем считать, что нейтральному состоянию поверхности соответствует пустая зона ПС, а сами БПС соответствуют акцепторному типу.

В простейшем случае равномерного распределения плотности БПС по E_g для высоты равновесного барьера в работе [128] получено выражение

$$qU_{so} = (E_g - \delta) \left[\frac{\sqrt{1 + 4N_s^2} - 1}{2N_s} \right]^2, \quad (1.49)$$

$$\text{где } N_s = qD_s [(E_g - \delta) / 2\epsilon\epsilon_0 N_0]^{1/2}.$$

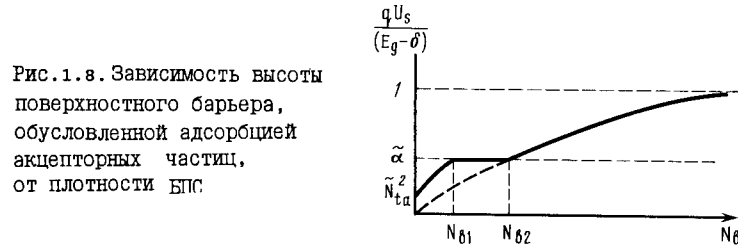
Если на поверхности адсорбента, характеризующегося доадсорбционным загибом зон (1.49), появляются акцепторные адчастицы с концентрацией N_{ta} , обладающие величиной сродства к электрону E_{ta} , то условием их перехода в заряженную форму является выполнение неравенства

$$E_{ta} > \chi + \delta + qU_{so}, \quad (1.50)$$

т.е. зарядение происходит лишь на поверхности, характеризующейся величиной доадсорбционного загиба зон меньшей величины ($E_{ta} - \chi - \delta$). Условие электронейтральности позволяет определить равновесную высоту возникающего при адсорбции поверхностного барьера:

$$qU_s = (E_g - \delta) \left[\frac{\sqrt{1 + 4N_b(N_b + \tilde{N}_{ta})} - 1}{2N_b} \right]^2, \quad (1.51)$$

где $\tilde{N}_{ta} = qN_{ta} \left[(2\epsilon\epsilon_0 N_b (E_g - \delta))^{1/2} \right]$. Выражение (1.51) справедливо, как видно из условия (1.50), для $N_b < N_{b1} = (\tilde{\alpha}^{1/2} - \tilde{N}_{ta}) / (1 - \tilde{\alpha})$, где $\tilde{\alpha} = (E_{ta} - \chi - \delta) / (E - \delta)$. Если первоначальная высота барьера не удовлетворяет условию (1.50), то адсорбция акцепторов не приводит к изменению высоты барьера. Условием этого является $N_b > N_{b2} = \tilde{\alpha}^{1/2} / (1 - \tilde{\alpha})$. Графически ход зависимости qU_s от N_b при заданном N_{ta} изображен на рис. 1.8. Отметим, что третья область концентраций $N_{b1} < N_b < N_{b2}$, характеризующаяся постоянной высотой барьера обусловленной выравниванием уровня Ферми адсорбента и локального уровня адчастиц, возникает из приближения абсолютного нуля температур, использованного для описания заполнения адсорбционных ПС.



В интересующей нас области $N_b < N_{b1}$, где проявляется перезарядка БПС, для величины поверхностного загиба зон получаем выражение

$$\xi_{s3} = \frac{qU_s}{kT} = \left[\sqrt{\xi_{s0}} + \frac{N_{ta}}{\sqrt{2} N_b L_b} \left(1 - \frac{kT}{E_g - \delta} \xi_{s0} \right) \right]^2, \quad (1.52)$$

сравнение которого с выражением (1.28) $\left(\xi_{s0} = \left(\sqrt{\xi_{s0}} + N_{ta} / \sqrt{2} N_b L_b \right)^2 \right)$, полученным также для случая полного заполнения N_{ta} но без учета перезарядки БПС, свидетельствует об экранизирующем влиянии БПС на процесс адсорбционного заряжения поверхности (рис. 1.9, а).

При адсорбции донорных частиц с потенциалом ионизации I_{td} для равновесной высоты последадсорбционного загиба зон нетрудно получить выражение

$$\xi_{s3} = \begin{cases} \left(\sqrt{\xi_{s0}} - N_{td} / \sqrt{2} N_b L_b \right)^2, & N_b < N_{b1} = \sqrt{\tilde{\theta}} / (1 - \tilde{\theta}), \\ \theta = (I_{td} - \chi - \delta) / kT = \text{const}, & N_{b1} < N_b < N_{b2} = \left(\sqrt{\tilde{\theta}} + N_{td} \right) / (1 - \tilde{\theta}), \\ \left(\sqrt{\xi_{s0}} - \frac{N_{td}}{\sqrt{2} N_b L_b} \frac{1 - \xi_{s0} kT / (E_g - \delta)}{1 + \xi_{s0} kT / (E_g - \delta)} \right)^2, & N_b > N_{b2}, \end{cases} \quad (1.53)$$

свидетельствующее о значительном экранировании заряжения поверхности,

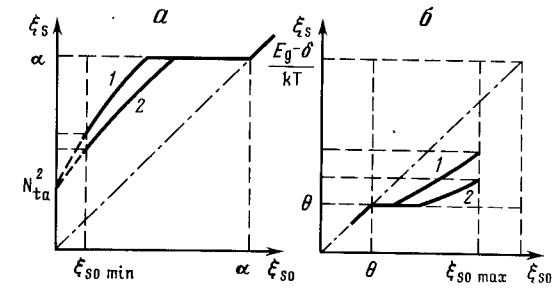


Рис. 1.9. Зависимость высоты барьера, обусловленной полным заполнением АПС, от его первоначальной высоты
а - адсорбция акцепторов, $\alpha = \tilde{\alpha} (E_g - \delta) / kT$;
б - адсорбция доноров, $\theta = \tilde{\theta} (E_g - \delta) / kT$. Кривая 1 - без учета перезарядки БПС, кривая 2 - при учете перезарядки

обусловленном перезарядкой БПС, и в случае адсорбции доноров (см. рис. 1.9, б). Здесь $\tilde{\theta} = (I_{td} - \chi - \delta) / (E_g - \delta)$.

Выражения (1.52) и (1.53) свидетельствуют о существенной роли перезарядки БПС в эффектах адсорбционного заряжения поверхности. Однако прямые измерения равновесных последадсорбционных значений электрофизических характеристик и простое сопоставление с их доадсорбционными значениями не позволяют выявить роль указанной перезарядки и тем самым оставляют некую неопределенность в выделении адсорбционной составляющей полного изменения измеряемых характеристик. Выходом из такой ситуации является либо наличие априорной информации о доадсорбционном состоянии поверхности, что возможно при проведении исследований на монокристаллических адсорбентах [129], либо изучение кинетики заряжения поверхности, позволяющее в ряде случаев разделить вклады в изменение величины поверхностного заряда, обусловленные заряжением адчастиц и перезарядкой БПС, в силу различия скоростей этих процессов.

1.9. Кинетика адсорбционного заряжения поверхности полупроводника при учете релаксации биографического поверхностного заряда

Подробное рассмотрение этого вопроса проведено в работе [98], в которой на основе исследования системы уравнений, описывающих кинетику заряжения адсорбционных поверхностных состояний (АПС) и перезарядки БПС, получены кинетические зависимости величины поверхностного барьера при адсорбции на полупроводниковом адсорбенте как акцепторных, так и донорных частиц в различных предельных случаях, отличающихся по соотношению характеристических времен заряжения АПС и БПС. Отметим, что исследование кинетики заряжения поверхности полупроводника при учете перезарядки БПС ранее проводилось в работе [130], однако в этой работе не учитывалось влияние поверхностного барьера на кинетику перехода самих адчастиц в заряженную форму, что обуславливает частный характер полученных результатов.

В общем случае для определения кинетики заряжения поверхности необхо-

димо проведение самосогласованного расчета кинетики заполнения АПС и перезарядки БПС. Причем в качестве согласующего условия необходимо использовать уравнение Пуассона, связывающее высоту поверхностного барьера (загиба зон) в произвольный момент времени t с концентрацией заряженных в этот момент времени ПС обоих типов. Захват носителей заряда, происходящий при переходе адчастиц в заряженную форму и при перезарядке БС, рассматривается в адиабатическом приближении, т.е. считается, что внутри объемных зон в каждый момент времени успевает устанавливаться равновесие и система характеризуется мгновенными равновесными значениями всех характеристик ОПЗ [131].

Хорошо известно [4], что при небольших степенях заполнения поверхности концентрация хемосорбированных в заряженной форме адчастиц возрастает по закону, описываемому двумя экспонентами с разными характеристическими временами, соответствующими самой хемосорбции и переносу носителей заряда между энергетическими уровнями образующихся ПС и объемными зонами адсорбента. В случае, если лимитирующей стадией заряжения поверхности является образование АПС, то характеристическое время всего процесса определяется парциальным давлением адсорбирующегося газа, коэффициентом прилипания адчастиц, энергией активации хемосорбции, температурой, а также характеристиками центров адсорбции. В противном случае, когда лимитирующей стадией является переход адчастиц в заряженную форму, характеристическое время зависит от таких параметров адсорбата и адсорбента, как величина доадсорбционного поверхностного барьера, взаимное положение уровня Ферми адсорбента и локального уровня АПС, сечение захвата свободных носителей заряда на эти уровни, их концентрация и т.д.

Экспериментальные данные в большинстве случаев свидетельствуют, что лимитирующей стадией заряжения поверхности полупроводникового адсорбента является переход адчастиц в заряженную форму [18]. В случае адсорбции акцепторных частиц это, по всей видимости, обусловлено, помимо малого сечения захвата носителей [84], главным образом наличием достаточно высоких энергетических барьеров, с преодолением которых связан перенос носителей на энергетические уровни АПС. В случае адсорбции активных частиц, таких, как атомы и радикалы, это обусловлено отсутствием или пренебрежимой малостью энергии активации хемосорбции таких частиц, что допускает описание хемосорбции при помощи модели "липкой ленты" [132].

В работе [98] показано, что при адсорбции акцепторов на широкозонном полупроводнике n -типа, характеризующемся наличием априорной приповерхностной области обеднения, происходящее опустошение уровней БПС замечает кинетику заряжения поверхности по сравнению со случаем отсутствия самих БПС или их перезарядки. Система уравнений, описывающих процесс заряжения поверхности в предположении лимитирующей роли перехода адчастиц в заряженную форму, имеет вид

$$\frac{dn_t}{dt} = K_{nt} \left\{ (N_{ta} - n_t) e^{-\xi(t)} - n_t e^{-\alpha} \right\}, \quad (1.54)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = K_{nB} \left\{ (N_B - n_B) e^{-\xi(t)} - n_B e^{-\gamma_B} \right\}, \quad (1.55)$$

$$\sqrt{\xi + e^{-\xi} - 1} = \frac{n_B(t) + n_t(t)}{\sqrt{2} N_D L_D}. \quad (1.56)$$

Здесь, как и прежде, N_{ta} и N_B - полные концентрации АПС и БПС; $n_t(t)$ и $n_B(t)$ - концентрации их заряженных форм в момент времени t ; E_B - энергетический уровень БПС; $\alpha = (E_{ta} - \chi - \delta)/kT$; $\gamma_B = (E_B - \chi - \delta)/kT$; $\xi(t)$ - величина поверхностного барьера в момент времени t ; K_{nt} и K_{nB} в диодном приближении, применимом для широкозонных оксидов с большой концентрацией сверхстехиометрических атомов металла [133], равны: $K_{nt} = v n_v \sigma_t$ и $K_{nB} = v n_v \sigma_B$, где v - средняя тепловая скорость свободных носителей заряда, σ_t и σ_B - сечения их захвата на поверхностные уровни АПС и БПС, n_v - объемная концентрация свободных носителей заряда, считающаяся равной концентрации мелких полностью ионизированных доноров: $n_v = N_D$.

Решение системы (1.54)-(1.56) при начальных условиях: $n_t(0) = 0$ и $n_B(0) = n_{B0}$, где n_{B0} определяется из уравнения $(N_B - n_{B0}) \exp(\xi_{s0}) = n_{B0} \exp(-\gamma)$ и $\xi_{s0} = n_{B0} / \sqrt{2} N_D L_D$, показывает, что при выполнении условия

$$\eta = \left(1 + \frac{\kappa_t}{\kappa_B} \right)^{-1} \exp \xi_{s0} > 1, \quad (1.57)$$

накладываемого ограничения сверху на скорость заряжения АПС относительно скорости перезарядки БПС, адсорбционное изменение высоты барьера мало: $\xi < 2\xi_{s0}$ (рис. 1.10, кривая 1). Здесь $\kappa_t = \bar{v} N_D \sigma_t N_{ta}$, $\kappa_B = \bar{v} N_D \sigma_B N_B$. Другими словами, в этом случае "быстрой подсистемой" являются биографические дефекты, а "медленной" - АПС. При $\eta \gg 1$ заряжения поверхности при адсорбции происходит практически не будет, что обусловлено быстрой релаксацией заряда в БПС. Однако, если такие релаксационные процессы протекают достаточно медленно, в начальные времена они практически не влияют на кинетику заряжения поверхности. Количественным выражением этого являются условия

$$\eta < 1 \text{ и } t < t_B = \left[2\kappa_B \sqrt{\xi_{s0}} \exp(-\xi_{s0}) \right]^{-1}. \quad (1.58)$$

С течением времени, при $t \gg t_B$, скорости заполнения АПС и опустошения

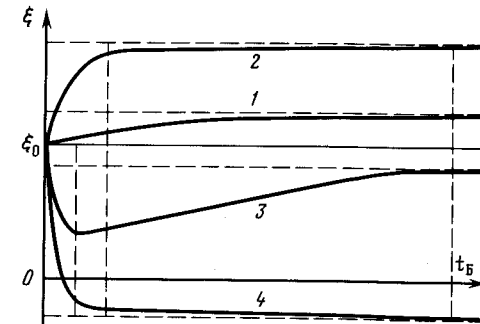


Рис. 1.10. Кинетические кривые заряжения поверхности полупроводника n -типа в процессе адсорбции акцепторов: 1 - $\eta > 1$; 2 - $\eta < 1$. Доноры: 3 - $N_t \ll N_B$; 4 - $N_t > N_B$

БПС выравниваются и зависимость $\xi(t)$ приходит к кинетической остановке. Этот случай изображен на рис. 1.10 (кривая 2).

Адсорбция доноров на таких адсорбентах в случае малой плотности адчастиц по сравнению с плотностью заряженных БПС может сопровождаться немонотонной кинетикой изменения $\xi_s(t)$, что обусловлено быстрым опустошением АПС и последующей медленной дозарядкой БПС (см. рис. 1.10, кривая 3). Использование типичных значений параметров рассматриваемых систем адсорбат-адсорбент показывает, что опустошение донорных уровней характеризуется временами порядка секунд, в то время как релаксация заряда в БПС длится часами.

В том случае, когда концентрация донорных адчастиц достаточна для полного устранения поверхностного барьера, обусловленного зарядом в БПС, экстремальное поведение $\xi(t)$ сменяется монотонным уменьшением величины ξ (см. рис. 1.10, кривая 4). Выравнивание скоростей заряжения АПС и дозарядки БПС, имеющее место после инвертирования знака загиба зон, приводит к насыщению в зависимости $\xi(t)$, при этом система пребывает в режиме продолжающегося заряжения АПС и БПС. В конечном итоге БПС заполняются полностью, имеется в виду случай $n_{td} > n_B$, а АПС равновесно с учетом компенсирующей роли БПС.

Резюмируя все изложенное выше, можно заключить, что наличие в адсорбенте априорного энергетического барьера, затрудняющего переход свободных носителей заряда на возникающие при адсорбции поверхностные уровни, эквивалентно наличию в произвольной динамической системе значительной вязкости, обуславливающей монотонный ход кинетических кривых. И наоборот, наличие априорного загиба зон, способствующего зарядке адсорбата, приводит в случае малых концентраций адчастиц к появлению немонотонности на кинетических кривых изменения электрофизических параметров адсорбента. Устранение барьера, т.е. инверсия знака загиба зон, что возможно при больших концентрациях адчастиц, эквивалентно возникновению в системе вязкости тем большей, чем больше величина ξ_s .

Совершенно очевидно, что адсорбционные изменения различных электрофизических характеристик адсорбента, таких, как электропроводность, работа выхода, термо-ЭДС и т.д., могут быть связаны с адсорбционным изменением величины поверхностного барьера, прямо обусловленным изменением величины поверхностного заряда. Таким образом, интенсивность, монотонность или немонотонность кинетики изменения ξ_s могут отслеживаться, помимо прямых экспериментов по эффекту поля, определяющих величину поверхностного заряда Q_s , также и при измерении кинетики изменения других электрофизических характеристик адсорбента.

Исходя из сказанного выше, отметим, что сделанные в [98] выводы находят свое подтверждение в большом числе экспериментальных работ по изучению адсорбции молекулярных и атомарных газов на полупроводниковых оксидах. Во многих из них показано, что адсорбция таких активных частиц, как атомы водорода, кислорода, азота, атомы различных металлов, а также простейшие радикалы на тонких спеченных пленках и монокристаллах, как правило, сопровождается монотонным изменением их электрофизических характеристик в широких пределах концентраций адсорбата и биографических состояний, причем концентрация последних во многих случаях варьировалась путем легирования поверхности оксидов атомами различных металлов. Напри-

мер, в работе [134] получена серия монотонных кинетических кривых изменения электропроводности $\sigma(t)$ в процессе адсорбции n -атомов на спеченных поликристаллических пленках ZnO , чистых и легированных атомами Zn , Pb , Na , In . Стационарная объемная концентрация n -атомов в этих экспериментах составляла $\sim 10^7 \text{ см}^{-3}$. Аналогичные монотонные зависимости $\sigma(t)$ при адсорбции n -атомов на монокристаллах ZnO приведены в работах [82, 129], а также в работе [135] для случая адсорбции n -атомов при низких температурах на различных спеченных оксидах. Близкие результаты были получены и в случае адсорбции на этих оксидах атомов многих металлов [136].

Заметим, однако, что имеются работы, в которых также в случае адсорбции n -атомов наблюдалось немонотонное изменение электропроводности во времени. Так, в работе [137], в которой изучалась, в частности, и адсорбция n -атомов на CaS , выполненной в корректных экспериментальных условиях, показано, что немонотонная зависимость $\sigma(t)$ наблюдается лишь при низких температурах (77 К) и при малых концентрациях водорода в реакционной ячейке (10^{-3} Тор). Повышение давления водорода до 10^{-4} Тор приводило к сглаживанию кривых $\sigma(t)$ с переходом к монотонной зависимости. Отметим, что адсорбция n -атомов на этих же образцах CaS при комнатной температуре также сопровождалась монотонной зависимостью $\sigma(t)$.

До сих пор речь шла об адсорбции на полупроводниковых оксидах донорных частиц. Что же касается влияния на их электрофизические характеристики адсорбции акцепторных частиц, то в соответствии со сделанными выводами адсорбция на n -полупроводниках таких характерных акцепторных частиц, как молекулярный и атомарный кислород, атомы азота, а также простейшие алкильные и аминорадикалы, ни в одном случае не сопровождалась немонотонными изменениями характеристик адсорбентов, хотя эксперименты проводились в самых различных условиях.

Например, в работе [67] приводятся зависимости $\sigma(t)$ в случае адсорбции на пленках ZnO молекулярного и атомарного кислорода, а в работе [138] показаны монотонные кинетические кривые изменения $\sigma(t)$ и работы выхода, имеющие место при адсорбции o -атомов на спеченных образцах ZnO . В работах [139, 140] приводится большой экспериментальный материал изменений $\sigma(t)$, полученный на легированных и нелегированных пленках ZnO , CaO , NiO в процессе адсорбции на них атомов азота. Ни в одном из этих экспериментов не удалось наблюдать немонотонность в зависимости $\sigma(t)$. В [141] показано, что и в случае адсорбции на пленках различных полупроводниковых оксидов простейших алкильных радикалов - типичных акцепторов электронов всегда наблюдалась монотонная кинетическая зависимость $\sigma(t)$. Что же касается немногочисленных данных по немонотонной кинетике изменения электропроводности и величины поверхностного заряда, наблюдаемых, например, при адсорбции NO_2 на PbS в работе [142], то указанная немонотонность могла возникнуть, на наш взгляд, вследствие необратимого химического взаимодействия акцепторных частиц NO_2 (в присутствии паров воды, образующих пары азотной кислоты) с поверхностью сернистого свинца, приводящего к окислению его поверхности и, следовательно, согласно данным классической работы [143], к образованию приповерхностного слоя p -типа, что и может обеспечить экспериментально наблюдаемую немонотонность зависимости $\sigma(t)$.

Таким образом, теоретический анализ и многочисленные эксперименталь-

ные данные позволяют считать, что происходящее при адсорбции зарядные поверхности адсорбента может приводить к релаксации зарядового состояния априорно существующих БПС и влиять на кинетику перехода адчастиц в заряженную форму. Однако при хемосорбции активных частиц, характеризующихся малой постоянной времени зарядки по сравнению с перезарядкой БПС, кинетика и величина изменения электрофизических характеристик адсорбента в начальные моменты времени определяются кинетикой зарядки адсорбата. Заметное проявление эффектов, связанных с перезарядкой БПС, должно наблюдаться при достаточно больших временах, зачастую не достигаемых в экспериментах, и заключаться в основном в понижении стационарных значений адсорбционных изменений электрофизических параметров по сравнению с происходящими на априорно чистых поверхностях. Итак, именно данные о начальных скоростях изменения электрофизических параметров адсорбента при адсорбции, обусловленного зарядением поверхности, позволяют судить о концентрации частиц на поверхности адсорбента и в газовой фазе.

1.10. Влияние адсорбционного зарядения поверхности на электрофизические характеристики поликристаллических полупроводниковых адсорбентов

В разделах 1.7 - 1.9 шла речь о влиянии происходящего при адсорбции зарядения поверхности полупроводникового адсорбента на его электрофизические характеристики. При этом, несмотря на то что кристаллическая природа адсорбента не детализировалась, из самой сути рассмотрения вопроса о влиянии адсорбции на электропроводность приповерхностного слоя адсорбента следовало, что имелись в виду именно монокристаллические образцы.

Адсорбенты на основе оксидов различных металлов, используемые в качестве рабочих элементов химических сенсоров, обычно представляют собой поликристаллические материалы, обладающие всем набором аномальных свойств, резко отличающих их от монокристаллических образцов. В первую очередь это относится к аномально высокой чувствительности различных характеристик таких материалов к внешним воздействиям [144]. Например, если речь идет об электрофизических характеристиках материала, таких, как электропроводность, термо-ЭДС, эффект Холла, то высокая чувствительность указанных характеристик к освещению, приложению внешних электромагнитных полей, тепловым воздействиям и т.п. в значительной степени связана с изменением токопроницаемости, присутствующих в материале высоких межгранульных барьеров, с преодолением которых связан перенос свободных носителей заряда. В полной мере это относится и к адсорбции различных частиц, приводящей в большом числе случаев к изменению высоты межгранульных барьеров за счет хемосорбционного изменения величины поверхностного заряда микрокристаллов.

Однако не менее важную роль в указанных процессах играет наличие в реальных поликристаллических оксидах широкого разброса высот этих барьеров [145], обусловленного вариациями размеров и форм микрокристаллов, случайными законами распределения дефектов и примесей по поверхностям и объемам микрокристаллов и, наконец, случайной кристаллографической ориентацией граней в местах контакта кристаллитов. Например, в работе [146] установлено, что амплитуда разброса барьеров по высоте в поликри-

сталлическом оксиде цинка составляет 0,3 - 0,7 эВ. Такой случайно-неоднородный характер энергетического рельефа дна зоны проводимости приводит к возникновению в материале перколяционной структуры, обусловленной разбиением его на классически разрешенные и запрещенные для движения свободных носителей заряда области. В связи с этим в проводимости на постоянном токе участвуют не все барьеры, а лишь некоторые, входящие в так называемый бесконечный кластер, ответственный за омическую проводимость материала [147,148].

Существование такой барьерной разупорядоченности ответственно за наличие в поликристаллических полупроводниковых материалах явлений аномально долгой кинетики затухания фотопроводимости [149], аномально раннего начала неомичности [150], адсорбционного изменения вида вольт-амперных характеристик (ВАХ) [111]. Естественно предположить, что указанная разупорядоченность должна проявляться и во влиянии адсорбционно-каталитических процессов, протекающих с участием хемосорбированных в заряженной форме частиц, на электрофизические характеристики поликристаллических полупроводниковых адсорбентов [151-153]. При этом совершенно очевидно, что указанное влияние не может быть адекватно описано ни на основе хорошо разработанных моделей влияния адсорбции на электрофизику монокристаллов [4-6], ни на основе часто используемой модели хемосорбционно-отклика электропроводности поликристаллического полупроводника [4, 154,155], вытекающей из теории бикристалла Вольгера-Петрица [156,157], моделирующей поликристаллический адсорбент набором одинаковых по высоте и идентичных по свойствам межгранульных барьеров, соединенных сравнительно низкосомными областями. Наличие широкого разброса высот этих барьеров, а также существование очевидной корреляции между скоростью адсорбционного изменения высоты барьера и его первоначальной высотой [158] приводят к тому, что адсорбция изменяет барьерную разупорядоченность адсорбента, определяемую видом и интервалом распределения высот барьеров.

Построение теории влияния адсорбции на электропроводность поликристаллических адсорбентов в слабых и сильных электрических полях явилось целью целого ряда работ [151,158-161]. Выбор в качестве объекта исследований омической электропроводности обусловлен прежде всего традиционностью экспериментального метода исследования адсорбционно-каталитических процессов посредством анализа соответствующих изменений электропроводности адсорбента, на основе которого и развился метод полупроводниковых сенсоров [83,162]. Что касается электропроводности в сильных электрических полях, а именно угла наклона ВАХ поликристаллического адсорбента, то, как будет показано ниже, именно эта характеристика целиком определяется степенью барьерной разупорядоченности адсорбента, а ее адсорбционное изменение связано не с изменением высоты отдельных барьеров, а с коллективным поведением всей системы присутствующих в адсорбенте межгранульных барьеров. Отметим, что речь идет о так называемых дорелаксационных ВАХ, т.е. о зависимости начальных мгновенных значений тока, протекающего через систему, от величины приложенной ступеньки напряжения [146, 163], измеряемых до наступления релаксационных процессов, обусловленных переходом системы к новому положению равновесия, характеризующемуся новой степенью заполнения поверхностных состояний, соответствующей величине приложенного напряжения [164].

Последовательная теория темновой проводимости и модель неупорядоченного поликристаллического полупроводника развиты в работах [146,150]. В рамках этой модели высоты межгранульных барьеров ξ (измеренные в единицах kT) являются независимо распределенными случайными величинами с дисперсией разброса много большей единицы, а поликристаллу сопоставляется случайная электрическая сетка с экспоненциально широким спектром сопротивлений $r = R_0 \exp \xi$, электропроводность которой рассчитывается известными методами теории протекания [147,148]. В омическом режиме главный член логарифма электропроводности определяется высотой критических барьеров ξ_c , "несущих на себе" уровень протекания случайного потенциального рельефа дна зоны проводимости поликристаллического полупроводника. В проводимости участвуют сопротивления, включенные в бесконечный кластер (БК), представляющий собой критическую подсетку несущей сетки, характерным размером которой является радиус корреляции L - средний размер ячейки критической подсетки, определяющий среднее расстояние между критическими барьерами и удовлетворяющий условию $L \gg 1 \gg L_0$, где 1 - средний размер микрокристалла, L_0 - дебаевский радиус экранирования. Плотность распределения высот межгранульных барьеров $f(\xi)$ задает как величину уровня протекания, т.е. высоту критических барьеров

$$x_c = \int_{\xi_{\min}}^{\xi_c} f(\xi) d\xi, \quad (1.59)$$

так и величину радиуса корреляции

$$L = l |x(\xi_c + 1) - x_c|^{-\nu} \approx l f^{-\nu}(\xi_c), \quad (1.60)$$

определяющих соответственно энергию активации и величину предэкспоненты эффективной электропроводности материала [146,148,159]

$$\sigma = \sigma_v f(\xi_c) \exp(-\xi_c), \quad (1.61)$$

где σ_v - величина, зависящая от объемной проводимости микрокристаллов, их среднего размера и некоторых общих характеристик контакта микрокристаллов; ν - критический индекс радиуса корреляции; $f(\xi_c)$ - плотность критических барьеров; $x(\xi)$ - доля связей (контактов), содержащих барьеры с высотой, не превышающей ξ ; $x(\xi_c) = x_c$ - порог протекания в задаче связей - величина, зависящая от плотности упаковки микрокристаллов.

При приложении электрического поля величиной $E > kT/q_1$, где q - заряд электрона, изменение электропроводности барьерно-неупорядоченной системы обуславливается, помимо чисто полевого понижения высоты барьеров, еще и перестройкой БК, ответственного за токоперенос [150]. В этом случае для вида ВАХ справедливо выражение [150,146,159]

$$J = J_0 \exp \left\{ \left[c \frac{q|E|l}{kT} f^{-\nu}(\xi_c) \right]^{\frac{1}{1+\nu}} \right\}, \quad (1.62)$$

т.е. тангес угла наклона ВАХ в координатах $\ln(J/J_0) - |E|^{1/2}$ (в трехмерном случае $\nu_3 \approx 0,88$) описывается выражением

$$\beta \approx \left[\frac{Cq_1}{kT} \right]^{\frac{1}{1+\nu}} f^{-\frac{\nu}{1+\nu}}(\xi_c), \quad (1.63)$$

где c - постоянный множитель; J_0 - величина, слабо зависящая от E . Из выражений (1.59)-(1.63) видно, что как в омической (1.61), так и в неомической (1.62) области электропроводность материала зависит от концентрации критических барьеров $f(\xi_c)$, определяемой как видом $f(\xi)$, так и интервалом распределения высот межгранульных барьеров $\Delta\xi$. При этом именно тангес угла наклона ВАХ адсорбента целиком определяется величиной $f(\xi_c)$, в то время как омическая электропроводность содержит эту характеристику в предэкспоненциальном множителе.

Происходящее при адсорбции зарядение поверхности кристаллитов за счет перехода части хемосорбированных частиц в заряженную форму [4] изменяет высоту межгранульных барьеров. При этом с изменением высоты барьера изменяется скорость переноса заряда на еще не заполненные поверхностные уровни энергии адсорбционного типа. Следовательно, скорость изменения ξ зависит от первоначальной высоты барьера ξ_0 и изменяется по мере заполнения адсорбционных поверхностных состояний, т.е. существует зависящая от времени корреляция между обусловленным адсорбцией изменением высоты барьера и его первоначальной высотой, что, естественно, приводит к адсорбционной трансформации первоначального распределения высот межкристаллитных барьеров. Это в свою очередь вызывает изменение высоты и концентрации критических барьеров, что проявляется в изменении как электропроводности, так и тангеса угла наклона ВАХ адсорбента. Таким образом, для определения величины и кинетики адсорбционного отклика $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ необходима информация о поведении плотности распределения высот барьеров $f(\xi, t)$ при адсорбции как акцепторных, так и донорных частиц.

Для определения корреляции между $\xi(t)$ и ξ_0 и тем самым для нахождения вида зависимости $f(\xi, t)$ рассмотрим кинетику заполнения свободными носителями заряда поверхностных уровней, соответствующих АПС. Захват зонных носителей, происходящий при переходе адчастиц в заряженную форму, как и прежде, будем рассматривать в адиабатическом приближении, т.е. считая, что внутри зоны проводимости (валентной зоны) в каждый момент времени устанавливается квазиравновесие и система кристаллитов характеризуется мгновенными равновесными значениями ξ_c и L .

Как указывалось в разделе 1.9, в зависимости от того, что является лимитирующим процессом образования заряженной формы хемосорбированных частиц: установление электронного равновесия между АПС и объемом полупроводника или сам процесс образования АПС, кинетика изменения высоты поверхностного барьера определяется либо скоростью обмена зарядом между зонами полупроводника и поверхностными уровнями, либо скоростью хемосорбции частиц. Таким образом, в общем случае для определения зависимости $\xi(t, \xi_0)$ необходимо решение кинетического уравнения, описывающего заполнение АПС с зависящей от времени концентрацией последних. Положение энергетических уровней АПС относительно краев зон, как обычно, определяется величиной сродства к электрону e_a или потенциалом ионизации I_d в случае адсорбции акцепторов или доноров соответственно. Ввиду в дальнейшем рассматривается широкозонный примесный полупроводник n -типа с объемной концентрацией легирующих доноров N_D и параметром легирования δ , характеризующим глубину залегания уровня Ферми под дном зоны проводимости в объеме кристаллита.

1.10.1. Адсорбция акцепторных частиц

В случае адсорбции акцепторных частиц кинетическое уравнение, описывающее скорость изменения плотности занятых электронами АПС, имеет вид

$$\frac{dn_t}{dt} = K_{nt} \left\{ (N_t - n_t) e^{-\xi(t)} - n_t e^{-\alpha} \right\}, \quad (1.64)$$

где все обозначения соответствуют обозначениям, принятым в разделе 1.9. Высота барьера $\xi(t)$ в момент времени t определяется из решения уравнения Пуассона в предположении: 1) соблюдения условия электронейтральности системы адсорбат-адсорбент; 2) отсутствия влияния перезарядки БПС на кинетику заряжения поверхности. В результате стандартного решения получаем выражение, связывающее величину $\xi(t)$ с текущим значением $n_t(t)$ (см. выражение (1.25)):

$$\sqrt{\xi + e^{-\xi} - 1} - \frac{n_t(t)}{N_D L_D} = \sqrt{\xi_0 + e^{-\xi_0} - 1}. \quad (1.65)$$

Учитывая, что, исходя из самого определения барьера, $\xi_{0\min} > 1$, для $\xi(t)$ получаем

$$\xi(t) \approx \left[\sqrt{\xi_0} + n_t(t) \right]^2. \quad (1.66)$$

Здесь и в дальнейшем под N_t и n_t подразумеваем эти величины нормированными на произведение $N_D L_D$.

Подстановка (1.66) в уравнение (1.64) приводит к тому, что решением последнего вдали от положения равновесия, связанного либо с полным заполнением АПС, либо с выравниванием E_α с уровнем Ферми адсорбента $-E_f$, является выражение

$$\xi(t) \approx \xi_0 + \ln \left\{ 1 + 2K_{nt} \sqrt{\xi_0} e^{-\xi_0} \int_0^t N_t(\tau) d\tau \right\}. \quad (1.67)$$

Отметим, что большое число экспериментальных фактов позволяет считать, что процессы, связанные с переносом заряда на образующиеся при адсорбции акцепторов на окисленных оксидах n -типа поверхностные состояния, протекают значительно медленнее процесса образования самих АПС и являются, таким образом, лимитирующей стадией процесса заряжения поверхности [18, 20]. Итак, в этом случае можно считать $N_t(t) = N_t = \text{const}$ и выражение (1.67) принимает вид

$$\xi(t) \approx \xi_0 + \ln \left\{ 1 + \kappa t \sqrt{\xi_0} e^{-\xi_0} \right\}, \quad (1.68)$$

где $\kappa = 2K_{nt} N_t$. Анализ полученного выражения (1.68) показывает, что к произвольному моменту времени t первоначально наиболее низкие барьеры с высотой ξ_0 , удовлетворяющей условию $\exp(\xi_0) / \sqrt{\xi_0} < \kappa t$, практически выравнивались и далее растут с одинаковой, не зависящей от ξ скоростью, а барьеры с большими ξ_0 изменяются очень слабо (рис.1.11.). Таким образом, выражение (1.68) удовлетворительно аппроксимируется двумя асимптотиками:

$$\xi(t) \approx \begin{cases} \ln \left\{ \kappa t \sqrt{\ln \kappa t} \right\}, & \xi_0 < \ln \left\{ \kappa t \sqrt{\ln \kappa t} \right\}, \\ \xi_0 + \kappa t \sqrt{\xi_0} e^{-\xi_0}, & \xi_0 > \ln \left\{ \kappa t \sqrt{\ln \kappa t} \right\}. \end{cases} \quad (1.69)$$

$$(1.70)$$

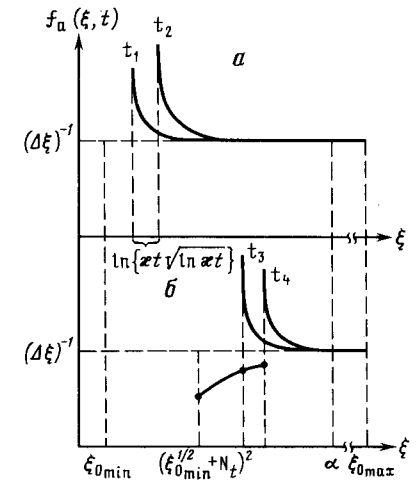
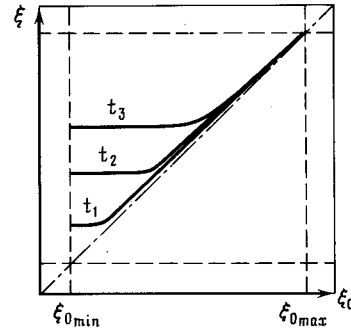


Рис.1.11. Зависимость высоты барьера ξ , обусловленной адсорбцией акцепторов, от его первоначальной высоты ξ_0 в различные моменты времени $t_1 < t_2 < t_3$

Рис.1.12. Плотность распределения высот барьеров в различные моменты времени при адсорбции акцепторов
 $a - t_1 < t_2 < t_{ex\min}$; $b - t_{ex\min} < t_3 < t_4$

Теперь легко проследить за влиянием адсорбции акцепторов на степень барьерной разупорядоченности поликристаллического адсорбента.

Считая для простоты, что первоначально высоты барьеров распределены равномерно в интервале $\Delta\xi = \xi_{0\max} - \xi_{0\min}$, т.е. $f(\xi_0) = (\Delta\xi)^{-1}$, на основании (1.68) для плотности распределения высот в момент времени t получаем выражение

$$f_a(\xi, t) = (\Delta\xi)^{-1} \left[1 - \kappa t \sqrt{\xi} e^{-\xi} \right]^{-1}, \quad (1.71)$$

подчеркивающее существование "группы выравненных барьеров" (рис.1.12,а).

Однако полученные законы изменения $\xi(t, \xi_0)$ и $f_a(\xi, t)$ имеют место лишь до тех пор, пока не начнется (если это возможно) истощение незаполненных АПС. Указанный режим истощения для кристаллита с определенным значением ξ_0 возможен лишь при концентрациях адчастиц N_t , недостаточных (даже в случае их полного перехода в заряженную форму) для выравнивания E_α и E_f , или, другими словами, ξ и α . В случае рассматриваемой адсорбции акцепторов таким условием малости, обуславливающим полное заполнение АПС хотя бы на самых первоначально малых барьерах, является $N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{0\min}}$. При этом условием применимости выражений (1.68) -

(1.70) для барьера с определенным ξ является неравенство $t < t_{ex}(\xi_0) = \kappa^{-1} \exp \left\{ \left(N_t + \sqrt{\xi_0} \right)^2 \right\} \sqrt{\xi_0}$. При выполнении обратного условия $N_t > \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{0\min}}$ равновесное состояние, обусловленное полным заполне-

нием N_t , невозможно ни для каких ξ_0 и законы трансформации (1.68) - (1.70) справедливы вплоть до времен, на которых начинается выравнивание ξ с α , т.е. до времен порядка $t_\alpha = \kappa^{-1} \exp(\alpha) / \sqrt{\xi_0}$.

Итак, при концентрации акцепторных частиц $N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{0\min}}$ начиная с $t \approx t_{\text{ex}_{\min}} = t_{\text{ex}}(\xi_{0\min})$ происходит видоизменение закона $f_a(\xi, t)$, обусловленное изменением вида зависимости $\xi(t, \xi_0)$ для барьеров с наименьшими ξ_0 . Для них кинетическое уравнение (1.64) принимает вид

$$\frac{dn_t}{dt} \approx K_{nt}(N_t - n_t) \exp\left\{-\left(\sqrt{\xi_0} + N_t\right)^2\right\}, \quad (1.72)$$

решением которого является выражение

$$\xi(t, \xi_0) = \left[\sqrt{\xi_0} + N_t \left(1 - \exp\left\{-\frac{t}{t_f}\right\}\right)\right]^2, \quad (1.73)$$

где $t_f = 2N_t \xi_0^{1/2} t_{\text{ex}}$. Следовательно, при малых N_t в произвольный момент времени $t > t_{\text{ex}_{\min}}$ все барьеры, присутствующие в системе, разбиваются на

группы, отличающиеся видом $f_a(\xi, t)$:

а) барьеры с $\left(\xi_{0\min}^{1/2} + N_t\right)^2 < \xi < \ln(\kappa_{nt} t)$ не изменяются и характеризуются полным заполнением N_t ;

б) барьеры с $\ln(\kappa_{nt}) < \xi < \ln\left\{\kappa t (\ln \kappa t)^{1/2}\right\}$ изменяются очень медленно согласно выражению (1.73);

в) барьеры с $\ln\left\{\kappa t (\ln \kappa t)^{1/2}\right\} < \xi < \alpha$ растут согласно (1.68);

г) барьеры с $\xi \geq \alpha$ вообще не изменяются при адсорбции (рассматривается случай $\xi_{0\max} > \alpha$).

Отсюда для плотности распределения ξ в произвольный момент времени $t > t_{\text{ex}_{\min}}$ приблизительно можно написать выражение

$$f_a(\xi, t) \approx \begin{cases} (\Delta\xi)^{-1} \left(1 - \frac{N_t}{\sqrt{\xi}}\right), & \left(\sqrt{\xi_{0\min}} + N_t\right)^2 < \xi < \ln\left\{\kappa t \sqrt{\ln \kappa t}\right\}, \quad (1.74) \end{cases}$$

$$\begin{cases} (\Delta\xi)^{-1} \left[1 - \kappa t \sqrt{\xi} e^{-\xi}\right]^{-1}, & \ln\left\{\kappa t \sqrt{\ln \kappa t}\right\} < \xi < \alpha, \quad (1.75) \end{cases}$$

$$\begin{cases} (\Delta\xi)^{-1}, & \alpha < \xi < \xi_{0\max}, \quad (1.76) \end{cases}$$

иллюстрируемое рис. 1.12, б. Таким образом, вид зависимости $f_a(\xi, t)$ свидетельствует о сложной закономерности адсорбционного изменения плотности распределения ξ , заключающегося в начальном сужении интервала распределения ξ , что обусловлено опережающей скоростью роста меньших барьеров по сравнению с большими, приводящей к образованию "группы выравненных барьеров". В случае малых концентраций адчастиц (малых парциальных давлений адсорбирующегося газа) на достаточно больших временах начинается "вывливание" первоначально наиболее низких барьеров из "группы выравненных" за счет происходящего на них полного заполнения N_t .

Как показано выше, адсорбционное изменение величины перколяционной электропроводности адсорбента и тангенса угла наклона его дорелаксационных ВАХ определяется адсорбционным изменением величин уровня протекания и корреляционного радиуса системы, т.е. поведением $\xi_c(t)$ и $f(\xi_c, t)$. Относительно $\xi_c(t)$ можно сразу же заключить, что при $N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$, т.е. при небольших N_t и достаточно высокой начальной электропроводности адсорбента (так как $\ln \sigma_0 - \xi_{c0}$), имеем выражения

$$\xi_c(t) \approx \left\{ \begin{array}{l} \xi_{c0} + \ln\left\{1 + \kappa t \sqrt{\xi_{c0}} e^{-\xi_{c0}}\right\}, \quad 0 < t < t_{\text{ex}_c}, \quad (1.77) \\ \left(N_t + \sqrt{\xi_{c0}}\right)^2 = \text{const}, \quad t > t_{\text{ex}_c}, \quad (1.78) \end{array} \right.$$

где $t_{\text{ex}_c} = \kappa^{-1} \exp\left\{\left(N_t + \sqrt{\xi_{c0}}\right)^2\right\} / \sqrt{\xi_{c0}}$ - характерное время, на кото-

ром происходит "выпадение" критических барьеров из "группы выравненных". При выполнении обратного неравенства $N_t > \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$ при условии $\xi_{c0} < \alpha$ кинетика изменения $\xi_c(t)$ описывается выражением (1.77) вплоть до времен порядка t_α . При $\xi_{c0} > \alpha$ имеем $\xi_c(t) = \xi_{c0} = \text{const}$, т.е. не изменяется при адсорбции.

Адсорбционное изменение концентрации критических барьеров $f(\xi_c, t)$ также различно при разных соотношениях между параметрами N_t , ξ_{c0} и α . Так, в случае малых концентраций адчастиц $N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$

$$f(\xi_c(t)) \approx \begin{cases} (\Delta\xi)^{-1} \left[1 + \frac{e^{-1}}{e} \frac{t}{t_{oc}}\right], & t < t_{\text{ex}_c}, \quad (1.79) \end{cases}$$

$$\begin{cases} (\Delta\xi)^{-1} \left[1 + \frac{N_t}{\sqrt{\xi_{c0}}}\right]^{-1}, & t > t_{\text{ex}_c}, \quad (1.80) \end{cases}$$

где e - основание натурального логарифма; $t_{oc} = \kappa^{-1} e^{\xi_{c0}} / \sqrt{\xi_{c0}}$ - время, на котором происходит захват критических барьеров "группой выравненных".

При выполнении обратного неравенства $N_t > \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$ поведение $f(\xi_c, t)$ описывается выражением (1.79) вплоть до времен порядка t_α .

Итак, исходя из выражений (1.61)-(1.63) и (1.77)-(1.80), в случае малых концентраций акцепторов $N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$ для кинетики изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ получаем выражения

$$\sigma(t) \approx \begin{cases} \left(1 + t/t_{oc}\right)^{-m}, & t < t_{\text{ex}_c}, \quad (1.81) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \left(1 + N_t / \sqrt{\xi_{c0}}\right)^{-\nu} \frac{t_{oc}}{t_{\text{ex}_c}}, & t > t_{\text{ex}_c}, \quad (1.82) \end{cases}$$

$$\beta(t) \approx \begin{cases} \left(1 + t/t_{oc}\right)^{-\frac{m}{1+\nu}}, & t < t_{\text{ex}_c}, \quad (1.83) \end{cases}$$

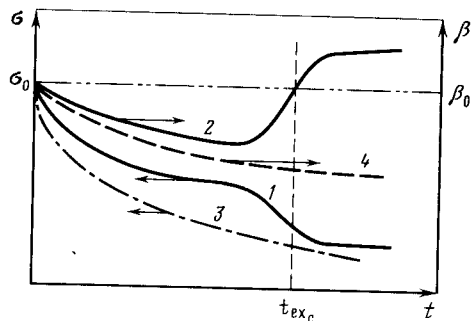
$$\begin{cases} \left(1 + N_t / \sqrt{\xi_{c0}}\right)^{-\frac{\nu}{1+\nu}}, & t > t_{\text{ex}_c}, \quad (1.84) \end{cases}$$

Рис. 1.13.

Кинетика изменения $\sigma(t)$ (кривые 1, 3) и $\beta(t)$ (кривые 2, 4) при адсорбции акцепторов

$$1, 2 - N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{co}};$$

$$3, 4 - N_t > \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{co}}$$



где $m \approx 0,46$ в трехмерном случае, справедливом для образцов с толщиной $h > L$ ($\nu_3 \approx 0,88$), и $m \approx 0,15$ в двумерном случае, справедливом для образцов с $h < L$ ($\nu_2 \approx 1,35$). При толщинах адсорбентов порядка величины радиуса корреляции ($h \sim L$) возникает зависимость σ и β от h [148,165].

При возрастании концентрации адчастиц выше предельной $N_{t*} = \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{co}}$, тем большей, чем больше величина начальной электропроводности адсорбента, кинетика изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ описывается соответственно выражениями (1.81) и (1.83) на всех временах $t < t_{ex}$. Графически полученные зависимости $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ представлены на рис. 1.13.

Из полученных зависимостей видно, что в случае малых концентраций адчастиц при изменении t в окрестности t_{ex_c} происходит дополнительное заметное уменьшение омической электропроводности за счет уменьшения величины предэкспоненты от $(1 + t_{ex_c}/t_{oc})^{\nu} > 1$ до $(1 + N_t/\sqrt{\xi_{co}})^{-\nu} < 1$ при практически неизменном значении показателя экспоненты $\xi_c = (N_t + \sqrt{\xi_{co}})^2$. Тангенс угла наклона ВАХ на этом интервале времен возрастает от $(1 + t_{ex_c}/t_{oc})^{-m/(1+\nu)} < 1$ до $(1 + N_t/\sqrt{\xi_{co}})^{\nu/(1+\nu)} > 1$. Такая аномальность адсорбционной кинетики $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ на больших временах $t \approx t_{ex_c}$, отчетливо наблюдаемая в эксперименте [159], обусловлена влиянием адсорбции на концентрацию критических барьеров, определяющую величину предэкспоненты электропроводности и угол наклона ВАХ. Рост $f(\xi_c)$ за счет сужения интервала распределения ξ при $t < t_{oc}$ и увеличения доли критических барьеров при $t_{oc} < t < t_{ex_c}$, обусловленного расширением "группы выравненных барьеров", поглощающей все новые барьеры с $\xi_o > \xi_{co}$, первоначально не участвующие в проводимости, сменяется достаточно резким уменьшением $f(\xi_c)$ при $t \sim t_{ex_c}$ за счет "выпадения" ξ_c из этой группы по достижении на них полного заполнения N_t .

Отметим, что наличие в выражении (1.81) показателя степени $m < 1$ может обеспечить наблюдаемую в эксперименте [51,84,166] замедленность кинетики изменения $\sigma(t)$ при адсорбции акцепторов по сравнению с теоретическими предсказаниями, основанными на модели бикристалла [84]. Малость показателя степени и связанная с этим замедленность кинетики $\sigma(t)$ обусловлены в нашем случае проявлением своеобразного компенсационного эффекта, заключающегося в значительном росте величины предэкспонен-

ты при увеличении энергии активации проводимости, что связано с одновременным увеличением как высоты критических барьеров, так и густоты токопроводящих путей.

Необходимо заметить, что все приведенные выше рассуждения относительно состояний равновесия, связанных либо с полным заполнением АПС, либо с выравниванием E_a и E_c , справедливы в том случае, когда соответствующие величины равновесных барьеров не превышают высоты барьеров Вейца [7]. В противном случае, возможном при больших концентрациях адчастиц и весьма глубоком залегании их энергетических уровней под дном зоны проводимости, $\sigma(t)$ приходит к "кинетической остановке" при достижении высот барьеров порядка 1эВ, а стационарное значение σ становится нечувствительным к дальнейшему увеличению парциального давления газа акцепторных частиц.

Относительно всего сказанного выше необходимо заметить, что исходные выражения (1.59) - (1.63) справедливы для неупорядоченных систем с экспоненциально широким спектром локальных значений электропроводности. В рассматриваемом нами случае широкий доадсорбционный разброс ξ в силу существующих зависимостей $\xi(t)$ от ξ_o в ряде случаев на больших временах значительно сужается и при определенных соотношениях между параметрами системы адсорбат-адсорбент может либо вообще исчезнуть, либо образуется значительная концентрация выравненных барьеров с долей большей пороговой x_c . Несложный анализ каждого конкретного случая, характеризующегося определенными соотношениями между параметрами системы, позволяет легко находить условия и временные интервалы применимости выражений, полученных на основе теории перколяции.

Что касается равновесных значений σ_s и β_s , то и здесь важную роль играют соотношения между такими параметрами системы, как начальная электропроводность адсорбента, концентрация хемосорбированных частиц, взаимное расположение энергетических уровней адсорбата и адсорбента. Так, при адсорбции акцепторов в случае малых концентраций адчастиц, используя (1.82) и (1.84), получаем выражения для равновесных значений омической электропроводности и тангенса угла наклона ВАХ:

$$\sigma_s = \sigma_o \left(1 + \frac{N_t}{\sqrt{\xi_{co}}} \right)^{-\nu} \exp \left\{ - \left(N_t^2 + 2 N_t \sqrt{\xi_{co}} \right) \right\}, \quad (1.85)$$

$$\beta_s = \beta_o \left(1 + \frac{N_t}{\sqrt{\xi_{co}}} \right)^{\frac{\nu}{1+\nu}}, \quad (1.86)$$

из которых для случая $N_t < \sqrt{\xi_{co}}$ имеем

$$\sigma_s \approx \sigma_o \left(1 - \nu \frac{N_t}{\sqrt{\xi_{co}}} \right) \exp \left\{ - 2 N_t \sqrt{\xi_{co}} \right\}, \quad (1.85')$$

$$\beta_s \approx \beta_o \left(1 + \frac{\nu}{1+\nu} \frac{N_t}{\sqrt{\xi_{co}}} \right), \quad (1.86')$$

для $\sqrt{\xi_{co}} < N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{co}}$ получаем

$$\sigma_s \approx \sigma_0 \left(\frac{N_t}{\sqrt{\xi_{co}}} \right)^{-\nu} \exp(-N_t^2), \quad (1.85'')$$

$$\beta_s \approx \beta_0 \left(N_t / \sqrt{\xi_{co}} \right)^{\frac{\nu}{1+\nu}}. \quad (1.86'')$$

При возрастании концентрации акцепторов до значений

$$\sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{co}} < N_t < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\alpha - \xi_{co}},$$

$$\sigma_s \approx \sigma_0 \left(2\sqrt{\alpha} N_t \right)^{-\nu} \exp\left\{-\left(\alpha - \xi_{co}\right)\right\}. \quad (1.87)$$

Дорелаксационные ВАХ при таком соотношении между параметрами системы имеют вид

$$\ln \frac{J}{J_0} \approx \begin{cases} \frac{\beta_0}{2\sqrt{\alpha}} \frac{|E|}{N_t}, & |E| < |E_*|, \\ \beta_0 \sqrt{|E|} - 2\sqrt{\alpha} N_t, & |E| > |E_*|, \end{cases} \quad (1.88)$$

где $|E_*| = 4\alpha N_t^2 \beta_0^{-(1+\nu)}$. Из последнего выражения видно, что при $|E| < |E_*|$ тангенс угла наклона ВАХ падает с ростом N_t , но спрямляются ВАХ в этом случае в координатах $\ln(J/J_0) - |E|$. При $e > E_*$ величина β_s практически возвращается к своему первоначальному значению β_0 , а рост N_t приводит лишь к параллельному сдвигу ВАХ при неизменном β . При значениях $N_t > \sqrt{\alpha} - \sqrt{\alpha - \xi_{co}}$ доля выравненных барьеров превышает χ_c и выражения (1.59) - (1.63) неприменимы. Качественный вид зависимостей $\sigma_s(N_t)$ и $\beta_s(N_t)$ представлен на рис. 1.14.

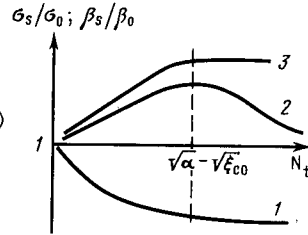


Рис. 1.14.

Качественный вид зависимостей равновесных значений электропроводности σ_s (кривая 1) и тангенса угла наклона ВАХ β_s (кривые 2,3) от концентрации хемосорбированных акцепторов

$$2 - \ln \sigma_0 \approx \xi_{co} > \alpha / 2;$$

$$3 - \ln \sigma_0 \approx \xi_{co} < \alpha / 2$$

Отметим, что выражения (1.85') - (1.86'') справедливы для достаточно низкоомных образцов с $\xi_{co} = \ln(\sigma_0/\sigma_v) < \alpha/4$. Так, в случае адсорбции O_2 на ZnO при $t < 200^\circ\text{C}$ величина $kT\alpha \approx 0,9$ эВ [20] и для ξ_{co} получаем $kT\xi_{co} < 0,233$ эВ. При возрастании концентрации адчастиц свыше $N_{t*} = \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{co}}$ зависимости (1.59) - (1.63) для таких низкоомных адсорбентов нарушаются и перколяционный подход становится неприменим. Так, при $kT\alpha \approx 0,9$ эВ, $kT\xi_{co} \approx 0,2$ эВ, $N_0 \approx 10^{17}\text{см}^{-3}$, $L_0 \approx 10^{-5}\text{см}$ и $t \approx 300$ к получаем $N_{t*} \approx 3 \cdot 10^{12}\text{см}^{-2}$.

Выражения (1.87) - (1.89), наоборот, применимы для высокоомных образцов с $\xi_{co} > \alpha/2$. Так, при $kT\alpha \approx 0,9$ эВ и $kT\xi_{co} \approx 0,6$ эВ область приме-

нимости выражений (1.87) - (1.89) по концентрации адчастиц составляет $10^{12}\text{см}^{-2} < N_t < 3 \cdot 10^{12}\text{см}^{-2}$, а выражений (1.85') - (1.86'') - соответственно $N_t < 10^{12}\text{см}^{-2}$.

При разных изотермах адсорбции акцепторных частиц на основании выражений (1.85) - (1.89) получаются различные зависимости равновесных значений σ_s от парциального давления P (от степенных до экспоненциальных). Так, в случае справедливости логарифмической изотермы $N_t \sim \ln P$ выражение (1.85') приводит к зависимости $\sigma_s \sim P^{-k}$, часто наблюдаемой в эксперименте [20,83,155]. К такому же виду зависимости $\sigma_s \sim P^{-k}$ мы приходим и в пределе, описываемом выражением (1.87), в случае справедливости изотермы Фрейндлиха.

Необходимо отметить, что в силу замедленной кинетики изменения $\sigma(t)$, наблюдающейся при адсорбции многих акцепторов, не исключена возможность экспериментальной фиксации "квазиравновесной" зависимости электропроводности-давление. В этом случае, наиболее характерном для высокоомных адсорбентов с большими t_{oc} , исходя из выражений (1.77) - (1.81), получаем

$$\hat{\xi}_{cs} \approx \xi_{co} + \ln(1 + \lambda t \cdot N_t), \quad (1.90)$$

$$\hat{\sigma}_s \approx \sigma_0 (1 + \lambda t \cdot N_t)^{-m}, \quad \lambda = 2K_{nt} \sqrt{\xi_{co}} e^{-\xi_{co}}. \quad (1.91)$$

Таким образом, энергия активации "квазиравновесной" проводимости изменяется логарифмически с изменением концентрации адчастиц, что при наличии приблизительно линейной зависимости между N_t и P соответствует экспериментальной ситуации [155]. Заметим, что зависимость (1.91) в силу малой величины m удовлетворительно аппроксимирует наблюдаемую в эксперименте кинетику $\sigma(t) - A - B \ln(1+t/t_*)$ [51,167,168]. Более того, при достаточно высоких парциальных давлениях газа акцепторов, т.е. при высоких концентрациях N_t , выражение (1.81) при $t > t_{oc} > t_{ex}^{\min}$ принимает вид $\sigma(t) \approx \sigma_0 (t/t_{oc})^{-m} - (t N_t)^{-m}$. Из этого следует, что на больших временах, характеризующих медленной кинетикой $\sigma(t)$, имеет место степенная зависимость "квазиравновесной" электропроводности от концентрации адчастиц и соответственно от их давления в газовой фазе при наличии линейного закона адсорбции. Применительно к образцам с $h > L$ $m \approx 0,5$ и мы приходим к корневому закону $\hat{\sigma}_s \sim P^{-1/2}$. Фиксацией "квазиравновесных" зависимостей β от P , описываемых выражением $\beta_s \sim (1 + \text{const } t N_t)^{\frac{m}{1+\nu}}$, может объясняться и наблюдаемое в работе [111] уменьшение угла наклона ВАХ $\ln \sigma$ с ростом P_{O_2} .

Возможная при адсорбции перезарядка БПС сказывается и на законе адсорбционной трансформации вида функции распределения высот барьеров. В этом случае аналогично тому, как это делалось в разделе 1.8, нетрудно получить

$$f_{a3}(\xi) = (\Delta\xi)^{-1} \left[\left(1 - \frac{N_t}{\sqrt{\xi}} \right) + \tilde{\mu} \frac{N_t}{\sqrt{\xi}} \left(\sqrt{\xi} - N_t \right)^2 \right], \quad \tilde{\mu} \equiv \frac{kT}{E_g - \delta}. \quad (1.92)$$

Сопоставление выражений (1.92) и (1.74), полученных при и без учета перезарядки БПС, указывает на то, что перезарядка БПС тормозит уменьшение величины $f(\xi_s)$, происходящее при полном заполнении N_t , и таким образом сдерживает рост β и уменьшение предэкспоненты σ .

Равновесные значения σ и β , обусловленные адсорбцией акцепторов, в случае возможной перезарядки БПС описываются выражениями

$$\sigma_{\text{БЗ}} \approx \sigma_0 \left[1 + \frac{N_t}{\sqrt{\xi_{\text{co}}}} (1 - \tilde{\mu} \xi_{\text{co}}) \right]^{-\nu} \exp \left\{ - \left[N_t^2 (1 - \tilde{\mu} \xi_{\text{co}}) + 2N_t \sqrt{\xi_{\text{co}}} (1 - \tilde{\mu} \xi_{\text{co}}) \right] \right\}, \quad (1.93)$$

$$\beta_{\text{БЗ}} \approx \beta_0 \left[1 + \frac{N_t}{\sqrt{\xi_{\text{co}}}} (1 - \tilde{\mu} \xi_{\text{co}}) \right]^{\frac{\nu}{1+\nu}}. \quad (1.94)$$

Итак, перезарядка БПС существенно препятствует адсорбционному изменению степени барьерной разупорядоченности адсорбента и может быть в ряде случаев ответственной за малую чувствительность электрофизических характеристик полупроводника к адсорбции. Заметим, что указанная перезарядка БПС может являться одной из причин существенного влияния способа приготовления адсорбента и методов обработки его поверхности на величину и кинетику хемосорбционного отклика.

1.10.2. Адсорбция донорных частиц

Кинетика опустошения АПС, соответствующих хемосорбированным донорным частицам, характеризующимся потенциалом ионизации I_d , описывается уравнением

$$\frac{dn_t}{dt} = k_n \left[(N_t(t) - n_t) e^{-\theta} - n_t e^{-\xi} \right], \quad (1.95)$$

где $\theta = (I_d - \chi - \delta)/kT$. Из решения уравнения Пуассона с соответствующими граничными условиями в предположении, что $(\sqrt{\xi_{\text{co}}} - N_{t\text{с}}) > 1$, где $N_{t\text{с}}$ - равновесная концентрация хемосорбированных частиц, находящихся как в заряженной, так и в незаряженной форме, нетрудно получить связь между величинами $\xi(t)$ и $n_t(t)$, описываемую в этом случае выражением

$$\xi(t) = \left[\sqrt{\xi_{\text{co}}} - n_t(t) \right]^2. \quad (1.96)$$

Решение уравнения (1.95) вдали от положения равновесия, связанного либо с выравниванием I_d и E_f , либо с полным опустошением донорных АПС, позволяет определить временную зависимость концентрации заряженной формы АПС:

$$n_t(t) = t_d^{-1} \int_0^t N_t(\tau) e^{-\frac{t-\tau}{t_d}} d\tau, \quad (1.97)$$

где $t_d = k_n^{-1} \exp \theta$; зависимость $N_t(t)$ описывает кинетику хемосорбции донорных частиц. Таким образом, кинетика изменения высоты барьера, обусловленного адсорбцией донорных частиц, описывается выражением

$$\xi(t) \approx \left[\sqrt{\xi_{\text{co}}} - t_d^{-1} \int_0^t N_t(\tau) e^{-\frac{t-\tau}{t_d}} d\tau \right]^2, \quad (1.98)$$

справедливым при $t < \min\{t_*, t_\theta\}$, где t_* и t_θ определяют характерные времена установления равновесия, обусловленного либо полным опустошением N_t , либо выравниванием E_f и I_d соответственно. Для определения t_* и t_θ служат уравнения

$$t_d^{-1} \int_0^t N_t(\tau) \exp \left\{ -\frac{t-\tau}{t_d} \right\} d\tau = N_t(t_*), \quad (1.99)$$

$$t_d^{-1} \int_0^t \theta N_t(\tau) \exp \left\{ -\frac{t-\tau}{t_d} \right\} d\tau = \sqrt{\xi_{\text{co}}} - \sqrt{\theta}, \quad (1.100)$$

вид которых в отличие от акцепторного случая в значительной степени определяется типом хемосорбционной кинетики $N_t(t)$.

Считая, как и прежде, что ξ распределены равномерно в интервале $\Delta\xi = \xi_{\text{co}} - \xi_{\text{min}}$, для адсорбционного закона трансформации вида $f(\xi)$ в донорном случае получаем выражение

$$f_d(\xi, t) = (\Delta\xi)^{-1} \left(1 + \frac{n_t(t)}{\sqrt{\xi}} \right)^{-1}, \quad \xi < \theta, \quad (1.101)$$

справедливое вдали от равновесия; n_t определяется выражением (1.97).

При приближении ξ к равновесному значению ξ_* , обусловленному полным опустошением N_t , уравнение (1.95) принимает вид

$$\frac{dn_t}{dt} = k_n \left[N_t(t) e^{-\theta} - n_t \left(e^{-\theta} + e^{-\left(\sqrt{\xi_{\text{co}}} - N_t(t) \right)^2} \right) \right], \quad (1.102)$$

решением которого является

$$n_t(t) = t_d^{-1} \int_0^t N_t(\tau) e^{-\frac{t-\tau}{t_{\text{дс}}}} d\tau, \quad (1.103)$$

где

$$t_{\text{дс}} = t_d \left[1 + \exp \left\{ \theta - \left(\sqrt{\xi_{\text{co}}} - N_t(t) \right)^2 \right\} \right]^{-1}. \quad (1.104)$$

В силу условия $\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\sqrt{\xi_{\text{co}}} - N_t(t) \right)^2 > \theta$, предполагающего, что даже полное опустошение донорных уровней АПС на большей части барьеров не обеспечивает выравнивания E_f и I_d , из выражения (1.104) следует, что $t_{\text{дс}} \approx t_d$, а зависимость $n_t(t)$ от ξ_{co} чрезвычайно слабая и практически не влияет на вид $f_d(\xi, t)$ и при больших t . Итак, в донорном случае при $\xi_{\text{co}} < \theta < \xi_{\text{min}}$ временная зависимость вида функции распределения высот барьеров имеет вид

$$f_d(\xi, t) \approx \begin{cases} (\Delta\xi)^{-1}, & \xi_{\text{co}} \leq \xi < \theta, \\ (\Delta\xi)^{-1} \left[n_t^2(t) + 2\sqrt{\theta} n_t(t) \right], & \xi = \theta, \\ (\Delta\xi)^{-1} \left(1 + n_t(t) / \sqrt{\xi} \right), & \theta < \xi < \left(\sqrt{\xi_{\text{co}}} - n_t(t) \right)^2, \end{cases} \quad (1.105)$$

$$f_d(\xi, t) \approx \begin{cases} (\Delta\xi)^{-1} \left[n_t^2(t) + 2\sqrt{\theta} n_t(t) \right], & \xi = \theta, \\ (\Delta\xi)^{-1} \left(1 + n_t(t) / \sqrt{\xi} \right), & \theta < \xi < \left(\sqrt{\xi_{\text{co}}} - n_t(t) \right)^2, \end{cases} \quad (1.106)$$

$$f_d(\xi, t) \approx \begin{cases} (\Delta\xi)^{-1} \left[n_t^2(t) + 2\sqrt{\theta} n_t(t) \right], & \xi = \theta, \\ (\Delta\xi)^{-1} \left(1 + n_t(t) / \sqrt{\xi} \right), & \theta < \xi < \left(\sqrt{\xi_{\text{co}}} - n_t(t) \right)^2, \end{cases} \quad (1.107)$$

изображенный на рис. 1.15.

Знание законов изменения $\xi(t)$ и $f_d(\xi, t)$ позволяет, аналогично тому, как это делалось в акцепторном случае, определить кинетику изменения величин $\xi_c(t)$ и $f_d(\xi_c, t)$ и тем самым, исходя из выражений (1.59) - (1.63), установить законы изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$, имеющие различный вид при различных значениях параметров системы адсорбат-адсорбент.

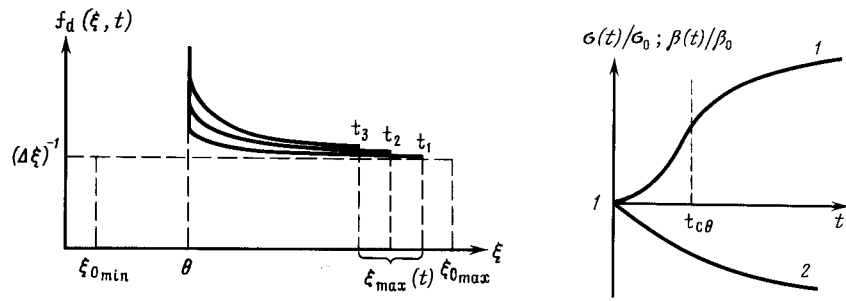


Рис.1.15. Плотность распределения барьеров по высоте в различные моменты времени при адсорбции доноров

($t_1 < t_2 < t_3$)

Рис.1.16. Качественный вид зависимостей $\sigma(t)$ (кривая 1) и $\beta(t)$ (кривая 2) в случае линейной кинетики хемосорбции доноров

Так, в случае $n_t < \sqrt{\xi_{co}} - \sqrt{\theta}$ при любых t справедливы выражения

$$\sigma(t) \approx \sigma_0 \left(1 + \frac{n_t(t)}{\sqrt{\xi_{co}}} \right)^\nu \exp\left\{ 2\sqrt{\xi_{co}} n_t(t) \right\}, \quad (1.108)$$

$$\beta(t) \approx \beta_0 \left(1 + \frac{n_t(t)}{\sqrt{\xi_{co}}} \right)^{-\frac{\nu}{1+\nu}}. \quad (1.109)$$

При возрастании концентрации адчастиц ($N_t > \sqrt{\xi_{co}} - \sqrt{\theta}$) выражения (1.108) и (1.109) становятся справедливыми лишь на временах $t < t_{c\theta}$, где $t_{c\theta}$ - характерное время, определяемое из уравнения $\sqrt{\xi_{co}} - n_t(t_{c\theta}) = \sqrt{\theta}$, представляющего собой условие выравнивания критических барьеров ξ_c с θ .

При $t > t_{c\theta}$ имеем

$$\sigma(t) \approx \sigma_0 \left[\left(\sqrt{\theta} + n_t(t) \right)^2 - \xi_{co} \right]^\nu \exp\left\{ \xi_{co} - \theta \right\}, \quad (1.110)$$

$$\beta(t) \approx \beta_0 \left(1 + \frac{n_t(t)}{\sqrt{\theta}} \right)^{-1/2} \quad (1.111)$$

при $|E| > |E_*(t)|$, где $|E_*(t)|$ - определенная функция времени и параметров системы. При напряженности поля E меньшей $E_*(t)$ угол наклона ВАХ также уменьшается со временем, но спрямляются ВАХ в этом случае в координатах $\ln(J/J_0) - |E|$. Отметим, что зависимости (1.110) и (1.111) справедливы лишь при выполнении неравенства $n_t(t) < \sqrt{\xi_{co} + \theta} - \sqrt{\theta}$, задающего условие отсутствия БК, состоящего из выравненных барьеров, т.е. условие применимости перколяционного подхода. Качественный вид зависимостей $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ представлен на рис. 1.16.

Для равновесных значений σ_s и β_s в случае $N_{ts} < \sqrt{\xi_{co}} - \sqrt{\theta}$, исходя из кинетических зависимостей (1.108) и (1.109), получаем выражения

$$\sigma_s \approx \sigma_0 \left(1 + \frac{N_{ts}}{\sqrt{\xi_{co}}} \right)^\nu \exp\left\{ 2 N_{ts} \sqrt{\xi_{co}} \right\}, \quad (1.112)$$

$$\beta_s \approx \beta_0 \left(1 + N_{ts} / \sqrt{\xi_{co}} \right)^{-\frac{\nu}{1+\nu}}. \quad (1.113)$$

При $N_{ts} > \sqrt{\xi_{co}} - \sqrt{\theta}$ из (1.110) и (1.111) следует

$$\sigma_s \approx \sigma_0 N_{ts}^{2\nu} \exp\left\{ \xi_{co} - \theta \right\}, \quad (1.114)$$

$$\beta_s \approx \beta_0 \left(1 + \frac{N_{ts}}{\sqrt{\theta}} \right)^{-\frac{\nu}{1+\nu}}. \quad (1.115)$$

При различных типах изотерм адсорбции донорных частиц на оксидах (см. раздел 1.5) выражения (1.112) - (1.115) обеспечивают рост σ_s и уменьшение β_s с ростом парциального давления газа P , описываемые разными функциональными зависимостями. Так, в случае применимости изотермы Генри при малых P мы имеем закон $\sigma_s \sim \exp\{\text{const} \cdot P\}$, переходящий с ростом P в степенной закон $\sigma_s \sim P^k$, часто наблюдаемый в эксперименте [154,155,169].

Учет перезарядки БПС, имеющий большое значение при адсорбции именно донорных частиц [84,98], проведенный аналогично акцепторному случаю, дает

$$f_{d\theta}(\xi_c) \approx \left[1 + \frac{N_{ts}}{\sqrt{\xi_c}} - 6\bar{\mu}N_{ts}\sqrt{\xi_c} \right], \quad (1.116)$$

где, как и прежде, $\bar{\mu} = kT/(E_g - \delta)$. Откуда для равновесных значений омической электропроводности и тангенса угла наклона ВАХ в случае малых концентраций адчастиц $N_{ts} < \sqrt{\xi_{co}} - \sqrt{\theta}$ получаем

$$\sigma_{s\theta} \approx \sigma_0 \left[1 + \frac{N_{ts}}{\sqrt{\xi_{co}}} - 6\bar{\mu}N_{ts}\sqrt{\xi_{co}} \right]^\nu \exp\left\{ 2N_{ts}\sqrt{\xi_{co}} \frac{1-\bar{\mu}\xi_{co}}{1+\bar{\mu}\xi_{co}} \right\}, \quad (1.117)$$

$$\beta_{s\theta} \approx \beta_0 \left[1 + \frac{N_{ts}}{\sqrt{\xi_{co}}} - 6\bar{\mu}N_{ts}\sqrt{\xi_{co}} \right]^{-\frac{\nu}{1+\nu}}. \quad (1.118)$$

Сравнение выражений (1.117) и (1.118) с соответствующими выражениями (1.112) и (1.113), полученными без учета перезарядки БПС, свидетельствует о том, что, помимо уменьшения величины адсорбционного отклика σ и β , перезарядка БПС обуславливает то, что адсорбция доноров, протекающая на достаточно высокоомных образцах, может приводить к возрастанию β до значений больших первоначального β_0 . В случае низкоомных образцов адсорбция доноров вызывает уменьшение β , а вклад перезарядки БПС мал. Этот вывод соответствует теоретическим выводам работы [98], в которой, как отмечалось в разделе 1.9, установлено существенное проявление

ние указанной перезарядки именно при адсорбции доноров, в ряде случаев приводящей к возникновению экстремумов на кинетических кривых заряжения поверхности, и слабое проявление перезарядки при адсорбции акцепторов, что неоднократно наблюдалось экспериментально.

1.10.3. Адсорбционный отклик электрофизических характеристик полупроводниковых сенсоров на основе барьерно-разупорядоченных поликристаллических оксидов

Итак, проведенный теоретический анализ влияния адсорбции на электропроводность и ВАХ поликристаллического полупроводникового адсорбента при учете его барьерной разупорядоченности показал, что величина и кинетика изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ при адсорбции как акцепторов, так и доноров резко отличаются от предсказываемых теорией как для случая идеального монокристалла, так и поликристалла, рассматриваемого с позиций бикристалльной модели.

Остановимся вкратце на экспериментальной ситуации, сложившейся при изучении адсорбционного отклика электрофизических параметров поликристаллических полупроводниковых адсорбентов высокими межкристаллитными барьерами.

Изложенная в настоящем разделе перколяционная модель адсорбционного отклика основана на предположении о существовании в поликристалле широкого разброса высот межкристаллитных энергетических барьеров. Это предположение оказывается справедливым для многих поликристаллических полупроводников [145,146], и в частности для оксидов различных металлов, характеризующихся практическим стехиометрическим составом приповерхностных слоев. Именно такие оксиды, как будет показано в следующей главе, характеризуются хемосорбционным откликом электрофизических параметров, обусловленным в основном адсорбционным зарядением поверхности адсорбента [32,52,155]. Наличие в указанных поликристаллах широкого разброса высот межкристаллитных барьеров экспериментально доказывалось различными методами. Это и прямые измерения падения напряжения на отдельных контактах микрокристаллов [145], и исследование величины предэкспоненциального множителя омической электропроводности такого материала, отличающегося в 1/1 раз в меньшую сторону по сравнению с ожидаемым в случае одинаковых по высоте барьеров [146], и исследование аномального раннего проявления неомичности [146,163], и, наконец, прямое экспериментальное определение вида функции распределения высот межкристаллитных барьеров [170].

Происходящее при адсорбции зарядение поверхности таких адсорбентов, приводя к изменению высот межкристаллитных барьеров, трансформирует вид их функции распределения. Именно изменение вида функции распределения высот барьеров, как следует из модели, может быть ответственно за адсорбционное изменение такой важной характеристики поликристалла, как крутизна его вольт-амперных характеристик или, что более удобно в наших исследованиях, угол наклона ВАХ в координатах $\ln(J/J_0) - |E|^{1/2}$. Отметим, что с позиций теории бикристалла при адсорбции следовало бы ожидать перемещения кривой ВАХ как целого в область меньших или больших значений тока при сохранении их вида, и в частности угла наклона, неизменным. Эксперименты же, напротив, показывают, что адсорбция различных газовых частиц, вызывая изменение омической электропроводности адсорбента, приво-

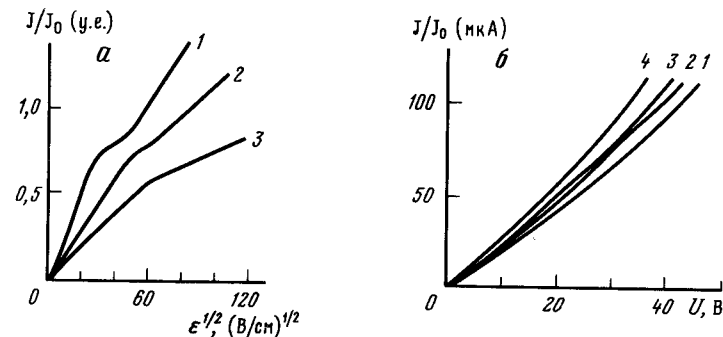


Рис.1.17. Дорелаксационные ВАХ таблетки ZnO при различных значениях P_{O_2} (тор) (а) и стационарных ВАХ пленки SnO_2 , содержащей 15 вес.% Nb , для различных концентраций пропана (в об.%) (б)
 а: 1 - $5 \cdot 10^{-2}$; 2 - $5 \cdot 10^{-1}$; 3 - 50 [111];
 б: 1 - 0; 2 - 0,1; 3 - 0,4; 4 - 0,6 [58]

дит и к трансформации вида ВАХ. На рис. 1.17 представлены картины трансформации ВАХ, обусловленной адсорбцией кислорода на поликристаллическом оксиде цинка (а) и адсорбцией пропана на поликристаллическом двуоксиде олова, легированном переходными металлами (б) [58,111]. Отметим, что в первом случае опыты заключались в снятии дорелаксационных ВАХ, во втором исследовалось адсорбционное изменение вида стационарных ВАХ, т.е. влияние адсорбции на установившиеся значения тока, соответствующие величинам прикладываемой к образцу разности потенциалов, фиксируемых по прошествии процесса релаксации.

С нашей точки зрения, наиболее информативным в плане исследования влияния адсорбции на степень барьерной разупорядоченности поликристаллического адсорбента, дающим определенную информацию об адсорбционном изменении токопроводимости межкристаллитных барьеров, является метод "дорелаксационных ВАХ". В том случае, когда исследуется влияние адсорбции на вид стационарных (послерелаксационных) ВАХ, сколь-нибудь однозначной информации о протекании адсорбционного процесса получить невозможно. Это связано с маскирующим действием релаксационных процессов, обусловленных нарушением при приложении внешней разности потенциалов равновесия между свободными носителями заряда в зоне проводимости и локализованными на энергетических уровнях ПС как адсорбционной, так и биографической природы. Поэтому стационарные значения тока, соответствующие величине приложенного напряжения, зависят не только от характеристик адсорбционных ПС, но еще и от таких характеристик биографических ПС, как плотность их состояний в запрещенной зоне, величина сечения захвата свободных носителей и т.д. [171,172]. Более того, в этом случае совершенно невозможно исследование кинетики адсорбционного изменения угла наклона ВАХ, дающей информацию о кинетике заряжения поверхности. Кроме этого, адсорбционное изменение плотности состояний в запрещенной зоне само по себе может приводить к изменению вида стационарных ВАХ и отдельного межкристаллического барьера [171].

Исходя из всего сказанного выше, в наших экспериментах исследовалось адсорбционное изменение омической электропроводности и угла наклона до-релаксационных ВАХ поликристаллических оксидных адсорбентов.

В качестве адсорбентов использовались поликристаллические пленки ZnO и SnO₂, наносимые из водной суспензии соответствующих оксидов на кварцевые подложки с заранее приготовленными путем впекания платиновой пасты контактами. Зазор между контактами составлял порядка 10⁻² см. Все образцы подвергались предварительному прокаливанию на воздухе в течение часа при t=500°C. В качестве газа акцепторных частиц использовался очищенный молекулярный кислород, в качестве донорных частиц - n- и Zn-атомы, а также молекулы со. Исследовались как кинетика изменений омической электропроводности и тангенса угла наклона до-релаксационных ВАХ, обусловленные адсорбцией указанных газов, так и зависимости стационарных значений исследуемых характеристик от концентрации активных частиц.

Например, в акцепторном случае опыты заключались в снятии кинетики изменения σ (прикладываемое напряжение -1В) и β при напуске в предварительно вакуумированный до 10⁻⁷Тор окружающий адсорбент объем различных количеств молекулярного кислорода. Методика снятия зависимости $\beta(t)$ заключалась в многократной записи до-релаксационных ВАХ адсорбента, производимой через определенные промежутки времени, в течение всего процесса наблюдающегося адсорбционного изменения $\sigma(t)$. ВАХи снимались как поточно (при выходе $\sigma(t)$ на насыщение), т.е. при подаче ступенек напряжения различной величины [146,163], так и при подаче треугольных импульсов [173] с амплитудой 20В и длительностью развертки - 7с, обеспечивающих запись зависимости тока от напряжения в диапазоне полей 0-2·10³В/см. Ввиду слабой выраженности релаксационных процессов, наблюдающихся при малых давлениях O₂ [111], выбранная длительность развертки позволяла находиться в области до-релаксационных ВАХ. Опыты проводились как на одном адсорбенте при различных давлениях O₂, так и на разных адсорбентах, отличающихся доадсорбционными значениями электропроводности. В том случае, когда использовался один адсорбент, между напусками разных порций O₂ осуществлялась откачка экспериментальной ячейки до давления остаточных газов 10⁻⁷Тор. Прогрев всей ячейки не превышал 150°C в целях избежания процесса восстановления оксидного адсорбента.

На рис. 1.18 приведены зависимости $\sigma(t)$ и $\beta(t)$, наблюдающиеся при напуске различных количеств кислорода на один и тот же адсорбент, характеризующийся начальным сопротивлением - 10⁸Ом. В случае малых давлений O₂ (малых именно для выбранного адсорбента) на больших временах наблюдается аномальность кинетики (см. кривые 1,2), пропадающая в случае больших давлений (см. кривые 3,4). Из хода кривых 1 и 2 видно, что на определенных, обычно весьма больших, временах уменьшается угла наклона ВАХ сменяется достаточно резким его ростом с одновременным заметным уменьшением омической электропроводности адсорбента. Отметим, что время, на котором наблюдается "переключение", увеличивается с ростом начального сопротивления образца. Указанные аномальные изменения σ и β заканчиваются выходом на стационар, при этом стационарные значения β для всех адсорбентов, на которых наблюдалось "переключение" ВАХ, превышали их доадсорбционные значения.

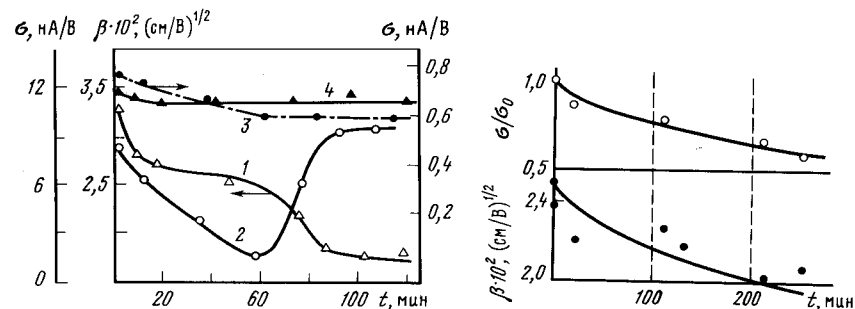


Рис.1.18. Кинетика изменения $\sigma(t)$ (кривые 1 и 3) и $\beta(t)$ (кривые 2 и 4) при адсорбции O₂ на ZnO

1, 2 P_{O₂} = 5·10⁻³ Тор ; 3, 4 - P_{O₂} = 7·10⁻² Тор ;
R₀ = 10⁸Ом [159]

Рис.1.19. Сопоставление теоретических зависимостей (1.81) и (1.83), описывающих кинетику $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ в случае больших давлений газа акцепторов, с результатами эксперимента (P_{O₂} = 300 тор , σ_0 = 0,16 нА / В , t_∞ ≈ 120 мин)

Таким образом, кинетические исследования позволяют сделать вывод о существенно различном поведении $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ в случаях, отличающихся концентрациями акцепторных частиц в окружающем адсорбент объеме. При малых применительно к данному адсорбенту давлениях O₂ на больших временах в соответствии с выводами перколяционной модели отчетливо наблюдается "переключение" ВАХ, сопровождающееся заметным уменьшением электропроводности, не происходящее при достаточно больших (отметим еще раз - применительно к данному адсорбенту) давлениях кислорода. Заметим, что в соответствии с моделью наблюдаемая в экспериментах начальная скорость адсорбционного изменения σ превышает аналогичную характеристику β .

Отмечая качественное соответствие установленного экспериментально и предсказанного теоретически характера изменения σ и β при адсорбции акцепторных частиц, заметим, что правильный выбор параметра t_∞ в выражениях (1.81) и (1.83) делает возможным в ряде случаев удовлетворительное количественное описание кинетики $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ (рис. 1.19). Наблюдаемые расхождения могут быть связаны, с одной стороны, с возможной зависимостью показателя степени *m* от толщины слоя адсорбента, что возможно при толщинах порядка величины радиуса корреляции (в нашем случае порядка десяти микрон), используемых в экспериментах, с другой стороны, с трудностями, приводящими иногда к нарушению заложенного в модели требования необходимости свободной газонепроницаемости всей толщины адсорбента. Заметим, что строгий учет этих двух положений может привести к появлению зависящего от времени показателя степени в выражениях (1.81) и (1.83).

Что же касается взаимосвязи стационарных значений σ_s и β_s и давления кислорода, то эксперименты подтвердили наличие степенной зависимости σ_s - P_{O₂}^{-m} с m ≈ 0,4 ÷ 0,5 (рис. 1.20), а также сложной зависимости β_s от

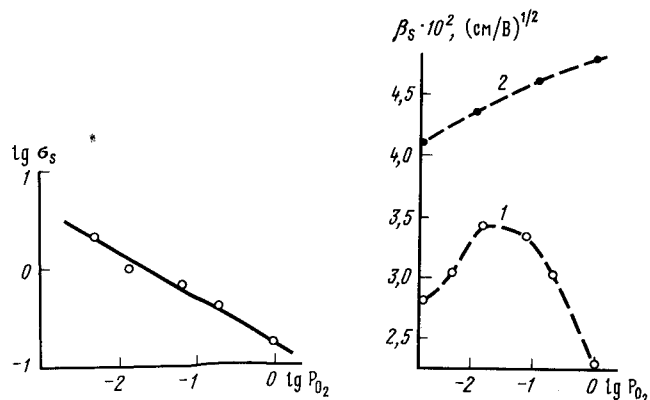


Рис.1.20. Зависимость равновесной электропроводности таблетки ZnO от давления кислорода

Рис.1.21. Зависимость равновесной величины тангенса угла наклона дорелаксационных ВАХ от давления кислорода
 $1 - \sigma_0 = 11,8 \text{ нА / В}$; $2 - \sigma_0 = 2,25 \text{ мкА / В}$

P_{O_2} , имеющей для большого числа испытанных образцов колоколообразный вид (рис. 1.21, кривая 1), что соответствует предсказаниям перколяционной модели. Для ряда образцов с низкими значениями начальных сопротивлений зависимость β_s от P_{O_2} характеризуется монотонным увеличением β_s с ростом P_{O_2} с последующим выходом на насыщение (рис. 1.21, кривая 2), что, на наш взгляд, может быть связано с возникновением большой доли выравненных барьеров и, таким образом, с нарушением условий применимости перколяционного подхода. В этом случае, как отмечалось выше, величина угла наклона дорелаксационных ВАХ должна становиться нечувствительной к дальнейшему изменению P_{O_2} , что и наблюдается в эксперименте.

При изучении адсорбционного отклика σ и β , обусловленного донорными частицами, также исследовались как кинетика изменения указанных характеристик, так и зависимость их стационарных значений от концентрации адчастиц. Мерой количества адсорбированных частиц в случае адсорбции молекулярных частиц служило их парциальное давление в газовой фазе, а в случае атомарных частиц - время обработки поверхности адсорбента потоком этих частиц.

В наших опытах адсорбция CO осуществлялась из атмосфер азота OS_4 и осушенного воздуха, находящихся при атмосферном давлении и $T = 300^\circ C$. Объемная концентрация CO варьировалась в пределах от 10 ppm до 1,5 об.%. Источником атомарного цинка служила титановая лодочка, содержащая предварительно переплавленный в атмосфере водорода и перегретый металл.

Рабочая температура лодочки-источника поддерживалась на уровне $185^\circ C$, что обеспечивало высокий процент содержания в потоке одиночных атомов цинка.

Водород напускался в систему через никелевую мембрану. Источником атомарной формы служил платиновый пиролизер с заданной температурой ни-

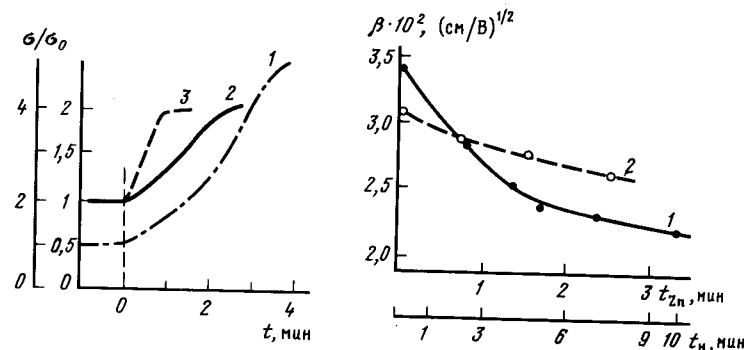


Рис.1.22. Кинетика изменения электропроводности поликристаллического оксида при адсорбции донорных частиц
 $1 - CO$ на SnO_2 , 0,11 об.% CO в воздухе, $T = 300^\circ C$;
 $2 - H$ -атомы на ZnO , $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Тор}$, $T_H = 1400^\circ C$, $T_{ZnO} = 20^\circ C$;
 $3 - Zn$ -атомы на ZnO , $T_H = 185^\circ C$, $T_{ZnO} = 20^\circ C$

Рис.1.23. Кинетика изменения величины тангенса угла наклона дорелаксационных ВАХ при адсорбции доноров
 $1 - H$ -атомы на ZnO ;
 $2 - Zn$ -атомы на ZnO

ти накала, обеспечивающей нужную концентрацию H -атомов. Величины давлений водорода при заданной геометрии ячейки выбирались исходя из условий Смита [174] так, чтобы концентрация H -атомов убывала при удалении от источника экспоненциально с декрементом, не зависящим от P_{H_2} .

Характерные кривые кинетики изменения $\sigma(t)$, обусловленного адсорбцией H - и Zn -атомов, однотипны (рис. 1.22). Кинетика изменения $\sigma(t)$ в случае адсорбции CO имеет аналогичный вид, однако в отличие от двух предыдущих случаев сигнал обратим при удалении CO . Наличие квазиэкспоненциальных участков на кинетических кривых $\sigma(t)$ для всех трех видов адсорбтивов является еще одним косвенным доказательством в пользу барьерного механизма адсорбционного изменения электропроводности поликристаллических пленок ZnO и SnO_2 , а адсорбционное уменьшение $\beta(t)$ (рис. 1.23) - в пользу перколяционной модели. Сравнение полученных кинетических результатов с результатами перколяционной модели (см. рис. 1.16) свидетельствует как об их качественном соответствии, так и о возможности моделирования процесса адсорбционного изменения σ и β при соответствующем выборе параметров системы.

Что же касается стационарных значений сигнала, то, как показал опыт, зависимость σ_0 от концентрации CO для разных адсорбентов на основе SnO_2 при различных температурах в интервале $100 - 400^\circ C$ в области концентраций CO меньших 150 ppm имеет линейный вид с увеличивающимся с ростом температуры наклоном. В области больших концентраций ($> 150 \text{ ppm}$) наблюдается степенной закон изменения $\sigma - \sigma_0 = \{[CO] - [CO]_0\}^m$, с $m \approx 0,68 \div 0,77$, что качественно соответствует выводам перколяционной

модели. Здесь $[CO]$ - величина объемного процента содержания CO ; σ_0 и $[CO]_0$ - постоянные, зависящие от характеристик конкретного адсорбента.

В заключение заметим, что экспериментальные точки, полученные при измерении величины сигнала $s = [(d\sigma/dt) \sigma^{-1}]_{t \rightarrow 0}$ в зависимости от температуры нити накала - источника H -атомов при различных давлениях молекулярного водорода, удовлетворительно укладываются на прямые в координатах $\ln s - T^{-1}$ (рис. 1.24), наклон которых, определяющий величину энергии диссоциации молекулярного водорода, дает 104 ± 3 ккал/моль. Близость ее к табличному значению (102,9 ккал/моль) свидетельствует о пропорциональности детектора на основе поликристаллического оксида цинка на атомы водорода в области их относительных концентраций, различающихся более чем на три порядка.

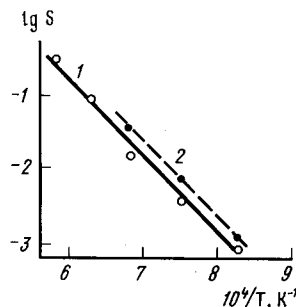


Рис. 1.24. Зависимость величины сигнала от температуры нити накала источника H -атомов
 1 - $P_{H_2} = 0,035$ Тор;
 2 - $P_{H_2} = 0,05$ Тор

Итак, как следует из изложенного выше, наблюдается удовлетворительное соответствие результатов, предсказываемых перколяционной моделью адсорбционного отклика электрофизических параметров поликристаллического полупроводникового адсорбента, имеющемуся экспериментальному материалу, в ряде случаев ранее не находившему своего убедительного объяснения.

Предложенный подход к поликристаллическим адсорбентам становится весьма перспективным при рассмотрении поликристаллических композитов, представляющих собой смеси различных оксидов, используемых в качестве адсорбентов для химических сенсоров [175-177]. В указанных работах установлено, что наибольшей чувствительностью к определенным газам обладают смеси различных оксидов. Более того, адсорбционное поведение электрофизических параметров таких композитов в некоторых случаях характеризуется аномалиями [58, 176, 177], присущими лишь определенным составам композита (рис. 1.25). Наличие таких аномалий представляет определенный интерес не только в чисто научном плане, но и в прикладном, что основано на их возможном использовании для создания сигнализаторов определенных концентраций заданных газов. Проведенный в работах [161, 162, 178] теоретический анализ показал, что существенную роль в изменении электропроводности композита, происходящем при изменении его состава, играет трансформация вида функции распределения высот межкристаллических барьеров. Таким образом, в этих работах было впервые установлено, что как адсорбция, так и изменение состава композита влияют на его электропроводность через изменение степени барьерной разупорядоченности. Наличие такой корреляции позволило сформулировать принцип выбора состава композита, обладающего максимальной чувствительностью к адсорбции. А

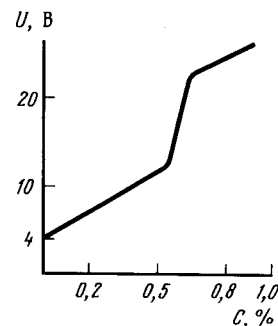
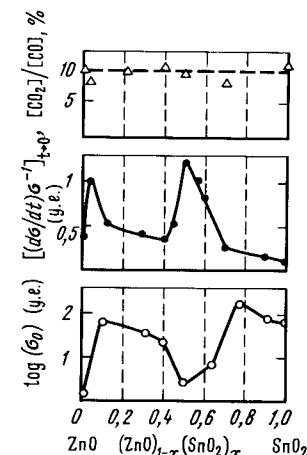


Рис. 1.25. Зависимость напряжения обнаружения U от концентрации пропана C для образца SnO_2 , легированного ZnO (9 вес. %) [58]

Рис. 1.26. Зависимости начальной электропроводности (σ_0), чувствительности к адсорбции CO ($[(d\sigma/dt) \sigma^{-1}]_{t \rightarrow 0}$) и каталитической активности ($[CO_2]/[CO]$) в реакции окисления CO до CO_2 адсорбента на основе смеси $ZnO + SnO_2$ от его состава



именно, таким свойством обладают композиты с составами, определенными по участкам зависимости электропроводность-состав, характеризующимися наибольшей скоростью изменения электропроводности при изменении состава композита.

В качестве экспериментального подтверждения на рис. 1.26 показаны зависимости начальной электропроводности σ_0 , чувствительности к CO $s = [(d\sigma/dt) \sigma^{-1}]_{t \rightarrow 0}$ и каталитической активности в реакции окисления CO до CO_2 от состава адсорбента, представляющего собой смесь поликристаллических ZnO и SnO_2 . Уже давно установлено, что адсорбенты на основе смеси указанных оксидов обладают при определенных составах высокой чувствительностью, например, к этанолу в воздухе [175].

Анализ приведенных на рис. 1.26 результатов позволяет сделать заключение о наличии указанной корреляции между скоростью изменения электропроводности адсорбента при изменении его состава и величиной чувствительности адсорбции. Заметим, что небольшие изменения каталитической активности, наблюдающиеся при изменении состава композита, не коррелируют с изменением его чувствительности. Кроме этого, проведенный рентгенофазовый анализ используемых композитов показал в пределах точности измерений отсутствие какой-либо новой фазы, способной отвечать за наблюдаемое при адсорбции CO изменение электропроводности. Все используемые композиты представляют собой, по всей видимости, механические смеси исходных оксидов, в значительной степени отличающиеся видом функции распределения высот межкристаллических барьеров. Именно этот момент и позволяет, с на-

шей точки зрения, непротиворечиво объяснить наблюдаемые на опыте аномальные зависимости чувствительности сенсора от состава композитного адсорбента.

Итак, все приведенные экспериментальные примеры свидетельствуют, что для построения теории адсорбционного отклика поликристаллического полупроводникового адсорбента, адекватно описывающей разнообразный экспериментальный материал, необходимо учитывать, помимо влияния упорядоченности поверхности адсорбента на его адсорбционные характеристики, также и влияние самой адсорбции на разупорядоченность адсорбента, определяющую как его собственные электрофизические характеристики, так и их адсорбционное изменение.

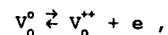
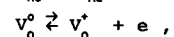
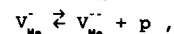
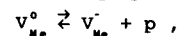
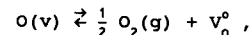
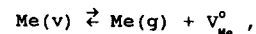
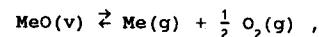
1.11. Влияние адсорбции на концентрацию поверхностных и объемных точечных дефектов в полупроводниковом адсорбенте и обусловленное этим изменение его электропроводности

В предыдущих разделах основное внимание было уделено адсорбционному изменению электрофизических характеристик полупроводникового адсорбента, обусловленному эффектами заряжения поверхности. Однако, как указывалось в разделе 1.6, изменение электрофизических характеристик таких адсорбентов может быть обусловлено и другими причинами, в частности прямым взаимодействием адсорбата непосредственно с поверхностными дефектами, в качестве которых в рассматриваемом случае оксидных адсорбентов могут выступать сверхстехиометрические атомы металла и кислородные вакансии. Какой из указанных процессов вносит главный вклад в наблюдаемое на опыте изменение электрофизических характеристик адсорбента, зависит от условий его приготовления и его предстории. Как будет показано во второй главе, на сегодняшний день принято считать, что эффекты заряжения поверхности являются определяющими в случае адсорбентов, характеризующихся практически стехиометрическим составом их приповерхностных слоев, в то время как для частично восстановленных оксидов главный вклад в изменение их электрофизических характеристик обуславливается прямым взаимодействием адсорбата с поверхностными дефектами, практически не приводящим к изменению поверхностного загиба зон [32]. В настоящем разделе мы рассмотрим вопрос о влиянии газовой фазы на электрофизические характеристики адсорбента, обусловленные адсорбционным изменением равновесной концентрации точечных дефектов, находящихся в объеме и на поверхности полупроводника.

Если чистое вещество, например оксид металла MeO , находится в равновесии с окружающей средой, то в системе газ-твердое тело существует несколько различных типов равновесий. К ним относятся: равновесие как между атомами металла, так и между атомами кислорода, находящимися в различных состояниях, а именно: во внешней фазе, в узлах решетки, междуузлиях и в замещенных узлах решетки; равновесие между атомами Me и O , а также равновесие между различными по заряду формами Me и O , существование которых обусловлено процессами ионизации и рекомбинации. Для каждого процесса, приводящего к изменению концентрации того или иного компонента, на основании закона действующих масс можно написать свое уравнение равновесия, баланс которых и определяет равновесный в данных условиях состав системы. Для каждой конкретной системы главную роль в установле-

нии равновесного состава играют лишь определенные процессы и дефекты. Примерами наиболее распространенных дефектов в оксидах различных металлов являются вакансии кислорода (v_o° , v_o^+ , v_o^{++}), металлические вакансии (v_{Me}° , v_{Me}^+ , v_{Me}^{++}), междуузельные атомы металла (Me_o° , Me_o^+ , Me_o^{++}) и, наконец, междуузельные атомы кислорода (o_{Me}° , o_{Me}^+ , o_{Me}^{++}). Здесь индексы o , $+$ и $++$ означают нейтральную, однократно и дважды заряженную форму дефекта.

В случае установившегося равновесия баланс между различными атомами, дефектами и их различными заряженными формами поддерживается благодаря протеканию реакций [73, 69]



где индексы v и g обозначают принадлежность соответствующего атома решетке твердого тела или газовой фазе; p и e — свободные дырка и электрон соответственно. Согласно закону действующих масс для каждого процесса можно записать уравнения равновесия:

$$K_{MeO} = P_{Me} P_{O_2}^{0.5} , \quad (1.119)$$

$$K_{v_{Me}^{\circ}} = P_{Me} [v_{Me}^{\circ}] , \quad (1.120)$$

$$K_{v_o^{\circ}} = P_{O_2}^{0.5} [v_o^{\circ}] , \quad (1.121)$$

$$K_{v_{Me}^-} = [v_{Me}^-] [p] / [v_{Me}^{\circ}] , \quad (1.122)$$

$$K_{v_{Me}^{--}} = [v_{Me}^{--}] [p] / [v_{Me}^-] , \quad (1.123)$$

$$K_{v_o^+} = [v_o^+] [e] / [v_o^{\circ}] , \quad (1.124)$$

$$K_{v_o^{++}} = [v_o^{++}] [e] / [v_o^+] , \quad (1.125)$$

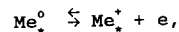
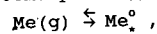
где P_{Me} и P_{O_2} — соответствующие давления, а квадратные скобки обозначают, как обычно, соответствующие концентрации. Кроме уравнений равновесия (1.119)–(1.125), имеется и условие электронейтральности, всегда выполняющееся при равновесии. В рассматриваемом случае оно имеет вид

$$[e] + [v_{Me}^-] + 2[v_{Me}^{--}] + [N_A^{\cdot-}] + 2[N_A^{\cdot\cdot-}] = [p] + [v_o^+] + 2[v_o^{++}] + [N_b^{\cdot+}] + 2[N_b^{\cdot\cdot+}] , \quad (1.126)$$

где $[N_A^{\cdot-}]$ и $[N_A^{\cdot\cdot-}]$, $[N_b^{\cdot+}]$ и $[N_b^{\cdot\cdot+}]$ — концентрации однократно и дважды ионизированных примесных акцепторов и доноров.

Из выражений (1.119)–(1.126) видно, что условия в газовой фазе влияют на величины равновесных концентраций всех без исключения точечных дефектов и, таким образом, на концентрацию свободных носителей заряда.

Если основным донором электронов является межузельный атом металла, в рассмотрение должны быть включены также реакции



условия равновесия которых описываются выражениями

$$[\text{Me}_i^+] = K_{\text{Me}_o} / P_{\text{Me}}, \quad (1.127)$$

$$[\text{Me}_i^+] = K_{\text{Me}_i^+} [\text{Me}_o^{\circ}] / [e]. \quad (1.128)$$

Итак, для широкозонного примесного полупроводника n-типа, находящегося в равновесии с внешней средой, содержащей кислород с парциальным давлением P_{O_2} , уравнение нейтральности может иметь вид

$$[e] = [V_o^{\bullet}] + 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [\text{Me}_i^+]. \quad (1.129)$$

В том случае, когда основной вклад в изменение концентрации свободных носителей дают дважды ионизированные вакансии кислорода, что справедливо при высоких температурах, для концентрации электронов проводимости получаем $[e] \approx 2[V_o^{\bullet\bullet}]$, откуда на основании выражений (1.121), (1.124) и (1.125) следует

$$[e] = (2K_{V_o^{\bullet\bullet}} K_{V_o^{\bullet}} K_{V_o^{\circ}})^{1/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6}, \quad (1.130)$$

что приводит к известной зависимости равновесной электропроводности адсорбента от давления кислорода:

$$\sigma = P_{\text{O}_2}^{-\tilde{m}}, \quad (1.131)$$

где $\tilde{m} = 1/6$. Отметим, что для ZnO при температуре выше 1100 К наблюдается $\tilde{m} \approx 1/5,5$ [179], а для SnO₂ при $T > 1400$ К $\tilde{m} \approx 1/6,5$ [180]. Когда концентрация свободных носителей заряда определяется $[V_o^{\bullet}]$ или концентрацией межузельных атомов металла, зависимость концентрации электронов проводимости от P_{O_2} имеет вид $\sigma = [e] = P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ [181]. Когда основными дефектами являются межузельные атомы кислорода, нетрудно показать, что адсорбент, обладающий в этом случае p-типом проводимости, обнаруживает зависимость электропроводность-давление кислорода вида

$$\sigma = P_{\text{O}_2}^{1/6}, \quad (1.132)$$

характерную для таких оксидов, как SrO, ThO₂, ZrO, BaO [180]. Отметим, что вопросы, связанные с образованием объемных точечных дефектов, их стабилизацией при охлаждении материала и влиянием на концентрации и подвижность свободных носителей заряда в монокристаллических полупроводниках, подробно рассмотрены в обзоре [32].

При температурах порядка 700-900 К определяющую роль в зависимости различных электрофизических параметров адсорбента от состава окружающей фазы играют поверхностные точечные дефекты [32]. Как указывалось в разделе 1.6, эти дефекты образуются в температурной области, в которой соответствующая концентрация объемных дефектов очень мала. Охлаждение адсорбента до комнатных температур приводит к тому, что из-за перераспределения дефектов нарушается их однородное распределение. Наличие неоднородного распределения дефектов привело к возникновению новой модели обедненного поверхностного слоя, основанной на явлении поверхностного окисления дефектов [182] и являющейся альтернативой существующей модели барьера Шоттки [183].

В основе модели лежит предположение, заключающееся в том, что уменьшение коэффициента диффузии дефектов, происходящее при охлаждении образца от температуры отжига, устанавливает неоднородное распределение замороженных дефектов, характеризующееся уменьшением их концентрации при приближении к поверхности. Это приводит к уменьшению химического потенциала, что естественно обуславливает загиб зон в приповерхностной области, обеспечивающий постоянство уровня Ферми во всем объеме адсорбента. Эйнзингер [182] сделал вывод, что такой гомопереход более соответствует приповерхностной области обеднения, существующей, например, в ZnO, нежели ОПЗ, обусловленная барьером Шоттки. Однако в работе [69] на основании решения диффузионного уравнения с зависящей от времени величиной коэффициента диффузии проведен расчет модели Эйнзингера и установлено, что такой эффект действительно имеет место, однако величина его мала. Так, для ZnO величина загиба зон, обусловленного этим эффектом, составляет лишь десятую часть наблюдаемой экспериментально высоты поверхностного барьера. Это позволило сделать вывод, что основной причиной приповерхностного загиба зон является поверхностное зарядение адсорбента, приводящее к возникновению области обеднения, описываемой моделью Шоттки. Однако последний вывод работы [69], связанный с главенствующей ролью шотткинского загиба зон, делает некорректным и результат, свидетельствующий о наличии обеднения поверхностной области по концентрации дефектов. Действительно, наличие априорного загиба зон, обусловленного существованием заряженной поверхности, существенно влияет на распределение ионизированных дефектов, приводя, как показано в [4,116], к обогащению приповерхностного слоя положительно заряженными дефектами типа Me_i^+ и V_o^{\bullet} и обеднению по концентрации отрицательно заряженных дефектов O_i^{\bullet} и V_{Me}^{\bullet} , что в свою очередь также влияет на величину загиба зон. Оценка совместного влияния на концентрацию поверхностных дефектов как априорного загиба зон, так и процесса поверхностного окисления дефектов приведена в работе [70], в которой установлено, что при высоких температурах, когда кислородные вакансии находятся в равновесии с окружающей адсорбент газовой фазой, их приповерхностная концентрация может на три порядка возрастать по сравнению с однородным распределением.

Большая дефектность поверхности адсорбента приводит к значительно более сильному изменению величины электрофизических характеристик адсорбента при внесении его в реакционную среду по сравнению со случаем идеальной поверхности. Как отмечается в [70], эксперименты, выполненные при комнатной температуре на ZnO, отожженном при 810°C, обнаруживают зависимость $\sigma = P_{\text{O}_2}^{-m}$, где $m \approx 3$.

Таким образом, детальный анализ концентрации дефектов в приповерхностном слое и в объеме адсорбента, а также оценка величин коэффициентов диффузии дефектов и частиц различных газов в материале адсорбента существенны для ясного понимания процессов как обратимого, так и необратимого изменения электрофизических характеристик полупроводника при его низкотемпературных (по сравнению с температурой образования дефектов) взаимодействиях с газовой фазой.

В качестве примера рассмотрим экспериментальные результаты работы [184], в которой изучалось изменение электропроводности и работы выхода дефектного монокристаллического адсорбента TiO_2 (110), обусловленное его

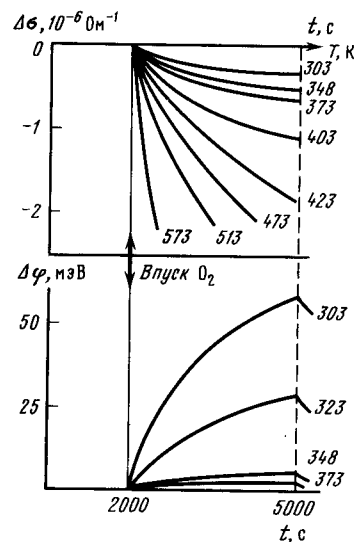


Рис. 1.27. Температурная зависимость наблюдаемых изменений приповерхностной проводимости $\Delta\sigma$ и работы выхода $\Delta\phi$ дефектного $\text{TiO}_2(110)$, обусловленных взаимодействием с молекулярным кислородом [184]

взаимодействием с кислородом (рис. 1.27). При ~ 300 K изменения σ и ϕ связаны главным образом с влиянием хемосорбции O_2 на величину поверхностного заряда. При более высоких температурах влияние хемосорбционного изменения величины поверхностного заряда пренебрежимо мало по сравнению с эффектами, обусловленными проникновением кислорода в приповерхностную область, приводящим к устранению собственных электрически активных дефектов — кислородных вакансий. Это обуславливает значительное уменьшение σ при практически отсутствующем изменении величины загиба зон, что следует из постоянства работы выхода. В этом случае подход к определению $\Delta\sigma$, основанный на оценке изменения концентрации свободных носителей заряда, обусловленного поверхностным загибом зон, становится неприменимым. Отметим, что образование точечных дефектов достигалось нагревом и быстрым охлаждением образца от $T \approx 1200$ K при $P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ миллибар. Установлено, что нагрев до ~ 350 K практически достаточен для активации энергетических барьеров диффундирующим кислородом, что и приводит к необратимым (при комнатных температурах) изменениям электропроводности адсорбента.

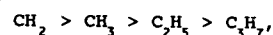
1.12. Влияние природы адсорбента на адсорбционное изменение его электрофизических характеристик. Природа центров адсорбции и их роль в процессе заряжения поверхности

Все основные характеристики хемосорбционного отклика электрофизических параметров полупроводникового адсорбента, такие, как чувствительность, селективность, инерционность, обратимость, естественно зависят как от природы адсорбента, так и от химической активности адсорбата по отношению к выбранному адсорбенту.

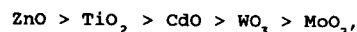
Сопоставление экспериментальных данных по адсорбции различных частиц на разных адсорбентах свидетельствует о том, что в эффектах влияния адсорбции на электропроводность окисных полупроводников большую роль игра-

ет реакционная способность адсорбата. Например, энергия активации адсорбции молекулярного кислорода на ZnO составляет 8 ккал/моль [83], а молекулярного водорода — 30 ккал/моль [185]. Вследствие столь большой энергии активации адсорбции молекулярный водород при температурах адсорбента меньше 100°C в противоположность O_2 практически не влияет на электропроводность оксидов. Молекулярный азот и многие простейшие углеводороды (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и др.) остаются инертными в этом отношении в широкой области температур [64]. Совершенно неактивными являются и атомы инертных газов. Наоборот, хемосорбция атомов и радикалов протекает со значительно меньшей энергией активации, чем хемосорбция молекул.

В работе [141] показано, что изменение электропроводности в случае хемосорбции различных алкильных радикалов на одном и том же оксиде в заметной степени зависит от химической природы свободных радикалов. В этом случае расположение исследованных в работах [132, 186] простейших радикалов в порядке убывания их влияния на электропроводность ZnO будет следующим:



что согласуется с убыванием их химической активности [187], но не соответствует их расположению в порядке убывания сродства к электрону [188], требуемому для объяснения этого эффекта с точки зрения лишь коллективных электронных факторов. В той же работе [141] показано, что при хемосорбции простейших радикалов на оксидах n-типа в одних и тех же условиях величина эффекта (изменения проводимости) зависит от химической индивидуальности адсорбента. Так, расположение оксидов в порядке убывания величины изменения электропроводности при хемосорбции CH_3 -радикалов дает



что соответствует уменьшению способности металла образовывать с CH_3 поверхностные металлоорганические соединения.

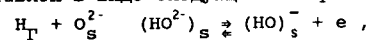
Огромное влияние на механизм адсорбционного изменения электрофизических характеристик адсорбента оказывает, как отмечалось в предыдущем разделе, наличие собственных дефектов [32]. Однако не менее существенное влияние на свойства оксидов, и в том числе на чувствительность их электрофизических свойств к адсорбции, оказывают различные примеси [4, 5]. Небольшие количества примесей (порядка 0,5–1 мол.%) могут как увеличивать чувствительность оксида, например, к кислороду (добавка Y_2O_3 к оксиду кальция в интервале давлений $10^{-2} - 10^{-6}$ мм рт.ст. [189]), так и уменьшать ее (добавка Ca_2O_3 к ZnO [190]) либо вообще приводить к независимости электропроводности от давления изучаемого газа (как это имеет место в отношении того же O_2 при добавке 0,5–1 мол.% лития в NiO [190]).

Исходя из существующей точки зрения, рассматривающей процесс хемосорбции как химическую реакцию адчастицы с центром адсорбции при учете влияния как самой этой реакции на весь адсорбент, так и адсорбента на саму реакцию, т.е. при учете того факта, что система адчастица — центр адсорбции — адсорбент представляет собой единую квантовомеханическую систему, совершенно недопустимым является игнорирование локального фактора хемосорбции, т.е. вопроса, связанного с природой одного из компонентов реакции — центра адсорбции и с механизмом взаимодействия компонентов.

Обычно, исходя из электронной теории хемосорбции, полагают, что вся информация о природе центров адсорбции и о механизме взаимодействия с ними адчастиц заключена в выражении для полной равновесной концентрации хемосорбированных частиц, находящихся как в заряженной, так и в нейтральной форме, величина которой зависит от характеристик адсорбата и адсорбента. При этом вследствие отсутствия достоверной информации не детализируется ни природа получающегося в результате хемосорбции поверхностного соединения, ни его параметры. Однако, как показывает опыт [64], априорная информация о центрах адсорбции тех или иных частиц очень полезна, а зачастую просто необходима как для управления различными процессами и реакциями, так и для создания селективных полупроводниковых сенсоров [141].

В теоретическом плане этими вопросами непосредственно занимается квантовая химия. На основании расчетов различных кластерных моделей [191] изучаются свойства поверхности твердого тела, а также вопросы взаимодействия газа с поверхностью адсорбента. Однако неплохие результаты в этом направлении получены лишь при расчетах адсорбции на металлах. Существенным усложнением таких расчетов в случае адсорбции на полупроводниках, и в частности на оксидах, является необходимость учета более сложного строения объема адсорбента, а также наличия на их поверхности различных функциональных групп.

Экспериментально вопрос о центрах адсорбции исследовался во многих работах. Например, в работе [66] на основании анализа экспериментальных данных показано, что в случае адсорбции атомов водорода на поверхности оксида цинка центрами хемосорбции могут быть регулярные кислородные ионы решетки, т.е. процесс хемосорбции n-атомов может быть представлен в виде следующей поверхностной реакции:



где индексы Γ и S обозначают соответственно свободное и поверхностное состояния. Этот вывод подтверждается тем, что под влиянием хемосорбции n-атомов электропроводность оксидов различных металлов (ZnO, TiO_2 , CdO) изменяется примерно одинаково независимо от природы металла. Образование поверхностных он-групп при хемосорбции n-атомов подтверждается и фактом увеличения интенсивности соответствующих им полос в ИК-спектрах [192]. В работе [136] установлено, что адсорбция атомов различных металлов, таких, как Na, Zn, In, Cd, Pb, так же как и n-атомов, чрезвычайно сильно увеличивает проводимость оксидных пленок n-типа и происходит на одних и тех же центрах адсорбции – кислородных ионах решетки.

Имеются в литературе и определенные данные о центрах адсорбции акцепторных частиц на оксидных адсорбентах. Большой экспериментальный материал по влиянию адсорбции простейших радикалов на электрофизические свойства оксидных полупроводников, полученный в работах [132, 186], позволил заключить, что центрами адсорбции в этом случае являются примесные атомы металла, взаимодействие радикалов с которыми образует нестойкие поверхностные металлоорганические соединения. Отмечается, что в результате такого взаимодействия число донорных центров, каковыми и являются атомы сверхстехиометрического металла, уменьшается, что и служит, по мнению авторов этих работ, основной причиной уменьшения электропроводности тонких оксидных пленок [141]. Вывод о природе центров адсорбции указанных

частиц подтверждается и результатами опытов по исследованию связи между поверхностной концентрацией предварительно нанесенных атомов металла и величиной изменения электропроводности активированной таким образом пленки при адсорбции на ней CH_3 -радикалов. Аналогичные результаты получены и при исследовании адсорбции других акцепторных частиц (O_2 , O, OH, N и т.д.) на пленках оксидов металлов, поверхность которых легирована атомами Zn, Ti, Fe [139, 193], и на поверхности монокристаллических оксидов, легированных атомами соответствующих металлов. Например, в работе [194], в которой исследовалась адсорбция O_2 на поверхности TiO_2 (110), легированной атомами Ti, установлено, что в большинстве случаев центрами адсорбции таких частиц также являются примесные атомы металла, ответственные за проводимость адсорбента.

В ряде работ по изучению адсорбции кислорода на монокристаллах и порошках оксида цинка установлено, что центрами адсорбции O_2 являются либо примесные атомы углерода [195, 196], либо активные поверхностные комплексы, содержащие углерод, типа Zn-COO- [197]. Такой вывод, например, в работах [195, 196] делается на основании масс-спектрометрических исследований продуктов фотодесорбции с поверхности ZnO, проводимых параллельно с изучением кинетики изменения поверхностной проводимости адсорбента. На основании результатов этих опытов делается вывод о том, что фотогенерация дырок приводит к нейтрализации и десорбции поверхностных комплексов CO_2 . Данные оже-анализа [195] свидетельствуют также о прямой корреляции между степенью углеродного загрязнения поверхности и величиной изменения поверхностной проводимости ZnO при хемосорбции кислорода, а также фотодесорбционной активностью адсорбента.

Напротив, в работе [197] на основании изучения адсорбции O_2 на поверхности монокристаллического оксида цинка методами к.р.п., поверхностной фотоспектроскопии и оже-спектроскопии отмечается, что поверхность ZnO, не подвергнутая специальной обработке, заключающейся в ее освещении в присутствии смеси газов $\text{CO} + \text{O}_2$, не обнаруживает корреляции между концентрацией поверхностного углерода и величиной хемосорбции кислорода. Однако указывается, что на предварительно обработанной таким образом поверхности ZnO величина хемосорбции O_2 возрастает на три порядка. Делается вывод, что такое возрастание при практически неизменной величине поверхностного загиба зон обусловлено созданием активных поверхностных комплексов, включающих в себя углерод, кислород и ионы цинка и служащих активными центрами хемосорбции кислорода.

Все изложенное выше лишний раз подчеркивает важность учета локального механизма хемосорбции, т.е. учета локального связывания адсорбата на определенных центрах адсорбции, при котором влияние загиба зон твердого тела представляет собой слабое возмущение.

Прямым подтверждением локального механизма хемосорбции активных частиц являются результаты работ [198, 199], в которых посредством измерения рассеяния атомарных пучков мишенями, изготовленными из различных оксидов, показано, что при увеличении электропроводности мишени-пленки TiO_2 в 7 раз, достигаемом путем наложения на пленку поперечного электрического поля, коэффициент прилипания атомов кислорода возрастает всего в 1,2 раза, а для атомов водорода уменьшается лишь в 1,3 раза. Об этом же свидетельствует и сложный вид зависимости коэффициента прилипания n-атомов

от степени легирования поверхности пленки ZnO атомами различных металлов [199] (рис. 1.28), объясняющийся, по мнению авторов, одновременным действием как локального, так и коллективного фактора.

Априорная информация о центрах адсорбции различных частиц на оксидных адсорбентах важна и в плане получения возможности раздельного детектирования различных частиц в их смесях [200]. Одна из возможностей селективного детектирования заключается во введении на поверхность адсорбента примеси той или иной природы, позволяющей в известной мере управлять адсорбционной способностью поверхности в отношении частиц разной природы.

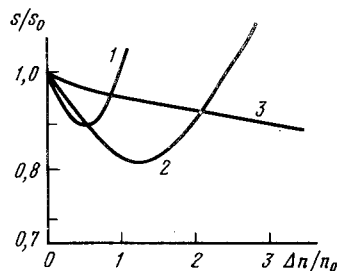


Рис. 1.28. Изменения коэффициента прилипания атомов водорода при легировании пленки ZnO атомами Ag (1), Zn (2) и приложении к пленке поперечного электрического поля (3) [198, 199]

Так, в [134] показано, что адсорбированные на поверхности ZnO атомы металла приводят к уменьшению ее чувствительности к атомам водорода вследствие блокировки основных центров адсорбции n-атомов. С этим, как показано в [201], связан тот факт, что, начиная с определенных степеней легирования, меняется сам характер влияния n-атомов на электропроводность рассматриваемого n-полупроводника с донорного на акцепторный, что обусловлено проявлением адсорбции n-атомов на избыточных атомах металла [202]. С другой стороны, адсорбция на поверхности ZnO атомов Zn, являющихся центрами хемосорбции атомарного кислорода, активирует детекторы по отношению к нему [67]. К такому же результату приводит предварительная адсорбция атомов металлов и по отношению к адсорбции атомарного азота [139], CH_3 - [64] и он-радикалов [193].

Исходя из всего изложенного выше, можно сделать вывод, что на сегодняшний день существует надежная физико-химическая основа, на которой базируется метод полупроводниковых химических сенсоров. Безвозвратно отошли в прошлое представления о влиянии адсорбции на электрофизику полупроводников лишь как о тепловом возмущении, обусловленном локальным разогревом поверхности, связанным с выделением теплоты адсорбции. Наоборот, общепринятой считается картина, связанная либо с переносом заряда между адсорбатом и адсорбентом, что вызывает изменение величины поверхностного заряда, либо с локальным химическим взаимодействием адсорбата с электрически активными дефектами полупроводника, проявляющимся в изменении контролируемых на опыте электрофизических характеристик.

Экспериментально доказано, что существуют донорные и акцепторные атомы и молекулы адсорбата, причем их принадлежность к тому или иному типу определяется не только их собственной химической природой, но и природой адсорбента (см., например, [18, 21, 203-205]). С точки зрения электронной теории хемосорбции удалось объяснить электроадсорбционный эффект [206] и явление радикалорекombинационной люминесценции при хемосорбции [207]. Экспериментально подтверждена возможность перехода одной формы

хемосорбции в другую при изменении положения уровня Ферми в адсорбенте [208].

Развиты теоретические модели влияния происходящего при адсорбции заряжения поверхности на зонную диаграмму приповерхностной области полупроводникового адсорбента. Исследовано влияние поверхностного загиба зон полупроводникового адсорбента на его электрофизические характеристики, обусловленные явлениями переноса. Построены теории адсорбционного отклика этих характеристик как для идеального монокристаллического адсорбента [4] и монокристалла с неоднородной поверхностью [154], так и для поликристаллического адсорбента, характеризующегося наличием априорной барьерной разупорядоченности, т.е. широким разбросом высот межкуристаллитных энергетических барьеров [158, 160].

На основе определенных успехов, достигнутых в изучении химии несовершенных кристаллов [209], выясняется роль точечных дефектов, присутствующих в объеме и на поверхности оксидных адсорбентов, в адсорбционном изменении их электрофизических характеристик [32].

Наличие большого экспериментального материала в совокупности с последними достижениями квантовой химии позволяет анализировать природу возможных центров адсорбции частиц различных газов, а также вид, химические и электронные свойства поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии адчастиц с центрами адсорбции.

Получившие в последние годы широкое развитие экспериментальные работы по изучению в хорошо контролируемых условиях поверхностных свойств монокристаллов оксидов различных металлов [32, 210] позволяют проводить глубокий анализ раздельного влияния различных факторов на характеристики полупроводниковых газовых сенсоров. В этом направлении получены интересные результаты по влиянию на величину адсорбционного отклика различных электрофизических характеристик монокристаллических адсорбентов таких факторов, как кристаллографическая ориентация граней [211], наличие структурных дефектов, нарушение стехиометрии [32], нанесение металлических добавок [212] и т.д. Эти результаты очень полезны при создании сенсоров на определенные газы с заранее заданными характеристиками.

Однако следует заметить, что на сегодняшний день большинство из существующих сенсоров как промышленного, так и лабораторного типа созданы на основе эмпирического подхода. Это, естественно, связано со сложностью объекта исследований, поддающегося количественному описанию лишь в наиболее простых случаях. Тем не менее всесторонняя информация о поведении детектируемых частиц на границе раздела газ-твердое тело может и должна являться залогом успеха в деле создания такого рода приборов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Писаржевский Л.В. Избранные труды. Киев: Изд-во АН УССР, 1936. 273с.
2. Иоффе А.Ф. Сообщения о научно-технических работах в республике: Краткий обзор. Л.: НХТИ, 1930. С. 53.
3. Рогинский С.З., Шульц Е.И. // Укр. хим. журн. 1928. т.3. с. 177-182.
4. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М: Наука, 1987. 345с.
5. Хауффе К. Реакция в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Т.1. 456с.
6. Engell H.J., Hauffe K. // Ztschr. Electrochem. 1952. Bd.56.S.336-343.
7. Weisz P.B. // J.Chem.Phys. 1953. Vol. 21. P. 1931-1939.

8. Boudart M. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. P. 1531-1540.
9. Волькенштейн Ф.Ф. // Журн. Физ. химии. 1947. Т. 21. С. 1317-1322.
10. Волькенштейн Ф.Ф. // Там же. 1952. Т. 26. С. 1462-1470.
11. Бонч-Бруевич В.Л. // Там же. 1953. Т. 27. С. 960-968.
12. Волькенштейн Ф.Ф., Рогинский С.З. // Там же. 1955. Т. 29. С. 485-491.
13. Волькенштейн Ф.Ф. // Там же. 1958. Т. 32. С. 2383-2390.
14. Волкенштейн Ф.Ф., Коган Ш.М. // Ztschr. f. phys. Chem. 1959. Bd. 211. S. 282-289.
15. Жермен И.Е. Гетерогенный катализ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 247с.
16. Hauffe K. Reaktionen in und an festen Stoffen. 2. Aufl.: Springer, 1966. 416 p.
17. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 528с.
18. Мэни А. Новое в исследовании поверхности твердого тела. / Под ред. Т. Джайядевайя, Р. Ванселова. М.: Мир, 1977. Вып. 2. С. 306.
19. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 317с.
20. Ныльм Ж.Х. // Физика и техника полупроводников. 1974. Т. 8. С. 2111-2117.
21. Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1982. 583с.
22. Чубылкин Н.Д., Жидомиров Г.М. // Журн. Физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1-27.
23. Lennard-Jones J.E. // Trans. Faraday Soc. 1932. Vol. 28. P. 333-342.
24. Lennard-Jones J.E. // Proc. Roy. Soc. A. 1924. Vol. 106. P. 463-474.
25. Трэнел Б. Хемосорбция. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 293с.
26. Mignolet J.C.P. Chemisorption. L.; Wash. (D.C.): Butterworths, 1957. 427 p.
27. Бонч-Бруевич В.Л. Вопросы электронной теории сильно легированных полупроводников. М.: ВИНТИ, 1965. 157с.
28. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 458с.
29. Физуровская Е.Н., Киселев В.Ф. // ДАН СССР. 1968. Т. 182. С. 1365-1369.
30. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ. М.: Мир, 1981. 543с.
31. Спиридонов К.Н., Крылов О.В. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1975. Вып. 16. С. 7-18.
32. Gopel W. // Progr. Surface Sci. 1985. Vol. 20. P. 9-18.
33. Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1916. Vol. 38. P. 2217-2235.
34. Freundlich H. // Kapillarchemie. 3. durchges. und erw. Aufl. Leipzig: Acad. Verl. Ges., 1923. S. 1225-1237.
35. Frumkin A., Chlyguin M. // Acta Physicochim. USSR. 1935. Vol. 3. P. 791-803.
36. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 278с.
37. Тежман М.И. Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. 6. С. 54-62.
38. Miller A.R. The adsorption of gases on solids. Cambridge Univ. press, 1949. 350p.
39. Зельдович Я.Б. // Acta physicochim. USSR. 1935. Vol. 1. P. 961-975.
40. Тежман М.И. // Журн. Физ. химии. 1941. Т. 15. С. 296-303.
41. Тежман М.И., Левич В.Л. // Там же. 1946. Т. 20. С. 1441-1453.
42. Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. Vol. 54. P. 2798-2811.
43. Айнлиндер Б.Д., Енчикеев Э.Х. // Рефераты ВИНТИ, 1973. N30.
44. Koutecky J. // Trans. Faraday Soc. 1958. Vol. 54. P. 1038-1042.
45. Лидоренко Н.С., Назаров Э.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 505-508.
46. Товбин Д.К. // Журн. Физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2728-2738.
47. Roginsky S., Zeldovitch Ja. // Acta Physicochim. 1934. Vol. 1. P. 554-561, 595-607.
48. Елович С.Д., Хараторин Ф.Ф. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1937. Т. 3. С. 322-331.
49. Bangham D.H., Burt F.P. // Proc. Roy. Soc. A. 1924. Vol. 105. P. 481-490.
50. Елович С.Д., Коридорф Б.А. // Журн. орган. химии. 1939. Т. 9. С. 673-680.
51. Matthews H.E., Kohnke E.E. // J. Phys. and Chem. Solids. 1968. Vol. 29. P. 653-659.
52. Barry T.I., Stone F.S. // Proc. Roy. Soc. A. 1960. Vol. 255. P. 124-128.
53. Aharony C., Tomkins F.C. // Adv. Catal. / Ed. D. Eley, H. Pines, P. V. Weisz. N.Y.: Acad. press, 1970. Vol. 21. P. 108-115.
54. Haskins Gray // J. Amer. Chem. Soc. 1928. Vol. 48. P. 1473-1481.
55. Drain L.E., Morrison J.A. // Trans. Faraday Soc. 1953. Vol. 49. P. 654-662.
56. Honig J.M., Reyerson L.H. // J. Phys. Chem. 1952. Vol. 56. P. 140-148.
57. Pink H., Treitinger L., Vite L. // Jap. J. Appl. Phys. 1980. Vol. 19. P. 513-521.
58. Nitta M., Kanefusa S., Haradome M. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. P. 1676-1683.
59. Esser P., Gopel W. // Surface Sci. 1980. Vol. 97. P. 309-315.
60. Hotan W., Gopel W., Haul R. // Ibid. 1979. Vol. 83. P. 162-168.
61. Garrone E., Ghiotti G., Giamello E., Fubini B. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. Pt. I. 1981. Vol. 77. P. 2613-2622.
62. Giamello E., Fubini B. // Ibid. 1983. Vol. 79. P. 1995-2009.
63. Мясников И.А., Большун Е.В., Гутман Э.Е. // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 867-872.
64. Мясников И.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1975. Т. 20. С. 19-29.
65. Пospelova И.Н., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1966. Т. 167. С. 625-629.
66. Пospelova И.Н., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 1097-2003.
67. Мамимова Г.В., Мясников И.А. // Там же. 1969. Т. 10. С. 328-332.
68. Hagemark K.I. // J. Solid State Chem. 1976. Vol. 16. P. 293-298.
69. Mahan G.D. // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. P. 3825-3831.
70. Strassler S., Reis A., Wieser D. // Polycryst. Semicond.: Phys. Prop. and Applications. Intern. Sch. Mater. Sci. and Technol. / Ed. G. Harbeke. B.: Verlag, 1985. 370p.
71. Gopel W. // Surface Sci. 1977. Vol. 62. P. 165-171.
72. Gopel W., Lampe U. // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 22. P. 6447-6454.
73. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971. 552с.
74. Wagner C. // Ztschr. phys. Chem. 1933. Vol. 22. S. 181-190.
75. Dunwald H., Wagner C. // Ibid. 1933. Vol. 22. S. 212-225.
76. Wagner C., Hammen H. // Ibid. 1983. Vol. 40. S. 197.
77. Музе В.П., Курчатова И.В. // Phys. Ztschr. Sowjetunion. 1932. Bd. 21. S. 453-460.
78. Gray T.J. // Nature. 1948. Vol. 162. P. 260-273.
79. Gray T.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1949. Vol. 197. P. 314-321.
80. Garner W.E., Gray T.J., Stone F.S. // Trans. Faraday. Soc. Heterogen. Catal. 1950. 270p.
81. Brattain W.N., Bardeen J. // Bell Syst. Techn. J. 1953. Vol. 32. P. 1-15. - То же на рус. яз. // Проблемы физики полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 237-253.
82. Heiland G. // Ztschr. Phys. 1957. Bd. 148. S. 15-26.
83. Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1957. Т. 31. С. 1721-1728.
84. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 390с.
85. Мойжес Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука, 1968. 256с.
86. Levine J.D. // Surface Sci. 1973. Vol. 34. P. 90-98.
87. Schottky W. // Ztschr. Phys. 1939. Vol. 113. P. 367-374.
88. Schottky W., Spenke E. // Wiss. Veroffentl. Siemens-Werkon. 1939. Bd. 18. S. 3-12.
89. Mott N.F. // Proc. Roy. Soc. A. 1939. Vol. 171. P. 27-43.
90. Давыдов Б.И. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 451; 1940. Т. 10. С. 1342-1351.
91. Давыдов Б.И., Пекар С.И. // Там же. 1939. Т. 9. С. 534-543.
92. Garret C.G., Brattain W.N. // Phys. Rev. 1955. Vol. 99. P. 376-382. - То же на рус. яз. // Проблемы физики полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 345-351.
93. Сандомирский В.Б. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1957. Т. 21. С. 211-225.
94. Коган Ш.М. Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Вып. 10. С. 52-66.
95. Goodwin T.A., Mark P. // Progr. Surface Sci. / Ed. S.G. Davison. N.Y.; L.: Pergamon press, 1972. Vol. 1. P. 1-19.
96. Vaidyarov S., Mark P. // Surface Sci. 1972. Vol. 30. P. 53-60.
97. Киреев П.С. Физика полупроводников. М.: Высш. шк., 1975. 417с.
98. Сузарев В.Я., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1986. Т. 60. С. 3016-3031.
99. Гиббс И. Термодинамические исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 290с.
100. Schrieffer J.R. // Phys. Rev. 1955. Vol. 97. P. 641-647. - То же на рус. яз. // Проблемы физики полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 287-296.
101. Сузарев В.Я., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1984. Т. 58. С. 697-705.
102. Электронные явления на поверхности полупроводников / Под ред. В.И. Лященко. Киев.: Наук. думка, 1968. 257с.
103. Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1972. Т. 46. С. 131-134.
104. Тимашев С.Ф. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 333-340.

105. Дмитриев С.Г., Коган Ш.М. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 29-35.
106. Суларев В.Я., Мясников И.А. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Изд-во Тарт. ун-та, 1985. С. 307-309.
107. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W. et al. // Proc. II Meet. Chem. Sensors. Bordeaux, 1986. Vol. 1. P. 201-208.
108. Агасян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 980, 1292-1294.
109. Басти Э., Адамек Я., Понец В. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1970. Т. 14. С. 88-96.
110. Chon H., Rajares J. // J. Catal. 1969. Vol. 14. P. 257-268.
111. Чистяков В.В., Суларев В.Я., Мясников И.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 2305-2313.
112. Pijolat C., Lalauze R. // Sensors and Actuators. 1988. Vol. 14. P. 27-35.
113. Волькенштейн Ф.Ф., Сандомирский В.В. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 8. С. 184-193.
114. Seiwatz R., Graef M. // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29. P. 1034-1040.
115. Горкун Д.И. // ФТТ. 1961. Т. 3. С. 1061-1071.
116. Кузнецов В.С., Сандомирский В.В. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. С. 724-732.
117. Пешев О. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 3015-3019.
118. Peshav O. // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 14. P. 183-201.
119. Herrman I.M., Vergnon P., Teichner S.I. // J. Catal. 1975. Vol. 37. P. 57-69.
120. Herrman I.M., Vergnon P., Teichner S.I. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1975. Vol. 2. P. 199-207.
121. Лашкарев В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1952. Т. 16. С. 203-209.
122. Пикус Г.Е. // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. С. 1227-1241.
123. Гасанов Л.С. // Физика и техника полупроводников. 1967. Т.1. С. 809-812.
124. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. М.: Мир, 1973. 463с.
125. Vardeen J. // Phys. Rev. 1947. Vol. 71. P. 717-722.
126. Демидов К.Б., Акимов И.А. // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1977. Т. 22. С. 66-77.
127. Crowell C.R., Roberts G.J. // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40. P. 3726-3735.
128. Суларев В.Я. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2429-2440.
129. Göpel W., Rucker G. // J. Vac. Sci. Technol. 1982. Vol. 21. P. 389-393.
130. Козлов С.Н. // Изв. вузов. Физика. 1975. С. 116-128.
131. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 396с.
132. Мясников И.А. // ДАН СССР. 1958. Т. 120. С. 1298-1304.
133. Валеев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлоксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 214с.
134. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1966. Т. 170. С. 1372-1376.
135. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 1990-1997.
136. Мясников И.А., Большун Е.В. // Кинетика и катализ. 1967. Т.8. С. 182-187.
137. South G., Hughes D.M. // Thin Solid Films. 1974. Vol. 20. P. 135-139.
138. Малинова Г.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 46. С. 131-136.
139. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 522-527.
140. Цивенко В.И., Мясников И.А., Шмуклер Э.С. // Там же. 1976. Т. 17. С. 454-458.
141. Мясников И.А. // Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. / Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М.: Мир, 1969. С. 110-127.
142. Бажанова А.Е., Зарицкая Д.А., Киселев В.Ф., Козлов С.Н. // ДАН СССР. 1974. Т. 217. С. 1099-1103.
143. Slater J.C. // Phys. Rev. 1956. Vol. 103. P. 1631-1646.
144. Polycrystalline and amorphous thin films and devices / Ed. L. Kazmerski. N.Y.: Acad. press, 1980. 273p.
145. Krivanek O.L., Williams P., Yi-Ching Lin // Appl. Phys. Lett. 1979. Vol. 34. P. 805-810.
146. Винников А.Я., Мешков А.М., Савушкин В.Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 2989-3001.
147. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. P. 574-582.
148. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 290с.
149. Шейнман М.К., Шик А.Я. // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. С. 209-213.
150. Шкловский Б.И. // Там же. 1979. Т. 13. С. 93-115.
151. Суларев В.Я., Мясников И.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 705-712.
152. Gutierrez J., Sobollada F., Elvira C. et al. // Mater. Chem. and Phys. 1987. Vol. 18. P. 265-278.
153. Lantto V., Romppainen P. // Surface Sci. 1987. Vol. 192. P. 243-251.
154. Clifford P.K. // Chemical sensors: Anal. Chem. Symp. Ser. / Ed. T. Seiyama et al. Amsterdam: Elsevier, 1983. Vol. 17. P. 135-138.
155. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt.I. 1988. Vol. 84. P. 441-458.
156. Petritz R.L. // Phys. Rev. 1956. Vol. 104. P. 1508-1517.
157. Taylor W.E., Odell N.H., Fan H.T. // Ibid. 1952. Vol. 88. P. 867-881.
158. Sukharev V. Ya., Myasnikov I. A. // Phys. status solidi (a). 1987. Vol. 100. P. 277-284.
159. Суларев В.Я., Чистяков В.В. // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 264-269.
160. Суларев В.Я. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 674-684.
161. Sukharev V. Ya., Chistyakov V. V., Myasnikov I. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1988. Vol. 40. P. 333-341.
162. Суларев В.Я., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2385-2392. 1987. Т. 61. С. 302-309, 577-584.
163. Суларев В.Я., Лобстман Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. // Там же. 1983. Т. 57. С. 405-410.
164. Винников А.Я., Мешков А.М., Савушкин В.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 1352-1357.
165. Beekmans N.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. I. 1978. Vol. 74. P. 31-42.
166. Heiland G., Mollwo E., Stockmann F. // Solid state physics / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. N.Y.: Acad. press, 1959. Vol. 8. P. 191-194.
167. Еникеев Э.Х., Марголис Л.Я., Рогинский С.З. // ДАН СССР. 1959. Т. 129. С. 372-376.
168. Melnick D.A. // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 1531-1541.
169. Morrison S.R. // Sensors and Actuat. 1987. Vol. 11. P. 283-298.
170. Винников А.Я., Мешков А.М., Савушкин В.Н. // ФТТ. 1986. Т. 283. С. 1229-1234.
171. Роберик Э.Х. Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 186с.
172. Гольдман Е.И., Жосн А.Г. // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. С. 1839-1849.
173. Галамов Б.Ш. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 539-542.
174. Smith W.V. // J. Chem. Phys. 1943. Vol. 2. P. 110-120.
175. Seiyama T., Kagawa S. // Anal. Chem. 1966. Vol. 38. P. 1069-1074.
176. Kanefusa S., Nitta N., Haradome M. // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. P. 1145-1151.
177. Суларев В.Я., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 755-762.
178. Cauhare J.S., Lucat C., Bayle C. et al. // Proc. II Meet. Chem. Sensors. Bordeaux, 1988. Vol. 1. P. 258-266.
179. Rudolph J. // Ztschr. Naturforsch. A. 1959. Bd. 14. S. 727-732.
180. Samson S., Fonstad C.G. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 4418-4423.
181. Bevan D.J.M., Anderson J.S. // Discuss. Faraday Soc. 1950. Vol. 8. P. 238-243.
182. Einzinger R. // Appl. Phys. Surface Sci. 1978. Vol. 1. P. 329-339.
183. Matsuoka M. // Jap. J. Appl. Phys. 1971. Vol. 10. P. 763-770.
184. Göpel W., Rucker G., Feierabend R. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. P. 3427-3432.
185. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 841-846.
186. Мясников И.А., Большун Е.В. // ДАН СССР. 1960. Т. 135. С. 1164-1168.
187. Steacie E.W.R. Atomic and free radical reactions. N.Y. Acad. press. 1946. 420p.
188. Справочник: Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1964. 246с.
189. Nauffe K., Traukler G. // Ztschr. phys. 1953. Bd. 136. S. 166-171.
190. Nauffe K., Block J. // Ztschr. phys. chem. 1951. Bd. 196. S. 438-443.
191. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 225с.
192. Гутман Э.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А., Лившиц А.И. // Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 29-33.
193. Саввин Н.Н., Мясников И.А., Гутман Э.Е. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 1262-1266.

194. Rocker G. Ph.D. Thes., Montana State Univ. Bozeman, 1985.
195. Shapira Y., Cox S.M. // Surface Sci. 1976. Vol. 54. P. 43-56.
196. Shapira Y., McQuistan R.B., Lichtman D. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15. P. 2163-2174.
197. Lagowski J., Gatos H.C., Holmstrom R., Balestra C.L. // Surface Sci. 1978. Vol. 76. P. 575-585.
198. Мясников И.А., Гутман Э.Е., Завьялов С.А., Рыльцев Н.В. // V Сов.-ин. семинар по катализу. Ташкент: Фан, 1979. С. 268-275.
199. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 381-384.
200. Лившиц А.И., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Там же. 1978. Т. 52. С. 2953-2957.
201. Гутман Э.Е., Лившиц А.И., Мясников И.А. // ФТТ. 1977. Т.19. С.3146-3153.
202. Eischens R.P., Pliskin W.A., Low J. // J.Catal. 1962. Vol.1. P.180-191.
203. Мясников И.А., Пшежецкий С.Я. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 8. С. 175-184.
204. Дяченко В.И., Степко И.И., Серба О.И. // ДАН УССР. 1962. Т.3. С.350-354.
205. Карпович И.А., Каминин А.Н., Бедный Б.И. // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. С. 1402-1410.
206. Дяченко В.И., Степко И.И. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 8. С. 180-191.
207. Волкеништейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радикалорекombинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. 307с.
208. Козуб Г.М. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 3025-3030.
209. Kroger F.A. Nonstoichiometric oxides / Ed. O.Toft N.Y.: Acad. press, 1981. 370p.
210. Heiland G., Kohl D. // Chemical sensors. Anal. Chem. Symp. Ser./Ed. T.Seiyama et al. Amsterdam : Elsevier, 1983. Vol. 17. P. 125-141.
211. Moormann H., Kohl D., Heiland G. // Surface Sci. 1980. Vol. 100. P. 302-313.
212. Jacobs H., Mokwa W., Kohl D., Heiland G. // Ibid. 1985. Vol. 160. P. 217.

Глава 2

ТЕОРИЯ АДСОРБЦИОННОГО ОТКЛИКА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

2.1. Общие принципы подбора полупроводниковых адсорбентов, используемых в качестве рабочих элементов сенсоров

Исходя из самого назначения полупроводниковых газовых сенсоров, следует, что основными, первостепенной важности требованиями, предъявляемыми к такого рода устройствам, являются высокая чувствительность и селективность в отношении контролируемого газа или изучаемого типа активных частиц. Этому же порядку важности соответствует требование воспроизводимости величины сигнала при многократных измерениях в одних и тех же условиях, а также наличие возможности регенерации адсорбента, т.е. существования различных технологических приемов, позволяющих возвращать измеряемые характеристики адсорбента к их первоначальным значениям. К достаточно важным требованиям следует отнести также требование обратимости сигнала сенсора, т.е. способности измеряемой характеристики адсорбента отслеживать обратимые изменения содержания контролируемого газа в окружающем объеме, а также требование низкой инерционности сигнала, т.е. малости постоянной времени τ , необходимого для установления нового значения измеряемой характеристики при изменении газовых условий, обеспечивающего требуемую точность измерения. Определенные требования накладываются также и на величину температурного коэффициента измеряемой характеристики, например сопротивления адсорбента, так как его величина определяет необходимую строгость стабилизации температуры для получения заданной точности измерения интересующих концентраций. Существуют требования к величине потребляемой прибором мощности, т.е. к величине рабочей температуры сенсора и, наконец, к сроку службы рабочего элемента без его регенерации, определяемому временем, в течение которого сохраняются параметры адсорбента, обеспечивающие заданную точность измерений.

Общие принципы, на которых базируется решение указанных проблем, обсуждались нами в разделе 1.1. Здесь же уместно отметить, что в каждом конкретном случае (сводящемся либо к решению прецизионной аналитической задачи детектирования убывающе малых концентраций каких-либо частиц при достаточно хорошо известном составе окружающей среды [1], либо к созданию промышленного сенсора на тот или иной газ, удовлетворяющего заранее заданным требованиям на допустимые состав и условия окружающей атмосферы [2]) методы достижения необходимой чувствительности, селективности, обратимости, быстродействия и т.д. могут быть свои, зависящие от предъявляемых к прибору требований и условий его оперирования.

Так, в физико-химических исследованиях встречаются такие экспериментальные ситуации, когда в реакционном объеме появляются одновременно и атомы и молекулы, достаточно заметно влияющие на электропроводность адсорбента, например атомарный и молекулярный кислород. В этом случае для разделения сигнала от различных компонентов применяются

так называемые комбинированные зонды [3], принцип действия которых основан на том, что свободные атомы и радикалы не могут глубоко проникать в толстый слой пористого адсорбента по причине их гетерогенной гибели, в то время как молекулы весьма легко проникают в этот слой. По этой причине комбинация тонкой пленки и толстого столбика оксида будет давать сигнал на измерительном устройстве дифференциального типа только в случае адсорбции на них атомов или радикалов, но не молекул, практически одинаково изменяющих электропроводность обоих адсорбентов [3]. Такие ситуации, связанные, к примеру, с необходимостью детектирования небольших количеств атомарного кислорода на фоне значительных концентраций молекулярного, возникают в исследованиях процессов гетерогенной рекомбинации атомарных частиц на различных поверхностях, в изучении гомогенных и гетерогенных окислительных реакций, наконец, в определении концентраций атомов кислорода в различных кислородсодержащих средах. Отметим, что этой же цели служит и предложенный в работе [4] сенсор на основе ZnO , позволяющий селективно детектировать O -атомы и молекулы O_2 благодаря их различной реакционной способности, приводящей к донорному эффекту в изменении электропроводности, обусловленному хемосорбцией O -атомов, на фоне акцепторного действия, присущего молекулярному кислороду.

Большую роль в плане достижения заданной селективности сенсора по отношению к определенному типу активных частиц играет, как указывалось в первой главе, нанесение на поверхность адсорбента различных добавок. Так, легирование поверхности ZnO цинком позволило пассивировать чувствительность таких сенсоров к H -атомам и, наоборот, активировать к O -атомам, причем при определенной степени легирования достигается наилучшая селективность [5].

Отметим, что на практике зачастую встречаются ситуации, в которых достижение наилучшего выполнения одного из требований, предъявляемых к адсорбенту, влечет за собой проигрыш в отношении других требований. Необходимость оптимизации часто возникает при необходимости одновременного выполнения требований: чувствительность – селективность, рабочая температура – чувствительность и т.д. Например, для увеличения механической прочности адсорбента в качестве связующего вещества в исходную пасту в ряде случаев стали добавлять гидрофильный кремнезем [6], что привело наряду с увеличением прочности и к резкому увеличению "паразитной" чувствительности таких адсорбентов к содержанию влаги в анализируемом газе. Поэтому в дальнейшем гидрофильный кремнезем был заменен на гидрофобный, с успехом примененный для создания сенсора на CO [7]. Полученный при этом адсорбент оказался слабочувствительным к изменениям влажности и температуры окружающей среды.

Вообще, по мнению Моррисона [8], на сегодняшний день существует четыре наиболее общих пути для решения задачи о селективности полупроводниковых сенсоров. К ним он относит: а) использование катализаторов и промоторов, б) использование метода температурного контроля, в) использование определенных поверхностных добавок, обеспечивающих протекание специфической адсорбции, и, наконец, г) использование различных фильтров.

Так, было установлено, что изменение температуры адсорбента в достаточно широких пределах приводит к появлению размытых пиков на зависимости электропроводности от температуры, обусловленных влиянием раз-

личных газов, присутствующих в окружающей среде и проявляющих свою наибольшую в плане изменения электропроводности адсорбента активность при различных, характерных для каждого газа температурах [9]. Однако сильная размытость пиков и обусловленное этим их слабое разрешение не позволяют считать метод температурно-программируемого контроля достаточно общим рецептом достижения селективности.

Нанесение на поверхность полупроводникового адсорбента различных добавок, специфически адсорбирующих или реагирующих с детектируемыми частицами, позволяет в ряде случаев добиться определенной селективности. В качестве примеров можно привести использование гигроскопичных солей для связывания воды в сенсорах влажности, нанесение частиц сульфаниловой кислоты на поверхность NiO для детектирования NO_2 [10]. Однако высокая рабочая температура большинства полупроводниковых сенсоров обуславливает частный характер метода специфических поверхностных добавок.

Неплохие результаты при идентификации различных компонентов газовых смесей и селективного детектирования определенного компонента достигаются при помощи использования различных фильтров, которые либо устанавливаются на пути потока газовых частиц к детектору, либо покрывают поверхность адсорбента. Такие фильтры могут быть изготовлены из материалов, активных в отношении гибели – рекомбинации, химического связывания и т.п. того или иного типа активных частиц, присутствующих в смеси. Так, серебряные фильтры активно удаляют O -атомы, а фильтры на основе CO_2 – синглетный кислород [11], различные цеолиты могут использоваться в качестве поглотителей многих газов для выделения нужной компоненты [12]. В то же время широкое распространение получили фильтры, обладающие "прозрачностью" лишь для детектируемых частиц. Примерами такого рода фильтров служат платиновые или палладиевые пленки, проницаемые для водорода [13], цирконий, проницаемый при высоких температурах для кислорода [14], и ряд других. Использование фильтров – наиболее прямой и чистый путь достижения селективного детектирования, но, к сожалению, применимый лишь для ограниченного числа газов.

Наиболее широкое распространение для достижения заданной селективности сенсоров по отношению к тому или иному газу получило использование катализаторов и промоторов различных реакций, наносимых в виде мелкодисперсной фазы на поверхность полупроводникового адсорбента. Как показывает опыт (см., например, [8] и список цитируемой в этой работе литературы), нанесение таких добавок приводит в большом числе случаев, помимо достижения заданной селективности, и к увеличению чувствительности сенсора по отношению к выбранному газу. Однако на сегодняшний день не существует однозначной ясности ни в понимании механизма влияния каталитических добавок на сенсорный эффект, ни в оптимизации выбора наносимых катализаторов.

В качестве двух возможных механизмов влияния нанесенных катализаторов на величину и характеристики адсорбционного отклика сенсора, а также на его селективность Моррисон [8] рассматривает спилловер-эффект и эффект, связанный с изменением положения уровня Ферми полупроводникового адсорбента (рис.2.1). Вкратце это проявляется в следующем. Диссоциативная адсорбция молекулярных газов, таких, как кислород и водород, имеющая место на поверхности металлических катализаторов, таких, как палладий и

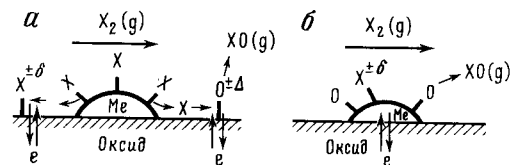


Рис. 2.1. Возможные механизмы влияния нанесенных металлических частиц на адсорбционное изменение электрофизических характеристик адсорбента

а – химическая сенсibilизация: роль добавок сводится к активации и спилловеру реагентов;

б – электронная сенсibilизация: роль добавок сводится к тому, что в зависимости от условий в газовой фазе они становятся либо акцепторами, либо донорами электронов

платина, сопровождается "стеканием" атомов на поверхность носителя, в качестве которого выступает полупроводниковый адсорбент [15,16]. Последующая их хемосорбция в заряженной форме или обусловленное их большой химической активностью участие в реакциях с другими хемосорбированными частицами либо электрически активными поверхностными дефектами приводит к гораздо более резкому изменению электропроводности полупроводника по сравнению с изменениями, обусловленными адсорбцией соответствующих молекулярных газов. Подробно роль спилловер-эффекта в различных гетерогенных процессах и реакциях, а также в вопросе создания сенсоров "поверхностного типа" для детектирования мигрирующих по поверхности адсорбента частиц рассматривается в главе 4.

Влияние нанесенных катализаторов на чувствительность и селективность полупроводниковых сенсоров может проявляться также и через адсорбционное изменение характеристик области пространственного заряда, расположенной непосредственно под контактом каталитическая добавка – полупроводник, в частности под контактом металл – полупроводник. Действительно, происходящее при адсорбции на металлических микрокристаллах изменение в электронной подсистеме последних вызывает изменение характеристик барьера Шоттки, существующего на границе раздела металл – полупроводник, что сказывается на концентрации свободных носителей в ОПЗ, участвующих в токоперенос. Подробная полуколичественная модель этого явления будет рассмотрена в главе 5. Здесь же хотелось бы отметить тот факт, что для проявления указанного эффекта в ряде случаев совершенно не обязательно перекрытие ОПЗ, создаваемых соседними микрокристаллами металла, как это требуется в барьерной модели работы [8]. Дело в том, что, помимо поликристаллических адсорбентов, характеризующихся высокими межкристаллитными барьерами, лимитирующими токоперенос (см. раздел 1.10), на практике часто используются сенсоры, рабочими элементами которых служат спеченные оксидные полупроводники. Структура таких адсорбентов характеризуется наличием тонких мостиков, соединяющих соседние микрокристаллы, а проводимость этих мостиков определяет проводимость всего образца [17, 18]. В силу малых размеров мостиков ($\sim 10^{-5}$ см), не превышающих длину экранирования, существование на их поверхности даже отдельных микрокри-

сталликов металла может в значительной степени влиять на их проводимость.

Совершенно очевидно, что все многообразие возможных влияний нанесенных катализаторов на чувствительность и селективность полупроводниковых сенсоров не может быть сведено лишь к указанным двум механизмам. Нельзя забывать о возможном влиянии контактных полей, обрабатывающих значительную область поверхности адсорбента, расположенную вблизи металлических добавок, на реакционную способность адчастиц [19], а также о возможном прямом каталитическом действии добавок, сопровождающемся образованием электрически активных продуктов реакции из неактивных в этом плане реагентов.

Тем не менее нельзя не признать справедливым основной вывод Моррисона [8] о том, что задача достижения селективности газовых сенсоров при помощи применения катализаторов отличается от задачи достижения селективности в каталитических реакциях. В газовом детектировании необходима селективность реагентов и ударение делается на изучение возможности ускорения либо, наоборот, торможения реакции данных частиц, в то время как в катализе необходима селективность по продуктам реакции, что требует изучения и контроля всех стадий процесса. Таким образом, прямое использование катализаторов известных реакций далеко не всегда приводит к желаемым результатам. Однако в тех случаях, когда побочные процессы и продукты реакции не оказывают существенного влияния на электрофизику адсорбента, прямое использование катализатора какой-либо реакции, протекающей с участием детектируемой частицы, может оказаться очень полезным. В качестве примера отметим разработку низкотемпературного селективного сенсора на оксид углерода [20], рабочим элементом которого является катализатор окисления со на основе легированного титаном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержащего мелкодисперсную фракцию золота.

Еще к одному из важных приемов селективного детектирования следует отнести предварительное возбуждение детектируемых частиц. Это прежде всего относится к неактивным в основном состоянии молекулам в отношении изменения электрофизических характеристик адсорбента. Электронное или колебательное возбуждение переводит их в активное состояние, что позволяет по регистрации концентрации возбужденных частиц судить и об общей концентрации частиц исследуемого типа [21] (см. главу 5).

В заключение данного раздела остановимся еще на одном важном вопросе, связанном с возможной, с нашей точки зрения, классификацией сенсоров по кристаллическому типу адсорбентов.

Полупроводниковые адсорбенты, используемые в качестве рабочих элементов сенсоров, могут представлять собой монокристаллы или монокристаллические пленки и поликристаллы, причем последние можно условно разбить на две группы, отличающиеся по свойствам контактов между монокристаллами. К первой группе относятся те поликристаллические адсорбенты, в которых контакты между кристаллитами могут быть представлены в виде двойного барьера Шоттки или, в более общем случае, изотипного гетероперехода [22] (рис. 2.2, а). Такие контакты свойственны насыщенным, спрессованным или намазанным поликристаллическим адсорбентам, не подвергавшимся высокотемпературной обработке, а также в определенной степени и поликристаллам, спеченным в окислительной среде. Ко второй группе относятся

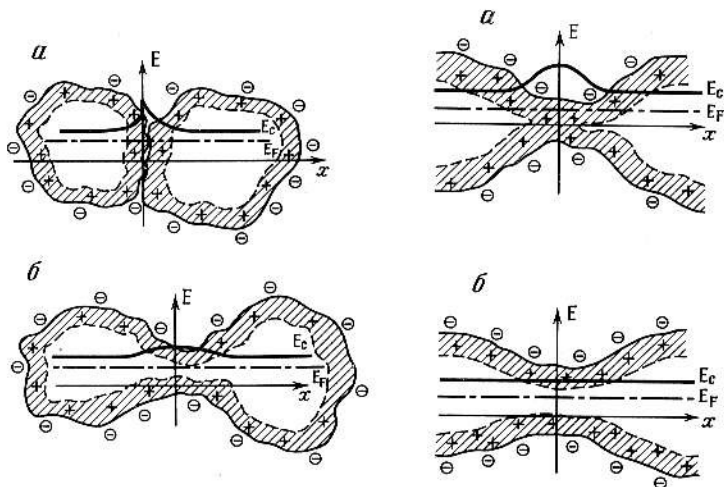


Рис. 2.2. Межкристаллитные контакты барьерного (а) и мостикового (б) типов

Рис. 2.3. Мостики закрытого (а) и открытого (б) типов

полукристаллические полупроводники, в которых контакты между отдельными кристаллитами характеризуются наличием тонких соединительных мостиков [17,18,23] (см. рис. 2.2,б). В зависимости от таких параметров, как толщина мостика, степень легирования материала, а точнее, концентрация дефектов в мостике, величина поверхностного заряда, локализованного на ПС различного типа, указанные мостики могут являться или не являться барьерами для движения носителей тока в полупроводнике. Рисунок 2.3 иллюстрирует две эти ситуации. Видно, что первый случай, характеризующийся наличием высокого энергетического барьера, связан с перекрытием областей обеднения, что обусловлено малой толщиной мостика ($h < 2L_b$) и большой величиной поверхностного заряда. Во втором случае такого перекрытия не происходит и барьера для токопереноса не возникает. В дальнейшем мостики, характеризующиеся наличием энергетического барьера с высотой, превышающей kT — тепловую энергию носителей, будем называть в соответствии с принятой терминологией [24,25] мостиками закрытого типа, а не обладающие барьером — мостиками открытого типа.

Указанные мостиковые структуры обычно возникают при спекании ряда полукристаллических оксидов, причем наиболее разветвленная, так называемая "ажурная структура" образуется при спекании в вакууме или в атмосфере инертных или восстановительных газов. Это связано с тем, что в ионных кристаллах для образования и утолщения мостиков необходимо движение как катиона, так и аниона, и поэтому общая скорость процесса определяется скоростью движения наименее подвижного иона, обычно, как, например, в ZnO , Al_2O_3 , NiO , аниона [26]. Ясно, что различные факторы, влияющие на скорость переноса указанных частиц, изменяют скорость спекания. Так, увеличение числа кислородных вакансий, происходящее при прогреве образца в рассматриваемых атмосферах или в вакууме, приводит, естественно, к

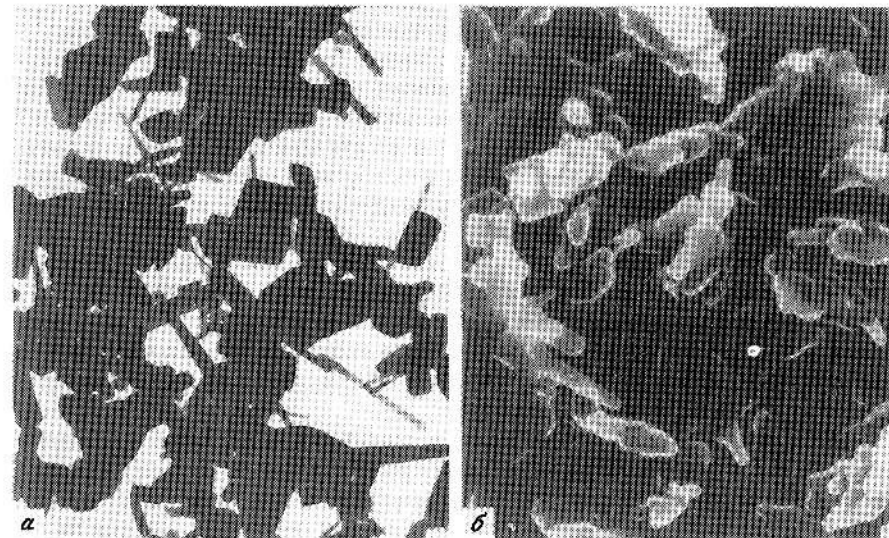


Рис. 2.4. Микрофотографии спеченной пленки ZnO со структурой, состоящей из микрокристаллов, сплавленных между собой тонкими кристаллическими мостиками (а), и с ажурной структурой, характеризующейся переменной толщиной ветвей (б). Увеличение $2 \cdot 10^4$

развитию самого процесса спекания и к увеличению его скорости. Совершенно очевидно, что уменьшение свободной энергии, происходящее по мере уменьшения величины поверхности, обуславливает утолщение тонких мостиков, возникших на первых стадиях спекания. Это иллюстрируется микрофотографиями структуры полукристаллического оксида цинка, относящимися к различным по длительности временам спекания (рис. 2.4). Видно, что с увеличением времени спекания ярко выраженные мостики-усы пропадают и образуется единая ажурная структура, характеризующаяся переменной толщиной ветвей. Прогрев же полукристаллических образцов в кислородсодержащих средах сопровождается уменьшением концентрации кислородных вакансий, что приводит к замедлению процесса спекания и увеличению доли тонких мостиков-усов и безмостиковых контактов в общем числе межкристаллитных контактов.

Исходя из сказанного выше, можно сделать некоторые выводы относительно областей применимости полупроводниковых сенсоров на основе полукристаллических адсорбентов, приготовленных в разных условиях. А именно: полукристаллические адсорбенты, отжигаемые в окислительной атмосфере, наилучшим образом могут быть применимы для функционирования в качестве рабочих элементов сенсоров, предназначенных для определения следов восстановительных или горючих газов (активных в плане изменения электрофизических характеристик адсорбента) в воздухе или в кислородсодержащих средах. В восстановительных средах, в атмосфере инертных газов или в вакууме использование таких адсорбентов, особенно при повышенных темпера-

турах, затруднено из-за постоянного дрейфа значений их электрофизических характеристик, обусловленного протекающим восстановлением оксида.

Наоборот, поликристаллические адсорбенты, спекаемые в восстановительной атмосфере, наилучшим образом применимы в качестве рабочих элементов сенсоров, используемых для определения малых концентраций различных газовых примесей в вакуумных условиях и в атмосферах инертных (в плане влияния на электрофизику адсорбента) газов. Использование их на воздухе, особенно при повышенных температурах, затруднено в силу возможного протекания окислительных процессов.

Итак, область применения первого типа поликристаллических адсорбентов с межкристаллитными контактами барьерного типа – традиционный газовый анализ воздушных сред. Область применения поликристаллических адсорбентов с межкристаллитными контактами открытого мостикового типа – прецизионные вакуумные исследования и детектирование следов примесей в восстановительных и инертных средах.

Необходимо отметить, что возможен и третий тип адсорбентов – монокристаллические оксиды. Областью их применения, с нашей точки зрения, является изучение элементарных стадий взаимодействия газ – твердое тело, результаты которого могут быть использованы при создании сенсоров на те или иные газы.

Существующие различия в структуре монокристаллических, барьерных и мостиковых поликристаллических адсорбентов обязаны проявляться и на виде адсорбционного отклика электрофизических характеристик таких адсорбентов [25]. Основные модели адсорбционного отклика монокристаллических и барьерных поликристаллических адсорбентов были рассмотрены в главе 1. Описанию различных теоретических моделей адсорбционного отклика поликристаллических адсорбентов с межкристаллитными контактами мостикового типа и их сопоставлению с экспериментальными результатами будут посвящены следующие разделы настоящей главы.

2.2. Спеченные поликристаллические адсорбенты

Выше обсуждалась возможность существования различных типов поликристаллических полупроводниковых адсорбентов, отличающихся характером контактов отдельных микрокристаллов. Более подробно рассмотрим влияние этого различия на адсорбционные и электрофизические свойства адсорбентов и, что самое важное, на механизмы изменения электрофизику полупроводника, обусловленного его взаимодействием с газовой фазой.

Следуя широко цитируемой работе Хатсона [18], изобразим поперечное сечение фрагмента спеченного образца в виде, представленном на рис. 2.5. Заштрихованная область представляет собой область пространственного заряда.

Как видно из рисунка, отдельные микрокристаллы либо соединены тонкими мостиками, образующимися в результате спекания (контакты 1 и 2), либо просто касаются друг друга в местах стыка (контакт 3) [17,25]. На рис. 2.6 представлены два возможных типа указанных мостиков в увеличенном виде и изображены зонные диаграммы для поперечных сечений в предположении существования априорной приповерхностной области обеднения основными носителями заряда – электронами проводимости для рассматриваемого в дальнейшем полупроводника n-типа. Совершенно очевидно, что

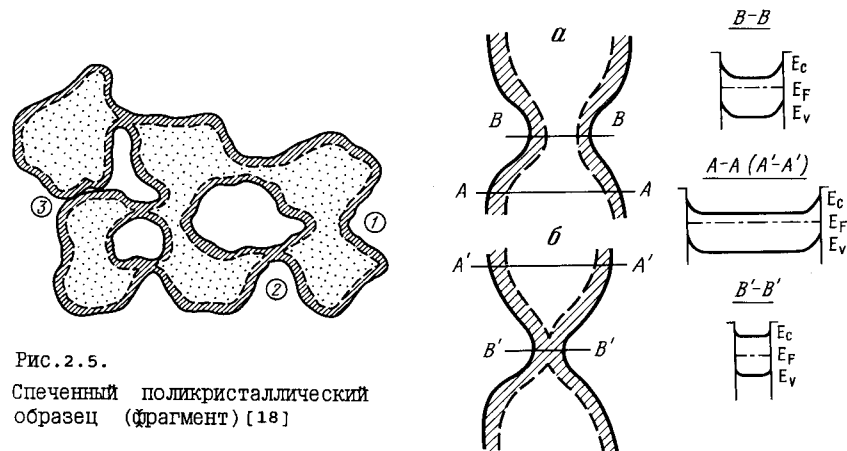


Рис. 2.5.

Спеченный поликристаллический образец (фрагмент) [18]

рис. 2.6. Поперечные сечения мостиков открытого (а) и закрытого (б) типов и соответствующие им схемы энергетических зон

мостик, изображенный на рис. 2.6,а, представляет собой мостик открытого типа, а изображенный на рис. 2.6,б – закрытого типа. Энергетическая диаграмма сечения в $-b'$ для мостика закрытого типа иллюстрирует эффект образования плоских зон, присущих наиболее тонким мостикам и обуславливающих существование высокого энергетического барьера по всей толщине мостика для переноса электронов проводимости между соседними микрокристаллами (см. рис. 2.3,а).

В том случае, когда в материале преобладают мостики закрытого типа, то именно они и определяют сопротивление всего образца и практически все падение внешнего напряжения, прикладываемого к образцу, приходится на эти мостики. Так как положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости в мостике закрытого типа определяется главным образом величиной поверхностного заряда, то и изменение электропроводности такого материала, наблюдающееся при изменении внешних условий (адсорбции, температуры, освещения), целиком определяется изменением величины поверхностного заряда. Энергию активации проводимости такого материала обычно сопоставляют с теплотой адсорбции частиц, ответственных за величину поверхностного заряда, а саму проводимость такого типа называют электропроводностью, лимитируемой поверхностными состояниями (surface - trap - limited conductance) [24,25,27].

В случае, когда в материале преобладают мостики открытого типа, а точнее, существует достаточное число непрерывных путей, пронизывающих весь образец и содержащих лишь мостики этого типа, энергия активации проводимости связывается с энергией ионизации объемной донорной примеси, а сама проводимость носит название электропроводности, лимитируемой объемными ловушками (bulk - trap - limited conductance) [24,25,28]. Проводимость отдельного мостика в этом случае пропорциональна толщине проводящего канала $h - 2L_p$, где h – толщина мостика, составляющая, по оценкам Бикманса [24], порядка 10% от размера микрокристалла, L_p – ширина ОПЗ.

Влияние адсорбции и других внешних воздействий, приводящих к изменению величины поверхностного заряда, влияет и на ширину области обеднения, что непосредственно сказывается на ширине проводящего канала и, стало быть, на величине сопротивления мостика.

Контакты 3-го типа (см. рис. 2.2,а), представляющие собой места стыка или касания отдельных микрокристаллов, эквивалентны, как указывалось в предыдущем разделе, двойным барьерам Шоттки или, что более правильно, изотипным гетеропереходам [22,29]. Энергия активации электропроводности материала с преобладающей долей контактов такого типа определяется, как подробно обсуждалось в разделе 1.10, высотами межкристаллитных барьеров, а изменение электропроводности под влиянием различных внешних воздействий, и в частности адсорбции, связано с изменением высоты этих барьеров.

В реальных поликристаллических материалах, по всей видимости, присутствуют все три указанные типы контактов. Считается, что вопрос о преобладании того или иного типа контактов связан как с технологией приготовления образца, так и с последующей его обработкой [17,24,28,30]. Более того, существуют различные технологические приемы, позволяющие переводить образцы одного типа, т.е. образцы с преобладанием определенного сорта контактов, в другой тип [30].

Отметим, что пока мы рассматривали лишь поликристаллы, характеризующиеся наличием априорной приповерхностной области обеднения основными носителями заряда. Хемосорбция, например, акцепторных частиц, сопровождающаяся переносом свободных электронов из зоны проводимости на возникающие ПС адсорбционной природы, описывается в этом случае в терминах теории обедненного слоя [31]. Такая модель хорошо применима, например, для оксида цинка, окисленного на воздухе и характеризующегося составом приповерхностных слоев, близким к стехиометрическому [30].

Совершенно другая картина возникает в случае поликристаллических полупроводников, приготовляемых в вакуумных условиях. Так, в работе [30] исследовались образцы ZnO трех типов:

ZnO 1, полученные при прогреве цинксодержащих карбонатов на воздухе при - 600°C; ZnO 2, полученные вакуумным разложением карбоната с прогревом при - 500°C; ZnO 3, представляющие собой спектрально чистый порошок оксида цинка.

Исследования адсорбции и десорбции кислорода, а также его фотоадсорбции и фотодесорбции и, наконец, скорости изотопного обмена с использованием тяжелых изотопов кислорода привели авторов работы [30] к выводу о существенно разном характере протекания этих процессов на различных образцах. А именно, влияние света приводило к десорбции кислорода с поверхности ZnO 1 и, наоборот, к дополнительной адсорбции в случае ZnO 2. Изотопный обмен в случае ZnO 2 протекал значительно слабее, чем в случае ZnO 1. И наконец, что самое, на наш взгляд, важное, адсорбционные поведения ZnO 1 и ZnO 2 резко отличались: адсорбция кислорода на ZnO 2 протекала интенсивнее, являлась более необратимой, чем на ZnO 1, и достигаемые степени заполнения поверхности оказывались существенно выше. Такое различное поведение ZnO 1 и ZnO 2 связывают с тем, что ZnO 2 является частично восстановленным оксидом по сравнению с ZnO 1, что обуславливает существенно большее содержание в нем сверхстехиометрического цинка.

Этот вывод находит свое подтверждение в том, что прогрев ZnO 1 в водороде делает его поведение подобным поведению ZnO 2.

Наличие большой концентрации сверхстехиометрического цинка в частично восстановленном оксиде цинка, особенно в приповерхностной области и на поверхности образца, во-первых, делает возможным существование априорных обогащенных приповерхностных слоев, т.е. может приводить к начальным условиям, кардинально противоположным постулируемым в модели "обедненного слоя", и, во-вторых, обеспечивает возможность прямого взаимодействия адсорбата, в данном случае кислорода, непосредственно с поверхностными дефектами, в качестве которых могут выступать атомы межузельного цинка или кислородные вакансии. Примером такого взаимодействия, приводящего к значительному изменению электропроводности адсорбента без изменения величины поверхностного заряда, служит экспериментальная ситуация работы [32], описанная в разделе 1.11. На важную роль прямого взаимодействия адсорбата с электрически активными дефектами адсорбента в эффектах адсорбционного изменения электропроводности последнего указывает в своем обзоре и Гопель [33]. Это взаимодействие, по его мнению, является одной из основных причин различия между количеством электронов, локализуемых на ПС адсорбционного типа, и изменением концентрации свободных носителей тока, происходящим при адсорбции.

Итак, исходя из существующей на сегодняшний день точки зрения, все спеченные поликристаллические полупроводниковые адсорбенты могут быть разделены на два больших класса, различающихся по типу преобладающих в материале контактов, а именно мостиков открытого или закрытого типа. Преобладание контактов того или иного типа достигается выбором технологии приготовления адсорбента и, что весьма важно, технологии спекания.

2.3. Электрофизические свойства спеченных поликристаллических полупроводников

В настоящее время наибольшее распространение в качестве рабочих элементов сенсоров нашли такие полупроводниковые оксиды, как ZnO, SnO₂ и TiO₂, что обусловлено, во-первых, их хорошей изученностью, во-вторых, важностью применения в качестве катализаторов различных реакций и, наконец, тем, что они лучше других удовлетворяют изложенным выше требованиям к полупроводникам, используемым в качестве рабочих элементов сенсоров. В наших исследованиях традиционно наибольшее применение получили адсорбенты на основе оксида цинка.

Оксид цинка - хорошо изученный типичный полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны - 3,2 эВ и диэлектрической постоянной - 10. Центрами, ответственными за примесную электропроводность ZnO, являются как межузельные атомы Zn, так и кислородные вакансии, общая концентрация которых варьируется в пределах 10¹⁶ - 10¹⁹см⁻³. Подвижность электронов в монокристаллах ZnO при комнатной температуре порядка 200 см²с⁻¹. Глубина залегания донорных уровней, соответствующих межузельному Zn и кислородным вакансиям, под дном зоны проводимости составляет несколько сотых долей электрон-вольта [18].

Используемые в качестве рабочих элементов полупроводниковые пленки ZnO получают окислением при - 500 - 600°C в потоке очищенного кислорода цинковой пленки, нанесенной в вакууме (p - 10⁻⁷Torr) на подложки из

плавленого кварца, с последующим их спеканием при -350°C в высоко вакууме [34]. Приготовленный таким образом спеченный поликристаллический образец, как следует из данных работы [17], представляет собой не просто собрание множества отдельных, соприкасающихся между собой кристаллитов, а некий ажурный монолит, в котором микрокристаллы диаметром 1 - 10 мкм соединены между собой мостиками длиной и толщиной порядка 0,1 мкм (см. рис. 2.4).

Многочисленные исследования электропроводности указанных пленок на переменном и постоянном токах [34-37] показали, что в таких материалах большая часть сравнительно хорошо проводящего материала разделена тонкими слоями с относительно плохой проводимостью. Было установлено, что областями хорошей проводимости являются микрокристаллы или их блоки, областями же плохой проводимости могут быть как тонкие вакуумные или газовые прослойки между зернами, так и места стыков кристаллитов и тонкие соединительные мостики. Более того, в работе [35] было показано, что электропроводность ZnO изменяется при адсорбции именно за счет изменения проводимости соединительных мостиков. Однако наличие таких ярко выраженных мостиков, как следует из большого числа работ (см., например, [26, 38, 39]), свидетельствует о краткосрочности спекания.

Увеличение времени спекания приводит к утолщению мостиков. К этому же, как указывалось выше, приводят различные факторы, влияющие на концентрацию вакансий. Например, добавление примесей с валентностью, отличающейся от валентности атомов решетки, может изменять концентрацию кислородных вакансий и, следовательно, скорость спекания. Так, добавка Li_2O к ZnO приводит к увеличению скорости спекания последнего, а введение трехвалентных катионов Ga^{3+} и Al^{3+} - к ее снижению [26]. Прогрев образцов ZnO в атмосфере водорода вызывает уменьшение числа катионных вакансий и увеличение анионных, что также приводит к заметному увеличению скорости спекания. Как показали электронно-микроскопические исследования [40], с увеличением времени вакуумного спекания образцов ZnO ярко выраженные мостики пропадают и образуется единая ажурная структура, характеризующаяся переменной толщиной ветвей (см. рис. 2.4,б).

Для правильной интерпретации результатов электрофизических измерений, проводимых на спеченных в вакууме полупроводниковых пленках ZnO , большой интерес представлял вопрос о том, какова природа контактов между отдельными кристаллитами, определяющих электропроводность материала. С этой целью в работе [37] с помощью методики дорелаксационных ВАХ проведены сравнительные исследования механизмов токопереноса в тонких спеченных в вакууме пленках и спрессованных поликристаллических таблетках ZnO .

Для построения ВАХ в работе [37] в вакуумной ячейке ($p \sim 10^{-6}$ тор) снимались кривые изменения тока во времени при приложении к образцу ступеньки напряжения. Если на некотором барьере падает напряжение, то через него начинает течь ток, время установления которого порядка максвелловского времени релаксации. Однако разность потенциалов, уменьшая высоту барьера в пропускном направлении, нарушает равновесие между носителями в зоне проводимости и локализованными на поверхностных уровнях. Если ПС заполнены не до конца, то свободные носители начинают переходить из зоны проводимости на поверхностные уровни, высота барьера в пропускном направлении растет, а ток уменьшается. Этот процесс, как указывалось в разде-

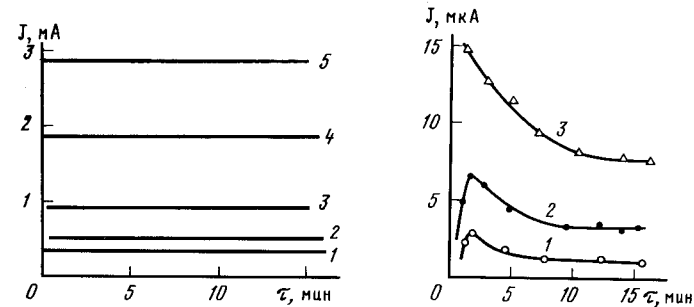


Рис.2.7. Кинетические кривые изменения тока при различных значениях напряжения, приложенного к спеченной пленке ZnO
 $I - 20\text{В}; 2 - 40; 3 - 80; 4 - 160; 5 - 300\text{В}$ [37]

Рис.2.8. Кинетические кривые изменения тока при различных значениях напряжения, приложенного к спрессованной таблетке ZnO
 $I - 100\text{В}; 2 - 300; 3 - 540\text{В}$ [37]

ле 1.10, продолжается до установления нового равновесия между ПС и объемными зонами, соответствующего величине приложенного напряжения. Известно, что характерные времена такого процесса содержат экспоненциально большой активационный множитель и могут достигать $10^2 - 10^7\text{с}$ [41]. В работе [37] ВАХ строились по максимальным значениям тока, т.е. в состоянии, когда образец максимально удален от равновесия. Именно такая ситуация, как показано в [42], позволяет получать информацию о статистике барьеров в системе. На рис. 2.7 и 2.8 приведены кинетические кривые изменения тока в тонкой спеченной пленке и спрессованном порошке ZnO , находящихся в вакууме, при различных значениях приложенного напряжения. Из рисунков следует, что приложение напряжения к спрессованному поликристаллическому образцу приводит к резкому увеличению тока и его последующему спаду до некоторого стационарного значения, тогда как в случае спеченной пленки стационарное значение устанавливается сразу. Это свидетельствует о различных механизмах токопереноса в исследуемых образцах, что наглядно подтверждается характером полевой зависимости электропроводности (рис. 2.9). Очевидно, что начиная с полей $-6 \cdot 10^2\text{В/см}$ закон Ома для спрессованной таблетки ZnO перестает выполняться, а ВАХ хорошо описывается формулой Шкловского (см. выражения (1.62) и (1.63)).

Следовательно, спрессованный образец ZnO обладает межкристаллитными барьерами, характеризующимися широким разбросом по высоте и представляющими собой определяющий тип межкристаллитных контактов. В то же время для спеченной в вакууме пленки ZnO наблюдается строгое выполнение закона Ома во всем интервале прикладываемых полей. Это обстоятельство и то, что оценки средней величины падения напряжения на одном контакте составили $-0,2\text{эВ} \gg kT \approx 0,025\text{эВ}$, позволяют заключить, что в спеченных образцах существуют каналы проводимости, характеризующиеся отсутствием на них энергетических барьеров с высотой, превышающей тепловую энергию носите-

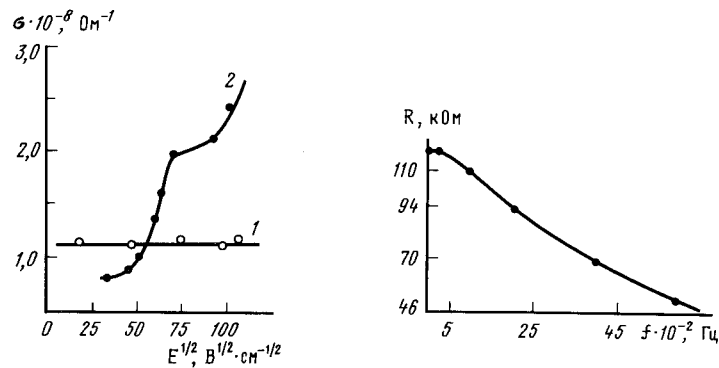


Рис.2.9. Полевые зависимости электропроводности тонкой спеченной пленки (1) и спрессованной таблетки (2) ZnO [37]

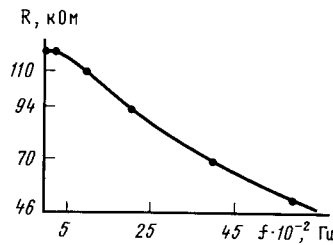


Рис.2.10. Частотная зависимость сопротивления спеченной пленки ZnO [34]

лей. По всей видимости, наличие таких омических путей токопереноса, возникающих в процессе вакуумного спекания поликристаллических образцов, может быть обусловлено и коалесценцией кристаллитов [43,44], приводящей к устранению барьеров, связанных со случайной кристаллографической ориентацией граней в местах соприкосновения кристаллитов [45].

Вывод о том, что в проводимости на постоянном токе участвуют не все микрокристаллы образца, подтверждается и результатами измерений электропроводности спеченных пленок ZnO на переменном токе (рис. 2.10). Наличие безбарьерных омических путей подтверждается и малой величиной начального сопротивления спеченных образцов: - 1 - 5 кОм, а также экспоненциальной зависимостью электропроводности от обратной температуры с энергией активации - 0,03 - 0,5 эВ, что совпадает с энергией ионизации мелких донорных уровней. Такая же величина получается и из измерений температурной зависимости константы Холла [46].

Таким образом, имеющиеся данные позволяют заключить, что частично восстановленные спеченные поликристаллические пленки по своим электрофизическим свойствам в какой-то мере являются аналогами монокристаллов, но обладают несравненно более развитой удельной поверхностью.

Последний вывод находит свое убедительное подтверждение в результатах работы [40], в которой проведено исследование взаимосвязи структуры и характера адсорбционного изменения электропроводности монокристаллических и рассматриваемых частично восстановленных поликристаллических адсорбентов ZnO. Сравнительное изучение характера и величины отклика электропроводности обоих адсорбентов на адсорбцию различных атомарных и молекулярных частиц позволило сделать заключение об идентичности как самих механизмов электропроводности, так и механизмов ее адсорбционного изменения.

Итак, весь комплекс существующих экспериментальных данных свидетельствует о том, что большая часть межкристаллитных контактов в спеченных в вакууме поликристаллических оксидах представляет собой мостики открытого

типа. Более того, вакуумное спекание при умеренных температурах - 300 - 350°C приводит к образованию в материале единой ажурной структуры (см. рис. 2.4,б), разграничение которой на отдельные микрокристаллы и соединительные мостики практически теряет смысл [37,40]. Структура полученного таким образом адсорбента представляет собой сложное переплетение ветвей переменной толщины.

Совершенно другая картина возникает в случае поликристаллического адсорбента, подвергнутого высокотемпературной обработке на воздухе или в другой кислородсодержащей среде. В этом случае вольтамперметрический анализ обнаруживает резко нелинейные ВАХ, причем отклонения от закона Ома проявляются в аномально низких полях [47]. Все это свидетельствует о существовании в таких адсорбентах высоких межкристаллических барьеров, которые могут быть отнесены как к стыкам кристаллитов, так и к мостикам закрытого типа, характеризующимся полным перекрытием ОПЗ, причем концентрация контактов таких типов является преобладающей, исключая возможность существования безбарьерных путей, пронизывающих весь образец.

2.4. Влияние адсорбции на электропроводность спеченных поликристаллических адсорбентов

Исходя из материала, изложенного в предыдущих разделах, нетрудно заключить, что в зависимости от того, по какой технологии приготовлен поликристаллический адсорбент, возможны как различные механизмы его электропроводности, так и, естественно, различные механизмы и закономерности адсорбционного изменения величины электропроводности адсорбента.

Действительно, в случае частично восстановленного оксида, характеризующегося значительной степенью нестехиометричности состава и отсутствием энергетических барьеров в большей части мест контактов микрокристаллов, электропроводность обусловлена ионизацией объемных доноров, в качестве которых выступает сверхстехиометрический металл - межзельные атомы металла или кислородные вакансии. Эффект адсорбционного изменения электропроводности таких адсорбентов может быть обусловлен либо зарядением поверхности, приводящим к изменению ширины проводящего канала, либо изменением концентрации электрически активных дефектов, ответственных за примесную электропроводность, либо совместным проявлением указанных механизмов.

В случае использования поликристаллического адсорбента, подвергнутого высокотемпературному окислению и характеризующегося практически стехиометрическим составом поверхности, его электропроводность связана с преодолением носителями тока высоких межкристаллитных барьеров. Влияние адсорбции на электропроводность такого рода адсорбентов проявляется главным образом через изменение высот межкристаллических барьеров, определяемых величиной поверхностного заряда.

Остановимся подробнее на существующих на сегодняшний день основных моделях, описывающих хемосорбционный отклик электропроводности полупроводникового адсорбента. Рассмотрим как стационарные значения электропроводности, устанавливающиеся при достижении равновесия в системе адсорбат-адсорбент, так и кинетику изменения электропроводности, наблюдающуюся при изменении состава окружающей атмосферы. Отдельно разберем случаи адсорбции акцепторных и донорных частиц. Во всех случаях особое внимание

будет уделяться вопросу о зависимости величины и характера сигнала от структурного типа адсорбента, а именно от характеристик определяющего типа контактов микрокристаллов.

2.4.1. Адсорбция молекулярных акцепторных частиц.

Молекулярный кислород

Одним из основных, твердо установленных экспериментальных фактов является существование степенной зависимости между величиной равновесной электропроводности адсорбента и давлением кислорода в окружающем объеме:

$$\sigma \sim P_{O_2}^{-m}, \quad (2.1)$$

где m — численный коэффициент, изменяющийся от 0,5 до нуля. При этом закон (2.1) связан именно с хемосорбированным кислородом, т.е. с его влиянием на электропроводность оксида, а не с высокотемпературным равновесием между кислородом газовой фазы и кислородом решетки оксида, описанным в разделе 1.11, приводящим к значениям m равным 1/4 и 1/6. В большом числе работ [25,48–52], в которых в качестве адсорбентов использовались спеченные пленки оксидов цинка, титана и олова, было показано, что в области умеренных температур ($T < 600^\circ\text{C}$) при равновесной хемосорбции молекулярного кислорода наблюдается значение $m \approx 0,5$.

Для объяснения зависимости (2.1) существует целый ряд подходов, основанных на совершенно различных предположениях. К ним, например, относится предположение о диссоциативном характере хемосорбции O_2 [24,25,53], протекающей по следующим схемам:

Схема I



Схема II

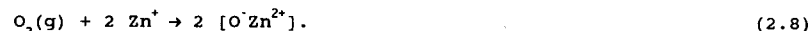


где $O_2(g)$ — кислород в газовой фазе, $O_2(s)$ и $O_2^-(s)$ — нейтральная и заряженная молекулярные формы хемосорбированного кислорода, O_s^- — атомарная форма. Нетрудно заметить, что в обоих случаях $\sigma \sim [e] \sim P_{O_2}^{-0,5}$.

Степенной закон (2.1) удается также вывести исходя из предположения об энергетической неоднородности поверхности адсорбента [27,54,55]. А именно, предполагая наличие экспоненциального распределения по теплоте адсорбции, т.е., другими словами, предполагая справедливость изотермы Фрейндлиха для адсорбции кислорода на оксидах, Клиффорд [54] получил выражение $\sigma \sim P_{O_2}^{-\gamma}$, где $\gamma = kT/E_0$, $0 < \gamma < 1$, причем параметр E_0 характеризует ширину распределения теплот адсорбции.

Существует целый ряд работ, в которых зависимость (2.1) с $m = 0,5$ объясняется исходя из предположения о том, что основной адчастицей, вли-

яющей на электропроводность адсорбента, является радикал O_2^- [56–59]. Действительно, как показывают данные по ЭПР и термодесорбции [28,60,61], при температурах меньших 200°C на поверхности оксидов в результате адсорбции O_2 образуются главным образом парамагнитные адчастицы O_2^- и некоторое количество O^- . По оценкам авторов работы [60] доля хемосорбированного на ZnO при комнатной температуре кислорода в виде O^- составляет не более 8%. При этом считается, что образование при низких температурах O_2^- и O^- — процессы, слабо связанные друг с другом, а при температурах выше 200°C O_2^- десорбируется, а не переходит в O^- [61]. Таким образом, схема II (см. выражения (2.4) – (2.6)), скорее всего, неприменима, а связь между адсорбцией кислорода в формах O_2^- и O^- , по мнению авторов работы [61], проявляется главным образом через конкуренцию за центры адсорбции:



Отметим, что образование O^- , как предполагается в [61], происходит при адсорбции молекулы кислорода сразу на двух центрах с последующим разрывом $O-O$ -связи. В работе [60] установлено, что образование O_2^- может идти с участием свободных электронов, а образование O^- — только на восстановленных оксидах с участием нестехиометрического Zn . Это подтверждается и выводами работы [28], в которой показано, что образование парамагнитных адчастиц при адсорбции O_2 на частично восстановленном оксиде цинка продолжается и тогда, когда интенсивность сигнала с $g = 1,96$, связанного со свободными электронами, уже не меняется.

Зависимость $\sigma \sim P_{O_2}^{-0,5}$ в случае, когда основной заряженной формой хемосорбированного кислорода является O_2^- и именно образованием O_2^- обуславливается изменение электропроводности адсорбента, может быть получена исходя из предположения наличия следующих стадий:



где $O_2(\phi)$ означает слабо связанное поверхностное состояние кислорода.

Действительно, в этом случае образование нейтрального поверхностного соединения $(Me^{\delta+} O_2^{\delta-})_S^0$ сопровождается связыванием нейтрального сверхстехиометрического Me и, таким образом, уменьшением концентрации доноров, ответственных за примесную электропроводность адсорбента. В том случае, когда образовавшееся поверхностное состояние $(Me^{\delta+} O_2^{\delta-})_S^0$ обладает достаточным сродством к электрону, возможна локализация на нем свободного электрона и образование заряженного поверхностного комплекса $(MeO_2)_S^-$. Расчет такой схемы при учете условия электронейтральности $h \cdot [e] + [(MeO_2)_S^-] = n \cdot [Me_*^+]$ и в предположении полной ионизации мелких доноров, а также справедливости изотермы Генри приводит к выражению

$$\sigma \sim [e] \approx \left(\frac{[Me_*^+]_0}{k_2} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{P_{O_2}}{P_C} \right)^{-1/2}, \quad (2.12)$$

где $[Me_*^+]_0 \approx [e] - \sigma_0$ — начальная концентрация сверхстехиометрического

металла; $k_2(T)$ – константа равновесия процесса (2.11); $P_C = h/k_1\Gamma$, h – толщина мостика, или, в более общем случае, отношение объема мостика к площади его поверхности, Γ – константа Генри, $k_1(T)$ – константа равновесия процесса (2.10). Из выражения (2.12) видно, что при $P_{O_2} > P_C$

$$\sigma - [e] \approx \left([Me.]_o / k_2 \right)^{1/2} \left(P_C / P_{O_2} \right)^{1/2} - P_{O_2}^{-1/2}, \quad (2.13)$$

при $P_{O_2} < P_C$

$$\sigma - [e] \approx \left([Me.]_o / k_2 \right)^{1/2} \left(1 - P_{O_2} / 2P_C \right). \quad (2.14)$$

Отметим, что зависимость типа (2.14) экспериментально наблюдалась при малых давлениях в системе O_2 на SnO_2 при $T = 180+250^\circ C$ в работе [62].

Несмотря на обилие экспериментальных данных по изучению механизма адсорбции кислорода на оксидах, на сегодняшний день окончательной ясности в этом вопросе не существует. Нет ответа на вопрос, какая форма кислорода ответственна за высокотемпературный термодесорбционный пик [28, 61]. Тем более не ясно, в каких условиях, какая из возможных форм хемосорбированного кислорода определяет наблюдаемые изменения электрофизических характеристик адсорбента. Если ко всему этому добавить хорошо известный факт, заключающийся в том, что и ЭПР и ИК-спектроскопии определяют лишь малую часть из всех разновидностей адсорбированного кислорода, то становится понятным существующее обилие трактовок экспериментальных данных, связанных с влиянием кислорода на электропроводность оксидных адсорбентов.

Тем не менее существует целая серия экспериментальных результатов, позволяющая, на наш взгляд, предложить и обосновать достаточно общую модель, непротиворечиво описывающую наблюдаемое на опыте влияние адсорбции кислорода на электропроводность частично восстановленных оксидов. Рассмотрим эти экспериментальные результаты.

Во-первых, отметим, что, как указывается в обзоре [63], образование адсорбированных радикалов O_2^- наблюдается лишь в ходе процесса реокисления поверхности предварительно восстановленных оксидов. При последующей адсорбции кислорода радикалы O_2^- не образуются до тех пор, пока оксид не будет вновь предварительно восстановлен.

Во-вторых, в работе [64], в которой одновременно отслеживалась кинетика адсорбции O_2 на частично восстановленном TiO_2 , обусловленное этим изменение электропроводности и кинетика накопления адсорбированных радикалов O_2^- , установлено, что заметное накопление O_2^- и основное изменение электропроводности происходят в существенно различные времена, а именно, лишь когда электропроводность уже практически перестает изменяться, только тогда начинает наблюдаться и возрастать с течением времени ЭПР-сигнал от O_2^- .

В-третьих, в работе [65] установлено, что в частично восстановленном TiO_2 существует движение доноров, в качестве которых выступают кислородные вакансии и/или межузельные атомы титана, влияющие на адсорбцию кислорода. Об этом же эффекте применительно к оксиду цинка говорится в работе [17]. Локальное взаимодействие между обогащенной Ti поверхностью TiO_2 и адсорбированным кислородом является, по мнению автора работы

[65], причиной наблюдаемого изменения закона адсорбции кислорода по сравнению со случаем почти стехиометрической поверхности.

Указанные результаты в совокупности с результатами, изложенными в разделе 1.11, свидетельствуют о том, что адсорбционное изменение электропроводности спеченных и частично восстановленных оксидов обусловлено главным образом адсорбционным изменением концентрации сверхстехиометрических атомов металла, являющихся ответственными за примесную электропроводность, а не зарядением поверхности адсорбента за счет образования радикалов O_2^- и O^- .

Окончательное, с нашей точки зрения, подтверждение этот вывод получил в работе [66], в которой на основе одновременного изучения адсорбции O_2 на частично восстановленном ZnO и обусловленного этим изменения электропроводности установлено полное совпадение энергии активации хемосорбции и энергии активации изменения электропроводности. Последнее возможно лишь в том случае, когда локализация свободного электрона на PS не связана с преодолением поверхностного энергетического барьера, неизбежно присутствующего в модели приповерхностной области обеднения.

Все вышеизложенное позволяет сформулировать механизм влияния адсорбции кислорода на электропроводность спеченных и частично восстановленных полупроводниковых оксидов.

А именно, адсорбенты такого типа представляют собой поликристаллические материалы с преобладающим типом межкристаллитных контактов в виде открытых мостиков, обогащенных сверхстехиометрическим металлом, являющимся основным донором электронов. Адсорбция кислорода, приводящая к связыванию сверхстехиометрических атомов металла, обуславливает изменение концентрации свободных электронов в мостиках, что и вызывает изменение электропроводности всего адсорбента.

Эта модель, предложенная еще в ранних работах Мясникова с соавт. [48, 59], объясняет огромный набор экспериментальных данных не только по влиянию молекулярного кислорода на электрофизические характеристики такого рода адсорбентов, но также и по влиянию многих других молекулярных, атомарных и радикальных частиц, способных к химическому взаимодействию с весьма активными в этом плане сверхстехиометрическими атомами металла.

Принимая во внимание все выше изложенное, теперь нетрудно объяснить и экспериментально наблюдаемый закон $\sigma - P_{O_2}^{0.5}$ [59]. Частично восстановленные оксиды обычно представляют собой сильно легированные полупроводники. Во всяком случае, их приповерхностные области могут обладать весьма высокой концентрацией избыточного металла: $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, представляющего собой простые доноры электронов [18, 67] (рис. 2.11). Как известно (см., например, [68]), для сильно легированных полупроводников характерно явление "политропии" примеси, в частности заключающееся в том, что даже при повышенных температурах примесь может быть ионизирована не полностью. Об этом же применительно к оксидам упоминает и Томас [67]. В этом случае, по аналогии с легированным полупроводником, содержащим не полностью ионизированную примесь одного типа, электропроводность пропорциональна корню квадратному из концентрации примеси:

$$\sigma - [e] \sim \sqrt{[Me.]}, \quad (2.15)$$

где $[Me.]$ означает концентрацию сверхстехиометрического металла. Будем

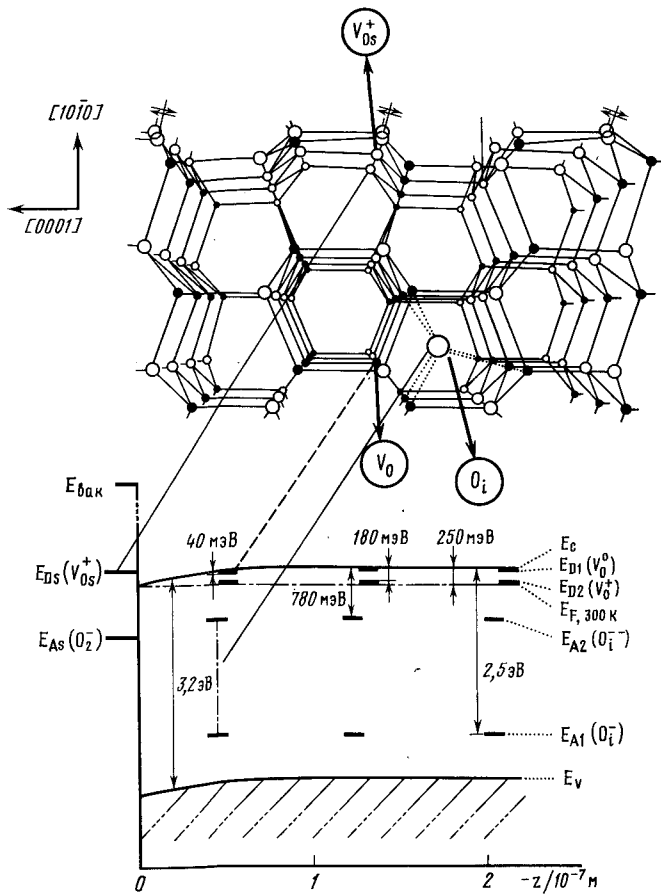


Рис. 2.11. Геометрическая и электронная структуры поверхности $ZnO(10\bar{1}0)$ [33]

V_{Os}^+ - поверхностный дефект; V_O и O_i - объемные дефекты, представляющие собой кислородные вакансии и межзельный кислород соответственно; E_{Ds} и E_{As} , $E_{b1,2}$ и $E_{A1,2}$ - поверхностные и объемные энергетические уровни доноров и акцепторов. Поверхностный уровень E_{As} связан с хемосорбированным O_2

считать, что в силу малых толщин соединительных мостиков ($\sim 10^{-5}$ см) и весьма больших коэффициентов диффузии межзельного металла, в случае ZnO $D_{Zn} = 2,7 \cdot 10^{-4} \exp(-0,55/kT)$ $см^2 \cdot с^{-1}$ [67], концентрация сверхстехиометрического металла практически постоянна во всем объеме мостика.

Рассматривая хемосорбцию как химическое взаимодействие, в данном случае кислорода с центрами адсорбции, в качестве которых выступают поверхностные сверхстехиометрические атомы металла, можем записать

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(\phi), \quad (2.16)$$

$$O_2(\phi) + Me_s \rightleftharpoons [Me^{\delta+} O_2^{\delta-}]_s, \quad (2.17)$$

При установлении равновесия на основании закона действующих масс имеем

$$\frac{[Me^{\delta+} O_2^{\delta-}]_s}{[O_2(\phi)] [Me_s]} = K(T). \quad (2.18)$$

Полагая, что взаимодействие акцепторных частиц, в данном случае кислорода, с избыточным металлом - единственная причина изменения концентрации последнего при адсорбции, получаем

$$[Me^{\delta+} O_2^{\delta-}]_s = h \{ [Me_s]_O - [Me_s] \}, \quad (2.19)$$

где $[Me_s]_O$ - доадсорбционная концентрация сверхстехиометрических атомов металла. При условии малых заполнений поверхности адсорбированными молекулами может оказаться справедливой изотерма адсорбции Генри, т.е. $[O_2(\phi)] \approx \Gamma P_{O_2}$. Откуда, объединяя выражения (2.18) и (2.19), получаем

$$[Me_s] = \frac{[Me_s]_O^{1/2}}{1 + P_{O_2} / P_C}, \quad (2.20)$$

подстановка которого в (2.15) дает зависимость величины равновесной электропроводности от давления кислорода:

$$\sigma \approx A(T) \frac{[Me_s]_O^{1/2}}{\sqrt{1 + P_{O_2} / P_C}} \approx \sigma_0 \left(1 + \frac{P_{O_2}}{P_C}\right)^{-1/2}. \quad (2.21)$$

Отсюда видно, что при $P_{O_2} < P_C = h / K(T) \Gamma$

$$\sigma \approx \sigma_0 \left(1 - \frac{P_{O_2}}{2P_C}\right), \quad (2.22)$$

при $P_{O_2} > P_C$

$$\sigma \approx \sigma_0 \left(\frac{P_C}{P_{O_2}}\right)^{1/2}. \quad (2.23)$$

Заметим, что часто при обработке экспериментальных результатов в качестве величины, характеризующей как равновесное послеадсорбционное значение электропроводности адсорбента, так и абсолютное ее изменение при адсорбции, используют параметр

$$a \equiv \sigma \Delta\sigma / \sigma^2, \quad (2.24)$$

где $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$; σ_0 - равновесное значение электропроводности [1, 48, 69]. На основании выражений (2.18) и (2.19) нетрудно показать, что

$$a \equiv \frac{\sigma_0 \Delta\sigma}{\sigma^2} = \text{const } P_{O_2}, \quad (2.24')$$

т.е. указанный параметр является удобной характеристикой, позволяющей судить о парциальном давлении анализируемого газа в окружающем адсорбент объеме.

Наконец, зависимость $\sigma - P_{O_2}^{-1/2}$ может быть получена и в случае практически полной ионизации сверхстехиометрических атомов металла или кислородных вакансий, т.е. когда справедливо условие $\sigma - [Me_*]_o$. В этом случае, предполагая справедливость процесса, описываемого выражением



т.е. считая, что хемосорбированная частица кислорода связывает сразу два межузельных атома металла, получаем следующее условие равновесия:

$$\frac{1}{2} \frac{h([Me_*]_o - [Me_*])}{[O_2(\phi)][Me_*]^2} = K(T). \quad (2.26)$$

Отсюда получаем выражение для зависимости величины равновесной электропроводности адсорбента от давления кислорода:

$$\frac{\sigma_o}{\sigma} \approx \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + 8P_{O_2} [Me_*]_o / P_c} \right), \quad (2.27)$$

из которого в предельном случае $P_{O_2} < P_c / 8[Me_*]_o$ следует:

$$\sigma \approx \sigma_o (1 - 2 [Me_*]_o P_{O_2} / P_c). \quad (2.28)$$

В случае больших давлений кислорода ($P_{O_2} > P_c / 8[Me_*]_o$) справедливо выражение

$$\sigma \approx \sigma_o (P_c / 2[Me_*]_o)^{1/2} P_{O_2}^{-1/2}. \quad (2.29)$$

Итак, в достаточно широком интервале давлений зависимость $\sigma - P_{O_2}^{-0,5}$ может быть обусловлена прямым взаимодействием адсорбирующегося кислорода с собственными электрически активными дефектами адсорбента, не приводящим к заметному зарядению поверхности.

Заметим, что выражения (2.21), (2.27) получены применительно к отдельному мостику открытого типа, характеризующемуся толщиной h и первоначальной концентрацией сверхстехиометрического металла $[Me_*]_o$. В реальном поликристалле, с преобладающей долей мостиков именно открытого типа, имеется существенный разброс как по толщине мостиков, так и по концентрациям содержащихся в них дефектов. Таким образом, локальная электропроводность рассматриваемого материала является случайной величиной, различной в разных местах омической подсетки, образуемой безбарьерными контактами микрокристаллов.

Эффективная электропроводность такой пространственно-неоднородной среды может быть вычислена в различных предельных случаях, отличающихся соотношением между локальной электропроводностью и ее средним значением, методами, развитыми в работах [70-72]. А именно, если локальная электропроводность $\sigma(x)$ мало отличается от средней $\langle \sigma \rangle$, т.е.

$$\langle (\sigma - \langle \sigma \rangle)^2 \rangle \ll \langle \sigma \rangle^2, \quad (2.30)$$

то эффективная электропроводность может быть вычислена методами теории возмущений [70]:

$$\sigma_{эф} = \langle \sigma \rangle - \frac{1}{3} \frac{\langle (\sigma - \langle \sigma \rangle)^2 \rangle}{\langle \sigma \rangle}. \quad (2.31)$$

В случае выполнения условия $\langle (\sigma - \langle \sigma \rangle)^2 \rangle \ll \langle \sigma \rangle^2$ применимо приближение "эффективной среды" [71]. Случай экспоненциально большой неоднородности, т.е. когда имеет место соотношение

$$\sigma(x) = \sigma_o \exp(-\xi(x)), \quad (2.32)$$

где $\xi(x)$ - расстояние от дна зоны проводимости до уровня Ферми, выраженное в единицах кТ, причем справедливо неравенство

$$\langle (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \rangle \gg 1, \quad (2.33)$$

рассматривается с помощью теории протекания (см. раздел 1.10). Совершенно очевидно, что последний предельный случай соответствует рассмотренной в разделе 1.10 ситуации, заключающейся в существовании в материале широкого разброса высот межкуристаллитных барьеров, характерного для поликристаллов с преобладанием мостиков закрытого типа либо для прессованных порошков [58,73].

В обсуждаемом нами случае частично восстановленных оксидов скорее всего применимо выражение (2.31), справедливое для малых отклонений локальных σ от среднего $\langle \sigma \rangle$. Это обусловлено тем, что в проводимости на постоянном токе принимают участие лишь безбарьерные участки, т.е. мостики с наиболее низкими значениями сопротивлений. Именно эти пути, характеризующиеся переменными толщинами проводящих ветвей и, возможно, переменной концентрацией дефектов, обеспечивают основной вклад в электропроводность материала. Поэтому адсорбционное изменение (в случае адсорбции акцепторов) электропроводности именно этих путей обеспечивает изменение электропроводности всего адсорбента. Но по самому смыслу выделения низкоомных путей они не могут содержать отдельные участки, характеризующиеся либо низкими значениями $[Me_*]_o$, либо малыми h , так как это бы привело к низким значениям электропроводности и не позволяло бы им включаться в низкоомную проводящую подсетку. Участки с большой по сравнению со средним значением концентрацией $[Me_*]_o$ или с большой величиной h практически не вносят никакого вклада в общее сопротивление проводящей ветви. Таким образом, как саму величину начальной электропроводности адсорбента, так и адсорбционные ее изменения определяют мостики или, что более правильно в случае спеченных адсорбентов, участки проводящих ветвей со значениями h и $[Me_*]_o$, близкими к средним. Здесь уместно отметить также и то, что адсорбция, уменьшая степень неоднородности адсорбента, что применительно к адсорбции акцепторов, приводит к наиболее быстрому уменьшению электропроводности участков, характеризующихся наибольшими начальными значениями σ , и обуславливает в конечном итоге применимость выражения (2.31).

Таким образом, адсорбционная зависимость σ от P_{O_2} имеет вид

$$\sigma \approx \langle \sigma \rangle \approx \int_h \int_{[Me_*]_o} A(T) [Me_*]_o^{1/2} \left(1 + \frac{\Gamma k P_{O_2}}{h} \right)^{-1/2} f(h, [Me_*]_o) dh X \quad (2.34)$$

где $f(h, [Me_*]_o)$ - совместная плотность распределения толщины ветви и начальной концентрации сверхстехиометрического металла. Совершенно очевидно, что сколько-нибудь надежной информации ни о распределении h , ни о распределении $[Me_*]_o$, ни тем более о взаимосвязи этих распределений мы

не имеем. Предположение о нормальном логарифмическом распределении толщин мостиков, сделанное в [24], к сожалению, ни на чем не основано. Однако, принимая во внимание определяющую роль участков со средними значениями h и $[Me_*]_0$, для последадсорбционного значения σ с определенной степенью точности можно записать

$$\sigma \approx \frac{\langle \sigma_0 \rangle}{\sqrt{1 + \frac{P_{O_2}}{\langle P_C \rangle}}} \quad (2.35)$$

где $\langle \sigma_0 \rangle$ и $\langle P_C \rangle = \langle h \rangle / Gk(T)$ — средние значения соответствующих характеристик. В случае справедливости неравенства $P_{O_2} > \langle P_C \rangle$ получаем зависимость

$$\sigma \approx \langle \sigma_0 \rangle \langle P_C \rangle^{1/2} P_{O_2}^{-1/2}, \quad (2.36)$$

обычно наблюдаемую в эксперименте.

Отметим, что зависимости (2.24') и (2.36) справедливы для равновесной адсорбции именно молекулярных газов. Более того, эта зависимость оказывается справедливой и при адсорбции кислорода, растворенного в полярных жидкостях, таких, как H_2O , CH_3OH , C_4H_9OH , C_6H_{12} и т.д. [59]. Результаты этих исследований, связанных с изучением возможности детектирования следов кислорода в жидких средах, а также возможные механизмы явления будут подробно изложены в главе 4.

На основании рассмотренной модели нетрудно получить выражения, описывающие кинетику изменения электропроводности спеченного частично восстановленного оксидного адсорбента, при протекании прямой и обратной реакций уравнения (2.17). Расход сверхстехиометрических атомов металла, имеющий место при адсорбции O_2 , описывается уравнением

$$\frac{d[Me_*]}{dt} = -k_1 [Me_*] [O_2(\phi)], \quad (2.37)$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции. При протекании обратной реакции уравнение баланса будет иметь вид

$$\frac{d[Me_*]}{dt} = k_2 [(Me^{\delta+} O_2^{\delta-})_s], \quad (2.38)$$

где k_2 — константа скорости обратной реакции. Учитывая выражение (2.19), последнее уравнение можно переписать в виде

$$\frac{d[Me_*]}{dt} = k_2 h \{ [Me_*]_0 - [Me_*] \}. \quad (2.39)$$

Интегрирование уравнений (2.37) и (2.39) в предположении, что при протекании прямой реакции образования поверхностных комплексов $(Me^{\delta+} O_2^{\delta-})_s$ лимитирующей стадией является именно реакция взаимодействия кислорода с поверхностными атомами металла, а не образование физадсорбированного кислорода (т.е. полагая, что $[O_2(\phi)] = \text{const}$ и не меняется со временем), приводит к следующим выражениям для кинетики прямой и обратной реакций соответственно:

$$[Me_*] \approx [Me_*]_0 \exp\{-k_1 [O_2(\phi)] t\}, \quad (2.40)$$

$$\ln\left\{1 - \frac{[Me_*]}{[Me_*]_0}\right\} = -k_2 h t + \text{const}, \quad (2.41)$$

где $\text{const} \approx \ln\{k [O_2(\phi)] / (h + k [O_2(\phi)])\}$, $k = k_1/k_2$. Отсюда, предполагая, как и прежде, справедливость линейного закона адсорбции $[O(\phi)] \approx \Gamma P_{O_2}$, для кинетики изменения электропроводности при протекании прямой и обратной реакций получаем выражения

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \exp\left\{\frac{1}{2} k_1 \Gamma P_{O_2} t\right\}, \quad (2.42)$$

$$\ln\left\{1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2\right\} = -k_2 h t + \text{const}. \quad (2.43)$$

Отметим, что выражения (2.42) и (2.43) по отдельности могут описывать кинетику всего процесса (2.17), но лишь вдали от положения равновесия, т.е. когда второй процесс практически не проявляется. Как для прямой, так и для обратной реакции условием этого являются не очень большие времена t , а это означает, что в случае прямой реакции $\sigma(t)$ не должно сильно отличаться от σ_0 , а в случае обратной реакции — от равновесного значения σ_p , задаваемого выражением (2.21).

Учитывая все сказанное выше, а также то, что $\sigma_p \ll \sigma_0$, для кинетики изменения $\sigma(t)$, обусловленного протеканием прямой реакции, можно приблизительно записать

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \approx 1 + \frac{1}{2} k_1 \Gamma P_{O_2} t, \quad (2.44)$$

а в случае обратной

$$\ln\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) \approx -k_2 h t + \text{const}. \quad (2.45)$$

Выражения (2.44) и (2.45), как указывается в работе [48], прекрасно описывают экспериментально наблюдаемую кинетику изменения электропроводности спеченной и частично восстановленной пленки ZnO при адсорбции и десорбции молекулярного кислорода. Выражением (2.44) также удовлетворительно описывается и кинетика изменения σ при адсорбции O_2 на ZnO , поверхность которой обогащена донорами за счет фотолитического разложения ZnO в вакууме [74].

Общее выражение для кинетики изменения электропроводности, обусловленного адсорбцией O_2 в том случае, когда свой заметный отпечаток на ход всего процесса накладывают как прямая, так и обратная реакции, имеет вид

$$\sigma(t) \approx \sigma_0 \left(1 + \frac{P_{O_2}}{P_C}\right)^{-1/2} \sqrt{1 + \frac{P_{O_2}}{P_C} \exp\{-k_2 t (1 + \frac{P_{O_2}}{P_C}) h\}}. \quad (2.46)$$

При выполнении условия $P_{O_2} > P_C$ для кинетики $\sigma(t)$ получаем выражение

$$\sigma(t) \approx \sigma_0 \left(\frac{P_C}{P_{O_2}}\right)^{1/2} \sqrt{1 + \frac{P_{O_2}}{P_C} \exp\{-k_1 \Gamma P_{O_2} t\}}, \quad (2.47)$$

из которого видно, что чем больше давление кислорода в окружающем адсорбент объеме и чем выше температура, тем быстрее изменяется электропроводность адсорбента.

Для начальной скорости изменения электропроводности справедливо выражение

$$\frac{d\sigma}{dt}\Big|_{t \rightarrow 0} \approx -\frac{1}{2} \sigma_0 k_1 [O_2(\phi)], \quad (2.48)$$

которое в линейной области адсорбции, т.е. при справедливости изотермы Генри, имеет вид

$$\frac{d\sigma}{dt}\Big|_{t \rightarrow 0} \approx -\frac{1}{2} \sigma_0 k_1 \Gamma P_{O_2}. \quad (2.49)$$

Два последних выражения с очевидностью свидетельствуют о пропорциональности величины начальной скорости адсорбционного изменения электропроводности адсорбента концентрации адсорбированных на его поверхность частиц, или, в достаточно общем случае, концентрации этих частиц в окружающем объеме.

Указанный результат был положен в основу так называемого кинетического метода детектирования, впервые предложенного в работе Мясникова [75] более 30 лет тому назад. В этой работе было проведено экспериментальное сопоставление измерений относительных концентраций радикалов sn_3 в газовой фазе по стационарным значениям электропроводности и по начальной скорости ее изменения. Опыт показал прекрасное совпадение измеренных значений. На примере адсорбции метильных радикалов было установлено, что разрешающая способность такого метода составляет менее 10^7 частиц в кубическом сантиметре окружающего объема [75,76].

Рассмотренная модель изменения электропроводности частично восстановленных полупроводниковых оксидов, обусловленного адсорбцией молекулярных акцепторов, основана сугубо на локальном механизме хемосорбции [29]. Необходимо отметить, что установленным на примере адсорбции O_2 закономерностям изменения электропроводности адсорбента подчиняются и другие акцепторные молекулы, как, например, аммиак [77], иод [78,79], хлор, в отношении которых различными методами также установлено, что основной эффект их влияния на электропроводность адсорбента обусловлен их прямым взаимодействием со сверхстехиометрическими атомами металла. Коллективные эффекты, связанные с зарядением поверхности адсорбента и таким образом с искривлением дна зоны проводимости, обуславливающим изменение концентрации свободных носителей заряда, как указывалось выше, проявляются в таких системах очень слабо в силу большой степени дефектности частично восстановленных оксидов. Об этом же свидетельствуют и результаты упоминавшихся в разделе 1.12 опытов с атомарными пучками [80, 81]. Отсюда следует, что многие факторы, вносящие некоторую неопределенность в трактовку адсорбционных измерений, проводимых на оксидах с априорной приповерхностной областью обеднения, в рассматриваемом случае практически не имеют никакого значения.

В первую очередь это относится к перезарядке биографических поверхностных состояний и обусловленной этим возможной маскировке адсорбционного заряжения поверхности. В рассматриваемом случае частично восстановленных оксидов с большой степенью нестехиометричности поверхности, несмотря на то, что часть адсорбированного кислорода, возможно, образует заряженные поверхностные формы O_2^- и/или O^- (что, естественно, приводит и к возможности перезарядки биографических поверхностных состояний), основное изменение электропроводности, как однозначно показывают обсужденные эксперименты, вызывается не этими процессами, а малая толщина проводящихся ветвей обуславливает ко всему прочему сохранение плоских зон.

Пренебрежимая малость эффекта зарядения поверхности мостиков в совокупности с существованием в них плоских зон ответственна и за пренебрежимо малое влияние адсорбции на подвижность свободных носителей заряда. Например, проведенные в работе [46] комплексные исследования влияния адсорбции как акцепторных, так и донорных частиц на электропроводность, концентрацию и подвижность носителей тока показали, что адсорбционное изменение электропроводности спеченных в вакууме ZnO и tiO_2 обусловлено главным образом изменением концентрации свободных носителей заряда. В частности, исходя из измерений электропроводности и константы Холла при адсорбции O_2 на ZnO , было установлено, что при $\Delta\sigma/\sigma_0 = 0,1$ величина $\Delta n/n_0$, описывающая изменение концентрации носителей тока, составляет 90% относительного уменьшения электропроводности. Отметим, что, как следует из этой же работы, с увеличением концентрации хемосорбированных частиц вклад от изменения подвижности носителей в изменение электропроводности возрастает. Это, по всей видимости, связано с возможностью возникновения в некоторых ветвях проводящей сетки высоких энергетических барьеров и, таким образом, с увеличением "эффективного рассеяния" носителей тока при адсорбции акцепторов и с обратным процессом, т.е. с устранением высоких барьеров при адсорбции доноров.

Заметим, что, помимо рассмотренной кинетики изменения электропроводности (2.44)–(2.47), в эксперименте часто наблюдается (см. раздел 1.10) логарифмическая кинетика, подобная зависимости Зельдовича–Рогинского–Еловича [30, 65, 82, 83]:

$$\sigma(t) = A - B \ln(t + t'), \quad (2.50)$$

где A, B, t' – константы. Такого рода зависимость обычно объясняют исходя либо из существования неоднородности поверхности адсорбента по величине энергии активации адсорбции, либо из существования поверхностного барьера, препятствующего переходу электронов из зоны проводимости на поверхностные уровни адсорбционного типа.

Действительно, полагая, что поверхность адсорбента характеризуется равномерным распределением энергий активации адсорбции, мы приходим к кинетической изотерме Зельдовича–Рогинского–Еловича $N_0 \ln\{(t + t')/t'\}$, что и обеспечит нам при наличии прямого взаимодействия адчастиц с электронами проводимости или электрически активными дефектами выполнение зависимости (2.50). Такой механизм явления, основанный на модели легированного и частично компенсированного полупроводника, где в качестве компенсирующей примеси выступают адсорбированные акцепторы, предложен в работе [82]. Заметим, однако, что логарифмическая кинетика изменения электропроводности свойственна главным образом окисленным образцам. Это прямо подтверждается результатами Комуро [65], который показал, что зависимость типа (2.50) наблюдается лишь в случае практически стехиометрической поверхности, т.е. при существовании приповерхностного слоя обеднения основными носителями, и пропадает при обогащении приповерхностного слоя избыточными атомами металла. Однако и сама логарифмическая кинетика адсорбции кислорода также свойственна именно в достаточной степени окисленным оксидам [30]. Лишь результаты работы Еникеева [84], в которой прямо изучалось влияние адсорбции кислорода на высоту поверхностного барьера в ZnO , свидетельствуют о том, что логарифмическая кинетика изменения электропроводности, скорее всего, обусловлена влиянием поверхностного

барьера на кинетику электронных переходов между ПС адсорбционной природы и объемными зонами адсорбента, а не априорной неоднородностью поверхности.

Происхождение кинетики (2.50) за счет существования поверхностного барьера можно легко понять на основе результатов раздела 1.7. Действительно, при малых степенях заполнения поверхности вдали от положения равновесия кинетическое уравнение (1.54) может быть представлено в виде

$$\frac{dn_t}{dt} \approx K_{nt} N_{ta} \exp\{-\xi(t)\}, \quad (2.51)$$

где, как и прежде, N_{ta} - поверхностная концентрация хемосорбированных акцепторов; $n_t(t)$ - концентрация их заряженной формы в момент времени t . Для высоты поверхностного барьера при условии $n_t < n_B$, т.е. при достаточно большой плотности биографических ПС, степень заполнения которых мало чувствительна к адсорбции, имеем выражение

$$\xi(t) \approx \left(\frac{n_B + n_t}{\sqrt{2} N_B L_0} \right)^2 \approx \xi_0 \left(1 + 2 \frac{n_t}{n_B} \right), \quad (2.52)$$

где $\xi_0 = (n_B / \sqrt{2} N_B L_0)^2$, подстановка которого в (2.51) и приводит к уравнению типа уравнения Зельдовича-Рогинского-Еловича

$$\frac{dn_t}{dt} \approx A e^{-B n_t}, \quad (2.53)$$

решение которого имеет вид

$$n_t(t) = \bar{\alpha} \ln(t+t') - \beta. \quad (2.54)$$

Подстановка (2.54) в (1.45) ($\sigma \approx \sigma_0 - q\mu_n(n_t + n_B)$) приводит к выражению (2.50). Таким образом, логарифмическая кинетика изменения электропроводности при адсорбции кислорода, скорее всего, свойственна монокристаллическим и спеченным поликристаллическим образцам, характеризующимся практически стехиометрическим составом поверхности, т.е. существованием приповерхностной области обеднения по основному типу свободных носителей заряда. Подчеркнем, что в случае спеченных поликристаллических образцов, характеризующихся логарифмической кинетикой адсорбционного изменения электропроводности, основным типом межкристаллитных контактов должны являться мостики как закрытого, так и открытого типа, но обладающие приповерхностной областью обеднения.

2.4.2. Адсорбция молекулярных донорных частиц. Молекулярный водород. Оксид углерода

Вопрос о механизме изменения электропроводности окисного полупроводника под влиянием адсорбции донорных частиц, и в частности молекул горючих и восстановительных газов, на сегодняшний день окончательно не решен. Существует целый ряд поверхностных и объемных процессов, вызываемых адсорбцией таких газов, протекание которых приводит к изменению электропроводности адсорбента. В зависимости от природы адсорбента, условий его приготовления, а также от режима и условий протекания адсорбции тот или иной процесс или реакция будут определять изменение электропроводности и могут быть выбраны в качестве базового механизма работы сенсора. Как указывается в обзоре Клиффорда [54], в настоящее время принято считать,

что детектирование восстановительных и горючих газов посредством полупроводниковых оксидов осуществляется благодаря протеканию какого-либо из трех возможных процессов.

1. Восстановительные газы, взаимодействуя с адсорбированным в заряженной форме кислородом, образуют продукт, легко отдающий электрон в зону проводимости и быстро десорбирующийся [85-88]:

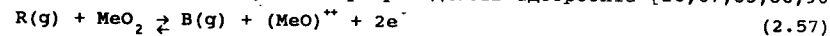


Здесь R - восстановительный газ; B - газообразный продукт. В случае полупроводника n -типа электропроводность адсорбента возрастает.

2. Восстановительный или горючий газ самостоятельно действует как донор электронов. Адсорбированные молекулы инжектируют электроны в зону проводимости и тем самым увеличивают электропроводность [85,86,89]:



3. Восстановительные или горючие газы благодаря участию в окислительно-восстановительных реакциях оказывают влияние на стехиометрию оксида и, следовательно, на концентрацию стехиометрических дефектов, обычно определяющих примесную электропроводность адсорбента [26,67,85,86,90],



или



где $F(v)$ - объемный F - центр.

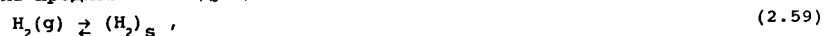
Совершенно очевидно, что в наиболее интересном для нас случае использования в качестве адсорбентов частично восстановленных спеченных оксидов основными процессами, влияющими на их электропроводность, будут реакции (2.56)-(2.58). Заметим, что речь идет о прецизионных исследованиях влияния очень малых концентраций исследуемого газа в известной (обычно нейтральной) среде. При этом в области умеренных температур главный вклад в изменение электропроводности будет давать процесс (2.56). Отметим, что эффекты изменения электропроводности адсорбента, обусловленные восстановительными процессами (2.57) или (2.58), наименее привлекательны в плане создания на их основе сенсоров соответствующих восстановительных газов, что связано с необратимостью указанных процессов и обусловленной этим возможностью достаточно быстрого появления невоспроизводимости результатов измерений. Что касается реакции восстановительных газов с хемосорбированным кислородом, присутствующим на поверхности адсорбента, то, как отмечается в [54], этот механизм является наиболее вероятным для хемосорбционного отклика полупроводниковых сенсоров типа "газового сенсора Тагучи" [91], при изготовлении которого осуществляется высокотемпературный отжиг на воздухе, а область их применения заключается в определении концентраций различных газов в воздухе. Отметим, однако, что механизм (2.55) в ряде случаев может быть ответственным за изменение электропроводности и используемых в наших исследованиях частично восстановленных оксидов. Это относится к исследованию различных физико-химических процессов, в которых наряду с восстановительными газами принимает участие и кислород.

Помимо указанных в обзоре [54] трех основных типов процессов, приводящих к изменению электропроводности оксидов при адсорбции на них частиц донорного типа, в частности восстановительных и горючих газов, с нашей точки зрения, существует и четвертый тип, ответственный за изменение

электропроводности оксидного адсорбента, наблюдаемое при адсорбции спиртов и некоторых других водородсодержащих соединений. В этом случае, как будет показано в разделе 4.5, оксид играет двоякую роль: является активным катализатором реакции дегидрирования и одновременно чувствительным элементом сенсора на атомарный водород, образующийся в ходе реакции. При этом именно данные о концентрации образующихся n-атомов позволяют судить о концентрации детектируемого газа.

Остановимся подробнее на указанных механизмах и на их экспериментальных обоснованиях.

Одной из первых частиц донорного типа, влияние адсорбции которой на электрофизику оксидных полупроводников к настоящему времени наиболее полно изучено, является молекулярный водород. В результате проведенных в работе [89] исследований были впервые установлены количественные закономерности, связывающие хемосорбцию водорода на частично восстановленном оксиде цинка с его электропроводностью. В этой же работе был предложен один из возможных механизмов увеличения электропроводности ZnO в присутствии водорода, связанный не с хемосорбцией молекулярного водорода, которая, как показали опыты, при низких температурах протекает без изменения электропроводности, а с вторичными процессами: диссоциацией H_2 на атомы и последующей ионизацией хемосорбированного атомарного водорода, приводящей к инжекции электрона в зону проводимости. Установлено, что заметное изменение электропроводности ZnO при адсорбции H_2 происходит при $t > 100^\circ C$, в то время как хемосорбция водорода на ZnO наблюдается даже при очень низких температурах ($-78^\circ C$) [92]. На основании детальных исследований процессов адсорбции и десорбции водорода в работе [89] была предложена следующая схема:



лимитирующей стадией которой является диссоциация H_2 . Считается, что при низких температурах имеет место лишь реакция (2.59), не приводящая к изменению электропроводности.

Исходя из исследования зависимости электропроводности от P_{H_2} , а также из исследования кинетики электропроводности при десорбции водорода, автором работы [89] было установлено, что, кроме процессов (2.59) - (2.61), имеет место и рекомбинация



приводящая к тому, что при равновесии все элементарные стадии могут быть изображены суммарной реакцией



Кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации электронов проводимости, а значит, и временную зависимость электропроводности, имеет вид

$$\frac{d\sigma}{dt} - \frac{d[e]}{dt} = k_1[H_2]_s - k_2[H_2]_s[e]. \quad (2.64)$$

Здесь k_1 и k_2 - кинетические постоянные прямого и обратного процессов (2.62), в качестве которых выступают диссоциация H_2 и рекомбинация иона водорода с электроном с последующей десорбцией соответственно.

Условие нейтральности в рассматриваемом случае имеет вид

$$h[e] = [H_2^+]_s + h[Me_*^+], \quad (2.65)$$

где, как и прежде, $[Me_*^+]$ - концентрация сверхстехиометрического цинка. В рассматриваемом в дальнейшем случае малых заполнений поверхности можно считать

$$[Me_*^+] \approx [Me_*^+]_0 = [e]_0,$$

где индекс "ноль" означает доадсорбционные концентрации. Итак, учитывая все сказанное выше, получаем

$$\frac{d(\sigma/\sigma_0)}{dt} = k'_1 - k'_2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 + k'_2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right), \quad (2.66)$$

где $k'_1 = k_1[H_2]_s/[e]_0$; $k'_2 = k_2[e]_0/h$.

Интегрируя (2.66) с начальными условиями $\sigma(t=0) = \sigma_0$, получаем

$$\text{Arth} \left(\frac{2(\Delta\sigma/\sigma_0) + 1}{\sqrt{1+4k'}} \right) = \frac{t}{2} k'_2 \sqrt{1+4k'} + \text{Arth} \left(\frac{1}{\sqrt{1+4k'}} \right), \quad (2.67)$$

где $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$; $k' = k'_1/k'_2 = (k_1/k_2) \left([H_2]_s/h[e]_0^2 \right)$.

Отсюда для кинетики прямой и обратной реакции (2.63) нетрудно получить следующие выражения:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = k_1[H_2]_s t, \quad (2.68)$$

$$\ln \left(1 + \frac{\sigma}{\Delta\sigma} \right) = k_2[e]_0 h t + \text{const}. \quad (2.69)$$

При установлении динамического равновесия имеем выражение, связывающее равновесное значение электропроводности с параметрами системы адсорбат-адсорбент:

$$\left(2 \frac{\Delta\sigma}{\sigma} + 1 \right)^2 = 4k' + 1. \quad (2.70)$$

В случае справедливости изотермы Генри, т.е. в области малых давлений H_2 , выражение (2.70) примет вид

$$\left(2 \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} + 1 \right)^2 = 4kP_{H_2} + 1. \quad (2.71)$$

Удовлетворительное согласие выражений (2.67) и (2.71) с опытом, а также соответствие независимое полученных опытных данных по кинетике изменения σ с данными по равновесию позволило автору работы [89] сделать вывод о том, что предложенный механизм влияния водорода на электропроводность полупроводников может быть одним из реально действующих механизмов. Теплота суммарной реакции (2.63), вычисленная из найденных значений, составила - 4,6 ккал.

Отметим, что при условии $4k \cdot P_{H_2} > 1$ выражение (2.71) принимает вид

$$\sigma \approx \sigma_0 \sqrt{k P_{H_2}}, \quad (2.72)$$

т.е. обнаруживает степенной закон, характерный вообще для зависимости величины хемосорбционного отклика электропроводности адсорбента от давления восстановительного или горючего газа [54].

Вывод работы [89] о недиссоциативном характере адсорбции водорода на полупроводниках типа ZnO при низких температурах (ниже 70°C) основывался на экспериментальных фактах, свидетельствующих о том, что атомы водорода, попадающие независимо извне на поверхность полупроводника, практически полностью ионизируются с малой энергией активации (- 2 ккал), причем изменение электропроводности в этом случае имеет место вплоть до -190°C [93]. Отметим, что при адсорбции молекулярного водорода энергия активации изменения электропроводности адсорбента составляет около 30 ккал [89].

Необходимо заметить, что в рассматриваемом случае, как и при адсорбции кислорода, главный вклад в изменение электропроводности обусловлен изменением концентрации носителей тока (в данном случае электронов проводимости). Только сейчас это обусловлено ионизацией поверхностных состояний донорного типа, образующихся при адсорбции. Возникающее при этом зарядение поверхности, как и прежде, практически не сказывается на величине электропроводности.

Отметим, что рассматриваемое влияние водорода на электропроводность не связано ни с восстановлением оксида, ни с объемным растворением водорода в оксиде. Первая возможность исключалась благодаря предварительному прогреву адсорбента в атмосфере водорода до установления стационарного значения электропроводности при температуре, превышающей максимальную температуру опыта ($T_{\text{прогрева}} - 400\text{--}420^\circ\text{C}$). Вывод об отсутствии в условиях опыта дополнительного растворения водорода или, во всяком случае, об отсутствии заметного влияния этого процесса на электропроводность адсорбента можно сделать на основании сопоставления полученных в [89] результатов с хорошо известными результатами по процессу растворения водорода в оксиде цинка [94,95]. Так, теплота суммарной реакции, приводящей к образованию свободных электронов, в случае растворения водорода составляет 3,2 эВ [95]. В то время как при рассматриваемом взаимодействии H_2 с ZnO порядка 0,2 эВ. Наблюдаемые при хемосорбции изменения электропроводности адсорбента, по порядку величины совпадающие с доадсорбционными значениями [89], свидетельствуют о том, что концентрация электронов проводимости изменяется почти в 2 раза. В том случае, когда подобное изменение концентрации носителей обусловлено процессом растворения, зависимость σ от P_{H_2} имеет вид $\sigma \sim P_{\text{H}_2}^{1/4}$ в отличие от наблюдаемой с показателем степени 0,5. Более того, как следует из [95], при $T - 400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} - 7 \div 8 \text{ Тор}$ (т.е. приблизительно при тех же условиях, что и в [89]) соответствующее изменение концентрации электронов проводимости составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что на 2 - 3 порядка меньше наблюдаемого в работе [89].

Остановимся теперь несколько подробнее на вопросе о предлагаемой в [89] недиссоциативной форме низкотемпературной хемосорбции H_2 . В пользу этого вывода, как отмечалось выше, свидетельствует совершенно иное поведение электропроводности адсорбента, наблюдаемое при адсорбции n-атомов [93]. Однако приблизительно в это же время в известной работе Эйшенса и других [96], исходя из изучения ИК-спектров поглощения адсорбированного на оксиде цинка водорода, делается вывод о том, что адсорбция водорода, приводя к переходу электронов с поверхностных кислородных ионов на 4s-уровни регулярных ионов цинка, обуславливает формирование

двух электронных связей он и ZnO:

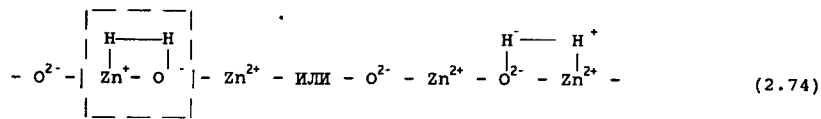


В качестве доказательства авторы работы [96] приводят тот факт, что появляющиеся при низкотемпературной адсорбции полосы поглощения близки к полосам валентных колебаний он и ZnH в газовой фазе, кроме того, результаты дейтерообмена также свидетельствуют об образовании групп он и ZnH. Между интенсивностями он- и ZnH-полос существует линейная зависимость, а отношение концентраций он- и ZnH-групп равно единице. Изучение зависимости интенсивности он- и ZnH-полос на одном и том же образце ZnO от количества водорода, адсорбированного при 30°C, позволило авторам работы [96] разделить кривую изменения интенсивности на три участка: первый участок, где, несмотря на идущую адсорбцию водорода, полосы он- и ZnH-групп не наблюдаются; второй участок - линейное возрастание интенсивности он- и ZnH-полос; третий участок - слабый, нелинейный рост интенсивности полос. Третий участок, по мнению авторов, связан с адсорбцией нейтрального водорода и образованием H^+ -ионов за счет процесса $\text{H}^+ + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Zn}^+$, т.е. перехода электрона с первоначально нейтрального n-атома на межузельный ион сверхстехиометрического цинка. Именно этот образующийся Zn^+ , по мнению Эйшенса и других, является ответственным за рост электропроводности при $T > 60^\circ\text{C}$, что наблюдается по убыванию фонового пропускания на свободных носителях.

Однако сопоставление целого ряда экспериментальных фактов опять же по ИК-спектроскопии адсорбции молекулярного и атомарного водорода, а также по изменению электропроводности адсорбента свидетельствует о более сложной картине явления. Например, в работе [97] наряду со спектрами поглощения адсорбированного молекулярного водорода были подробно исследованы спектры поглощения адсорбированных из газовой фазы атомов водорода. В случае, если H_2 адсорбируется диссоциативно, в спектре ZnO следовало бы ожидать появление тех же самых полос 3498 и 1708 см^{-1} или по крайней мере одной из них, что и при адсорбции n-атомов.

В действительности же по мере увеличения количества адсорбированных n-атомов наблюдалось усиление поглощения при 3672 см^{-1} , в то время как поглощение при 3498 и 1708 см^{-1} не только не возрастало, а, наоборот, ослабевало. Наряду с указанным изменением ИК-спектра наблюдалось увеличение электропроводности и убывание фонового пропускания. Необходимо отметить, что полоса 3672 см^{-1} сохранялась в ходе вакуумирования ZnO при комнатной температуре, в то время как в [97] и в [96] полосы, образующиеся при адсорбции H_2 , полностью исчезали при откачке при этой температуре. Еще одним фактом, по мнению автора работы [97], не укладывающимся в концепцию низкотемпературной диссоциативной адсорбции H_2 , является то, что указанные полосы 3498 и 1708 см^{-1} прослеживаются при адсорбции H_2 на ZnO даже в случае очень низких температур, порядка -150°C. Причем чем ниже температура, тем при меньшем давлении H_2 появляются данные полосы.

Для объяснения всей совокупности экспериментальных результатов можно, как указывается в [97], предположить, что в условиях низких температур H_2 адсорбируется на ZnO в форме, промежуточной между чисто молекулярной и чисто атомарной, по схеме [96,98]



Химическая связь в таких молекулах существенно разрыхлена, что, возможно, и предопределяет повышенную активность этой проявляющейся в ИК-спектрах формы адсорбированного водорода, например в реакциях гидрирования и дейтерообмена [96,99,100]. Именно наличие двух рядом расположенных атомов обуславливает вероятность локального переноса заряда между поверхностными ионами внутри одного адсорбционного комплекса без участия свободных электронов. С ростом температуры становится возможен разрыв ослабленной связи в адмолекуле H_2 и разбегание ZnH -и он-групп по поверхности. По мнению авторов работы [98], увеличение концентрации свободных носителей (т.е. рост электропроводности) может быть связан с рекомбинацией и последующей десорбцией атомов водорода, адсорбированных на Zn -ионах, приводящей к инжекции двух электронов от каждой пары в зону проводимости. Необходимо отметить, что, согласно данным работы [89], энергия активации изменения электропроводности ZnO при адсорбции молекулярного водорода составляет порядка 30 ккал/моль, что весьма близко к величине энергии активации диффузии (-1,12 эВ) водорода в оксиде цинка [94]. Исходя из этого не исключено, что столь высокая энергия активации изменения электропроводности при адсорбции молекулярного водорода может быть связана с необходимостью миграции водорода, адсорбированного на Zn -ионах, для образования с кислородными ионами решетки $(\text{O}-\text{H})^{2-}$ -групп, которые, согласно [67], действуют как простые доноры с малой энергией активации (так, в случае их концентрации ниже $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ энергия их ионизации составляет 0,051 эВ). Отметим, что указанный разрыв $\text{H}-\text{H}$ -связи, сопровождающийся ростом электропроводности адсорбента, может наблюдаться и при комнатной температуре под действием бомбардировки поверхности адсорбента потоком медленных электронов [101].

Малая энергия активации изменения электропроводности оксида цинка, наблюдаемая при адсорбции H -атомов (-0,08 эВ) [102], как раз и может соответствовать энергии ионизации $(\text{O}-\text{H})^{2-}$ -групп, образующихся при прямом взаимодействии H -атомов с O^{2-} -ионами решетки.

В ряде случаев адсорбция молекулярных газов может приводить к более сложной картине изменения электропроводности адсорбента. Это, в частности, наблюдается при адсорбции CO на оксидах металлов. Так, при адсорбции оксида углерода на TiO_2 при $t < 330 \text{ K}$ он действует как акцептор, а при более высоких температурах - как донор [33,103]. Эксперименты по термодесорбции обнаруживают при этом в окружающем адсорбент объеме некоторое количество CO_2 . Такое поведение CO на TiO_2 связывают с различными механизмами влияния CO на процесс образования точечных дефектов [33]. Образование поверхностных дефектов является, по всей видимости, важной стадией и в процессе изменения электропроводности ZnO при адсорбции CO [33,104]. Однако вполне ясной и однозначной картины, которая бы описывала принципы работы сенсора на CO , т.е. механизм отклика его электропроводности, на сегодняшний день не существует [25]. Виндшман и Марк [87] предложили микроскопическую модель явления, физической основой ко-

торой является окисление со присутствующим на поверхности оксида хемосорбированным кислородом с последующей эмиссией электрона в зону проводимости адсорбента. В этой работе была предпринята попытка объяснения следующих экспериментальных фактов: необходимость присутствия кислорода в окружающем объеме, т.е. детектирование восстановительного газа возможно лишь в неравновесной газовой смеси, в которой присутствуют как восстановительный детектируемый газ (CO , H_2 , гидрокарбонаты), так и кислород; существование "температурного окна", вне которого пропадает чувствительность сенсора, другими словами, существует температурный максимум отклика, т.е. относительное изменение электропроводности при напуске восстановительного газа сначала растет с ростом температуры, а затем падает до нуля при достаточно высоких температурах; наличие корневой зависимости $\sigma - P_R^{1/2}$, где P_R - парциальное давление восстановительного газа. Заметим, что относительно этой зависимости также существуют различные мнения. Например, Моррисон со ссылкой на "Фигаро-каталог газовых сенсоров" утверждает [105], что квадратно-корневая зависимость прекрасно аппроксимирует большинство известных результатов по влиянию восстановительных газов на электропроводность сенсоров на основе TiO_2 . Клиффорд [55] считает, что проводимость таких сенсоров связана с парциальным давлением восстановительных газов зависимостью $\sigma - P_R^\beta$, где β удовлетворяет условию $0 < \beta < 1$ и прямо пропорциональна температуре $\beta = \alpha T$. Мак Алеер с соавт. [25] утверждает, что для сенсоров на основе SnO_2 $0,3 < \beta < 0,8$. В работе Стрейслера и Рейса [106] предложены различные кинетические схемы, объясняющие указанную степенную зависимость с $0,5 < \beta < 1$. Тем не менее в основе всех этих работ лежит предположение о взаимодействии восстановительного агента с кислородом, адсорбированным на поверхности оксида, т.е. кислород служит в качестве своеобразного сенсibiliзатора, обеспечивающего изменение электропроводности.

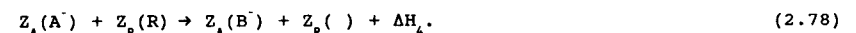
В работе [87] считается, что восстановительный газ R взаимодействует с хемосорбированным в заряженной форме кислородом, образующимся в результате процессов



где A - сенсibiliзирующий газ (кислород); $Z_A(\cdot)$ - центр его адсорбции (незанятый); $Z_A(A)$ и $Z_A(A^-)$ - соответственно нейтральная и заряженная формы адсорбированного A ; ΔH_1 - теплота адсорбции нейтральных частиц; ΔH_2 - теплота образования заряженной формы. Условием образования $Z_A(A)$ естественно является $\Delta H_1 \geq kT_0$, где T_0 - температура опыта. Электропроводность сенсора изменяется благодаря реакции восстановительного газа R с $Z_A(A^-)$, а именно, реагент адсорбируется в соответствии с реакцией



где $Z_R(\cdot)$ - место адсорбции; $\Delta H_3 \geq kT_0$. Мигрируя по поверхности, он достигнет $Z_A(A^-)$ и вступает в реакцию:



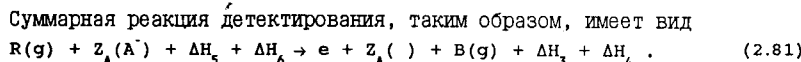
Хемосорбированный продукт реакции может характеризоваться более мелким расположением энергетического уровня относительно дна зоны проводимости по сравнению с $Z_A(A^-)$, что приводит к эмиссии электрона в зону проводимости в соответствии с реакцией



условием протекания которой является $|\Delta n_3| < |\Delta n_2|$. Конечной стадией всего процесса является десорбция продукта:



приводящая к регенерации свободных центров адсорбции сенсibiliзирующего газа А.



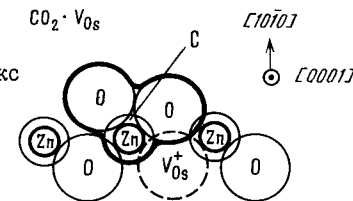
Суммарная реакция детектирования, таким образом, имеет вид Отсюда видно, что один электрон возвращается в зону проводимости при каждом акте образования вакантного места для адсорбции сенсibiliзатора. Так как центры адсорбции $Z_R(C)$ не входят в (2.81), то энергетика процесса не зависит от того, как происходит сближение r и A^- , т.е. от того, какой механизм рекомбинации (Ленгмюра-Хиншельвуда или Или-Ридила) имеет место.

Итак, предложенная модель объясняет наблюдаемое на опыте влияние CO на электропроводность ряда оксидов лишь при наличии кислорода в окружающем объеме. Также становится понятен факт существования относительно узкого температурного интервала, в котором наблюдается чувствительность адсорбента к CO . Это может быть связано с тем, что если рабочая температура T_0 мала, то продукты реакции (в случае CO) не будут десорбироваться (см. (2.80)), т.е. не будет возможна регенерация центров адсорбции кислорода. Если T_0 весьма велика, становится невозможна адсорбция как кислорода, так и восстановительного газа.

Что же касается зависимости $\sigma - P_R^{1/2}$, то для ее объяснения необходимы дальнейшие предположения. Например, в [106] предполагается, что полупроводник полностью обеднен, а на поверхности существуют две формы хемосорбированного кислорода, лишь одна из которых принимает участие в реакции с восстановительным газом. При этом скорость интерконверсии этих форм значительно меньше скорости поверхностной восстановительной реакции. Такая же картина явления предложена и в работе [105] для адсорбентов, характеризующихся высокими межкристаллитными барьерами, что обеспечивает значительное изменение электропроводности при небольшом изменении плотности поверхностного заряда. В работе [54] зависимость $\sigma - P_R^\beta$ выводят исходя из предположения, что восстановительный газ реагирует с физадсорбированным кислородом, причем адсорбция последнего соответствует изотерме Фрейндлиха, т.е. степень заполнения поверхности уже является степенной функцией парциального давления. Далее в шотткинском приближении определяется высота межкристаллитного барьера как функция степени заполнения поверхности кислородом, зависящей, естественно, от парциального давления взаимодействующего с ним восстановительного газа, находится зависимость электропроводности от давления восстановительного газа.

Во всех перечисленных моделях общей чертой является предположение об обязательном взаимодействии восстановительного газа именно с адсорбированным кислородом. Однако существуют и другие точки зрения. Так, в работах [107, 108] считается, что CO взаимодействует с решеточным кислородом, а роль адсорбированного кислорода сводится лишь к залечиванию образующихся при этом кислородных вакансий. А именно, адсорбция CO на $ZnO(10\bar{1}0)$ приводит к образованию точечного дефекта ($CO_2 \cdot V_O^+$) (рис. 2.12), который действует как слабый акцептор [107]. Десорбция молекул

Рис. 2.12. Адсорбционный комплекс на поверхности $ZnO(10\bar{1}0)$, образуемый при взаимодействии с CO [107]



CO_2 с этих мест приводит к образованию сильного донора V_O^+ - поверхностной вакансии кислорода. Таким образом, при совместной адсорбции CO и O_2 образуются донор V_O^+ и акцептор O_2^- , сильное кулоновское притяжение между которыми и может объяснить высокую каталитическую активность ZnO в плане окисления CO , максимум которой приходится на температурный интервал $200 - 300^\circ C$. Для скорости образования продукта в рассматриваемом случае имеем [107]

$$\Delta n(T, P_{CO}, P_{O_2}) = K(T) P_{CO}^{m_1} P_{O_2}^{m_2}, \quad (2.82)$$

где Δn - число молекул CO_2 , образующихся на единице поверхности в единицу времени; $K(T) = K_0 \exp(-E/kT)$ - константа скорости реакции; m_1 - порядок реакции относительно каждого компонента. Для m_1 и m_2 , исходя из кинетических данных, было установлено, что в области высоких температур ($T > 250^\circ C$) $m_1 = m_2 = 1/2$, в то время как в низкотемпературном диапазоне имеет место сложное поведение $m_1(T)$. Дробный порядок реакции, наблюдаемый при температуре $T \geq 300^\circ C$, может быть объяснен в предположении, что лимитирующей стадией всего процесса в этой области T является реакция "залечивания" вакансии V_O^+ :



Здесь O_s - адсорбированный кислород; O_V - решеточный. Предполагается, что компонента $(V_O^+ + e)$ образуется при быстром взаимодействии CO с решеточным кислородом O_V ;



откуда $m_1 = 1/2$. При высоких температурах ($-200^\circ C$) $m_2 = 1/2$ в силу преимущественно диссоциативного характера адсорбции O_2 . Отметим, что при дальнейшем росте температуры каталитическая активность падает, что объясняется, по мнению авторов работы [107], уменьшением концентрации V_O^+ и O_s .

При низких температурах лимитирующим процессом является реакция



управляемая сильным кулоновским взаимодействием между поверхностными донором и акцептором.

Исходя из того, что степени ионизации как доноров V_O^+ , так и акцепторов O_2^- весьма сильно зависят от парциальных давлений обоих компонентов, становится понятной наблюдаемая экспериментально сложная температурная зависимость величины m_1 от соотношения давлений P_{O_2} / P_{CO} [33].

Итак, на примере CO хорошо видно, что механизм изменения электропроводности сенсора при адсорбции восстановительных газов может быть весьма и весьма сложным. Это лишний раз подчеркивает тот факт, что в основе создания сенсора на те или иные газы, обладающего заданными характеристиками, должна быть заложена хорошо изученная физико-химическая картина влияния адсорбции выбранного газа на электрофизику адсорбента.

2.4.3. Адсорбция атомарных и радикальных частиц

Сопоставление экспериментальных данных по влиянию адсорбции различных частиц на электропроводность оксидных адсорбентов приводит, как указывалось в разделе 1.11, к выводу о том, что существенную роль в этом явлении играет реакционная способность адсорбирующихся частиц. В связи с этим выводом возник вопрос о влиянии на электрофизические свойства оксидных полупроводников адсорбции таких химически активных частиц, как свободные атомы и радикалы [1,34,76,93]. Ожидалось, что адсорбция этих частиц на оксидных адсорбентах вызовет значительно большие изменения электропроводности, чем адсорбция молекулярных частиц. Опыт подтвердил сделанный вывод [93]. Электропроводность тонких пленок оксидов металлов (ZnO , TiO_2 , CdO и других) под влиянием адсорбции на них активных частиц изменяется самым существенным образом даже в том случае, если концентрация этих частиц в пространстве, окружающем адсорбент, составляет всего лишь $10^6 - 10^8$ частиц/ cm^3 . В результате проведенных исследований было установлено, что указанным методом могут быть идентифицированы свободные атомы водорода [48,109-111], кислорода [112,113], азота [114], атомы многих металлов [115], а также простейшие свободные радикалы: алкильные [76], амино- и иминогруппы [116,117], гидроксильные [118] и другие радикалы. Все вопросы, касающиеся экспериментального изучения при помощи метода полупроводниковых сенсоров поведения свободных атомов и радикалов в гетерогенных системах, будут детально рассмотрены в главе 3. В настоящем разделе мы приведем вывод соотношений, связывающих величину и кинетику изменения электропроводности полупроводникового адсорбента с концентрацией активных частиц в окружающем сенсор объеме. Как и прежде, в качестве адсорбентов рассматриваются используемые в указанных экспериментах частично восстановленные спеченные оксиды различных металлов. Опыт показал, что часть из названных частиц при взаимодействии с оксидными адсорбентами n-типа увеличивают их электропроводность (атомы водорода и атомы металлов), часть же из них, напротив, ее уменьшают (атомы N, O, C_2H_2 , CH_2 , CH_3). Причем эти изменения электропроводности при повышенных температурах адсорбентов обратимы, а при низких температурах необратимы. Прогрев адсорбента при $t = 300 \div 350^\circ C$ приводит к полному возврату электропроводности к ее доадсорбционному значению. Этот результат коррелирует с данными по ЭПР - исследованиям адсорбированных атомов и радикалов, которые свидетельствуют о малой прочности связи адсорбированных радикалов с поверхностью адсорбента [119].

Причиной столь большой активности атомов и радикалов в плане изменения электропроводности адсорбентов является, с нашей точки зрения, их высокая химическая активность [93]. А именно, акцепторы электронов, такие, как атомы кислорода, азота, метильные радикалы и другие, весьма охотно взаимодействуют с поверхностными дефектами, в качестве которых выступают сверхстехиометрические атомы собственного металла или примесного, т.е. с донорами электронов, что, естественно, как и в случае адсорбции молекулярных акцепторов, приводит к уменьшению электропроводности адсорбента, но с существенно большей величиной эффекта.

Что же касается адсорбции таких активных частиц, как атомы водорода и металлов (доноры электронов), то эти частицы, напротив, попадая на по-

верхность оксидов, легируют их, увеличивая поверхностную концентрацию доноров электронов, что, естественно, приводит к увеличению проводимости адсорбента.

Высокая химическая активность адсорбирующихся атомов и радикалов проявляется не только в их взаимодействии с центрами адсорбции, но и во взаимодействии между собой, а также с налетающими из газовой фазы активными частицами и материнскими молекулами [120]. Высокая эффективность протекания этих процессов приводит к тому, что адсорбция активных частиц не достигает своего равновесного значения, т.е. равновесно-адсорбционного заполнения поверхности не достигается, но на достаточно больших временах устанавливается стационарное значение, обусловленное выравниванием скоростей прямого и обратного процессов, ответственных за заполнение поверхности адсорбированными частицами и за их удаление с поверхности. Например, в случае адсорбции радикалов, образующих на поверхности оксидов нестойкие металлоорганические соединения, такими процессами, приводящими к удалению адчастиц, могут быть [120] десорбция радикалов, их химическое взаимодействие с радикалами и молекулами из окружающего адсорбент объема, поверхностная рекомбинация адсорбированных радикалов.

Естественно, что процесс адсорбции радикалов, сопровождающийся их взаимодействием со сверхстехиометрическими атомами металла, вызывает уменьшение электропроводности адсорбента. Тот факт, что именно дефекты такого рода являются центрами адсорбции радикалов, обладающих значительной величиной сродства к электрону, на сегодняшний день можно считать доказанным. Об этом свидетельствуют многочисленные эксперименты по влиянию легирования поверхности атомами металла на величину адсорбции активных частиц [1,121], об этом же свидетельствует и характер кинетики изменения электропроводности при адсорбции радикалов [34,120,121]. Наконец, об этом свидетельствует тот факт, что адсорбция свободных радикалов приводит к значительному ослаблению интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных атомами металлов, предварительно адсорбированными на поверхности оксидов [122]. Итак, как и в случае молекулярных акцепторов, уменьшение электропроводности полупроводникового оксида n-типа, наблюдаемое при адсорбции таких радикалов, может быть обусловлено уменьшением концентрации сверхстехиометрического металла-донора электронов проводимости. Обратный процесс, приводящий к росту электропроводности адсорбента, связан, помимо обычной десорбции, проявляющейся и в случае валентно-насыщенных частиц, с гибелью радикалов, обусловленной их поверхностной рекомбинацией и их химическим взаимодействием с молекулами и радикалами, приходящими из объема, окружающего адсорбент [112].

Учитывая все сказанное выше для скорости изменения концентрации хемосорбированных радикалов, образующих нестойкие металлоорганические поверхностные соединения, получаем выражение

$$\frac{dN_g}{dt} = k'N_v(N_{so} - N_g) - k''N_g - k'''N_g^2 \quad (2.86)$$

Первый член $k'N_v(N_{so} - N_g)$ описывает скорость образования адсорбированных комплексов; $N_g = [(R^{\delta-} \dots Me^{\delta+})_g]$; N_v - концентрация радикалов в объеме или, что, возможно, более правильно, их концентрация в преадсорбционном состоянии, в качестве которого может выступать и физадсорб-

ция; N_{So} - концентрация мест хемосорбции, т.е. концентрация атомов сверхстехиометрического металла. Считая, что $N_{\text{So}} \approx h [\text{Me}_*]_0$, где h - толщина мостика, $[\text{Me}_*]_0$ - объемная доадсорбционная концентрация сверхстехиометрического металла, мы тем самым подчеркиваем, что практически все межузельные атомы металла, существующие в мостике, в силу малости h и высокой подвижности этих дефектов могут быть доступны адсорбирующимся частицам. Таким образом, $N_{\text{So}} - N_{\text{S}} \approx h [\text{Me}_*]_0 - N_{\text{S}} \approx h [\text{Me}_*]$, где $[\text{Me}_*]$ - текущее значение объемной концентрации доноров, пропорциональное, как указывалось выше, квадрату электропроводности адсорбента.

Второй и третий члены уравнения (2.86) описывают кинетику гибели радикалов, соответствующую указанным выше процессам, протекающим по закону первого и второго порядков в отношении хемосорбированных радикалов. Отметим, что константа скорости k' может зависеть от концентрации свободных радикалов в объеме.

Вводя обозначения: $x = N_{\text{S}}/N_{\text{So}}$, $k_1 = k' N_{\text{V}}$, $k_2 = k_1 + k''$, $k_3 = k'''$, перепишем уравнение (2.86) в виде

$$\frac{dx}{dt} = k_1 - k_2 x - k_3 x^2, \quad (2.87)$$

решение которого удовлетворяет выражению

$$\ln \frac{(x_1 - x)(-x_2)}{x_1(x - x_2)} = -\sqrt{\lambda} t, \quad (2.88)$$

где x_1 и x_2 - корни квадратного трехчлена $k_1 - k_2 x - k_3 x^2$, представляющие собой точки устойчивого и неустойчивого состояний равновесия:

$$x_1 = \frac{-k_2 + \sqrt{\lambda}}{2k_3}; \quad x_2 = -\frac{k_2 + \sqrt{\lambda}}{2k_3}, \quad \text{где } \lambda = k_2^2 + 4k_1k_3 > 0. \quad (2.88')$$

Несложный анализ движения изображающей точки по фазовой траектории (рис. 2.13) показывает, что x_1 представляет собой стационарную концентрацию хемосорбированных радикалов, соответствующую заданным внешним условиям.

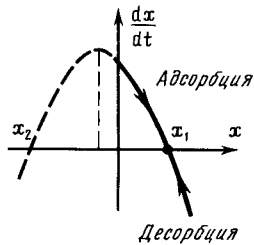


Рис. 2.13.
Фазовая траектория системы

Выражение (2.88) может быть представлено в виде

$$\text{arth} \left(\frac{k_2 + 2k_3 x}{\sqrt{\lambda}} \right) = \frac{\sqrt{\lambda}}{2} t + \text{arth} \left(\frac{k_2}{\sqrt{\lambda}} \right) \quad \text{при } x < x_1, \quad (2.89)$$

или

$$\text{arth} \left(\frac{\sqrt{\lambda}}{k_2 + 2k_3 x} \right) = \frac{\sqrt{\lambda}}{2} t + \text{arth} \left(\frac{k_2}{\sqrt{\lambda}} \right) \quad \text{при } x > x_1, \quad (2.90)$$

используем при обработке экспериментальных данных [34, 112].

Решением уравнений (2.88') - (2.90), описывающих кинетику образования хемосорбированных радикалов при их взаимодействии с избыточными атомами металла при учете обратного процесса - гибели радикалов, является выражение

$$N_{\text{S}}(t) = N_{\text{So}} \frac{1 - \exp\{-\sqrt{\lambda} t\}}{1 + \gamma \exp\{-\sqrt{\lambda} t\}}. \quad (2.91)$$

Здесь $N_{\text{So}} = x_1 N_{\text{So}}$ - стационарная концентрация хемосорбированных радикалов ($R^{\delta \cdot} \dots \text{Me}_*^{\delta \cdot}$)_S; $\gamma = x_1 / (-x_2) < 1$. Для кинетики уменьшения электропроводности в этом случае с учетом соотношений

$$N_{\text{S}} = ([\text{Me}_*]_0 - [\text{Me}_*]) h \quad (2.92)$$

и

$$\sigma = A(T) \sqrt{[\text{Me}_*]} \quad (2.93)$$

нетрудно получить выражение

$$\sigma(t) = \left[\sigma_0^2 - (\sigma_0^2 - \sigma_{\infty}^2) \frac{1 - \exp\{-\sqrt{\lambda} t\}}{1 + \gamma \exp\{-\sqrt{\lambda} t\}} \right]^{1/2} \quad (2.94)$$

где σ_{∞} - стационарное значение электропроводности адсорбента.

В двух предельных случаях, отличающихся соотношением величин стационарной концентрации хемосорбированных радикалов и начальной электропроводности адсорбента, выражение (2.94) принимает следующий вид:

$$\sigma(t) \approx \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \frac{1 - \exp\{-\sqrt{\lambda} t\}}{1 + \gamma \exp\{-\sqrt{\lambda} t\}} \quad \text{при } \sigma_{\infty} \approx \sigma_0, \quad (2.95)$$

$$\sigma(t) \approx \sigma_{\infty} e^{-\frac{\sqrt{\lambda}}{2} t} \left[1 + \left(\frac{\sigma_0}{\sigma_{\infty}} \right)^2 e^{\sqrt{\lambda} t} \right]^{1/2} \quad \text{при } \sigma_{\infty} \ll \sigma_0. \quad (2.96)$$

Учитывая, что при любых t имеет место неравенство $\gamma \exp\{-\sqrt{\lambda} t\} < 1$, выражение (2.95) на малых временах ($\sqrt{\lambda} t < 1$) может быть представлено в виде

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} \approx \frac{\sqrt{\lambda}}{2} t. \quad (2.97)$$

Учитывая, что в этом случае текущие значения σ не сильно отличаются от σ_0 , выражение (2.97) при небольших t удовлетворительно аппроксимирует экспериментально установленную кинетическую зависимость

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} \approx \gamma t, \quad (2.98)$$

наблюдаемую при адсорбции атомарного азота [123]. Что касается стационарных значений электропроводности σ_{∞} , то, как видно из выражений (2.88) и (2.92), (2.93),

$$1 - \left(\frac{\sigma_{\infty}}{\sigma_0} \right)^2 = \frac{\sqrt{\lambda} - K_2}{2K_3}, \quad (2.99)$$

откуда, вспоминая, что $K_1 = K N_v$, $K_2 = K N_v + k''$, нетрудно получить:

$$\bar{a} = \frac{\Delta\sigma \cdot \sigma_0}{\sigma_\infty^2} \approx \frac{K'}{K} N_v, \quad (2.100)$$

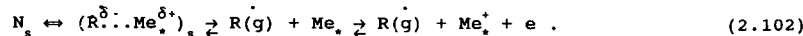
где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_\infty$. Выражение (2.100) справедливо либо при $k'' > k'$, т.е. при слабом проявлении процесса рекомбинации хемосорбированных радикалов по сравнению с их гибелью по закону реакции первого порядка, либо, наоборот, при $k'' > k'$, но в случае либо весьма малых концентраций радикалов в объеме: $N_v < (k'')^2 / k'(2k'' - k') = N_{v2}$, либо уже при их очень большой концентрации: $N_v > 2(2k'' - k') / k' = N_{v1}$. Очевидно, что оба этих случая также гарантируют преимущественное протекание гибели адсорбированных радикалов по реакции первого порядка в отношении их по-

В том случае, когда $k'' > k'$ и $N_{v1} < N_v < N_{v2}$, т.е. в случае средних объемных концентраций радикалов и рекомбинационного механизма их гетерогенной гибели, для величины, характеризующей стационарную электропроводность адсорбента, получаем выражение

$$\bar{a} = \frac{\Delta\sigma \cdot \sigma_0}{\sigma_\infty^2} \approx \sqrt{\frac{K'}{K} N_v}. \quad (2.101)$$

Отметим, что выражения, аналогичные (2.100) и (2.101), полученные в работе [120], нашли свое экспериментальное подтверждение во многих системах свободный радикал-оксидный адсорбент [1,34,57,120].

Исчезновение адсорбированных радикалов с поверхности полупроводникового адсорбента приводит к увеличению электропроводности последнего за счет высвобождения атома металла и последующей его ионизации:



Считая, что и в этом случае лимитирующей стадией является распад поверхностного комплекса $(R^{\delta-} \dots Me_s^{\delta+})_s$, а не установление электронного равновесия при ионизации примеси, кинетика процесса может быть описана тем же уравнением (2.86), однако с другими начальными условиями, соответствующими "десорбционной области" кривой фазовой траектории на рис.2.13, т.е. $dn_s/dt < 0$. Обычно процесс гибели радикалов, а точнее, обусловленную этим кинетику изменения электропроводности адсорбента исследуют при резком исчезновении радикалов из объема, окружающего адсорбент. В этом случае $N_v = 0$ и решением уравнения (2.87) является

$$x(t) = x_{\max} \frac{K_2}{K_3} \frac{\exp(-K_2 t)}{\left(x_{\max} + \frac{K_2}{K_3}\right) - x_{\max} \exp(-K_2 t)}, \quad (2.103)$$

где x_{\max} - концентрация хемосорбированных радикалов (в единицах N_{s0}) в начальный момент протекания обратного процесса. В эксперименте это (в зависимости от метода генерации радикалов) может быть момент выключения источника света, нити накаливания и т.п. (см., например, [1]). В начальные моменты времени после выключения источника генерации радикалов, удовлетворяющие условию $K_2 t < 1$, для концентрации хемосорбированных радикалов справедливо выражение

$$N_s(t) \approx N_{s\max} \frac{1 - K t}{1 + \frac{N_{s\max}}{N_{s0}} K_3 t} \quad (2.104)$$

и для кинетики увеличения электропроводности адсорбента получаем следующее выражение:

$$\sigma(t) \approx \sigma_\infty + \frac{1}{2} \frac{\sigma_0^2}{\sigma_\infty} \psi \frac{(K_2 + \psi K_3) t}{1 + \psi K_3 t}, \quad (2.105)$$

$$\psi = (\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2) / \sigma_0^2,$$

которое в случае пренебрежимости процессом рекомбинации хемосорбированных радикалов, что возможно при условии $\sigma_\infty \leq \sigma_0$, принимает вид

$$\sigma(t) \approx \sigma_\infty \left(1 + \frac{\sigma_0 \Delta\sigma}{\sigma_\infty^2} K_2 t\right). \quad (2.106)$$

Заметим, что в выражениях (2.105) и (2.106) в качестве $N_{s\max}$ (т.е. концентрации хемосорбированных радикалов в момент выключения источника генерации) использовано N_{s0} , т.е. считается, что процесс хемосорбции к этому моменту времени уже вышел на стационар.

В этом случае для начальной скорости увеличения электропроводности адсорбента ($t < K_2^{-1}$), обусловленного процессами гибели радикалов, получаем выражение

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\sigma_\infty}{2} \left(\frac{\sigma_0^2}{\sigma_\infty^2} - 1 \right) \frac{\left(1 - \frac{\sigma_0^2}{\sigma_\infty^2}\right) K_3 + K_2}{1 + \left(1 - \frac{\sigma_0^2}{\sigma_\infty^2}\right) K_3 t}, \quad (2.107)$$

откуда

$$\frac{d\sigma}{dt} \Big|_{t=0} \approx \frac{\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2}{2\sigma_\infty} \left[K_2 + \left(1 - \frac{\sigma_0^2}{\sigma_\infty^2}\right) K_3 \right]. \quad (2.108)$$

Из выражения (2.108) видно, что в различных предельных случаях, отличающихся законом гибели хемосорбированных радикалов (мономолекулярная или бимолекулярная реакция в отношении их концентрации), скорость изменения электропроводности при выключении источника генерации радикалов пропорциональна их концентрации, существовавшей в окружающем объеме до момента выключения. Действительно, так как $\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2 - N_{s0} = (\sqrt{\lambda} - K_2) / 2K_3$, то в случае $K_2 > K_3(\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2) / \sigma_0^2$ получаем

$$\frac{d\sigma}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{\sqrt{\lambda} - K_2}{2K_3} K_2 - K_1 - N_v. \quad (2.109)$$

Если $K_2 < K_3(\sigma_0^2 - \sigma_\infty^2) / \sigma_0^2$, то

$$\frac{d\sigma}{dt} \Big|_{t=0} = \left(\frac{\sqrt{\lambda} - K_2}{2K_3} \right)^2 K_3 - \left(\sqrt{\frac{K_1}{K_3}} \right)^2 K_3 - K_1 - N_v. \quad (2.110)$$

Заметим, что указанной пропорциональности удовлетворяет и начальная скорость изменения электропроводности при адсорбции радикалов. Действительно, используя выражение (2.94), получаем

$$\frac{d\sigma}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{\sqrt{\lambda} - K_2}{2K_3} \sqrt{\lambda}, \quad \text{откуда при } K_2 > 4K_1K_3$$

$$\left. \frac{d\sigma}{dt} \right|_{t=0} = k_2 \frac{K_1}{K_2} - k_1 - N_v \quad (2.111)$$

В противоположном случае при $k_2 < 4k_1k_3$

$$\left. \frac{d\sigma}{dt} \right|_{t=0} = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} \sqrt{k_1k_3} - k_1 - N_v \quad (2.112)$$

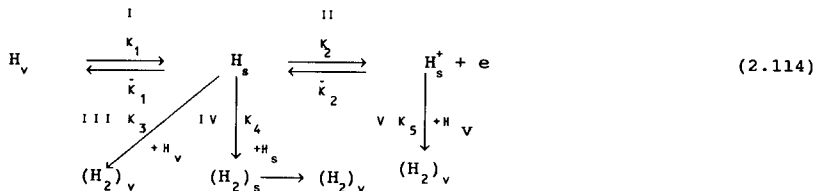
Итак, строгое решение кинетического уравнения, описывающего изменение электропроводности полупроводника при адсорбции радикалов, позволяет заключить, что информация о концентрации радикалов в окружающей адсорбенте может быть получена из измерений как стационарных значений электропроводности, устанавливающихся по прошествии определенного времени после включения источника генерации радикалов, так и из измерений начальных скоростей изменения электропроводности при включении или выключении потока радикалов, обрабатывающего поверхность адсорбента, т.е.

$$\left(\frac{a}{a_0} \right) = \left(\frac{v}{v_0} \right)_{пр} = \left(\frac{v}{v_0} \right)_{обр} = \left(\frac{N_v}{N_{v0}} \right) = \left(\frac{R_v}{R_{v0}} \right) \quad (2.113)$$

где, как и прежде, $a = \sigma \Delta\sigma/\sigma^2$; σ - стационарное значение электропроводности; $v_{пр}$ и $v_{обр}$ - начальные скорости изменения электропроводности $(d\sigma/dt)_{t \rightarrow 0}$ при включении и выключении потока радикалов; $(N_v / N_{v0}) = (R_v / R_{v0})$ - относительная концентрация радикалов. Все величины, заключенные в круглые скобки, представляют собой относительные значения соответствующих параметров.

Противоположное рассмотренному случаю изменение электропроводности адсорбента происходит при адсорбции таких активных частиц, как атомы водорода и металлов [115, 124, 125]; к аналогичному эффекту приводит и радиоллиз углеводородов [126] за счет образования и хемосорбции n-атомов. И в этих случаях как скорость адсорбционного изменения электропроводности, так и величина ее стационарного значения определяются совокупностью процессов, сопровождающих хемосорбцию [127].

Многочисленные эксперименты по адсорбции n-атомов, выполненные на различных оксидах как монокристаллического, так и поликристаллического типа, однозначно доказали существование на поверхности оксидов заряженной и незаряженной форм хемосорбированных n-атомов [89, 109, 102, 110, 125, 128]. Исходя из обширного экспериментального материала, в работе [127] была впервые предложена следующая схема, непротиворечиво описывающая хемосорбцию n-атомов:



где, как и прежде, индексы s и v означают соответственно адсорбированное

и свободное состояния. На основании того, что вопрос об идентификации хемосорбированного состояния атомарного водорода достаточно подробно рассматривался в разделе 2.4.2, остановимся более подробно на величине и кинетике изменения электропроводности поликристаллического, спеченного в восстановительной среде адсорбента, обусловленного адсорбцией n-атомов.

В общем виде решение, описывающее протекание процесса по схеме (2.114), весьма громоздко. Действительно, описание кинетики изменения электропроводности при адсорбции n-атомов потребует исследования поведения динамической системы на плоскости следующего вида:

$$\frac{d[H_s]}{dt} = k_1[H_v] \left(1 - \frac{[H_s]}{[H_{s0}]} \right) + \bar{k}_2[H_s^+][e] - k_2[H_s] \left(1 - \frac{[H_s]}{[H_{s0}]} \right) - k_3[H_v][H_s] - \bar{k}_4[H_s^2] \quad (2.115)$$

$$\frac{d[H_s^+]}{dt} = k_2[H_s] \left(1 - \frac{[H_s^+]}{[H_{s0}^+]} \right) - \bar{k}_2[H_s^+][e] - k_5[H_v][H_s^+] \quad (2.116)$$

которое, хотя и может быть проведено стандартным способом [125], тем не менее может быть с достаточной степенью точности заменено более простым и наглядным анализом схемы (2.114) в различных предельных случаях, соответствующих различным температурам t и концентрациям свободных n-атомов $[H_v]$.

Для начала рассмотрим такую область t и $[H_v]$, где можно пренебречь обратным процессом в ступени II и побочными процессами III - v, приводящими к поверхностной рекомбинации n-атомов, т.е. рассмотрим более простую схему:



Очевидно, что скорость накопления n_s на поверхности определяется в этом случае выражением

$$\frac{d[H_s]}{dt} = k_1[H_v](1-\theta) - k_2[H_s](1-\theta') \quad (2.118)$$

где $\theta = [H_s] / [H_{s0}]$ - степень заполнения поверхности n_s -атомами; $[H_{s0}]$ - максимально возможное заполнение поверхности хемосорбированным водородом, т.е. число его центров адсорбции; θ' - степень заполнения поверхности n-атомами, хемосорбированными в заряженной форме. Заметим, что и в данном конкретном случае основное изменение электропроводности мостиков обусловлено "легирующим действием" n-атомов, в качестве вновь образующихся доноров могут выступать, как отмечалось выше, $(o-n)^{2-}$ -группы, возникающие при взаимодействии n-атомов с кислородными ионами решетки. Малые толщины мостиков h в этом случае приводят к тому, что возможные эффекты заряжения поверхности практически не приводят к загибу зон и не влияют ни на кинетику процесса, ни на перенос носителей тока. Считая, что в рассматриваемой области t и $[H_v]$ $\theta \ll 1$, нетрудно показать, что решением уравнения (2.118) является выражение

$$\theta = \frac{k_1 [H_v]}{\bar{k}_2 \frac{[H_{s0}]}{[H_{s0}^+]}} \left[1 - \exp \left\{ -k_2 \left(1 + \frac{k_1 [H_v]}{\bar{k}_2 \frac{[H_{s0}]}{[H_{s0}^+]}} \right) t \right\} \right] \quad (2.119)$$

Учитывая, что $[H_s^*]$ представляет собой концентрацию хемосорбированных в заряженной форме н-атомов, т.е. н-атомов, образующих двухэлектронную связь с поверхностью, имеем

$$[H_s^*] = ([e] - [e]_0)h, \quad (2.120)$$

где $[e]$ и $[e]_0$ - текущая и начальная концентрации электронов проводимости. Отсюда и из кинетики, описывающей стадию II схемы (2.117), следует

$$\frac{d[e]}{dt} = \gamma \frac{d\sigma}{dt} = K_2 [H_s] h^{-1}, \quad (2.121)$$

откуда, учитывая выражение (2.119), получаем

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\alpha [H_v]}{1 + \beta [H_v]} \left[1 - \exp\left\{-K_2(1 + \beta [H_v])t\right\} \right], \quad (2.122)$$

где $\alpha = (h \gamma)^{-1} K_1 = q \dot{v} K_1 h^{-1}$; q - заряд электронов; \dot{v} - подвижность носителей тока; $\beta = K_1 / K_2 [H_{so}]$. Из (2.122) видно, что на начальных временах $t < [K_2(1 + \beta [H_v])]^{-1}$ $d\sigma/dt \approx \alpha K_2 [H_v] t$, а при $t > [K_2(1 + \beta [H_v])]^{-1}$ значения скорости электропроводности выходят на стационар

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\alpha [H_v]}{1 + \beta [H_v]}. \quad (2.123)$$

В области достаточно высоких температур, когда справедливо условие $[H_v] \ll K_2 [H_{so}] / K_1$, выражение (2.123) принимает более простой вид:

$$\frac{d\sigma}{dt} \approx \alpha [H_v], \quad (2.124)$$

откуда следует, что относительная концентрация н-атомов в окружающем адсорбент объеме может быть выражена через скорость изменения его электропроводности следующим образом:

$$\frac{[H_v]_1}{[H_v]_2} = \frac{(d\sigma/dt)_1}{(d\sigma/dt)_2}. \quad (2.125)$$

В более общем случае, описываемом выражением (2.123), для относительной концентрации н-атомов получаем

$$\frac{[H_v]_1}{[H_v]_2} = \frac{\tau_2 - \gamma}{\tau_1 - \gamma}, \quad (2.126)$$

где $\gamma = \beta/\alpha$; $d\sigma/dt \approx 1/\tau$.

Условие $d\sigma/dt = \text{const}$ сохраняется лишь в течение достаточно короткого промежутка времени, после чего $d\sigma/dt$ начинает уменьшаться, что при достаточно высоких температурах обусловлено проявлением обратной реакции ступени II и гибелью н-атомов за счет реакций III, IV и обратной реакции ступени I. Указанное обстоятельство приводит к тому, что вместо схемы (2.117) для достаточно высоких температур следует рассматривать схему (2.114), предположив при этом, что лимитирующей стадией изменения электропроводности является ступень II. Это следует из малости (при повышенных температурах) как энергии активации стадии I, так и стационарной концентрации H_s -атомов, устанавливающейся, таким образом, достаточно быстро.

Связь между стационарными концентрациями свободных н-атомов в объеме и хемосорбированными H_s -атомами будет определяться тем, какая из реакций (III, IV или обратная I) в данных условиях опыта является доминирующей.

В том случае, когда доминирует обратная реакция I, эта связь будет иметь вид

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1}{\bar{k}_1}, \quad (2.127)$$

свидетельствующий о том, что при высоких концентрациях $[H_v]$ степень заполнения поверхности H_s -атомов перестает зависеть от концентрации н-атомов в объеме.

Если доминирующей является реакция III, то

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1}{K_3} [H_v], \quad (2.128)$$

и, наконец, для реакции IV, выступающей в качестве доминирующего процесса, получаем выражение

$$\frac{\theta^2}{1-\theta} = \frac{k_1}{K_4} [H_v], \quad (2.129)$$

которое в случае $\theta \ll 1$ принимает вид

$$\theta \approx \left(\frac{k_1}{K_4} \right)^{1/2} \sqrt{[H_v]}. \quad (2.130)$$

Таким образом, заполнение поверхности адсорбента H_s -атомами может либо не зависеть от изменения $[H_v]$, либо изменяться пропорционально $[H_v]^{1/2}$ или $[H_v]$. Первую ситуацию следует ожидать в случае больших концентраций $[H_v]$ и при больших степенях заполнения поверхности, вторая ситуация имеет место при достаточно больших степенях заполнения поверхности и малых $[H_v]$ и определяется главным образом подвижностью H_s -атомов, третья ситуация имеет место при малой величине энергии связи H_s -атомов с поверхностью адсорбента.

Для скорости изменения концентрации электронов проводимости имеем уравнение

$$\frac{d[e]}{dt} = k_2 [H_s] - \bar{k}_2 [H_s^*] [e]. \quad (2.131)$$

Исходя из сказанного выше, считаем, что стационарное значение $[H_s]$ устанавливается очень быстро и определяется одним из выражений (2.127) - (2.130). Учитывая условие электронейтральности (2.120)

$$h \cdot [e] = [H_s^*] + [Me_s^*] h = [H_s^*] + [e]_0 h,$$

где $[Me_s^*]$, как и прежде, концентрация сверхстехиометрических атомов металла, уравнение (2.131) можно переписать в виде

$$\frac{d[e]}{dt} = K_2 [H_s] - \bar{K}_2 ([e] - [e]_0) [e] h, \quad (2.132)$$

решением которого является выражение

$$\text{arth} \frac{2 \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} + 1}{\sqrt{1+4K'}} = \frac{1}{2} K' t \sqrt{1+4K'} + \text{arth} \frac{1}{\sqrt{1+4K'}}, \quad (2.133)$$

где $K = \frac{K_2}{\bar{K}_2 h} \frac{[H_s]}{[e]_0^2}$; $K' = \bar{K}_2 [e]_0 h$, описывающее кинетику изменения электропроводности адсорбента. Путем предельных переходов легко показать, что кинетика прямой реакции II ступени описывается выражением

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = K_1 t, \quad (2.134)$$

где $k_1' = k_2[H_2]/[e]_0$, а кинетика обратной реакции - выражением

$$\ln\left(1 + \frac{\sigma_0}{\Delta\sigma}\right) = K_2' + \text{const}, \quad (2.135)$$

где $K_2' = h\bar{k}_2[e]_0$; $\text{const} = \ln(1 + \sigma_0/\Delta\sigma_{\text{max}})$.

Для стационарных значений электропроводности уравнение (2.132) приводит к выражению

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0^2} = k, \quad (2.136)$$

где $k = K_2(\bar{v}q)^2 [H_2]/\bar{k}_2\sigma_0^2 h$. Заметим, что в силу выражений (2.127 - 2.130) зависимость измеряемого на опыте параметра $\Delta\sigma/\sigma_0^2$ от концентрации $[H_2]$ может быть как линейной, так и корневой. Забегая вперед, (подробно это будет показано в главе 3), укажем, что при не слишком больших концентрациях n-атомов наблюдается корневая зависимость

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0^2} = \text{const}\sqrt{[H_2]} \quad (2.137)$$

и относительное изменение концентрации атомов водорода в объеме реакционного сосуда может быть выражено через стационарное значение электропроводности адсорбента следующим образом:

$$\frac{[H_2]_1}{[H_2]_2} = \left\{ \frac{(\Delta\sigma)_1}{(\Delta\sigma)_2} \right\}^2. \quad (2.138)$$

Полученные выражения, описывающие кинетику и величину отклика электропроводности оксидного адсорбента при адсорбции атомарного водорода, в общем случае остаются справедливыми и для адсорбции любых радикальных частиц донорного типа. Однако в каждом конкретном случае доминирующим процессом, определяющим как кинетику, так и стационарные значения электропроводности, может быть любой из процессов схемы (2.114), определяемый спецификой конкретной системы [129].

Например, в случае адсорбции атомов металлов [46, 115, 130-132] экспериментально установлено, что кинетика изменения электропроводности ZnO под влиянием паров металлов вплоть до стационарного значения хорошо описывается выражением

$$\Delta\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \mu e^{-\alpha t}, \quad (2.139)$$

где $\Delta(\sigma/\sigma_0) = (\sigma_\infty/\sigma_0) - (\sigma/\sigma_0)$.

Эта зависимость становится очевидной, если, как и в случае адсорбции атомов водорода, считать, что изменение σ контролируется скоростью перехода адсорбированных атомов металла, концентрация которых $[Me_s]$ считается постоянной, в заряженную форму Me_s^+ :

$$\frac{d\sigma}{dt} = K_1[Me_s] \left(1 - \frac{[Me_s^+]}{[Me_s^+]_{\infty}}\right) = K_1[Me_s] \left(1 - \frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_\infty}\right). \quad (2.140)$$

Интегрирование уравнения (2.140) приводит к выражению (2.139) со следующими значениями параметров: $\alpha = K_1[Me_s]/\Delta\sigma_\infty$, $\mu = \Delta\sigma_\infty/\sigma_0$.

В главе 3 будет подробно описана экспериментальная проверка получен-

ных в этом разделе выражений, связывающих концентрации активных частиц в окружающем адсорбент объеме с изменением его электропроводности в стационарном и кинетическом режимах, а также экспериментальные доказательства справедливости предположений, сделанных при выводе указанных выражений.

Итак, мы подробно рассмотрели различные теоретические модели влияния адсорбции молекулярных, атомарных и радикальных частиц на электропроводность полупроводниковых адсорбентов разных кристаллических типов. Особое внимание было уделено спеченным и частично восстановленным оксидным адсорбентам, характеризующимся мостиковым типом межкристаллитных контактов с преимущественным содержанием мостиков открытого типа, что обусловлено широким применением именно такого типа адсорбентов в качестве чувствительных элементов сенсоров, используемых в наших физико-химических исследованиях.

Адсорбция частиц различного типа приводит к изменению электропроводности таких мостиков главным образом за счет локального химического взаимодействия адсорбирующихся частиц с электрически активными дефектами, являющимися донорами электронов, и приводящего, таким образом, к уменьшению их концентрации либо, наоборот, к увеличению за счет образования новых дефектов подобного типа. В обоих случаях, как было показано выше, существуют достаточно простые и легко проверяемые на опыте соотношения, связывающие как начальные скорости изменения электропроводности, так и величины установившихся ее стационарных значений с концентрацией адсорбирующихся частиц в окружающем адсорбент объеме.

Наличие в большом числе случаев линейной зависимости между указанными величинами и позволило обосновать два метода детектирования - стационарный и кинетический. Уже из самого названия становится ясно, что первый метод позволяет по измеряемым в опыте стационарным величинам адсорбционных изменений электропроводности адсорбента судить о концентрациях детектируемых частиц, второй позволяет получить эту же информацию исходя из измерений начальной кинетики изменения электропроводности.

Наибольшее распространение в наших исследованиях получил именно кинетический метод детектирования, предложенный в работе [75]. Преимущества этого метода перед методом измерения стационарной электропроводности, помимо экспрессности получения данных, заключаются в том, что он в ряде случаев позволяет получать информацию о концентрации детектируемых частиц даже при протекании каких-либо поверхностных реакций, в которых эти частицы принимают непосредственное участие. Простейший пример - поверхностная рекомбинация, изучение которой по стационарному методу детектирования просто невозможно. Однако главным преимуществом кинетического метода является возможность очень длительного использования адсорбента без регенерации его поверхности. Это обусловлено тем, что при таком методе детектирования для измерения поверхности активного элемента сенсора адсорбентом, необходимое для измерения текущего значения $(d\sigma/dt)_{t_0}$, чрезвычайно мало по сравнению со стационарным заполнением, соответствующим объемной концентрации детектируемых частиц. Важность этого момента подчеркивается введением понятия "критической емкости адсорбента", определяющей число возможных измерений, в пределах которого не нарушается начальная пропорциональность между величиной сигнала сенсора и кон-

центрации детектируемых частиц. Совершенно очевидно, что число измерений, которое можно провести без регенерации поверхности адсорбента при использовании кинетического метода, несопоставимо больше числа измерений, допускаемых стационарным методом.

Все эти и другие вопросы, связанные как с экспериментальным обоснованием самих методов детектирования, так и с опытной проверкой приведенных выше соотношений между величинами сигналов сенсора и концентрациями детектируемых частиц, будут подробно рассмотрены в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясников И.А. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1975. Т. 20. С. 19-32.
2. Бутурлин А.И., Габуззян Т.А., Голованов Н.А. и др. // Зарубеж. электрон. техника. 1983. Т. 10. С. 3-29.
3. Мясников И.А., Мамникова Г.В. // ДАН СССР. 1964. Т. 159. С. 894-903.
4. Мамникова Г.В., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1362-1369.
5. Лившиц А.И., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Там же. 1978. Т. 52. С. 2953-2960.
6. Jap. Pat. Gaz. 75-23317. Aug. 1975.
7. Nitta M., Haradome M. // IEEE Trans. Electron Devices. 1979. Vol. 26. P. 247-249.
8. Morrison S.R. // Sensors and Actuat. 1987. Vol. 12. P. 425-438.
9. Lalause R., Bui N.D., Pijolat C. // Chemical sensors: Anal. Chem. Symp. Ser. / Ed. T. Seiyama et al. Amsterdam: Elsevier, 1983. Vol. 17. P. 47-62.
10. Morrison S.R. // Sensors and Actuat. 1982. Vol. 2. P. 329-343.
11. Elias L., Ogrzyzlo E.A. // Canad. J. Chem. 1959. Vol. 37. P. 1680-1688.
12. Advani G.J., Jordan A.G. // J. Electron. Mater. 1980. Vol. 9. P. 29-34.
13. Harris L.A. // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127. P. 2657-2664.
14. Okamoto H., Obayashi H., Kudo T. // Solid State Ionics. 1980. Vol. 1. P. 319-331.
15. Лобашкина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. С. 1434-1439.
16. Злозных В.М., Мясников И.А., Саввин Н.Н. // Там же. 1985. Т. 280-924. С. 920.
17. Мясников И.А., Поспелова И.Н., Корейская Т.А. // Там же. 1968. Т. 179. С. 645-651.
18. Хатсон А.Р. Полупроводники / Под ред. Н.Б. Хеннея. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 466-497.
19. Милосердов И.В., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1975. Т. 224. С. 1352-1358; 1976. Т. 227. С. 387-391.
20. Kobayashi T., Haruta M., Sano H., Nakane M. // Sensors and Actuat. 1988. Vol. 13. P. 339-352.
21. Мясников И.А., Григорьев Е.И., Цивенко В.И. // Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 161-205.
22. Сузарев В.Я. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 2429-2437.
23. Сузарев В.Я., Мясников И.А. // Там же. 1986. Т. 60. С. 2385-2392.
24. Веекманс Н.М. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. Vol. 74. P. 31-45.
25. McAleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O., Williams D.E. // Ibid. 1987. Vol. 83. P. 1323-1331.
26. Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971. 383с.
27. Vaidyarov S., Mark P. // Surface Sci. 1972. Vol. 30. P. 53-58.
28. Core J.O., Campbell I.D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. Vol. 69. P. 1-13.
29. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979. 257с.
30. Barry T.I., Stone F.S. // Proc. Roy. Soc. A. 1960. Vol. 255. P. 124-129.
31. Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1982. 507с.
32. Gopel W., Rucker G., Feierabend R. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. P. 3447-3462.
33. Gopel W. // Prog. Surface Sci. 1985. Vol. 20. P. 9-46.
34. Мясников И.А. Исследования хемосорбции свободных радикалов на окисных полупроводниковых адсорбентах и изучение элементарных актов некоторых радикальных процессов: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1965, 273с.
35. Nahn E.J. // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. P. 855.

36. Фервей Е.В. Полупроводниковые материалы. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 466с.
37. Сузарев В.Я., Лобашкина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 405-502.
38. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 417с.
39. Цивенко В.И., Назаров Л.Т. // ДАН СССР. 1951. Т. 78. С. 749-755.
40. Лобашкина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. и др. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 1719-1723.
41. Шейнман М.К., Шик А.Я. // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. С. 209-233.
42. Винников А.Я., Мешков А.М., Савушкин В.Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 2989-2995; 1982. Т. 24. С. 1352-1363; 1985. Т. 27. С. 1929-1937.
43. Pashley D.W., Stowell M.T., Jacobs M.N., Law T.J. // Philos. Mag. 1964. Vol. 10. P. 127-135.
44. Мэтьюз Дж.У. Физика тонких пленок. М.: Мир, 1970. Т. 4. С. 167-212.
45. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 483с.
46. Агаян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 980-984, 1292-1301, 2904-2908.
47. Чистяков В.В., Сузарев В.Я., Мясников И.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 2305-2312.
48. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 1721-1728.
49. Гутман Э.Е., Мясников И.А., Давтян А.Г. и др. // Там же. 1976. Т. 50. С. 590-603.
50. Amiques P., Teichner S.J. // Discuss. Faraday. Soc. 1966. Vol. 41. P. 362-375.
51. Ihokura K. // New Mater. and New Proces. 1981. Vol. 1. P. 43-55.
52. Jones A., Jones T.A., Mann B., Firth J.G. // Sensors and Actuat. 1984. Vol. 5. P. 75-83.
53. Kroger F.A. Nonstoichiometric oxides. / Ed. O. Toft. Sorensen: Acad. Press, 1981. 529 p.
54. Clifford P.K. // Chemical sensors: Anal. Chem. Symp. Ser. / Ed. T. Seigama et al. Amsterdam: Elsevier, 1983. Vol. 17. P. 135-136.
55. Clifford P.K., Tuma D.J. // Sensors and Actuat. 1983. Vol. 3. P. 233-242, 255-261.
56. Мясников И.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957. Т. 21. С. 192-205.
57. Гутман Э.Е. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 801-808.
58. Сузарев В.Я., Мясников И.А. // Там же. 1987. Т. 61. С. 577-592.
59. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т. 55. С. 1278-1282, 1283-1291, 2053-2058, 2059-2068.
60. Tanaka K., Blyholder G. // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76. P. 3184-3187.
61. Спиридонов К.Н., Крылов О.В. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1975. Т. 16. С. 7-11.
62. Gutierrez J., Cebollada F., Elvira C. et al. // Mater. Chem. and Phys. 1987. Vol. 18. P. 265-277.
63. Казанский В.В. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1973. Т. 15. С. 77-84.
64. Казанский В.В., Ниваша В.В., Шаммов Б.Н. // ДАН СССР. 1969. Т. 188. С. 112-119.
65. Коширо М. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. Vol. 48. P. 756-761.
66. Завьялова Л.М., Мясников И.А., Завьялов С.А. // Хим. физика. 1982. Т. 6. С. 473-478.
67. Томас Д. Полупроводники / Под ред. Н.Б. Хеннея. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 242-321.
68. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. М.: Наука, 1967. 364с.
69. Мясников И.А. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках / Под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М.: Мир, 1969. С. 110-147.
70. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 467с.
71. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1983. Vol. 45. P. 574-596.
72. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 295с.
73. Сузарев В.Я., Чистяков В.В. // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 264-271.
74. Arijis E., Cardon F., Maenhout-Van der Vorst V. // J. Solid State Chem. 1973. Vol. 6. P. 326-333.
75. Мясников И.А. // Тр. II Всесоюз. совещ. по радиац. химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 699-701.
76. Мясников И.А., Болыгин Е.В. // ДАН СССР. Т. 135. С. 1164-1172.
77. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 3-8.
78. Агаян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. 1980. Т. 54. С. 2704-2707.

79. Laroch S., Tarkevich T. // Surface Sci. 1970. Vol. 20. P. 192-203.
80. Мясников И.А., Гутман Э.У., Забъялов С.А., Рыльцев Н.В. // V СОВ.-ЯП. семинар по катализу. Ташкент: Фан, 1979. С. 268.
81. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 381-386.
82. Matthews H.E., Kohnke E.E. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. Vol. 29. P. 653-661.
83. Еникеев Э.Х., Марголис Л.Я., Рогинский С.З. // ДАН СССР. 1959. Т. 129. С. 372-380.
84. Еникеев Э.Х. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1960. Т. 10. С. 88-113.
85. Seiyama T., Kagawa S. // Anal. Chem. 1966. Vol. 38. P. 1069-1081.
86. Heiland G. // Sensors and Actuat. 1982. Vol. 2. P. 343-352.
87. Windischmann., Mark P. // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126. P. 627-632.
88. Morooka Y., Ozaki A. // J. Catal. 1966. Vol. 5. P. 116-120.
89. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. С. 841-857.
90. Logothetis E.M., Park K., Meitzler A.H., Land K.R. // Appl. Phys. Lett. 1975. Vol. 26. P. 209-222.
91. Taguchi N. Inc. US Pat. # 3676820, July 11. 1972.
92. Taylor H., Ling S. // J. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. P. 1306-1315.
93. Мясников И.А. // ДАН СССР. 1958. Т. 120. С. 1298-1306.
94. Mollwo E. // Ztschr. Phys. 1954. Bd. 138. S. 478-489.
95. Thomas D.G., Lander J.J. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. P. 1136.
96. Eischens R.P., Pliskin W.A., Low J.D. // J. Catalys. 1962. Vol. 1. P. 180.
97. Саввин Н.Н. Механизм адсорбции атомов, радикалов и некоторых простых молекул на окислах металлов по данным электропроводности и ИК-спектроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1980. 104с.
98. Платонов В.В., Третьяков И.Е., Филлимонов В.Н. // Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. Т. 2. С. 99.
99. Гутман Э.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А., Лившиц А.И. Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 29.
100. Гутман Э.Е., Лившиц А.И., Мясников И.А., Саввин Н.Н. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 995.
101. Панеш А.М., Мясников И.А. // Там же. 1965. Т. 39. С. 2326.
102. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 1097.
103. Rocker G.: Ph.D. Thes. Montana State Univ. Bozeman, 1985.
104. Якерсон В.И., Лафер Л.И., Рубеништейн А.М. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1975. Т. 16. С. 49-68.
105. Morrison S.R. // Sensors and Actuat. 1987. Vol. 11. P. 283-292.
106. Strassler S., Reis A. // Ibid. 1983. Vol. 4. P. 465.
107. Esser P., Felerabend R., Gopel W. // Ber. Bunsenges. Ges. Phys. Chem. 1981. Bd. 85. S. 447-459.
108. Бабоева М.А., Быстрова Д.С., Цыганенко А.А. // Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. Т. 9. С. 69-106.
109. Heiland G. // Ztschr. Phys., 1957. Bd. 148. S. 15-28.
110. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1966. Т. 167. С. 625-633.
111. Villermaux J., Lede J., Chery D. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 65. P. 1963-1970.
112. Мамникова Г.В., Мясников И.А. // Кинетика и катализ, 1969. Т. 10. С. 328-335.
113. Nahr H., Hoinkes H., Wilsch H. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. P. 3022-3028.
114. Цибенко В.И., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2664-2667.
115. Мясников И.А., Большун Е.В. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 182-189.
116. Цибенко В.И., Мясников И.А. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1970. Т. 14-26.
117. Цибенко В.И., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 1844-1857.
118. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Там же. 1972. Т. 46. С. 1016-1026.
119. Казанский В.Б. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968. Т. 12. С. 36-73.
120. Мясников И.А., Большун Е.В., Гутман Э.Е. // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 867-872.
121. Мясников И.А. // Вестн. АН СССР. 1973. Т. 8. С. 40-56.
122. Агаян Б.С., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 2965-2971.
123. Цибенко В.Н. Исследование адсорбции атомов азота и азотородных радикалов на окисных адсорбентах методом электропроводности: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1973. 136с.
124. Поспелова И.Н., Мясникова И.А. // ДАН СССР. 1966. Т. 170. С. 1372-1379.
125. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 1990-1997.
126. Мясников И.А. // ДАН СССР. 1964. Т. 155. С. 1407-1412.
127. Мясников И.А., Поспелова И.Н. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 567-572.
128. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Там же. 1980. Т. 54. С. 2516-2520.
129. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981. 443с.
130. Табатадзе Д.Г., Мясников И.А., Дембровский М.А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 821-827.
131. Табатадзе Д.Г., Большун Е.В., Мясников И.А. // Там же. 1970. Т. 44. С. 1804-1809.
132. Мясников И.А., Большун Е.В., Райда В.С. // Там же. 1973. Т. 48. С. 2349-2355.

3.1. Техника изготовления чувствительных элементов

и способы применения сенсоров для детектирования активных частиц

Подавляющее большинство гетерогенных химических и физико-химических процессов сопровождаются образованием на поверхности твердого тела промежуточных частиц – свободных атомов и радикалов, а также электронно- и колебательно-возбужденных молекул, время жизни которых в адсорбированном состоянии τ определяется свойствами окружающей среды, адсорбата и температурой. Во многих случаях τ разных частиц существенным образом влияет как на скорость, так и на избирательность гетерогенных и гетерогенно-гомогенных физико-химических процессов. В связи с этим большой интерес представляет возможность детектирования поверхностных активных частиц, определения их свойств и концентрации на поверхности того или иного катализатора и адсорбента.

Достижение указанной цели даже в малой степени является трудной задачей с точки зрения как качественного определения наличия на поверхности активных частиц при обычных термодинамических условиях, так и особенно количественного дифференцированного анализа их природы и роли в том или другом гетерогенном процессе.

В настоящее время существуют методы, которые позволяют наблюдать некоторые из видов этих частиц в обычных термодинамических условиях и следить за их превращениями, например такой универсальный метод, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), чувствительность которого составляет практически 10^{14} частиц/см³ [1]. Указанная чувствительность, однако, для исследования физико-химических процессов, протекающих в газах, жидкостях и в особенности на границе раздела с твердым телом, далеко не достаточна, тем более если речь идет о детектировании химически наиболее активных частиц, а именно свободных простейших радикалов и атомов. Что же касается возбужденных молекулярных или атомных частиц на поверхности твердого тела, то эта задача до сих пор является архитрудной, так как в этих условиях времена их релаксации по физическим и химическим каналам [2] составляют в ряде случаев исчезающе малые величины, достаточные, однако, для того, чтобы вступить во взаимодействие как с самим твердым телом, так и с адсорбированным на нем слоем молекул, атомов и радикалов.

Кроме указанного выше метода, во многих случаях с успехом могут быть применены спектроскопические, электронные, а также кинетические методы, требующие, во-первых, тщательного приготовления специальных препаратов, а во-вторых, связанные со многими экспериментальными трудностями, в особенности, если эксперимент необходимо проводить *in situ*.

Лишь вскользь упомянутым здесь методам анализа в литературе посвящен целый ряд оригинальных статей и монографий [3], поэтому в нашу задачу не входит их описание, а лишь сравнение возможностей этих физико-химических методов с методами полупроводниковых детекторов (ППД) или сенсо-

ров (ППС), которые успешно развиваются и имеют уникальные перспективы в самых различных областях химии, физики и биологии, а также для решения ряда технических, экологических и других задач.

Столь обширные возможности метода ППС связаны с простотой изготовления и применения его чувствительных элементов, а также с их поистине огромной чувствительностью по отношению к адсорбции на них химически активных частиц разной природы и строения.

Многочисленные исследования широкозонных оксидных полупроводников, изготовленных в виде достаточно тонкого монокристалла или спеченной на диэлектрической подложке тонкой пленки, показали, что в случае применения таких оксидов, как ZnO, TiO₂, SnO₂, CdO и др., можно без предварительной активации адсорбатов с достаточной точностью определять сверхмалые концентрации таких активных молекул, атомов и радикалов, как O₂, Cl₂, Br₂, J₂, H₂, H, N, O, OH, Cl, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, NH₃, NH и др., а также атомов многих металлов – Na, Ag, Zn, Cd, Pb, Fe, Pd, Pt и др.

Среди указанных оксидов широкое применение для детектирования активных частиц в различных фазах нашел оксид цинка, изготовленный в виде либо тонкого монокристалла [4], либо тонкой спеченной пленки. В качестве носителя-подложки целесообразно использовать, как показал опыт, достаточно чистый плавленый кварц, керамику, ситаллы. Стекло быстро отравляет нанесенную полупроводниковую пленку, существенно изменяя ее первоначальные электрофизические характеристики, особенно при нагревании стеклянной подложки с нанесенной пленкой оксида, что связано, очевидно, с диффузией в пленку из стекла посторонних "отравляющих" примесей.

В зависимости от задачи эксперимента чувствительные элементы сенсоров изготавливаются в виде пластинок толщиной 2–4 мм различной формы (круглые, квадратные, прямоугольные) и, как правило, небольших размеров (линейные размеры колеблются от менее 1 до 10 мм). Указанные пластины либо полируются, либо для лучшей адгезии оксида поверхность делается матовой. В соответствии с формой и назначением чувствительного элемента с помощью специальной платиновой пасты в соответствующих местах наносятся миниатюрные контакты, к которым затем привариваются тонкие платиновые отводы, которые при необходимости могут вакуумно пропаиваться через стенки экспериментальных ячеек.

На подготовленные подложки оксид цинка наносится в виде пасты, изготовленной из тонкой взвеси предварительно тщательно очищенного и перемолотого в агатовой ступке препарата. Нанесенный полупрозрачный слой высушивается и затем постепенно в хорошем вакууме (без масла и ртути!) нагревается до 350°С при постоянном контроле роста его электропроводности. Прогрев при 350°С прекращается, когда электропроводность образца устанавливается постоянной. Пленки оксида после этой операции в тех же условиях "промываются" чистым (пропущенным через палладиевый фильтр) водородом, который затем откачивается до постоянного значения электропроводности пленки. Приготовленный таким образом чувствительный элемент из оксида цинка готов к работе.

Недостатком описанного метода изготовления полупроводниковой пленки оксида цинка является ее малая прочность в отношении быстрого нагрева и охлаждения, а также сотрясения пленки, например, быстрым впуском газов или откачкой и т.п. Такая пленка со временем отслаивается от подложки и трескается, после чего она непригодна к использованию.

Нанесение пленки оксида методом седиментации или электрофореза из водного, спиртового или бензольного раствора также позволяет получить достаточно тонкую и весьма чувствительную к адсорбции указанных выше частиц пленку, однако и в этом случае механическая прочность пленки оказывается недостаточной.

Наиболее надежным и контролируемым способом нанесения оксидных пленок является либо распыление слоя оксида (например, лазерным лучом), либо на тщательно подготовленную чистую кварцевую подложку в хорошем вакууме 10^{-7} - 10^{-8} Тор (без масла и ртути!) путем испарения из танталовой лодочки напыляется тонкая металлическая пленка цинка (сопротивление ее обычно составляет 5-10 Ом), которая затем окисляется в потоке чистого кислорода, а также воздуха в течение 4-5 ч при температуре 500°C . После указанных операций полупрозрачная пленка оксида цинка "промывается" и прогревается в водороде при 350°C , затем водород откачивается, сопротивление пленки оксида колеблется от 10 до 20 кОм в вакууме. Подготовленная таким образом пленка полупроводникового оксида весьма прочна и может использоваться в лабораторной или технологической установке при условии отсутствия отравляющих ее газов и даже их следов (паров минеральных кислот, фосфидов, арсенидов, многих сернистых соединений и др.). При необходимости длительного хранения приготовленных пленок лучше всего использовать чистую атмосферу водорода, азота и инертных газов. Указанные условия хранения связаны с тем обстоятельством, что в присутствии кислорода даже при комнатной температуре и при малых его количествах сопротивление пленки медленно и необратимо растет в связи с окислением на ее поверхности сверхстехиометрических атомов цинка - примесных центров электропроводности оксида цинка. Заметим, однако, что только лишь малая часть из них не поддается восстановлению при нагревании пленки в водороде. Кроме того, в присутствии кислорода пленка быстрее "старееет", т.е. необратимо ухудшается ее чувствительность к адсорбции различных активных частиц. Это связано, очевидно, с необратимыми структурными изменениями, вызванными окислительными процессами, приводящими в конце концов пленку к растрескиванию и резкому возрастанию ее сопротивления, что делает сенсор непригодным к работе, так как реабилитировать его в этом случае не удается.

Среди существующих способов измерения электрофизических величин в случае применения ИПС широкое распространение в лабораторной практике и на технологических линиях получили два основных способа [5]: кинетический, т.е. измерение в кинетическом режиме тех или иных электрофизических параметров, и стационарный (равновесный) способ, связанный с измерением установившихся параметров (электропроводности, работы выхода, ЭДС Холла и т.п.).

Первый из указанных способов основан на измерении начального значения изменения электрических параметров (чаще всего примесной электропроводности σ) полупроводниковой пленки сенсора под влиянием адсорбции на ней активных частиц. В пределе эта величина может быть записана как

$$\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta t} \right)_{t \rightarrow 0} = \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{t=0}.$$

Теория и опыт показали, что при достаточно малой объемной концентрации активных частиц и малой степени занятости поверхности пленки дос-

точно строго выполняется соотношение [6] (рис.3.1.):

$$[A]_{\Gamma} = \alpha \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{t=0} = \varphi, \quad (3.1)$$

где $[A]_{\Gamma}$ - концентрация активных частиц в газовой (жидкой) фазе вблизи поверхности раздела с пленкой полупроводника; α - коэффициент пропорциональности. Правая часть уравнения (3.1) для краткости обозначена буквой φ .

Кинетический метод детектирования дает возможность по измерению электрических параметров, вызванных адсорбцией активных частиц на поверхности полупроводника при весьма малых степенях заполнения поверхности θ , измерять концентрацию активных частиц в объеме ячейки. Из опыта следует, что при чувствительности полупроводниковых пленок, составляющей 10^{-6} - $10^{-7}\%$ монослоя, т.е. 10^7 - 10^6 частиц/ cm^2 [7], даже если отсутствуют одновременно протекающие с адсорбцией и частично "освобождающие" его поверхности от адчастиц процессы (десорбция, рекомбинация, эмиссия и т.п., а также релаксация возбуждения, если речь идет об адсорбции возбужденных частиц), сенсор может применяться без регенерации в течение достаточно длительного времени для получения устойчивых и воспроизводимых сигналов φ .

Со временем, однако, если скорости обратных процессов, восстанавливающих σ пленки, малы или вовсе отсутствуют, при выбранных условиях эксперимента одна и та же величина, измеренная сенсором, будет по мере заполнения полупроводниковой пленки отклоняться от ее максимального значения. Если допустимое отклонение составляет несколько процентов, то число сделанных измерений того или иного параметра в этих пределах может достигать многих десятков и даже сотен без регенерации пленки путем на-

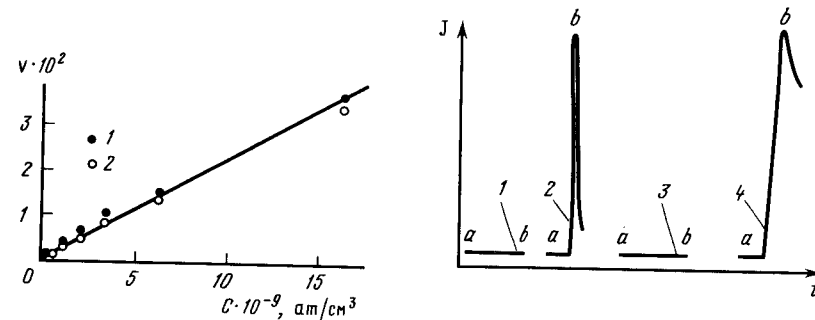


Рис.3.1. Зависимость начальных значений изменения электропроводности пленки ZnO при 310°C (1) и 380°C (2) от концентрации атомов водорода в газовой фазе

Рис.3.2. Изменение электропроводности комбинированного зонда под влиянием адсорбции молекул H_2 (1) и O_2 (3); радикалов CH_3 (2); атомов H (4). $T_{\text{опыта}} = 300^{\circ}\text{C}$. a - появление частиц в сосуде; b - их исчезновение (выключение источника)

пример, длительного прогрева при повышенных температурах. Величина допустимого отклонения электропроводности $\Delta\sigma_c = \sigma_0 - \sigma_c$ сенсора в процессе измерения с его помощью какого-либо физико-химического параметра, например малой концентрации активных частиц, была названа "емкостью пленки" [8]. Она составляет, как показывает опыт, несколько процентов от начальной (до измерения) электропроводности пленки, т.е.

$$\Delta\sigma_c / \sigma_0 = \approx 2+3\% \quad (3.2)$$

Указанная величина носит не случайный характер, а обусловлена тем, что именно в этих пределах изменения электропроводности ППС с точностью до нескольких процентов выполняется пропорциональная (линейная) зависимость между величинами σ и концентрацией активных частиц в пространстве, прилегающем к поверхности полупроводниковой пленки сенсора (см. уравнение (3.1)). Найденная зависимость в указанных пределах $\Delta\sigma$ пленки позволяет достаточно точно и просто определять (измерять) и рассчитывать по полученным данным такие величины, как энергии разрыва связи в молекулах, теплоты испарения металлов и эмиссии различных частиц с поверхности адсорбентов и катализаторов, а также многие другие величины (подробнее об этом см. главу 4), используя для этой цели простые и дешевые миниатюрные полупроводниковые датчики-сенсоры и весьма тривиальное электрическое оборудование. Наиболее точные и надежные результаты получаются тогда, когда сенсор представляет собой спаренные друг с другом близкие по своим параметрам пленки, поверхность одной из которых закрыта тонкой пленкой напыленного кварца или другого химически нейтрального к активным частицам материала, служащего преградой для попадания на ее поверхность активных частиц. Эти пленки соединяются друг с другом по соответствующей электрической схеме, использующей принцип вычитания электрических сигналов. Один из этих сигналов обусловлен как адсорбцией на открытой пленке активных частиц, так и, в значительно меньшей степени, различного рода помехами (например, температурными или наведенными другими источниками и т.п.), другой — только помехами. В этом случае чувствительность построенного таким образом сенсора значительно повышается и его показания даже в изменяющихся внешних условиях стабилизируются. Заметим, что при контроле газа в линиях в описанном выше дифференциальном методе часто применяются две одинаковые (в пределах 10%) полупроводниковые пленки с открытой поверхностью, но размещенные в разных, включенных в газовую линию емкостях. В одной из них для сравнения протекает чистый газ-носитель, в другой — тот же газ с предназначенными для контроля примесями. В этом случае удается уверенно измерять 10^{-6} об. %, например, кислорода в водороде или азоте, а также в других газах. Существует и целый ряд других приемов, отличительной чертой которых является, как правило, сопоставление сигналов сенсоров, основанное на различных свойствах компонентов анализируемой примеси. Например, оксидный ППС может четко различать сигналы от адсорбции электрически активных атомарных и молекулярных газов в смеси. Эти различия строятся не только на величине сигналов (атомарные частицы химически более активны), сколько на известном свойстве атомов и радикалов к рекомбинации на поверхности твердых тел, например в порах самого сорбента. Для этой цели можно использовать тонкую полупроводниковую пленку, например, оксида цинка в паре с пористым стол-

биком (штифтом), изготовленным также из оксида цинка. Оба чувствительных элемента сенсора по-разному реагируют на радикалы и молекулы исследуемых примесей в газовом потоке носителя. Тонкая пленка изменяет электропроводность в присутствии газа-носителя как атомов, так и молекул (например, кислорода), в то же время столбик оксида реагирует только на молекулы, способные в противоположность атомам и радикалам как угодно глубоко диффундировать в глубь пористого оксида и тем самым существенным образом изменять его электропроводность [9]. На рис. 3.1 и 3.2 изображены сигналы полупроводниковых чувствительных элементов в присутствии в газе указанных компонентов. При использовании того же принципа могут быть применены иные пористые материалы, "одетые" в качестве "шубки" на одну из оксидных пленок, заменяя тем самым ее естественную пористость. Наконец, привязка сигналов полупроводниковых пленок, обусловленных атомарными частицами (радикалами) и химически активными молекулами, может быть построена на принципе дистанционного разделения размещенных одинаково сенсоров по ходу газового потока-носителя. Чем больше давление газа носителя и чем меньше его скорость, тем меньше может быть выбрано расстояние, достаточно строго разделяющее сигналы на первой пленке, вызванные суммарной адсорбцией примесей (атомов и молекул) от сигналов, обусловленных адсорбцией достигнувшего второй пленки молекулярного компонента примеси в газе-носителе. Изменяя скорость потока газа-носителя, можно изменять расстояние между пленками. При решении задачи непрерывного измерения одного компонента примеси в газе, химически мало активного к сенсору, можно для сравнения применять непрерывную попеременную подачу к сенсору исследуемого и чистого газа с помощью автоматического клапанного устройства. Чем больше концентрация активной примеси в исследуемом газе, тем выше должна быть частота попеременного напуска чистого и исследуемого газов. В случае, например, системы следы кислорода в азоте важно несколько активировать газ сравнения очень малыми добавками водорода или какого-либо другого газа-восстановителя, который будет "снимать" остатки кислорода с поверхности пленки за время перезапуска и быстрее приводить ее в исходное состояние. Могут быть использованы и другие приемы, речь о которых пойдет дальше.

Необходимо отметить, что в случае применения ППС в физико-химических экспериментах при малых давлениях газов (10^{-3} – 10^{-5} Тор и менее) возникает необходимость разрабатывать новые способы детектирования. При наличии в системе свободных атомов и радикалов в этих условиях следует использовать как химическую реакционную способность, так и гетерогенную рекомбинацию активных частиц на стенках экспериментальных ячеек, а также в специальных пористых перегородках, покрытых для большей активности их стенок металлическими пленками различной природы (Pd, Pt, Pb, Sb, Ti и др.), либо ускоряющими рекомбинацию (например, Pt, Pd и др.), либо поглощающими активные примеси (например, Pb, Sb и др.). Такие мембраны будут надежно пропускать только молекулярные газы, задерживая активные компоненты. Здесь также может быть применен принцип электрического вычитания и другие электрические схемы. Таким же способом могут быть проанализированы и смеси различных по химическим свойствам радикалов и атомов, например N-атомы и алкильные радикалы. Отметим, что в случае необходимости разделения смесей некоторых молекулярных газов могут быть с успехом использованы полимерные мембраны.

Ранее речь уже шла о том, что большинство простых, а также сложных молекул не активны в отношении влияния их адсорбции на электрофизические свойства полупроводников. Такая инертность в ряде случаев, если не считать влияния дипольных составляющих, обусловлена отсутствием химического сродства анализируемого компонента к веществу полупроводниковой пленки или же наличием большой энергии активации химического взаимодействия реагентов с полупроводником, вызывающего появление электрического сигнала. Для того чтобы значительно уменьшить энергию активации этого взаимодействия, можно пойти по пути предварительной активации реагентов или полупроводника, а именно, если речь идет, например, о детектировании газов, состоящих из двухатомных гомоядерных молекул (O_2, N_2, N_2 и др.), то для активации этих молекул можно предварительно их диссоциировать на атомы источником, близко расположенным от сенсора, и таким образом воздействовать на последний химически активными атомами (O, N, H и др.), а также в случае более сложных молекул (предельные и непредельные углеводороды и др.) достаточно реакционноспособными простейшими радикалами (CH_3, C_2H_5, C_3H_7 и т.п.). Для повышения избирательности сенсора могут также применяться различные приемы, о которых речь шла выше.

Предварительную активацию можно осуществлять не только диссоциацией анализируемых компонентов, но и их возбуждением (электронно и колебательно) либо в газовой фазе, либо, что еще лучше, непосредственно на полупроводниковой пленке самого сенсора. Заметим, что подобный прием можно проводить и в отношении поверхностной диссоциации в адслое. Возбуждение молекул в адслое (речь идет о физадсорбированных частицах) можно проводить либо оптически, либо электронным (ионным) пучком, а также пучком электронно-возбужденных атомов, например Hg [10, 11].

Для диссоциации молекул в адслое оксида можно использовать явление спилловера (фотоспилловера), предварительно активировав поверхность оксида цинка частицами (кластерами) Pt, Pd, Ni, и др., которые, адсорбируя молекулярные газы, в особенности H_2, O_2 и более сложные молекулы, явятся источниками (генераторами) активных частиц на поверхности носителя [12], способных, как уже об этом упоминалось, даже в малых концентрациях значительным образом влиять на примесную электропроводность полупроводникового оксида. Таким образом, активированный кластерными частицами переходных металлов полупроводниковый оксид играет двойную роль – активатора и анализатора (сенсора). Доказательством для такого заключения является достаточно большое количество работ, подробно обсуждаемых в обзоре [13], в которых показано, что образующиеся в процессе активации частицы весьма активны в отношении влияния их на электрофизические свойства сенсоров, изготовленных из полупроводниковых оксидов в виде тонких спеченных пленок.

Предварительная активация молекул может быть осуществлена также не прямым поглощением анализируемой молекулой энергии возбуждения, а, например, в случае молекул кислорода предварительной адсорбцией этих молекул на возбужденном светом слое красителя [14] или молекулярно диспергированного оксида V_2O_5 [15], нанесенных на развитую поверхность стекла или кварца, а также других носителей. В таких системах при соответствующих условиях (давление газа, температура, интенсивность света, развитость поверхности и ее доступность освещению и т.п.) за счет три-

плет-триплетного обмена энергии между возбужденным красителем и кислородом образуется химически активный синглетный кислород, десорбирующий с поверхности красителя в газовый объем и попадающий на поверхность сенсора. В этом случае сенсор "отвечает" на воздействие молекул 1O_2 (синглетного кислорода) более высоким сигналом изменения электропроводности, чем в случае адсорбции невозбужденного (триплетного) кислорода. Указанным способом могут детектироваться и другие молекулы, например, бензола, нафталина, антрацена и др.

Большой интерес представляют также сенсоры, полупроводниковые пленки которых активируются красителями или другими активаторами, способными при освещении передавать электронное возбуждение не полупроводнику, а анализируемым молекулам адслоя, которые, будучи в возбужденном состоянии, с меньшей энергией активации взаимодействуют с полупроводниковой пленкой-носителем активатора, обуславливая тем самым появление сигнала электропроводности, который без указанной комбинации либо совсем отсутствовал, либо был мал. В данном случае мы имеем дело с полупроводниковыми фотосенсорами, активирующими и регистрирующими малоактивные молекулярные частицы. Отметим, что и в этом случае может быть применен принцип электрического вычитания сигналов спаренных полупроводниковых пленок.

3.2. Донорные частицы

3.2.1. Атомы водорода

В работе [16] впервые было обнаружено, что при температуре сжиженного азота (77 К) адсорбция атомов водорода в противоположность молекулярному водороду весьма активно увеличивает электропроводность полупроводниковых оксидных пленок, в частности оксида цинка, нанесенного на кварцевые и другие подложки. Приблизительно в это же время независимо от этих работ аналогичный эффект был обнаружен и для монокристаллов оксида цинка [17]. Тогда же в работе [18] было впервые высказано предположение о возможности использования полупроводников для обнаружения атомов водорода, а также других атомов и радикалов в различных средах и измерения их концентраций. Тогда же было предложено [19] и показано на опыте возможное использование полупроводниковых оксидов в качестве сенсоров молекулярного кислорода, активность которого в отношении его влияния на электрофизику полупроводников хотя и уступает в активности свободных атомов и простейших радикалов, но является достаточно сильной для указанных целей. Для успешного развития сенсорного направления в анализе активных частиц в различных средах возникла острая необходимость в проведении подобных скрупулезных исследований влияния адсорбции активных частиц на электрофизику оксидов как в кинетическом, так и в стационарном режиме.

Выбор необходимого оксида для этой цели базировался, с одной стороны, на необходимости получения хорошего сигнала, т.е. хорошей чувствительности полупроводникового образца к адсорбции активных частиц в отношении его электропроводности σ и работы выхода электронов $\Delta\phi$, с другой – на химической прочности оксида, т.е. его химической инертности по отношению к исследуемому объекту, что важно для обеспечения должной воспроизводимости сигнала, долговечности его работы в необходимой области

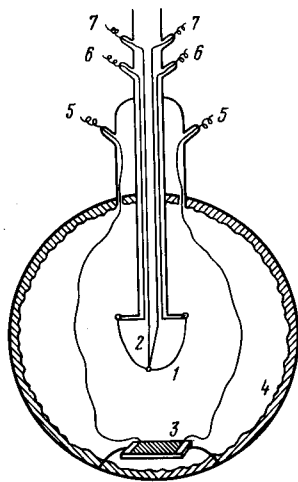
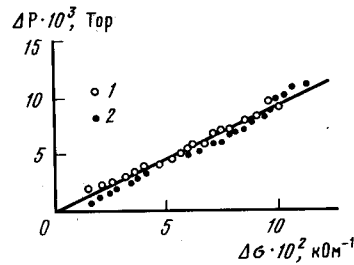


Рис.3.3. Реакционный сосуд для исследования адсорбции атомов H на ZnO и ее электропроводности
1 - нить накаливания; 2 - Pt/PtRh = термопара; 3 - столик для измерения проводимости пленок ZnO ; 4 - пленка ZnO - адсорбент; 5 - контакты; 6,7 - выходы нити накаливания и термопары

Рис.3.4. Зависимость электропроводности пленки ZnO от количества адсорбированного атомарного водорода
1 - температура пленки $-196^\circ C$, нити $1000^\circ C$; 2 - температура пленки $-196^\circ C$, нити $1100^\circ C$



температур и т.п. Для атомов водорода такими объектами оказались оксиды цинка, титана, кадмия и др., в то время как оксиды вольфрама, молибдена и др. [7] оказались мало пригодными. Изготовление необходимых для этой цели сенсоров производилось в соответствии с описанием, приведенным в предыдущем разделе.

В намеченных экспериментах необходимо было показать, что существует однозначная постоянная связь между концентрацией, например, атомов водорода, присутствующих в объеме среды (газ, жидкость, твердое тело), прилегающем к поверхности пленки оксида, и величиной сигнала ψ (в кинетическом методе) или стационарным измерением электропроводности $\Delta\sigma$ (в стационарном методе). Для достижения указанной цели было выбрано несколько физико-химических методов измерения адсорбции активных частиц и проведено сопоставление полученных результатов с величинами изменения электрофизических величин полупроводниковых адсорбентов под влиянием адсорбции этих частиц. Так, классический метод волметрии, а в дальнейшем и метод атомарных пучков позволили, используя эффект Ленгмюра для низких температур, сравнить величины адсорбции H -атомов на пленке оксида цинка с величинами изменения электропроводности этой пленки под влиянием адсорбции H -частиц.

Эксперимент проводился в реакционной ячейке, изображенной на рис.3.3, внутренние стенки которой были покрыты пленкой оксида цинка толщиной

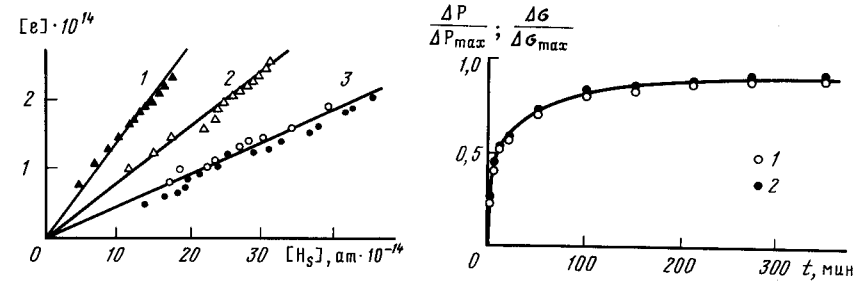


Рис.3.5. Соотношение между числом адсорбированных H -атомов на пленке и количеством электронов, обусловивших увеличение ее проводимости
Расчет сделан по данным опытов с температурами пленки: 1 - $33^\circ C$; 2 - $78^\circ C$; 3 - $196^\circ C$. Температура нити во всех случаях $1100^\circ C$

Рис.3.6. Кинетика хемосорбции H -атомов $(\Delta P/\Delta P_{max})$ (1) и электропроводность пленки ZnO , $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ (2) (все величины отнесены к их максимальным значениям)

$$T_{опыта} = -196^\circ C; T_{нити} = 1400^\circ C; [H_v]_{возле нити} = 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$$

10 мкм [20]. Поверхность измерительной пленки на кварцевом столике составляла 1/445 всей поверхности пленки на стенках сосуда. Результаты прямых экспериментальных измерений, полученных для температуры адсорбента равной $-196^\circ C$ и температуры пиролизной нити (генераторов H -атомов) $1000^\circ C$ и $1100^\circ C$, показаны на рис.3.4, из которого можно видеть удовлетворительную выполнимость линейной зависимости между параметрами $\Delta\sigma$ - изменением электропроводности пленки и ΔP_{H_2} - уменьшением давления водорода за счет адсорбции H -атомов, т.е. выражения

$$\Delta\sigma = k' \Delta P_{H_2} = ka, \quad (3.3)$$

где a - величина адсорбции H -атомов; k' , k - коэффициенты пропорциональности. На рис.3.5 показаны также результаты аналогичных опытов, сделанных при температурах -78 и $-33^\circ C$. При дальнейшем повышении температуры стенок колбы убыль давления водорода не удавалось заметить, что связано, очевидно, с возрастанием скорости поверхностной рекомбинации и уменьшением коэффициента прилипания H -атомов с ростом температуры.

На основании полученных экспериментальных данных нетрудно оценить степень ионизации ψ адсорбированных H -атомов. Искомую величину можно выразить следующими отношениями:

$$\psi = \frac{[H_{xc}^+]}{[H_{xc}] + [H_{xc}^+]}, \quad (3.4)$$

$$\text{или, так как } [H_{xc}^+] = \Delta[e], \quad \psi = \Delta[e]/a, \quad (3.5)$$

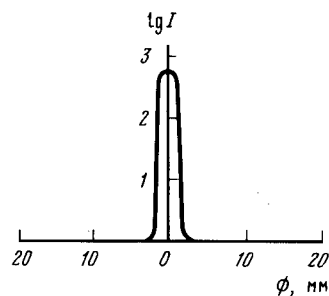
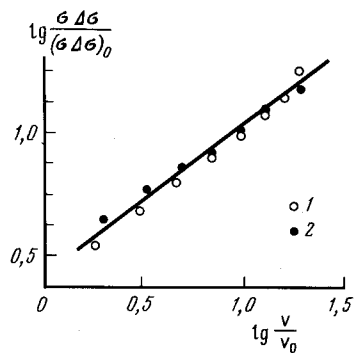
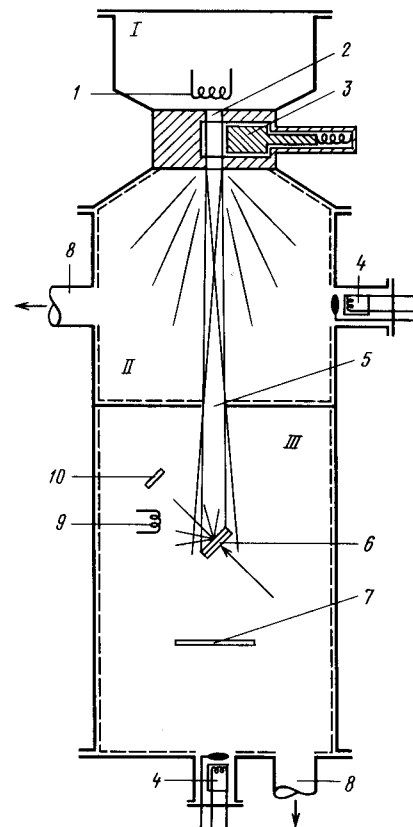


Рис.3.7. Зависимость между стационарными величинами электропроводности σ $\Delta\sigma$ и значениями начальных скоростей изменения электропроводности $(d\sigma/dt)_{t=0} = v$ для различных температур горячей нити (т.е. различных концентраций H -атомов в объеме сосуда)
1 - 300°C; 2 - 380°C

Рис.3.8. Установка для исследования взаимодействия атомных частиц с поверхностью твердого тела методом отражения атомного пучка
I - камера с источником атомных частиц; II, III - промежуточная и рабочая камеры; 1 - пирролизная нить; 2 - коллимирующий канал; 3 - прерыватель пучка; 4 - распылитель титана; 5 - коллимирующая щель; 6 - мишень; 7 - заслонка; 8 - на откачку; 9 - нить накала; 10 - полупроводниковый сенсор (ZnO)

Рис.3.9. Профиль интенсивности I падающего на мишень пучка H -атомов
Давление пучка в рабочей камере $6,3 \cdot 10^{-5}$ Тор, температура пирролизной нити генератора H -атомов 1550°C



где $\Delta[e]$ - прирост числа электронов проводимости в пленках столика и стенок колбы; a - общее число адсорбированных атомов водорода на пленке в заряженной ($n_{x,a}^+$) и незаряженной ($n_{x,a}^-$) формах.

Предположив на основании работы [16], что электропроводность кристалликов спеченной пленки ZnO возрастает за счет обогащения электронами проводимости ее приповерхностного слоя и приняв в соответствии с литературными данными [21] подвижность электронов в образцах $\mu = 10 \text{ см}^2 \text{с}^{-1} \text{В}^{-1}$, зависящую от температуры по закону $\mu \sim T^{-1/2}$, можно оценить величину $\Delta[e]$ из выражения $\Delta\sigma = q\mu\Delta[e]$, где $\Delta\sigma$ - прирост проводимости, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; q - заряд электрона в кулонах; μ - подвижность электронов в кристалле, выраженная в $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$. Ниже приведены результаты для α :

Температура, °C	-196	-78	-33
α , %	5	8	13

Следует отметить, что это лишь ориентировочные расчеты, зависящие от правильности сделанного предположения и принятых величин подвижности носителей тока в оксиде цинка. Для убедительного подтверждения сохранения строгой пропорциональности между адсорбцией a на пленке ZnO и изменением ее электропроводности $\Delta\sigma$ до предельного при данных условиях опыта заполнения поверхности адсорбента атомами водорода на рис.3.6 приведены кинетические кривые величин адсорбции a и изменения величин $\Delta\sigma$, обусловленные этой адсорбцией в интервале 0-400 мин при температуре горячей нити (генератор H -атомов), равной 1400°C, и температуре стенок, покрытых пленкой ZnO , равной -196°C.

Приведенные в этом разделе экспериментальные данные позволяют утверждать, что кинетика хемосорбции и кинетика изменения электропроводности, обусловленного этой хемосорбцией, описываются одной и той же функцией.

На рис.3.7 в билогарифмических координатах показана линейная связь между стационарными значениями величин $\sigma\Delta\sigma$ и $\dot{\sigma}/\dot{\sigma}_0$ [6], а следовательно, и концентрациями H -атомов в объеме сосуда, что свидетельствует о широкой применимости ZnO -сенсоров для систем, в которых по тем или иным соображениям необходимо детектировать атомы водорода либо в кинетическом, либо в стационарном режиме вплоть до их предельных концентраций на поверхности полупроводниковой пленки, определяемых главным образом зарядовым состоянием частиц, температурой и концентрацией активных частиц в объеме ячейки. Ниже будет показана применимость полупроводниковых сенсоров для исследований гетерогенных и гомогенно-гетерогенных процессов, протекающих с участием H -атомов в объеме и на поверхности твердых тел, а также в различных газовых средах.

Метод молекулярных (атомарных) пучков был применен нами впервые для доказательства существования строгой количественной связи между числом адсорбированных атомов водорода на пленке ZnO , изготовленной указанным выше способом, и увеличением ее электропроводности, вызванной адсорбцией этих частиц. В этих корректных экспериментах сопоставлялись величины чисел однородного соударения с пленкой ZnO H -атомов падающего потока (пучка), направленного на мишень ZnO , с увеличением ее электропроводности [22]. На рис.3.8 схематично показан пучковый метод, примененный в этой работе. Профиль пучка H -атомов, "снятый" с помощью подвижного в горизонтальном направлении ZnO -сенсора, показан на рис. 3.9. В этом ме-

тоде с помощью титанового распылителя, предназначенного для нанесения на внутренние стенки аппаратуры слоев свежего титана, удалось практически свести к нулю "блуждание" в объеме прибора атомов водорода и кислорода, рассеянных внутренними деталями аппаратуры. Благодаря указанному свойству прибора стало возможным исследование взаимодействия активных частиц с поверхностью мишени при условии строгой однородности соударений как с исследуемой поверхностью, так и с поверхностью пленки-сенсора. Интенсивность пучка активных частиц регулировалась температурой пиролизной нити. Давление молекулярного водорода составляло в приборе $6,3 \cdot 10^{-5}$ Тор, температура пиролизной нити 1550°C , отражателя-мишени в случае, например, н и о - от 23 до 350°C , сенсора - 23°C . Интенсивность падающего пучка Н-атомов регулировалась по мере надобности в пределах 10^8 - 10^{12} ат/см²·с. Вакуумирование производилось с помощью безмасляных и безртутных средств откачки. С помощью описанной установки прежде всего удалось показать существование полной и однозначной корреляции между интенсивностью падающих пучков на пленку-мишень активных частиц (Н- и О-атомов) и скоростью изменения электропроводности пленки-сенсора при малых заполнениях ее поверхности адсорбированными частицами. Удалось также определить по интенсивностям падающих и отраженных пучков активных частиц коэффициенты рассеяния ω , а из величин скоростей изменения электропроводности мишени - коэффициент ионизации ϕ атомов водорода и кислорода на пленке ZnO.

Полученные значения ω и ϕ [23] позволили рассчитать абсолютные значения интенсивностей потоков свободных Н- и О-атомов по начальным скоростям изменения электропроводности ZnO-сенсора, обусловленного падающими потоками атомов. Для большей убедительности сказанного полезно привести следующие числовые примеры [22]. Поток О-атомов, равный $7,86 \cdot 10^9$ ат·см⁻²·с⁻¹ частиц, экспериментально полученный в этих опытах и рассчитанный по данным электропроводности мишени ZnO, вполне коррелирует с расчетом того же потока, выполненным по равновесным концентрациям атомов у поверхности горячей нити [24] с учетом геометрии установки по данным [25]. Расчет в этом случае дал величину потока, равную $7,91 \cdot 10^9$ ат·см⁻²·с⁻¹. Аналогичные данные были получены и для атомов водорода, а также для атомов металлов, о чем речь пойдет ниже.

Из всего сказанного очевидно, что тонкие пленки ZnO могут служить абсолютными сенсорами для Н- и О-атомов, а также других атомов и радикалов, которые влияют на их электропроводность (Cn_2 , он, н и др.), если и для этих частиц определить величины ω и ϕ изложенным выше методом.

Данные по рассеянию атомов водорода и кислорода поверхностью пленки ZnO-сенсора, полученные методом атомарных пучков, позволили рассчитать [23] степени ионизации ϕ хемосорбированных частиц на пленке по изменению ее электропроводности (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Частица	Степень ионизации,	
	23°C	$100 - 150^\circ\text{C}$
Н	0,26	0,45
О	0,45	1,00

Из сказанного следует, что

$$\phi_n = \left[\frac{N_{xc}^+}{N_{xc}} \right] / \left(\left[\frac{N_{xc}^+}{N_{xc}} \right] + \left[\frac{N_{xc}}{N_{xc}} \right] \right) = \Delta n_e / I_A (1 - \omega), \quad (3.6)$$

где N_{xc}^+ , N_{xc} - хемосорбированные атомы водорода в незаряженной и заряженной формах; Δn_e - изменение числа электронов в зоне проводимости полупроводниковой пленки за счет хемосорбции атомов; I_A - поток частиц. Заметим, что ранее близкие результаты были получены для водорода в работе [20] методом вольтметрии. Так, для ZnO при температуре -33°C этим методом найдено, что $\omega_n = 0,1$, что не противоречит данным, полученным пучковым методом.

Сопоставление изложенных в этом разделе экспериментальных данных по определению концентраций Н- и О-атомов в объеме газовой среды или на поверхности с помощью полупроводниковых пленок ZnO с результатами расчетов, сделанных по формулам, приведенным во второй главе, позволяет утверждать, что даже исчезающе малые концентрации активных частиц (10^5 - 10^7 м^{-3}) могут быть количественно определены с помощью сенсоров как в газовой фазе, так и на поверхности твердых тел (об этом см. ниже).

3.2.2. Атомы металлов

Простейшими донорными частицами являются атомы водорода. Непосредственно к ним "примыкают" так называемые водородоподобные донорные частицы - атомы многих металлов. Из общих соображений о строении их внешней электронной оболочки в среде, обладающей достаточно большой диэлектрической постоянной ϵ , валентные электроны этих атомов подобны электрону атома водорода, в отличие от вакуума обладают растянутыми орбиталями с радиусом, пропорциональным ϵ среды, т.е., другими словами, их радиус возрастает в ϵ раз по сравнению с радиусом этих же атомов в вакууме [26]. В этом случае, как и для Н-атомов, энергия их связи с атомным остовом - атомным ядром, экранированным оставшимся электронным зарядом, уменьшается в ϵ^2 раз, т.е. в сотни раз. Этот эффект приводит даже при комнатной температуре твердого тела-адсорбента к частичной ионизации этих водородоподобных частиц, помещенных в твердой матрице с достаточно большой диэлектрической постоянной (для ZnO $\epsilon \approx 10$). Указанными свойствами обладают и водородоподобные атомы металлов [26], находящиеся на поверхности твердого тела. Орбитали этих поверхностных атомов несимметрично вытянуты внутрь поверхностных слоев твердого тела.

Если приведенное сравнение свойств атомов металлов со свойствами атома водорода на поверхности твердого тела (полупроводника) правомерно, то описание влияния их адсорбции на электрофизику полупроводниковой пленки оксидов будет близким по характеру к тому, что имеет место при адсорбции атомов водорода - весьма подвижных частиц, способных в отличие от атомов металлов к поверхностной рекомбинации с образованием насыщенных молекул, обладающих прочной ковалентной связью.

Атомы металлов, нанесенные на поверхность твердого тела в мягких условиях (малые температура мишени и интенсивность потока), например с помощью атомной пушки [25] (метод молекулярных пучков) при условии их минимальной диффузии внутрь кристалла, не подчиняются правилу валентности Вервея [27], так как образуют на поверхности мишени в подавляющем большинстве случаев атомы внедрения, способные при малой энергии иониза-

ции отдавать свой валентный электрон в зону проводимости полупроводника, увеличивая тем самым концентрацию свободных носителей тока.

Для подтверждения сказанного в ряде работ экспериментально было показано, что и в этом случае с некоторыми особенностями, не связанными со свойствами самих ППС, имеет место корреляция между числом атомов в потоке, падающем на поверхность мишени, или их поверхностной концентрацией и изменением (увеличением для полупроводника *n*-типа) электропроводности этой мишени [28]. Приведенные нами соотношения в первой части книги позволяют по известным величинам изменения электропроводности полупроводниковой пленки-мишени рассчитывать концентрации (интенсивности потоков) этих частиц в вакууме или газовой среде в том случае, если эти величины достаточно малы.

Для убедительности сказанного нелишне привести результаты некоторых измерений, выполненных специально для этой цели, чтобы тем самым обосновать применение ППС для решения многих задач, имеющих дело с атомами и кластерами металлов (в вакууме и на поверхности), решение которых другими методами по тем или иным причинам корректно не удается провести.

Для корректного проведения экспериментов с металлами необходимо полностью отказаться от масляных, а также ртутных средств откачки, так как никакая "защита" рабочих ячеек с металлическими образцами с помощью охлаждения до 77 К и ниже ловушек, выполненных самым изощренным образом, не может надежно исключить проскок в виде аэрозолей рабочих веществ вакуумирующих устройств. В эксперименте постепенно масляной пленкой покрываются все поверхности исследуемых тел и стенок сосудов.

Для решения указанных задач вполне применимы разрядные, криогенные, адсорбционные, а также турбомолекулярные и другие откачивающие устройства. Наиболее удобными методами для подобных исследований являются, по нашему мнению, атомарные пучки металлов слабой интенсивности, строго регулируемые термически. Для исследования адсорбции, например, атомов серебра на пленках оксидов нужно, чтобы поток атомов, полностью покрывал мишень, изготовленную из исследуемого материала, измерение электропроводности которой проводится с помощью выведенных наружу платиновых контактов. На рис. 3.10 показана цельнопаечная экспериментальная ячейка, выполненная из чистого плавленого кварца, позволяющая с целью очистки прогревать ее при температуре свыше 1000°C. Для экспериментов в этой ячейке были использованы металлы серебро и палладий, которые сравнительно легко испаряются с платиновой ленты-испарителя, температура которой строго контролировалась по термопаре. Исследуемые металлы в виде фольги размером 3 мм × 3 мм прикреплялись к платиновой ленте так, чтобы центр испарителя находился строго против центра пленки ZnO с рабочим размером также 3 мм × 3 мм. Интенсивность потока металлов, падающих на мишень-пленку ZnO, рассчитывалась по температуре испарителя, геометрии сосуда и соответствующим теплотам испарения металлов в вакууме. Таким образом скорость бомбардировки мишени I_2 , а следовательно, и адсорбции (так как коэффициент прилипания для этих металлов α составляет величину, близкую к единице) рассчитывалась по формуле $I_2 = I_A s$, где I_A - интенсивность пучка, s - площадь мишени. Увеличение числа электронов (носителей тока) $\Delta[e]$ в пленке ZnO рассчитывалось с учетом времени экспозиции мишени пучком с помощью известных соотношений:

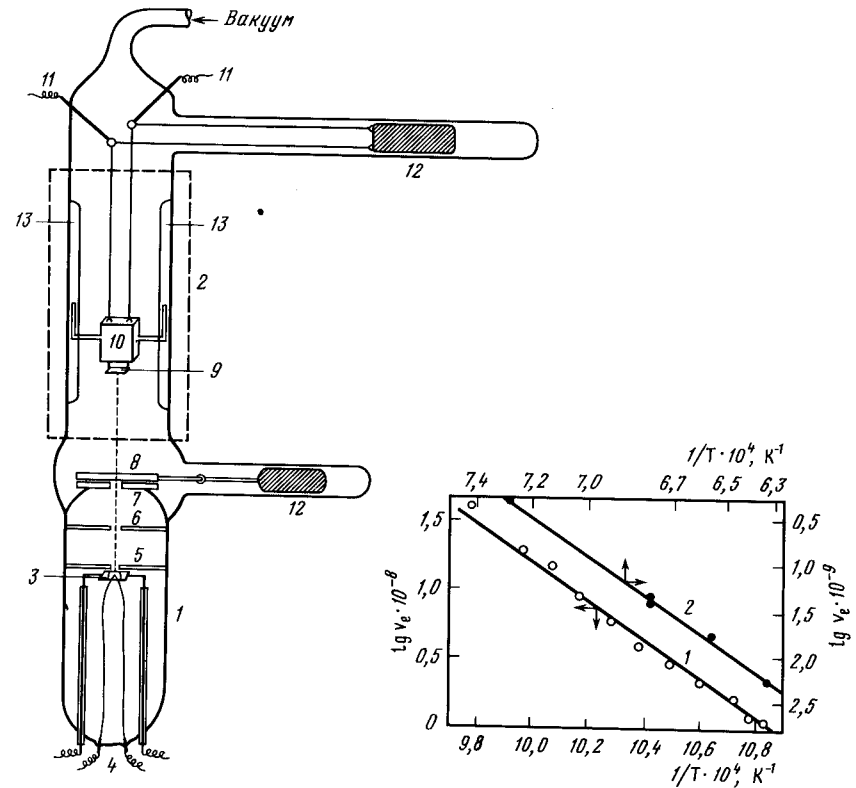


Рис. 3.10. Реакционная ячейка

1 - атомная пушка; 2 - термостат; 3 - испаритель металлов; 4 - Pt/Pt-Rh - термопара; 5-7 - коллимирующие отверстия (\varnothing 3 мм); 8 - затвор, 9 - полупроводниковый сенсор (ZnO); 10 - подвижный кварцевый грузик; 11 - выводы платиновых контактов; 12 - остекленные железные стержни для передвижения магнитом; 13 - направляющие кварцевые рельсы

Рис. 3.11.

Зависимость $v_e = (d\sigma/dt)_{t=0}$ от $T_{\text{испарителя}}$ в аррениусовских координатах при испарении серебра (1) и палладия (2)

$$\Delta\sigma_0 = \Delta[e] \mu \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}, \quad \Delta\sigma = \frac{s}{l} \Delta\sigma_0, \quad (3.7)$$

где $\Delta\sigma_0$ и $\Delta\sigma$ - изменение удельной и общей электропроводности пленки; l и s - длина и сечение пленки; $\mu = 10 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$ - подвижность носителей тока для ZnO. Согласно данным работы [29], сделано предположение, что подвижность носителей тока не зависит от степени заполнения поверхности атомами исследуемых металлов, если она остается достаточно малой. На основании данных, приведенных в табл. 3.2, на рис. 3.11 построены зависимости в координатах $\lg v_e - 1/T$, из которых были рассчитаны теплоты испа-

рения серебра и палладия (64 и 95 ккал/г-ат соответственно), что с точностью до нескольких процентов совпадает со значениями, приводимыми в таблице А.Несмеянова [30].

Таблица 3.2

Металл	Температура пленки, °C	Температура испарителя, °C	Интенсивность падающего пучка $I_{A_2} \cdot 10^{10}$, ат·см ⁻² ·с ⁻¹	Скорость бомбардировки пленки $I_2 \cdot 10^{-9}$, ат·с ⁻⁹	Скорость изменения концентрации носителей в пленке $v_e \cdot 10^{-9}$, электрон·с ⁻¹	$\alpha = \frac{I_z}{Ve}$		
						Расчет по интенсивности	Проверка: изотопный метод	Определение по ЭДС Холла
Ag	20	650	0,28	0,39	0,11	3,5		
		670	0,49	0,68	0,23	3,0	2,7	
		710	2,49	3,48	0,88	3,9	4,4	
		730	4,93	6,88	1,89	3,6	3,4	
				0,65	0,174			3,8
Pd	150	1110	8,72	12,2	2,42	5,8		
		1200	81,5	114,0	23,2	5,0		
		1200	81,5	144,0	26,4	4,2		
		1250	224,2	314,0	62,0	5,0		
		1300	605,0	846,0	188,1	4,4		
	180			0,65	0,515			1,3

Полученные результаты блестяще подтверждают выполнимость, как в случае Н-атомов, соотношения $v = \psi I_z$, где ψ – степень ионизации, зависящая от адсорбата, адсорбента и температуры. Сказанное означает, что пленки ZnO (это справедливо и для слоя сао, и для других химически устойчивых полупроводниковых оксидов) могут быть использованы в качестве весьма чувствительных миниатюрных сенсоров для измерения интенсивностей потоков атомов исследованных благородных металлов Ag и Pd (см. табл. 3.2). Если чувствительность измерительной аппаратуры довести до 10^{-16} А, то с их помощью можно измерять потоки атомов, равные 10^3 ат/см²·с. Заметим, что степень заполнения поверхности в этих опытах составляла всего лишь от 10^{-4} до $10^{-2}\%$. При таких заполнениях поверхности после выключения потоков атомов релаксация электропроводности даже при повышенных температурах пленок ZnO (100–180°C) отсутствовала. При значительно больших заполнениях в этих же условиях электропроводность релаксирует к своей первоначальной величине. Причины этого подробно разбираются в следующей главе.

Нам же представляется интересным и важным в этой главе книги привести еще несколько экспериментальных примеров, характеризующих взаимосвязь между числом атомов различных металлов и изменением электропроводности

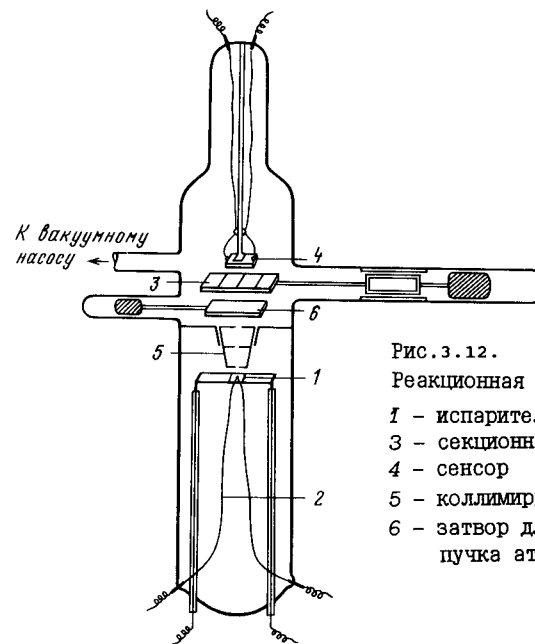


Рис. 3.12.
Реакционная ячейка
1 – испаритель; 2 – термопара;
3 – секционная пластинка;
4 – сенсор (ZnO);
5 – коллимирующее отверстие;
6 – затвор для перекрытия пучка атомов

полупроводниковой пленки-сенсора, а также зависимость величины сигнала от степени заполнения поверхности.

Для выполнения поставленной задачи методами коллимированных атомных пучков и равновесного пара, а также радиоактивных изотопов, эффекта Холла и измерения электропроводности тонких слоев адсорбентов-полупроводников на примере адсорбции атомов серебра и натрия была исследована взаимосвязь между числом адсорбированных на пленке оксида цинка Ag-атомов и увеличением концентрации носителей тока в пленке-сенсоре, обусловленном частичной ионизацией атомов в адслое.

Опыты с атомарными пучками радиоактивного серебра Ag^{110} проводились в ячейке (рис. 3.12), откачанной до остаточного давления $\sim 10^{-8}$ Тор адсорбционными и гетероионными насосами [31]. Указанная ячейка позволяла работать с коллимированным пучком меченых атомов серебра длиной 70 мм, диаметром 2 мм и угловым расхождением в 1° , площадь мишеней составляла $0,1$ см². В этих экспериментах перед атомарным пучком в качестве мишени экспонировалась либо одна из секций подвижной кварцевой пластины, либо пленка-сенсор. В первом случае ставилась задача накопить на мишени некоторое количество радиоактивного серебра, достаточное для количественного анализа, во втором – определить изменения электропроводности пленки-сенсора (детектора) в результате попадания на нее атомов пучка той же интенсивности, что и на секции пластины в течение определенного времени. Измерения электропроводности пленки-сенсора проводились до и после напыления серебра на одну из секций пластины пучком атомов заданной интенсивности. Последняя операция делалась для того, чтобы убедиться в неизменности интенсивности пучка атомов серебра в течение всего эксперимента.

После проведения серии опытов с пучками различной интенсивности секционная пластина извлекалась из ячейки, размещалась на части, с которых затем радиоактивное серебро смывалось азотной кислотой. Полученные растворы анализировались на радиоактивность с помощью многоканального спектрометрического сцинтилляционного γ -счетчика чувствительностью 10^{-9} Г, т.е. около 10^{13} атомов Ag^{110} , что, как показали расчеты, в 10^5 раз меньше чувствительности ZnO-сенсора: 10^{-14} г или 10^8 атомов серебра [28]. Столь большая разница в чувствительности методов создавала большие неудобства в экспонировании мишеней для использования их в том и другом методе. В случае сенсора для экспонирования требовалось всего лишь несколько секунд, а в случае же сцинтилляционного счетчика для накопления той же суммарной радиоактивности – несколько часов, что не могло не внести некоторой ошибки, связанной с естественной недостаточной устойчивостью атомного пучка в течение достаточно длительного времени экспонирования.

В табл. 3.3 приводятся данные по измерению интенсивностей пучков Ag^{110} по изотопному методу и методу ППС, где в качестве чувствительного элемента была использована пленка оксида ZnO. Из приведенных данных видно, что и в этом случае наблюдается удовлетворительная линейность между числом атомов серебра, падающих на поверхность пленки ZnO, и изменением ее электропроводности, а именно изменением числа электронов проводимости этой пленки, обусловленным адсорбцией падающих на нее Ag-атомов. Это число было получено нами на основании результатов измерений холловских характеристик образца в процессе адсорбции [29], а также результатов экспериментов по определению коэффициента рассеяния ω атомов серебра пленкой ZnO. Его величина оказалась близкой к единице (если не применялись масляные методы вакуумирования ячейки). Расчет проводился по известной формуле (см. выражения (3.6) и (3.7)). Заметим, что заполнение поверхности пленки ZnO в этих опытах составляло не более 10^{10} см^{-2} , т.е. 10^{-5} монослоя, или $10^{-3}\%$. При заселенности поверхности около 10^{10} см^{-2} возникает необходимость учитывать релаксацию электропроводности пленки за счет агрегации поверхностных Ag-атомов в кластерные частицы, которые совсем иначе влияют на электропроводность полупроводниковой пленки (подробнее см. об этом ниже).

Таблица 3.3

Температура испарения, °C	Интенсивность потока атомов Ag^{110} , изотопный метод, $I_A \cdot 10^{-9}$, ат·с ⁻¹	Скорость изменения концентрации носителей тока в пленке, метод ППС, $V_e \cdot 10^{-9}$, эл·с ⁻¹	$\alpha = \frac{I_A}{V_e}$
670	10,70	4,6	2,33
680	14,67	5,58	2,63
690	22,05	7,44	2,96

Примечание. I_A – интенсивность падающего пучка атомов на пленку, ат/с⁻¹; V_e – скорость изменения концентрации носителей тока в пленке.

Кроме приведенных экспериментальных данных, представляют не меньший интерес и кинетические зависимости адсорбции атомов различных металлов на оксидах, о которых при использовании для этой цели сенсорного метода судили по изменению электропроводности чувствительного элемента – пленки оксида цинка. Полученные зависимости и их экспериментальная проверка позволили авторам указанного исследования убедиться в том, что для небольших заполнений поверхности пленки атомами металлов можно при расчетах использовать в отношении электронов проводимости полупроводника Больцмановскую статистику и не учитывать эффекты заряжения поверхности и агрегации этих атомов в теоретическом описании процессов адсорбции и ионизации атомов металлов. Что касается метода равновесного пара, то, например, в работе [32] показано, что пары натрия, цинка, индия, а также кадмия, свинца и др. металлов, адсорбируясь на пленке ZnO из газовой фазы, значительно увеличивают ее электропроводность, в то время как пары ртути полностью индифферентны, что связано, вероятно, с большой подвижностью Hg-атомов на поверхности. Минимальная упругость паров металлов, при которой уже можно наблюдать эффект их влияния на электропроводность пленки, составляла в этих опытах около 10^{-7} – 10^{-10} Тор. Кинетика изменения электропроводности пленок ZnO под влиянием адсорбции атомов многих металлов вплоть до ее стационарного значения хорошо описывается простым уравнением [33]:

$$\Delta \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) = A e^{-\alpha t}, \quad (3.8)$$

где $\Delta \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)_{\infty} - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)$; σ_0 и σ – электропроводность пленки ZnO до и в процессе адсорбции атомов; индекс ∞ означает стационарное конечное значение величины при данной температуре; α и A – постоянные, зависящие от температуры. Дифференцирование уравнения (3.2) приводит к следующей формуле:

$$\left(\frac{d\sigma}{dt} \right) = \bar{A} e^{-\alpha t}, \quad (3.9)$$

где $\bar{A} = A\alpha\sigma_0$ – коэффициент. Формула (3.9) выражает временную зависимость скорости изменения σ пленки под влиянием адсорбции паров металлов (см. выражение (2.14)).

Приведенные уравнения (3.8) и (3.9) хорошо выполняются для адсорбции атомов исследованных металлов, а также для атомов водорода и могут быть выведены на основании общих представлений формальной химической кинетики для заряженных частиц (в том числе и электронной проводимости проводника), подчиняющихся Больцмановской статистике, для случая, когда можно пренебречь зарядением поверхности полупроводника адсорбированными частицами. Проведенные проверки уравнений (3.8) и (3.9) свидетельствуют о правильности сделанных при их выводе предположений, что, в свою очередь, позволяет теоретически обосновать создание ППС на пары металлов для количественного анализа многих физико-химических экспериментов, протекающих с их участием.

В заключение следует отметить, что главная цель этого раздела сос-

Таблица 3.4

Температура натрия, °С	$v_e \cdot 10^{-9}$, эл.·с	$I_e \cdot 10^{-10}$, ат.см ⁻² ·с ⁻¹	$R_{\text{Тор}} \cdot 10^{10}$	
			расчет	табличные данные
20	1,25	1,25	0,3	0,13
30	4,20	4,20	1,0	0,40
37	7,00	7,00	1,7	1,00
42	10,00	10,00	2,4	2,00
45	12,50	12,50	3,0	2,50

Примечание. z – число ударов атомов на 1 см² поверхности в 1с.

Таблица 3.5

Вещество	Интервал температур опыта, °С	Интервал давлений пара опыта, Тор	n, ккал/мОм	
			метод III	литературные данные
Натрий	20–120	$10^{-10} - 10^{-6}$	2,0	23,4
Цинк	100–160	$10^{-9} - 10^{-6}$	23,830,0	27,0–30,0
Кадмий	105–180	$10^{-7} - 10^{-4}$	21,022,0	23,9
Свинец	350–420	$10^{-8} - 10^{-6}$	43,044,0	43,0
Серебро	690–860	$10^{-8} - 10^{-6}$	59,060,0	60,7
Свинец	2290–2650	$10^{-8} - 10^{-6}$	17,0	176,0

тояла в том, чтобы показать физико-химическую обоснованность применения полупроводниковых оксидных сенсоров для количественных измерений исчезающе малых концентраций атомов многих металлов в вакууме и на поверхности полупроводниковых адсорбентов. Выше приводятся таблицы упругостей пара натрия, измеренных методом полупроводниковых сенсоров (табл. 3.4), и теплот испарения различных металлов (табл. 3.5).

3.3. Акцепторные частицы

3.3.1. Молекулы и атомы простых газов

К этому классу частиц следует отнести те свободные атомы, радикалы и молекулы, которые в адсорбированном слое обладают способностью захватывать электроны проводимости оксидного полупроводника и тем самым, например в случае n-типа (ZnO и др.), уменьшать его примесную электропроводность, а в случае полупроводника p-типа, напротив, увеличивать ее. Указанный класс частиц достаточно широк как по своему разнообразию, так и по характеру воздействия на электрофизику оксидных полупроводников. В него входят многие свободные радикалы различных углеводородов, а также гидроксильные, имино- и аминок-радикалы и многие другие. Из эксперимента следует, что сильно акцепторными свойствами в адслое на оксидных полупроводниках обладают также атомы азота (в противоположность полной

инертности молекулярного азота), атомы и молекулы кислорода, хлора и других активных газов. В работе [34] обнаружено, что электронно- и колебательно-возбужденные частицы O_2 , N_2 , H_2 , а также возбужденные атомы благородных газов ведут себя в отношении влияния на электропроводность этих адсорбентов самым различным образом в зависимости от температуры и типа полупроводника.

В настоящем разделе мы подробно охарактеризуем свойства простейших радикалов и атомов, находящихся в адслое на оксидных полупроводниках, а также проанализируем полученные количественные связи между концентрациями этих частиц как в газовой и жидкой фазах, так и на поверхности оксидов (главным образом ZnO) и величинами изменений их электрофизических параметров. Заметим, что описание этих свойств служит в этом случае только одной главной цели, а именно доказательству существования надежной физической и физико-химической базы для дальнейшей разработки и применения полупроводниковых сенсоров в системах и процессах, где активные частицы появляются на поверхности либо в качестве короткоживущих промежуточных образований, либо эмитируются с поверхности в окружающую среду в виде свободных частиц (гетеро-гомогенные процессы).

Как и в случае донорных частиц, для решения поставленной задачи прежде всего необходимо экспериментально доказать в указанной области параметров (давление, температура) строгую выполнимость выведенных соотношений на достаточно большом количестве примеров. В постановке таких экспериментов, как известно, необходимо избегать многие "подводные камни", которые могут "помочь" экспериментатору принять желаемое за действительное, а теоретика указать на "отсутствие" в искомым связях простых соотношений. Первые эксперименты, проведенные с акцепторами в этом плане, касались таких активных частиц, как молекулярный кислород, обладающий, с одной стороны, сильными акцепторными свойствами, с другой – являющийся весьма распространенным и химически достаточно устойчивым веществом в отличие от свободных газов и радикалов, склонных прежде всего к рекомбинации, а также другим взаимодействиям как в объеме испытываемой системы (газ, жидкость, твердое тело), так и на ее поверхности. Для исследования электрофизики системы кислород-полупроводник можно использовать как кинетический, так и равновесный метод детектирования и, таким образом, попытаться провести по возможности строгое сравнение полученных с помощью этих двух методов результатов, что далеко не всегда удается сделать по отношению к адсорбции валентно-ненасыщенных частиц – атомов и радикалов. Как отмечалось в главе 2, для молекулярного кислорода в работе [19] на основании применения законов формальной кинетики как к молекулам, так и к электронам проводимости получены количественные соотношения между концентрациями молекулярных частиц в газовой фазе и электронов проводимости в спеченной пленке полупроводника, концентрация которых, однако, не превышала порога вырождения электронного газа. Другими словами, свойства всех частиц исследуемой системы удовлетворяли требованиям Больцмановской статистики. Кроме того, в указанных выводах было наложено также ограничение и на степень заполнения поверхности полупроводниковой пленки адсорбированными частицами. Так, для равновесного случая дан вывод уравнения, связывающего концентрации молекулярных частиц и электронов проводимости, и показано, что простейшее выражение

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 = \frac{B}{P_{O_2}} \text{ для } P_{O_2} > 0, \quad (3.10)$$

где σ_0 и σ – равновесные значения примесной электропроводности в начале опыта и при разных значениях равновесного P_{O_2} , хорошо описывает экспериментальные данные в интервале температур $250-300^\circ\text{C}$ и давлении кислорода от 10^{-3} до 1 Тор.

Подтверждением сказанного может служить рис. 3.13, где найденная зависимость графически хорошо спрямляется в билогарифмических координатах. Угловые коэффициенты приведенных прямых для разных температур соответствуют требованиям уравнения и равны $-1/2$, что и подтверждает выполнимость выведенного выражения (3.10). Опыт показывает, что зависимость (3.10) хорошо выполняется и при низких температурах, однако время достижения равновесия в этом случае велико.

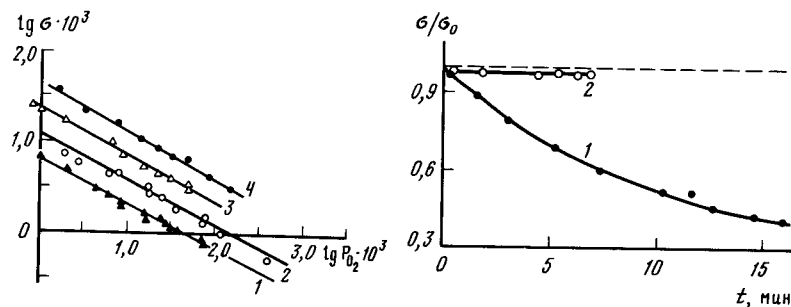


Рис. 3.13. Зависимость электропроводности пленки-сенсора от давления кислорода в логарифмических координатах 1 – 250°C ; 2 – 260°C ; 3 – 467°C ; 4 – 620°C

Рис. 3.14. Сопоставление изменений относительной электропроводности пленки ZnO, обусловленных хемосорбцией O-атомов (1) и молекул O_2 (2) при 383°C

$$1 - P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ тор} \quad (N_0 = 10^{12} \text{ част./см}^3);$$

$$2 - N_0 = 10^9 \text{ ат./см}^3$$

Полученные результаты позволили нам сконструировать [19] чувствительный сенсорный анализатор на кислород, широко использованный нами в дальнейших исследованиях (см. следующую главу).

Заметим, однако, что метод, связанный с измерением с помощью сенсоров равновесных или же стационарных концентраций кислорода, и в этом частном случае является не всегда удобным и применимым. Подчас требуется много времени для реализации этих измерений. Кроме того, этот метод всегда связан с достаточно большими заполнениями поверхности полупроводниковой пленки, столбика при измерении даже малых концентраций испытуемых газов, что неминуемо влечет за собой остаточные явления, связанные с частичным необратимым окислением поверхности сенсора, отнюдь не способствующим хорошей воспроизводимости показаний сенсора при повторных измерениях.

В связи с полученными результатами по детектированию молекулярного кислорода с помощью ППС, изготовленных на основе спеченных пленок ZnO, нанесенных на диэлектрические подложки, встал вопрос о поверхностных физико-химических и электрофизических свойствах акцепторных частиц не молекулярного типа, а более простых, но не менее агрессивных свободных атомов различных веществ. К таким частицам прежде всего следует отнести атомы кислорода, хлора и т.д. Эксперименты показали, что атомы простых веществ (кислород, азот), обладающие акцепторными свойствами, подобно донорным частицам, например атомам водорода, ведут себя значительно активнее в отношении влияния их адсорбции на электропроводность оксидов, чем молекулярные частицы, что связано с их большей химической активностью, т.е. с малой энергией активации их адсорбции (хемосорбции) на оксиде по сравнению с молекулярными частицами, адсорбция которых часто протекает через поверхностную диссоциацию, требующую значительную энергию активации. Ярким примером тому среди акцепторных частиц является кислород и азот, в то время как в случае хлора его диссоциация на атомы на поверхности оксидного полупроводника протекает со значительно меньшей энергией активации, а поэтому различие влияния его молекулярных и атомарных частиц на электрофизику полупроводников при достаточно высоких температурах вуализуется. Различить действие на электрофизические свойства полупроводников атомарных и молекулярных частиц в том случае, если те и другие являются электрически активными, можно, как указывалось выше, с помощью комбинированного ППС [9], устройство которого основано на включении в параллельную электрическую схему тонкой спеченной полупроводниковой пленки и спеченного шарика или штифта, изготовленных из материала этого же полупроводника. Заметим, что к указанным парам частиц следует отнести молекулы и атомы кислорода, хлора и многие другие пары, например возбужденные и невозбужденные электрически активные частицы (молекулы триплетного, синглетного и колебательно-возбужденного кислорода, возбужденные молекулы азота, водорода и др.).

В работах [35,36] впервые было показано, что влияние адсорбции O-атомов на электропроводность пленок оксида цинка и др. оксидов во много десятков раз превосходит при прочих равных условиях влияние молекулярного кислорода в области умеренных и пониженных температур. Однако следует заметить, что адсорбция атомарного кислорода на оксидах сопровождается даже при комнатной температуре постепенным необратимым окислением межузельных атомов цинка – центров адсорбции O-атомов. Чем выше температура и больше степень заполнения поверхности, тем быстрее протекает этот процесс. При низких температурах он практически не наблюдается. На рис.3.14 показано изменение относительной электропроводности пленки оксида цинка в процессе хемосорбции атомарного и молекулярного кислорода в области малых давлений ($P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ тор). Расчет показывает, что в этом опыте концентрация O_2 составляла 10^{12} част./см³, а атомов – 10^9 ат./см³. Тем не менее скорость изменения и стационарная величина изменения электропроводности пленки оксида в случае адсорбции O-атомов даже при таком большом их дефиците на поверхности оксида значительно превышает изменение электропроводности того же полупроводника от адсорбции O_2 -молекул при значительно большем заполнении его поверхности этими частицами. Указанное обстоятельство свидетельствует о большой химической реакцион-

ной способности O-атомов, а также об отсутствии заметной поверхностной диссоциации на атомы при хемсорбции O₂-молекул по крайней мере в области умеренных температур.

Эксперименты с атомами азота на фоне молекулярного азота с применением ППС, с одной стороны, значительно упрощаются благодаря инертности молекул азота, с другой – усложняются за счет большей прочности связи между атомами азота, что затрудняет применение метода термической диссоциации молекул азота, что заставляет применять мощные генераторы высоких температур. Последнее в экспериментальной технике мало желательно из-за большой вероятности эмиссии в газовый объем наряду с n-атомами других частиц и примесей, содержащихся в нагреваемой части генератора. Что же касается применения в этом и подобных случаях разрядных устройств, то оно, со своей стороны, еще больше осложнено образованием посторонних частиц различного типа, от которых избавиться в эксперименте очень трудно. Более того, если в случае пиролиза молекулярных газов можно контролировать [24] концентрацию или интенсивность потока атомарных частиц, то при получении их в разрядах различного типа, не применяя для этого других измерительных устройств, сделать это корректно практически невозможно, что еще больше осложняет эксперимент и сводит на нет простоту и удобство применения сенсорных датчиков.

В работе [37] впервые показано, что адсорбция n-атомов на пленке оксида цинка сопровождается уменьшением ее электропроводности до некоторого стационарного значения, зависящего, как и в случае атомов кислорода, от стационарной концентрации частиц в объеме, прилегающем к пленке сенсора, и от его температуры.

Стационарная концентрация адсорбированных акцепторных частиц o- и n-атомов на пленке оксида цинка реализуется главным образом благодаря конкуренции хемсорбции частиц и их взаимодействия – рекомбинации как друг с другом на поверхности адсорбента, так и со своими свободными атомами, "атакующими" адсорбента извне.

В процессе хемсорбции атомарного кислорода и азота в случае их ультрамалых концентраций на пленке оксида цинка в широком интервале времени при умеренных и повышенных температурах наблюдается линейное изменение относительной электропроводности пленки оксида со временем, т.е. выполняется простейшее кинетическое уравнение типа

$$\sigma_t / \sigma_0 = 1 - kt \quad \text{или} \quad \Delta \sigma / \sigma = kt, \quad (3.11)$$

где σ_0 и σ – электропроводность пленки ZnO до и в процессе адсорбции; k – кинетическая постоянная. Указанная линейность обусловлена, вероятно, малой степенью заполнения поверхности σ адсорбента атомами кислорода или азота во время опыта. Объемная концентрация активных частиц в этом случае составляла всего лишь 10^7 – 10^9 ат/см³. При больших концентрациях активных частиц кинетические закономерности для атомов кислорода и азота приобретают более сложный характер благодаря возрастанию скорости их взаимодействия друг с другом на поверхности полупроводника.

На рис. 3.15 показана выполнимость указанного простейшего уравнения для адсорбции O-атомов при наличии различных концентраций межузельных атомов цинка на поверхности оксида цинка. В случае атомарного кислорода опыт проводился в отсутствие молекулярного кислорода, чтобы его адсорбция не вуалировала эффект изменения электропроводности от адсорбции

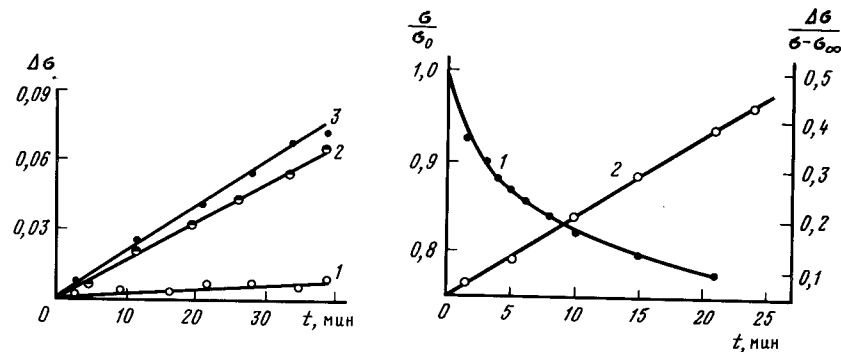


Рис. 3.15. Кинетика электропроводности ZnO пленки при 20°C в процессе адсорбции атомов кислорода t – до обработки пленки парами цинка; 2,3 – в двух последовательных опытах после адсорбции атомов цинка. Источник o-атомов – пиролиз CO₂ при $p = 0,9$ Тор и $T_{\text{нити}} = 1160^\circ\text{C}$

Рис. 3.16. Кинетика электропроводности пленки оксида цинка в процессе адсорбции n-атомов при комнатной температуре

O-атомов, которые получались в этом опыте путем пиролиза диоксида углерода. Из рисунка видно, что нанесенные на поверхность пленки оксида цинка атомы цинка (сверхстехиометрические) являются активными центрами адсорбции O-атомов. Аналогичное было показано и для адсорбции атомов азота [38]. В этом случае приведенное уравнение (3.11) выполняется в более широком интервале времени и при больших объемных концентрациях активных частиц.

Заметим, что в случае адсорбции o- и n-атомов на пленках ZnO при температурах свыше 200°C в широком интервале концентраций активных частиц хорошо выполняется кинетическое уравнение, выведенное на основе применения формальной кинетики, которое может быть записано следующим образом:

$$\Delta \sigma_0 / \sigma_t = kt, \quad (3.12)$$

где t – время; $\Delta \sigma_0 = \sigma_0 - \sigma_t$ (см. главу 2, выражение (2.44)).

Однако в области умеренных ($t < 200^\circ\text{C}$) и низких температур применимость этого уравнения нарушается. В работе [39] эмпирически было найдено уравнение (см. главу 2, выражение (2.98))

$$\Delta \sigma_0 / \Delta \sigma = kt, \quad (3.13)$$

где $\Delta \sigma_0 = \sigma_t - \sigma_\infty$; σ_∞ – минимальное значение электропроводности в условиях данного опыта, из которого следует, что в полупроводниковой пленке имеются примесные центры электропроводности, не участвующие по той или иной причине в хемсорбции атомов азота или кислорода.

На рис. 3.16 показана хорошая применимость этого уравнения для азота.

Из сказанного в отношении адсорбции атомов кислорода и азота следует заметить, что практически при любых ситуациях начальная скорость измене-

ния электропроводности пленки оксида цинка под влиянием адсорбции упомянутых в этом разделе акцепторных частиц, как и в случае донорных частиц, пропорциональна концентрации частиц в пространстве, прилегающем к поверхности пленки оксида, т.е. выполняется выражение

$$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = k[A] \quad (3.14)$$

где $[A]$ – концентрация атомарных частиц в газовой фазе. Сказанное означает, что всегда имеется пропорциональность между числом адсорбированных частиц на оксидной пленке ZnO при достаточно малых заполнениях ее поверхности и числом свободных носителей тока, на которое изменилась их первоначальная (до адсорбции) величина. Это относится к адсорбции как акцепторных, так и донорных частиц. Сделанный вывод хорошо коррелирует с результатами, полученными в работах [28,40] по установлению указанных соотношений методом измерения холловской ЭДС в процессе адсорбции атомов водорода, кислорода и иода, а также атомов многих металлов, что свидетельствует о небольшом и несущественном влиянии на указанную пропорциональность малых изменений холловской подвижности электронов проводимости в процессе адсорбции активных частиц на пленке оксида цинка при небольших заполнениях ее поверхности.

Все сказанное об адсорбции акцепторных атомарных и молекулярных частиц подтверждает общий вывод об обоснованности применения разработанных пленочных спеченных полупроводниковых оксидов (главным образом ZnO) в качестве высокочувствительных ППС, предназначенных для количественных измерений исчезающе малых концентраций атомарных и молекулярных акцепторных и донорных частиц, составляющих в ряде случаев около 10^7 - 10^9 атомов в кубическом сантиметре пространства среды, прилегающей к ППС.

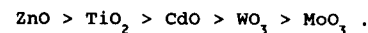
3.3.2. Свободные радикалы

Обнаруженные нами электрические эффекты на полупроводниковых оксидах в процессе хемосорбции атомарных частиц были подробно изучены [41] и для случая хемосорбции различной природы свободных радикалов: CH_2 , CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $C_6H_5ON_2$, ON , NH , NH_2 и др. Оказалось, что все эти частицы носят акцепторный характер по отношению к электронам примесной проводимости оксидных полупроводников, а их адсорбция, как правило, "обратима" в газовой среде в области повышенных температур. Речь идет, разумеется, об обратимости не адсорбции радикалов, а электронного состояния пленки оксида после прогрева ее при температуре выше 250 - $300^\circ C$ в вакууме или инертной по отношению к оксиду среде. Судьба же хемосорбированных радикалов после такой обработки определяется распадом поверхностных комплексов радикалов на центрах хемосорбции (чаще всего это сверхстехиометрические атомы металла оксида) и выделением в газовый объем, как правило, валентно-насыщенных химических углеводородных и других соединений.

Опыт показал, что все исследованные нами алкильные, гидроксильные и аминорадикалы в процессе хемосорбции значительным образом уменьшают электропроводность и увеличивают работу выхода таких оксидных полупроводников, как ZnO , TiO_2 , SnO , WO_3 , MoO_3 и др. Заметим, что обнаруженные эффекты весьма велики, в особенности если речь идет о влиянии хемосорбции активных частиц на электропроводность спеченных тонких (с толщинами меньше $1 \mu m$) полукристаллических полупроводниковых пленок. Так, элект-

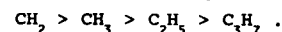
тропроводность таких пленок в присутствии свободных CH_3 -радикалов с концентрацией даже 10^6 см^{-3} и меньше может в зависимости от условий эксперимента изменяться на десятки и сотни процентов по отношению к ее первоначальному значению.

Уменьшение электропроводности в процессе хемосорбции алкильных радикалов на полупроводниковых оксидах n -типа обычно носит при повышенных температурах обратимый характер, однако в одних и тех же условиях величина эффекта зависит от химической индивидуальности адсорбента. Например, располагая исследованные нами оксиды в порядке убывания изменения их электропроводности под влиянием хемосорбции, скажем, CH_2 -радикалов, при прочих равных условиях опыта, получаем следующий ряд активности адсорбентов:



Легко заметить, что в этом ряду левее расположены те оксиды, с металлами которых свободные радикалы охотнее образуют металлоорганические соединения.

Опыт показал также, что изменение электропроводности какого-либо одного оксида (например, ZnO) в случае хемосорбции на нем различных алкильных радикалов, также при прочих равных условиях опыта, в заметной степени зависит от химической природы свободных радикалов. Если исследованные простейшие алкильные радикалы расположить в порядке убывания их влияния на электропроводность пленок, изготовленных из выбранного нами оксида, то получится следующий ряд активности адсорбатов:



Необходимо отметить то обстоятельство, что эта последовательность хорошо согласуется с убыванием в этом ряду химической активности перечисленных радикалов [42], но находится в противоречии с величинами, например, электронного сродства некоторых из них [43]. Приведенные результаты с несомненностью указывают на доминирующую значимость (при малых заполнениях поверхности полупроводника) в адсорбции свободных радикалов их химической активности и, что важно, во влиянии ее на электропроводность спеченных пленок оксидов, а не сопровождающего ее заряжения поверхности адсорбента. Для выявления природы центров адсорбции радикалов были проведены эксперименты по легированию различными металлами (Na , Zn , Ti , Fe и др.) пленок, изготовленных из оксида цинка. Легирование проводилось двумя методами: методом атомарных пучков либо методом равновесного пара при малых давлениях (Na , Zn).

На рис. 3.17 и 3.18 показаны результаты опытов по влиянию на электропроводность адсорбции CH_2 - и CH_3 -радикалов на пленках оксида цинка, легированных атомами цинка [41] и титана [44]. Видно, что чем больше величина σ_0 , т.е. чем больше в образце примесных атомов, тем больше величина стационарного изменения электропроводности, т.е. больше степень заполнения поверхности пленки хемосорбированными материалами. С увеличением числа адсорбционных центров, которыми, как следует из приведенных здесь результатов опытов, являются примесные атомы металлов, ускоряется также и адсорбционная кинетика изменения электропроводности легированной пленки. В соответствии с нашей гипотезой о природе центров хемосорбции алкильных радикалов можно предположить, что чем активнее они взаимодействуют с атомами данного металла: Zn , Ti , Na , Pb и др. (опыты

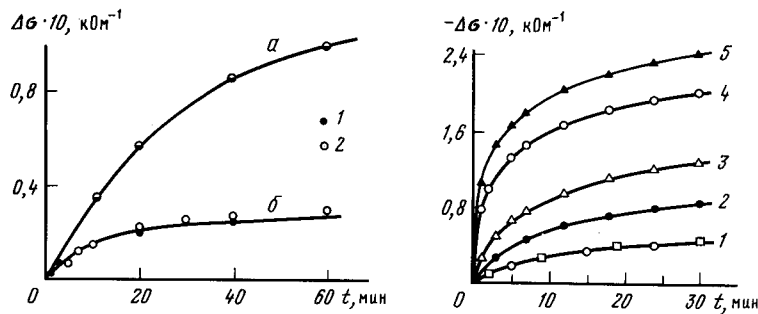
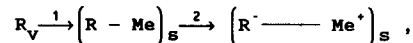


Рис. 3.17. Кинетика электропроводности пленки оксида цинка в процессе адсорбции C_2H_5 -бирадикалов при 100°C . Радикалы получались фотолизом паров кетена при $P = 0,5 \text{ Тор}$. α - после адсорбции Zn-атомов; β - до (1) и после (2) адсорбции Zn-атомов

Рис. 3.18. Кинетика электропроводности пленки ZnO в процессе адсорбции метильных радикалов C_2H_5 при комнатной температуре в зависимости от степени предварительного легирования ее поверхности атомами титана 1 - холостой опыт на чистой (без атомов титана) пленке (o - до легирования; o - после прогрева легированной пленки при 350°C , т.е. после регенерации пленки); 2 - 5 - опыты с легированными пленками, степень легирования растет в ряду $2 < 3 < 4 < 5$

Панета с металлическими зеркалами [42]), тем в большей степени при заданной температуре они будут изменять электропроводность соответствующего оксида.

Опыт подтверждает сделанное предположение (см. приведенные выше ряды активности). Из сказанного следует, что процесс хемосорбции алкильных радикалов схематически можно изобразить следующим образом:



где v и s - газовая и твердая фазы; Me и Me^+ - дефектные (межузельные) атомы и ионы металла; R - радикал. Приведенная схема удовлетворительно описывает адсорбцию радикалов для случая малых покрытий, когда можно не учитывать реакции поверхностной рекомбинации и взаимодействия адсорбированных радикалов со свободными радикалами и молекулами материнского вещества. Из этой схемы, как и в случае адсорбции других акцепторных частиц (N- и O-атомов), начальную скорость хемосорбции радикалов, а следовательно, и скорость изменения электропроводности полупроводниковой пленки оксида можно представить следующим образом:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d(\bar{R})_s}{dt} = k[R]_v[Me]_s \quad (3.15)$$

где k - кинетическая постоянная, зависящая от температуры. Из этого уравнения, как показано в главе 2 (выражение (2.44)), нетрудно вывести уравнение вида

$$\frac{d\sigma}{dt} = -k'\sigma \quad (3.16)$$

или в конечных разностях

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = kt \quad (3.17)$$

Применимость последнего уравнения к описанию влияния на электропроводность пленок ZnO адсорбции радикалов показана на примере C_2H_5 -радикала (рис. 3.19). Из рисунка видно, что спрямление экспериментальной кривой I , отложенной в координатах $\Delta\sigma/\sigma - t$, вполне удовлетворительное в широком интервале времени и изменения электропроводности [41].

Заметим, что совершенно аналогичное уравнение описывает влияние на электропроводность пленок ZnO таких акцепторных частиц, как атомы азота и кислорода (см. выражение (3.12)).

В работе [39] показано, что аналогичное уравнение справедливо и в случае адсорбции NH - и NH_2 -радикалов. Имеется много экспериментальных данных, подтверждающих предлагаемую двухстадийную схему хемосорбции свободных радикалов на полупроводниковых оксидах. Заметим, что стационарная концентрация свободных радикалов в приведенных опытах имела порядок 10^8 - 10^9 частиц на 1 см^3 газового объема, т.е. число ударов частиц об 1 см^2 поверхности адсорбента в 1 с составляло всего лишь 10^{12} . Что же касается числа ударов молекул материнского вещества, то оно, например, в опытах по фотолизу или пиролизу ацетона при давлении пара этого вещества $0,1$ - $0,01 \text{ Тор}$ достигало величины около 10^{20} . Следовательно, при умеренных температурах адсорбированные радикалы охотно взаимодействуют не только друг с другом, но и с его молекулами, что в еще большей степени уменьшает стационарную концентрацию адсорбированных радикалов, которая, как теперь известно [45], устанавливается благодаря конкуренции между адсорбцией радикалов и их взаимодействием друг с другом и с молекулами материнского вещества в адслое (кетоны, гидразины и др.).

Об этом свидетельствуют также эксперименты, проведенные в условиях, когда пленка с хемосорбированными на ней радикалами могла быть опущена на некоторое время в жидкий ацетон, а затем вновь переведена в газовый объем (все это производилось *in situ*), после чего ее первоначальное доадсорбционное значение электропроводности мгновенно восстанавливалось. Заметим, что эти циклы можно производить неограниченное число раз. В этом случае имело место то же самое, что и при прогреве оксидной пленки с предварительно хемосорбированными на ней радикалами непосредственно в газовой фазе ($P_{\text{ацетона}} \approx 0,1 \text{ Тор}$) с целью "вычистки" поверхности адсорбированного слоя. Однако эта операция более длительная, чем предыдущая с жидкостью.

Учитывая сказанное ранее, нетрудно прийти к выводу, что при таких условиях стационарная величина заполнения поверхности пленки хемосорбированными радикалами будет незначительной и будет изменяться прямо пропорционально стационарной концентрации свободных радикалов в объеме сосуда, а следовательно, и в этом случае будет иметь место выполнение универсального соотношения

$$\frac{d(\bar{R})_s}{dt} = -\alpha \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_{t=0} = \beta \bar{R}]_v (1-\theta) \quad (3.18)$$

Для малых значений θ будет иметь место простая пропорциональность между начальной скоростью изменения электропроводности оксидной пленки, например ZnO, и концентрацией свободных радикалов в пространстве, прилегаю-

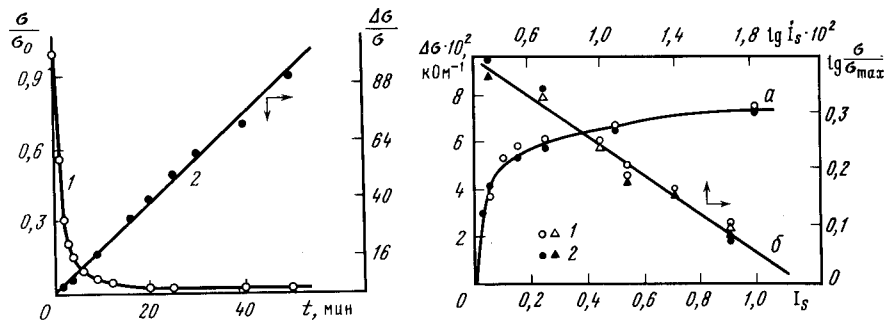


Рис. 3.19. Кинетика электропроводности пленки ZnO в процессе адсорбции свободных радикалов CH_3 при 185°C
 1 - $\sigma/\sigma_0 = f(t)$; 2 - проверка выполнения уравнения (3.17)

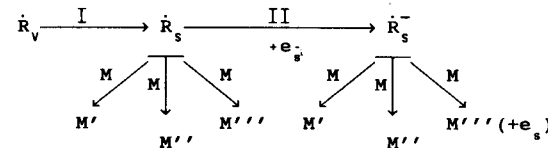
Рис. 3.20. Зависимость электропроводности σ пленки ZnO в условиях фотолиза ацетона (источник CH_3 -радикалов) от интенсивности света I_s (в отн. ед.) при 300°C , $P_{\text{ацетона}} = 3,8 \text{ Тор}$; а - $(\Delta\sigma - I_s)$; б - $\lg(\sigma/\sigma_{\text{max}}) - \lg I_s$; 1 - увеличение I_s ; 2 - уменьшение I_s

щем к поверхности этой пленки. В случае адсорбции простейших алкильных радикалов, а также имино- и аминок-радикалов в силу их большой химической активности как друг к другу, так и к молекулам в адслое стационарная величина θ всегда значительно меньше единицы, а поэтому использование достаточно строгой пропорциональности между величинами сигнала электропроводности, т.е. величиной $(\frac{d\sigma}{dt})_{t=0}$, и концентрацией активных частиц в исследуемом газовом объеме вполне допустимо и оправдано для применения ППС на радикалы в исследуемых средах с целью измерения различных физико-химических параметров в газовых и жидких системах, а также на поверхности раздела фаз, о чем речь пойдет в следующей главе.

Наши исследования [46] взаимодействия гидроксильных радикалов с поверхностью оксидных полупроводниковых пленок показали, что и в этом случае все сказанное о других радикалах применимо и к этим частицам, так как их химическая активность достаточно велика. В случае химически мало активных радикалов ситуация значительно изменяется и приближается к той, когда речь идет об адсорбции валентно-насыщенных молекул.

В заключение этой главы следует подчеркнуть, что в отличие от влияния на электрофизику оксидных полупроводников адсорбции молекулярных частиц специфика этого влияния в случае таких химически активных частиц, как простейшие свободные радикалы и атомы простых газов (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и др.), заключается главным образом в их значительной химической активности по отношению к примесным центрам [47], ответственным за примесную электропроводность оксидных полупроводников. Что же касается влияния на их адсорбцию электрических полей, возникающих благодаря образованию на поверхности заряженной формы адсорбции, то оно мало сказывается на ее величине, о чем красноречиво свидетельствуют результаты экспериментов по влиянию эффекта поля на адсорбцию молекулярных и атомарных частиц [48], полностью подтверждающие значимость в изменении примесной электропроводности полупроводника химической активности адсорбирующихся частиц.

Суммируя все сказанное о специфике адсорбции активных радикалов на поверхности оксидных примесных полупроводников, можно заключить о существовании серьезного экспериментального обоснования предложенной в работе [41] и подробно рассмотренной во 2 главе схемы



где \dot{R}_V и \dot{R}_s - свободные радикалы газовой фазы и хемосорбированные на поверхности; M - молекулы материнского вещества в объеме среды и в адсорбированном слое; e_s^- - квазисвободный электрон твердого тела; M со штрихами - молекулы различных веществ, образующихся в результате взаимодействия молекул m с хемосорбированными частицами.

Благодаря конкуренции указанных на схеме стадий устанавливается стационарная концентрация адсорбированных частиц $[\text{A}_s]$ и $[\text{A}_s^-]$ - заряженная и незаряженная формы хемосорбции и электронов примесной проводимости в полупроводнике. Величина стационарной концентрации хемосорбированных радикалов в заряженной форме, а следовательно, и электронов проводимости в пленке полупроводника зависит от температуры, стационарной концентрации свободных радикалов в окружающем полупроводник объеме и концентрации молекул материнского вещества.

Для детектирования радикалов с помощью полупроводниковых пленок применим не только кинетический, но и стационарный метод, основанный на использовании зависимостей между стационарной электропроводностью полупроводниковых пленок (например, ZnO, CaO и др.) и стационарными концентрациями детектируемых активных частиц.

Такие зависимости, как отмечалось в разделе 4.3 главы 2, были получены в ряде работ. Например, в [49] впервые показано, что между этими величинами достаточно строго выполняется выражение (см. гл. 2, выражения (2.99)-(2.101))

$$\sigma^2/\Delta\sigma = \text{const}/[\dot{R}](1-\theta), \quad (3.19)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$; σ_0 - электропроводность полупроводника в отсутствие радикалов на поверхности; σ - стационарное значение электропроводности полупроводника в присутствии радикалов.

При условии $\sigma_0 \gg \sigma$ и $\theta \ll 1$ приведенная формула преобразуется в приближенное выражение

$$\sigma = \text{const} / \sqrt{[\dot{R}]} \quad (3.20)$$

Справедливость выражения в этой работе показана на примере хемосорбции метильных радикалов. Метильные радикалы получались фотолизом паров ацетона. Заметим, что полученное выражение идентично выражению для адсорбции молекулярного кислорода на полупроводнике, а именно $\sigma = \text{const}/\sqrt{P_{\text{O}_2}}$ [19]. В опытах по фотолизу кетонов, например, ацетона изменение стационарной концентрации радикалов с интенсивностью поглощенного света I_s следует закону $[\text{A}]_s \sim \sqrt{I_s}$. Подставляя это выражение в предыдущую формулу, получаем соотношение, связывающее I_s с электропроводностью пленки полупроводника σ , т.е.

$$\sigma = \text{const} / \sqrt{I_s} \quad (3.21)$$

Экспериментальная проверка этой формулы показана на рис. 3.20. Видно, что в логарифмических координатах имеет место хорошее спрямление экспериментальной кривой, показанной в координатах $\Delta\sigma - I_s$. Тангенс угла наклона построенной прямой составляет величину 0,26. Сказанное означает, что выведенная формула хорошо выполняется. Из приведенных соотношений, связывающих изменение электропроводности пленок оксидов с концентрацией акцепторных частиц (молекулярный кислород, свободные радикалы) в пространстве, окружающем пленку, как в условиях равновесия (кислород), так и в стационарном режиме (радикалы), с очевидностью следует, что выражение

$$\sigma = \text{const} \sqrt{[A]}, \quad (3.22)$$

где $[A]$ — концентрация акцепторных частиц, является универсальным и выполняется в случае адсорбции любой акцепторной частицы. Ввиду того что такого рода выражение выводилось в соответствии с применимостью закона действия масс как для заряженных и незаряженных поверхностных частиц, так и для электронов проводимости при условии выполнения для них Больцмановской статистики, а также для случаев малых заполнений поверхности и применимости закона Генри, сделанный выше вывод об универсальности полученного выражения является при указанных ограничениях вполне обоснованным.

Что же касается заряжения поверхности полупроводниковой пленки в процессе образования заряженной формы адсорбции, то в данном случае оно является лишь сопровождающим процессом, не лимитирующим весь процесс хемосорбции в целом.

Расчет показывает, что стационарная концентрация радикалов $[A]_r$ при максимальной интенсивности света ртутной лампы СВДЦ-500 в этих опытах составляла не более 10^{10} радик./см². При этом стационарная электропроводность пленки ZnO ($T = 300^\circ\text{C}$) изменялась на 300–400% по отношению к ее начальному (до адсорбции) значению. Следовательно (в соответствии с приведенной формулой (3.21)), с помощью полупроводникового сенсора могут быть измерены концентрации радикалов, равные 10^6 – 10^7 радик./см³, т.е. на 7 порядков ниже, чем это можно сделать существующими в настоящее время методами.

Аналогичные результаты были получены и в случае генерации свободных радикалов пиролизом ацетона на платиновой нити накала [50]. Указанными методами в зависимости от природы кетона была исследована также адсорбция и более сложных радикалов: C_2H_5 , C_3H_7 , $CH_2C_6H_5$ и др. Приведенная выше зависимость удовлетворительно выполняется и в этих случаях, что указывает на универсальность найденного соотношения (3.22), которое может быть с успехом использовано и в сенсорной методике.

3.4. Сенсоры в конденсированных средах

До сих пор шла речь о взаимосвязи концентраций активных частиц в системах газ (пар) — твердое тело (полупроводник) с изменением электропроводности полупроводника. Для этих систем был приведен ряд соотношений, которые могут быть использованы для количественного применения полупроводниковых сенсоров в анализах различных газовых сред, содержащих активные компоненты.

Не меньшую, а может быть и большую значимость имеют проблемы применения сенсоров в жидких и твердых средах, в которых по тем или другим причинам содержатся активные частицы в виде молекулярного кислорода, хлора, брома и др., а также свободных атомов и радикалов. Детектирование указанных частиц (в особенности атомов и радикалов) в конденсированных средах — чрезвычайно сложная задача, связанная в обычных термодинамических условиях с ультрамалыми концентрациями этих частиц. Тем не менее в работе [51] показано, что определение, например, малых концентраций растворенного кислорода с помощью полупроводниковых сенсоров (тонких спеченных пленок ZnO) вполне возможно при комнатной и более низких температурах с достаточной степенью точности, если даже их величины составляют порядка 10^{-5} – 10^{-6} об. %. Такого рода анализ может проводиться как в водных средах, так и в органических растворителях, которые химически инертны по отношению к оксидам металлов и являются полярными жидкостями с диэлектрической постоянной не менее 5–6.

Подробные исследования адсорбции кислорода на ZnO-пленках в водных и органических растворителях (протонных и апротонных) с различными значениями диэлектрической постоянной были проведены в работах [51–54]. Заметим, однако, что исследование зависимости сигнала детектора (сенсора) от концентрации кислорода в паровой фазе, равновесной с жидкостью (спирт, вода и др.), показало, что парожидкостный метод анализа на содержание следов кислорода в газах (инертные газы, азот, воздух, углеводороды и др.) также осуществим [52] и может быть реализован даже в том случае, если полупроводниковая пленка помещается при комнатной температуре в атмосферу насыщенного пара выбранной полярной жидкости. В указанных условиях на поверхности ППС конденсируется слой (пленка) жидкости, и этого вполне достаточно для проявления тех же эффектов, что и для пленки полупроводника, погруженной в жидкую полярную среду. Заметим, однако, что для тонкой жидкостной пленки на поверхности датчика в отличие от погруженного в жидкость ППС диффузионные ограничения для адсорбции кислорода на сенсоре естественно снижаются или вовсе исчезают, поэтому инерционность сенсора в этом случае определяется в основном кинетикой химических поверхностных процессов, зависящих, как показано в работе [53], от диэлектрической постоянной среды (растворителя) и ее химической природы.

Преимущество парожидкостного метода детектирования кислорода в газах по сравнению с жидкостным методом (например, для растворенного кислорода) заключается в отсутствии необходимости перемешивания жидкости (для снятия диффузионного торможения), что значительно упрощает устройство полупроводникового сенсора. Кроме того, парожидкостный метод позволяет измерять концентрацию кислорода, выделяющегося из тех или полярных жидкостей во время каких-либо химических, фотохимических реакций или же биологических процессов, протекающих в жидких средах (фотовыделение кислорода водорослями в анаэробных условиях и др.). Заметим также, что преимуществом этого метода перед "жидкостным" является то обстоятельство, что коэффициент распределения кислорода между жидкой газовой фазами (отношение равновесных концентраций) всегда меньше единицы. Так, для воды он составляет 0,03, для спирта — 0,15. Благодаря этому появляющийся при протекании того или иного процесса в жидкой сре-

де кислород преимущественно (равновесно) сосредотачивается в газовой фазе, что увеличивает удобство его анализа, например, "сухим" сенсором или же парофазным методом.

К недостаткам парожидкостного метода следует отнести неконтролируемость толщины конденсированного слоя жидкости на поверхности детектора, что может привести при достаточно больших толщинах слоя к диффузионному торможению хемосорбции кислорода и таким образом повлиять на воспроизводимость и чувствительность детектора.

В связи с указанными выше качественными возможностями применения ППС для жидких сред встает вопрос о закономерностях и количественных соотношениях между электрофизическими параметрами полупроводниковой пленки и концентрацией растворенного кислорода или концентрацией его в насыщенном паре растворителя. Анализ многих экспериментальных данных по влиянию адсорбции кислорода на электропроводность пленок ZnO в насыщенном паре или погруженных в соответствующий растворитель позволил предположить [53], что на полупроводниках - оксидах металлов (в особенности ZnO), погруженных в полярные жидкости различной природы, имеет место хемосорбция кислорода с образованием (как и на "сухой" границе [54]) заряженной формы хемосорбции в виде полярных поверхностных кислородных комплексов. Под влиянием полярной среды эти комплексы более активно химически взаимодействуют с молекулами растворителя уже при комнатной и даже более низкой температурах.

Можно, по-видимому, также предположить, что химическая активность поверхностных кислородных комплексов по отношению к растворителю значительно возрастает в сильно полярных средах за счет образования на поверхности адсорбента контактных или сольватно разделенных ионных пар $[Zn_s^{*+} \dots O_2^-]_{(сольв)}$, где Zn_s^* - примесный атом.

Образующиеся на поверхности ион-радикалы O_2^- весьма активно вступают в реакцию с молекулами различных растворителей, в результате которой могут образовываться пероксиды, гидропероксиды и другие соединения. Скорость накопления указанных продуктов, однако, в рассматриваемом случае весьма мала из-за малых концентраций растворенного кислорода в наших опытах, малой поверхности пленки полупроводника и малой степени ее покрытия хемосорбированными молекулами кислорода в заряженной форме ($\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ [55]).

Известно, что время жизни сольватированных пероксидных ион-радикалов в разных растворителях различно. Так, в пиридине и диметилсульфоксиде - часы, в протонных растворителях (вода, спирты и др.) значительно меньше - минуты [56, 57].

Заметим, что диссоциация поверхностных комплексов кислорода в полярных растворителях на полувосстановленных пленках ZnO, по-видимому, термодинамически оправдана, так как теплота адсорбции кислорода на ZnO и работа выхода электрона составляют [58] соответственно 1 и ≈ 5 эВ, в то время как энергии сродства [43] молекул кислорода к электрону, сольватации супероксидного иона и поверхностных однозарядных примесных ионов цинка составляют соответственно 0,87, 3,5 и более 3 эВ.

Чтобы найти связь между стационарной концентрацией носителей тока в пленке полупроводника и концентрацией растворенного кислорода в полярной жидкости, необходимо записать выражения для скорости хемосорбции растворенных молекул кислорода на пленке ZnO и его химической десорбции с по-

верхности этой пленки под влиянием молекул растворителя. В соответствии с приведенными выше рассуждениями для малых покрытий поверхности пленки адсорбированным кислородом скорости этих процессов можно представить выражением

$$\frac{da_{O_2}}{dt} = K_{ад} [O_2(адс)] [Zn_s^*] \exp\left[-\left(\frac{q\varphi_0 + U + \Delta q\varphi}{kT}\right)\right], \quad (3.23)$$

$$\frac{da_{O_2}}{dt} = K_{дс} [Zn_s^{*+} \dots O_2^-]_{(сольв)} [НМ], \quad (3.24)$$

где a_{O_2} - количество адсорбированного в заряженной форме кислорода; $K_{ад}$ и $K_{дс}$ - константы скорости реакций адсорбции и химической десорбции кислорода с пленки ZnO; $q\varphi_0$ и $\Delta q\varphi$ - работа выхода электрона ZnO до адсорбции кислорода и ее изменение, обусловленное дипольным моментом организуемых адкомплексом; U - энергия активации адсорбции неэлектростатического происхождения; $[НМ]$ - концентрация молекул растворителя. Для стационарного состояния системы имеет место, очевидно, выражение

$$\frac{[Zn_s^{*+} \dots O_2^-]_{(сольв)}}{[Zn_s^*]} = \frac{K_{ад} [O_2(адс)]}{K_{дс} [НМ]} \exp\left[-\left(\frac{q\varphi_0 + U + \Delta q\varphi}{kT}\right)\right], \quad (3.25)$$

в котором концентрация кислородного комплекса на поверхности может быть приравнена разности примесных атомов цинка до и после адсорбции кислорода, если только они служат единственными центрами адсорбции кислорода в заряженной форме. Полагая, что в рассматриваемой системе в любой момент времени протекания процессов (3.23) и (3.24) достигается электронное равновесие, можно записать [59]

$$[e_s^-]^2 = [Zn_s^*] \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3.26)$$

где $[e_s^-]$ - концентрация электронов проводимости в пленке; ΔE - энергетический зазор между дном зоны проводимости и примесными уровнями Zn_s^* в запрещенной зоне.

Из уравнений (3.25) и (3.26) для линейной области (Γ - коэффициент Генри) адсорбции растворенного кислорода на тонких пленках полупроводника получим уравнение

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^2 - 1 = \frac{K_{ад} [O]_p}{K_{дс} [НМ]} \exp\left[-\left(\frac{q\varphi_0 + U + \Delta q\varphi}{kT}\right)\right], \quad (3.27)$$

связывающее изменение электропроводности σ с концентрацией растворенного кислорода $[O]_p$ и константами скоростей конкурирующих процессов адсорбции и химической десорбции, выраженных уравнениями (3.23) и (3.24) [53].

Обозначая для краткости левую часть уравнения (3.25) через B для малых заполнений поверхности пленки адсорбированным кислородом ($\Delta q\varphi \ll \ll q\varphi_0 + U$), получим выражение

$$B = K_0 [O_2]_p, \quad \text{где } K_0 = \frac{K_{ад} \Gamma}{K_{дс} [НМ]} \exp\left[-\left(\frac{q\varphi_0 + U}{kT}\right)\right]. \quad (3.28)$$

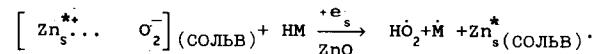
Таблица 3.6

Вода				Метиловый спирт			
$K_{H_2O} = \left(\frac{B}{C}\right)_{CP} = 1,10 \cdot 10^3$				$K_{C_2H_5OH} = \left(\frac{B}{C}\right)_{CP} = 3,43 \cdot 10^3$			
$T = 22^\circ C$ $\sigma_0 = 6,61 \cdot 10^{-10} \text{КОМ}^{-1}, \epsilon = 81$				$T = 22^\circ C$ $\sigma_0 = 7,46 \cdot 10^{-10} \text{КОМ}^{-1}, \epsilon = 38$			
$CO_2 \cdot 10^5$, Об. %	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$, %	B	$\frac{B}{CO_2} \cdot 10^{-3}$	$CO_2 \cdot 10^5$, Об. %	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$, %	B	$\frac{B}{CO_2} \cdot 10^{-3}$
4,0	2,00	0,4	1,00	18,3	28,7	0,656	3,60
16	7,70	0,159	1,00	42,7	61,5	1,607	3,76
60	3,26	0,758	1,26	92,0	96,9	2,879	3,13
154	69,70	1,881	1,22	213,0	189,5	7,378	3,46
339	120,28	3,852	1,14	457,0	282,8	13,653	3,00
711	197,36	7,843	1,10	945,0	499,3	34,910	3,46
2952	505,17	35,623	1,25	1921,0	715,7	65,54	3,41
5700	613,20	49,872	0,88	3935,0	1109,0	145,2	3,68
				8735,0	1543,7	270,0	3,10

Изобутиловый спирт				Вакуум			
$K_{C_4H_{10}OH} = \left(\frac{B}{C}\right)_{CP} = 15,6 \cdot 10^3$				$K_{Вак} = \left(\frac{B}{C}\right)_{CP} = 4,57 \cdot 10^5$			
$T = 22^\circ C$ $\sigma_0 = 6,65 \cdot 10^{-10} \text{КОМ}^{-1}, \epsilon = 18$				$T = 22^\circ C$ $\sigma_0 = 0,506 \cdot 10^{-10} \text{КОМ}^{-1}, \epsilon = 1$			
$CO_2 \cdot 10^5$, Об. %	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$, %	B	$\frac{B}{CO_2} \cdot 10^{-3}$	$CO_2 \cdot 10^5$, Об. %	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$, %	B	$\frac{B}{CO_2} \cdot 10^{-3}$
3,6	21,7	0,480	12,8	5,0	373,8	22,47	4,48
11,8	60,8	1,585	14,0	13,2	690,6	61,51	4,68
22,6	92,8	2,718	12,1	39,5	1366,7	214,10	5,42
45,2	185,4	7,145	15,8	59,2	1542,9	269,0	4,54
90,4	302,3	15,185	16,8	81,5	1831,3	372,0	4,56
180,0	488,0	33,570	18,6	113,1	2380,0	615,0	5,44
722,0	1180,0	138,0	19,1	210,4	2967,0	940,0	4,47
				394,5	4190,0	1838,0	4,66
				1578,0	8333,0	7111,0	4,51

Справедливость полученного уравнения для различных растворителей подтверждается таблицей экспериментальных данных, из которых видно, что для каждого растворителя в широком диапазоне концентраций (несколько порядков) растворенного кислорода в соответствии с выражением (3.28) величина K_0 ($K_0 = B/[O_2]_p$) достаточно постоянна, но с уменьшением ϵ растворителя — возрастает. Последний эффект, по-видимому, связан главным образом с

уменьшением величины $K_{ДС}$, т.е. химической активности оксидных комплексов с полярными молекулами растворителя при уменьшении ϵ растворителя (табл. 3.6). Из выведенного выражения (3.28), однако, в явном виде зависимость величины $K_{ДС}$ от ϵ вовсе не следует. Для нахождения указанной зависимости необходимо, очевидно, привлечь соотношения, описывающие гомогенные реакции в растворах и связывающие константы скорости реагирующих заряженных и полярных частиц с величиной ϵ растворителя, полагая их применимость на границе раздела адсорбированный слой-растворитель. Если сделанное предположение допустимо, то процесс в гетерогенной системе можно трактовать как поверхностную реакцию супероксидных ион-радикалов O_2^- с полярными молекулами нм в полярной среде, либо как взаимодействие короткой ионной пары $(Zn^{*+} \dots O_2^-)$ -комплекса с диполями растворителя:



Если принять, что в стандартном состоянии $\epsilon = D$, то, согласно [60], для диполь-ионного взаимодействия (первый случай) искомое уравнение Амиса имеет вид

$$\ln K_\epsilon = \ln K_\infty + Y_q d_{nm} / kT r_{max}^2 \epsilon, \quad (3.29)$$

где v_q — заряд иона; d_{nm} — дипольный момент полярной молекулы; r_{max} — наибольшее расстояние между частицами, при котором начинается их взаимодействие; K_ϵ — константа скорости кислородного ион-радикала с молекулой растворителя. Заметим, что для отрицательных ионов ($Y_q < 0$) второй член правой части этого уравнения отрицателен. Для диполь-дипольного взаимодействия (второй случай) по прямой линии, т.е. для ориентированных диполей, уравнение Амиса [60] может быть записано так:

$$\ln K_\epsilon = \ln K_\infty - 2d_A d_B / kT r_{max}^3 \epsilon, \quad (3.30)$$

где d_A, d_B — дипольные моменты реагирующих молекул. Заметим, что контактная ионная пара может рассматриваться как полярная молекула с большим дипольным моментом. На рис. 3.21 показана зависимость скорости реакции адсорбированного на ZnO кислорода с молекулами растворителя в водно-диоксидной смеси различного состава, т.е. с различной величиной ϵ . Из рисунка следует, что уравнение Амиса (3.29) удовлетворительно выполняется. В подтверждение этому расчет величины r_{max} по тангенсу угла наклона экспериментальной прямой для случая $d_{nm} \approx 2D$ показал, что r_{max} имеет вполне разумную величину. Расчет той же величины r_{max} в соответствии с уравнением (3.30), если ориентировочно принять, что величины дипольных моментов $d_{nm} = 2D$ и $d(Zn^{*+} \dots O_2^-) \approx 10D$, дает существенно заниженное значение r_{max} ($< 1 \text{ \AA}$).

В случае более слабой зависимости скорости адсорбции кислорода на ZnO $K_{ДС}$ от ϵ растворителя по сравнению с зависимостью $K_{АС}$ от ϵ (что подтверждается опытом) из уравнений (3.28) и (3.29) получим выражение

$$\lg B \approx \text{const} - Y_q d_{nm} / kT r_{max}^2 \epsilon. \quad (3.31)$$

Для отрицательно заряженного иона O_2^- ($Y_q < 0$) прямая, построенная в координатах $\lg B - 1/\epsilon$, должна быть с положительным углом наклона, что соответствует опыту (рис. 3.22). Расчет величины r_{max} для этого случая показал, что она составляет 2,0 \AA , т.е. также имеет вполне реальное значение.

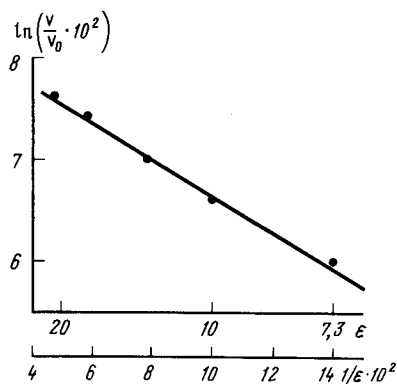


Рис.3.21. Зависимость скорости "снятия" кислорода с пленки ZnO (в отн. ед.) от ϵ водно-диоксановых смесей (проверка выполнимости уравнения (3.29))

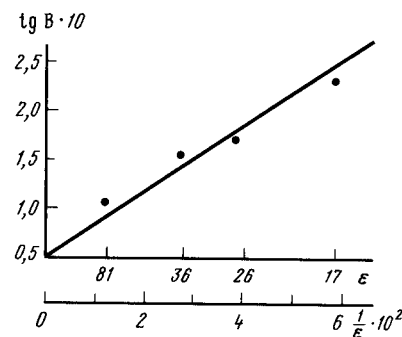


Рис.3.22. Зависимость величины v от диэлектрической проницаемости ϵ различных ϵ -растворителей (вода, спирты) для пленки ZnO в присутствии кислорода ($c_{O_2} = 10^{-3}$ об.%) (проверка уравнений (3.29) и (3.31))

На рис.3.22 показан результат проверки уравнений (3.28) и (3.29) для случая взаимодействия адсорбированного на пленке ZnO кислорода с молекулами полярных и химически подобных растворителей при одной и той же концентрации растворенного в них кислорода. Значения ϵ этих растворителей изменяются от 17 до 18. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую $\lg v - 1/\epsilon$, что соответствует требованию уравнений (3.28) и (3.29).

Таким образом, экспериментальные данные не противоречат сделанному предположению об электролитической диссоциации поверхностных комплексов, образованных адсорбированным кислородом с оксидами металлов (в частности, с ZnO) и о химическом взаимодействии на поверхности сольватированных супероксидных ион-радикалов с молекулами растворителей при комнатной температуре в темновых условиях. Эксперименты [53] с апротонными растворителями (диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин, ацетонитрил, ацетон и др.) показали, что в этих случаях наблюдаются те же эффекты и справедливы зависимости, найденные для протонодонорных растворителей. В тщательно осушенных и очищенных апротонных растворителях с достаточно большим значением ϵ наблюдается достаточно энергичное взаимодействие молекул растворителей с адсорбированным на ZnO кислородом по реакции первого порядка по отношению к концентрации растворенного кислорода и нулевого порядка по отношению к растворителю.

Из уравнения (3.28) следует, что и в жидкостных вариантах определения концентрации растворенного кислорода или кислорода, находящегося в анализируемых посторонних газах (азот, водород, инертные газы, углеводороды и др.), содержащихся в паре, равновесном с жидким полярным растворителем (вода, спирты и др.), справедливо то же самое выражение, что и в случае определения "сухим" методом в вакууме или в атмосфере указанных выше га-

зов, а именно

$$\sigma = \text{const} \sqrt{[O_2]_p}, \quad (3.32)$$

что и следовало ожидать как в том, так и в другом случае, исходя из предложенных уравнений хемосорбции и сделанных предположений о природе центров хемосорбции и образовании с ними заряженной формы хемосорбированного кислорода.

Аналогичное выражение справедливо и в случае хемосорбции других акцепторных частиц (свободные атомы и радикалы) [52]. Главными отличиями "мокрой" границы сенсора от "сухой" в анализе указанных частиц при достаточной длительности опыта является:

а) установление в первом случае стационарных величин электропроводности сенсора, во втором - равновесных;

б) обратимость показаний сенсора в первом случае при любой температуре (в разумных пределах), во втором - только при повышенных (свыше 200°C), когда кинетические ограничения позволяют проводить измерения за достаточно короткое время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джен. К. Образование и стабилизация свободных радикалов / Под ред. А.Басса, Г.Бройда. М.:Изд-во иностр. лит., 1962. С.617.
2. Коллер А., Ламберт Дж. Возбужденные частицы в химической кинетике / Под ред. А.А.Борисова. М.:Мир, 1973. 371с.
3. Дилтман Д. Методы анализа поверхности / Под ред. А.Зандеры. М.:Мир, 1979. С. 60.
4. Лобашина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. и др. // Журн. физ. химии. 1982. Т.56. С.1719-1723.
5. Мясников И.А. // Всесоюз. совещ. по радиац. химии. М.:Изд-во АН СССР, 1962. С.699.
6. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т.41. С.1990-1997.
7. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1969. Т.10. С.1097-1105.
8. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Завод. лаб. 1971. Т.10. С.1202-1208.
9. Мясников И.А., Мамичова Г.В. // ДАН СССР. 1964. Т.159. С.894-901.
10. Панеш А.М., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т.39. С.2326-2329.
11. Панеш А.М., Мясников И.А. // Там же. 1968. Т.42. С.2100-2102.
12. Мясников И.А. // Там же. 1988. Т.62. С.2770-2781.
13. Лобашина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1983. Т.268. С.1434-1439.
14. Григорьев Е.И., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1982. Т.56. С.1748-1756.
15. Якуничев Н.В., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. 1985. Т.59. С.2584-2588.
16. Мясников И.А. // Там же. 1958. Т.32. С.841-853.
17. Heiland G. // Ztschr. Phys. 1957. Bd.148. S.15.
18. Мясников И.А. // ДАН СССР. 1958. Т.120. С.1298-1307.
19. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1957. Т.31. С.1721-1729.
20. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1966. Т.167. С.625-634.
21. Thomas G., Lander J.J. // J. Chem. Phys. 1956. Vol.6. P.1136-1141.
22. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Харьков: Изд-во ХГУ, 1976. С.126.
23. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т.52. С.1796 - 1803.
24. Бреннан Д. // Физикохимия гетерогенного катализа. М.: Мир, 1967. Т.1415. С.288-325.
25. Рамзей Н. Молекулярные пучки. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 417с.
26. Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах / Под ред. А.Ф.Иоффе. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 432с.
27. Томас Р. Полупроводники / Под ред. Б.Ф.Ормонт. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С.242.
28. Мясников И.А., Большун Е.В., Райда В.С. // Журн. физ. химии. 1973. Т.47. С.2349-2360.

29. Агаян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. 1973. Т.47. С. 2904-2907.
30. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 368с.
31. Мясников И.А., Большун Е.В., Агаян Б.С. // ДАН СССР. 1975. Т.220. С. 1122-1129.
32. Большун Е.В., Мясников И.А., Табатадзе Д.Г. // Журн. физ. химии. 1971. Т.45. С.2499-2507.
33. Мясников И.А., Большун Е.В. // Кинетика и катализ. 1967. Т.8. С. 182-193.
34. Гутман Э.Е., Мясников И.А., Казаков С.А., Рыльцев Н.В. // Хим. физика. 1986. Т.5. С.386-397.
35. Малинова Г.В., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1969. Т.10. С.336-348.
36. Малинова Г.В., Мясников И.А. // Там же. 1970. Т.11. С.715-729.
37. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Там же. 1970. Т.11. С.267-277.
38. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Химия высоких энергий. 1972. Т.7. С.180-186.
39. Цивенко В.И. Исследование адсорбции атомов азота и азотоводородных радикалов на окисных адсорбентах методом электропроводности: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1973, 136с.
40. Агаян Б.С., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1973. Т.47. С.1292-1296.
41. Мясников И.А. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках / Под ред. Ф.Ф.Волькенштейна. М.: Мир, 1969. С.110-133.
42. Paneth F., Hofeditz W. // Berichte. 1929. Bd.62. S.1335-1352.
43. Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. Справочник. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / Под ред. В.Н.Кондратьева. М.:Изд-во АН СССР, 1962. 307с.
44. Мясников И.А. // Вестн. АН СССР. 1973. Т.8. С.40-52.
45. Мясников И.А., Большун Е.В., Гутман Э.Е. // Кинетика и катализ. 1963. Т.4. С.867-875.
46. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1972. Т.46. С.1016-1030.
47. Агаян Б.С., Мясников И.А. // Там же. 1977. Т.60. С.2965-2972.
48. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Там же. 1981. Т.55. С.986-998.
49. Мясников И.А., Большун Е.В. // ДАН СССР. 1960. Т.135. С.1164-1169.
50. Мясников И.А., Поспелова И.Н. // Журн. физ. химии. 1967. Т.41. С.1028-1037.
51. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т.55. С.2059-2072.
52. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т.55. С.1283-1291.
53. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т.55. С.2053-2058.
54. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т.55. С.1278-1283.
55. Шуб Д.М., Релнев А.А., Веселовский В.И. // Электрохимия. 1974. Т.10. С.657-664.
56. Афоняев И.Е. // Успехи химии. 1979. Т.48. С.977-999.
57. Морковник А.С., Оглобьстин О.Ю. // Там же. 1979. Т.48. С.1968-1991.
58. Моррисон С.В. Катализ. Электронные явления. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 538с.
59. Шалыт С.С. Полупроводники в науке и технике. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 396с.
60. Амос Э. Влияние растворителей на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1966. 481с.

Глава 4

Применение полупроводниковых сенсоров в экспериментальных исследованиях некоторых физико-химических процессов

4.1. Рекомбинация атомов и радикалов

Время жизни свободных атомов и радикалов отражает степень взаимодействия этих частиц с окружающей средой и друг с другом. Благодаря большой реакционной способности активных частиц время их жизни в газовых и особенно жидких средах весьма мало. В случае газовой фазы оно определяется при малых давлениях гетерогенной рекомбинацией этих частиц на стенках сосуда и их взаимодействием с адсорбированным слоем, а при больших давлениях газа - их объемной рекомбинацией и химическим взаимодействием с окружающими молекулами.

В соответствии с данными работы [1] в случае гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов, протекающей по первому порядку, распределение концентрации радикалов по высоте h для цилиндрического сосуда может быть выражено следующим образом:

$$N / N_0 = \exp(-\delta \gamma^{1/2} h) \quad (4.1)$$

Для второго порядка поверхностной рекомбинации эта же величина выражается так:

$$N / N_0 = \frac{1}{[1 + (N_0 \alpha \Pi / 6SD)^{1/2} h]^2} \quad (4.2)$$

где h - расстояние до условного места отсчета (в нашем случае - затвор); N и N_0 - концентрации радикалов на уровне h и условном нулевом уровне h_0 ; $\delta = (v\Pi/4SD)^{1/2}$; v - средняя скорость частиц; Π - периметр сосуда, S - площадь сечения сосуда; D - коэффициент диффузии частиц; γ и α - коэффициенты (вероятность) рекомбинации частиц, т.е. отношение чисел результативных соударений частиц о поверхность или между собой к общему числу соударений. Заметим, что метод Смита [1] предусматривает, что радиальное распределение концентрации активных частиц не имеет места. Это выполняется, если соблюдается условие

$$\lambda/2 \ll r \ll \frac{2\lambda}{3\gamma} \quad (4.3)$$

где λ - длина свободного пробега; r - радиус сосуда.

Из приведенных формул видно, что в случае гетерогенной рекомбинации частиц, протекающей по первому порядку, для определения абсолютных значений γ необходимо знать лишь распределение относительных частиц вдоль направляющей цилиндрического сосуда. Если же гетерогенная рекомбинация частиц протекает по второму порядку, то в этом случае необходимо знать также для какого-либо значения h абсолютную концентрацию этих частиц.

Многочисленные исследования показали, что, как правило, гетерогенная рекомбинация свободных атомов и радикалов протекает по первому порядку, а, следовательно, для определения величины γ необходимо в этом случае из опыта знать лишь зависимость $v = f(h)$. Для этого можно по найденному распределению относительных величин $v = (d\sigma/dt)_{t \rightarrow 0}$ вдоль направля-

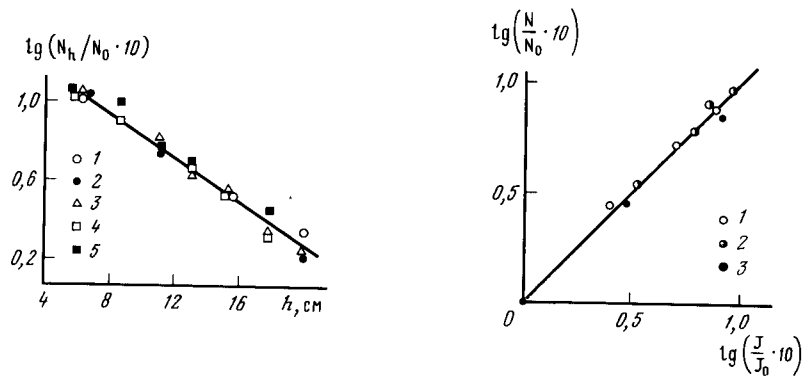


Рис. 4.1.1. Зависимость распределения концентраций свободных CH_3 радикалов в кварцевом цилиндре от расстояния h пленок сенсоров до места генерации радикалов при разных температурах стенок сосуда

1 - 25°C; 2 - 140; 3 - 241; 4 - 269; 5 - 300°C

Рис. 4.2. Зависимость относительной концентрации (N/N_0) n -атомов в реакционном сосуде, измеренной различными методами (1 - полупроводниковый сенсор, 2 - микрокалориметр, 3 - диффузионный метод Вреде), от относительной интенсивности разряда (силы тока) в трубке Вуда (J/J_0)

щей цилиндра, по которой перемещается сенсор, определить значения γ , так как $v/v_0 = n/n_0$ (см. формулу (4.1)).

В качестве примера на рис. 4.1 приведены результаты исследования гетерогенной рекомбинации метильных радикалов на стекле при различных температурах стекла. Условия опыта были подобраны так, чтобы неравенство (4.3) надежно выполнялось ($\lambda < 1$ см, γ около 10^{-4} , $r = 3$ см). Видно, что формула (4.1) в этом опыте хорошо выполняется, о чем можно судить по спрямлению экспериментальных данных для всех серий опытов, снятых при различных температурах стенок реакционного сосуда. Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одну и ту же прямую. Полученные результаты означают, что выполняется первый порядок рекомбинации метильных радикалов на стекле, которая протекает с энергией активации, близкой к нулю.

Аналогичным образом методом полупроводниковых сенсоров была исследована гетерогенная рекомбинация радикалов NH_2 и NH [2,3], а также атомов водорода [4], кислорода [5] и азота [6].

Для исследования гетерогенной рекомбинации активных частиц на отдельных гранях монокристаллов также с успехом может быть применен метод ППС. В этом случае, однако, следует использовать отраженные от этих граней - мишенной коллимированные молекулярные пучки [7], попадающие на пленку ППС, расположенного в реакционном сосуде соответствующим образом. Заметим, что для случая гетерогенной рекомбинации атомов водорода [4] результаты, полученные методом ППС, были сопоставлены с результатами, полученными в одном и том же опыте другими (классическими) методами, а

именно микрокалориметрией и диффузионным методом Вреде [4]. Проведенное таким образом сопоставление показало хорошую сходимость результатов всех трех методов, хотя диапазоны концентрации n -атомов, при которых эти методы применимы, чрезвычайно различны. Метод ППС применим для области концентраций на 6-8 порядков меньше, чем два других метода, которые в этой области концентраций нечувствительны к активным частицам (рис. 4.2). Для больших концентраций n -атомов, напротив, сенсоры становятся мало чувствительными к ним.

Заметим также, что метод ППС благодаря большой чувствительности может быть успешно применен и в случае исследования гомогенной рекомбинации активных частиц в газовых средах при различных давлениях, в том числе высоких, если выполняются указанные выше условия, например в порах адсорбентов. В этом случае применима следующая формула Смита с учетом использования для детектирования активных частиц метода ППС:

$$v_h/v_{h=0} = \frac{1}{[1 + (N_0 \alpha P / 6D)^{1/2} h]^2} \quad (4.4)$$

где N_0 - начальная концентрация радикалов; P - давление газа; α - коэффициент объемной рекомбинации; $v = (d\sigma/dt)_{t=0}$ - начальная скорость изменения электропроводности сенсора для различных h .

4.2. Пиролиз простых газов на горячих нитях

Исследование термического распада молекул на горячих поверхностях твердых тел представляет существенный интерес не только для изучения механизмов гетерогенного распада молекул на осколки, активно взаимодействующие с поверхностью твердого тела, но и для выяснения в этих случаях роли химической природы твердого тела. Кроме того, в экспериментальном отношении пиролиз молекул на горячих нитях благородных металлов, а также вольфрама, тантала и др. является удобным методом генерации активных частиц, позволяющим температурой нити плавно регулировать интенсивность их потока [8].

В ряде случаев по температуре нити и термодинамическим данным можно теоретически рассчитать [9] интенсивность потока свободных атомов, образующихся при диссоциации молекул. Так, в случае диссоциации молекул водорода, кислорода и азота на горячих металлических нитях в области давлений молекулярных газов больших 10^{-6} тор интенсивность потока I_A образующихся атомов A из молекул A_2 выражается формулой

$$I_A = \bar{A} \sqrt{\frac{P_{A_2} K}{2\pi M_A R T}} = \frac{v}{\sqrt{T}} e^{-\frac{E_0}{2RT}} \quad (4.5)$$

где \bar{A} - число Авогадро; P_{A_2} - давление молекулярного газа; K - константа равновесия процесса $A_2 \rightleftharpoons 2A$ при заданной температуре нити T ; M_A - атомный вес; R - газовая постоянная; $v = \bar{A} \sqrt{\frac{P_{A_2} K}{2\pi M_A R}}$; E_0 - энергия диссоциации молекул A_2 .

В случае использования полупроводникового сенсора в качестве анализатора образующихся на нити потока свободных радикалов и атомов выражение

(4.1) запишется следующим образом:

$$\sqrt{T} \ v = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{2RT}\right) \quad (4.6)$$

или

$$\ln(\sqrt{T} \ v) = \text{const} - \frac{E_0}{2R} \frac{1}{T}, \quad (4.7)$$

где $v = \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{t=0}$ - начальная скорость изменения электропроводности сенсора (для $\theta < 1$); const - величина, не зависящая от температуры нити. Из формулы (4.7) видно, что величина $\ln\sqrt{T}$ по сравнению с $1/T$ изменяется с температурой пренебрежимо мало, а поэтому без существенной ошибки экспериментальные данные по пиролизу можно откладывать в координатах $\ln v - \frac{1}{T}$.

Простейший реакционный сосуд, в котором проводились эксперименты по пиролизу водорода, кислорода и азота, а также других молекул, показан на рис. 4.3. Пиролизная нить (внизу) отделена от адсорбционной камеры (вверху) с подвижным сенсором, перемещающимся коаксиально цилиндрическому сосуду, плоским затвором, приводимым в движение магнитом, предназначенным для экспонирования сенсора перед установившимся атомным потоком в течение нужного времени. Время экспонирования и расстояния подвижного сенсора до затвора выбираются так, чтобы заполнение поверхности его чувствительного элемента адсорбированными атомами было бы минимальным. Чем больше интенсивность падающего потока атомов на сенсор, тем меньшим выбирается это время (обычно от нескольких секунд до минуты) и большим расстояние. Заметим, однако, что в этом эксперименте мы имеем дело не с пучковым методом, в котором активные частицы в пучке не сталкиваются друг с другом и со стенкой сосуда, а только с исследуемой мишенью. В связи с указанным обстоятельством необходимо учитывать при малых давлениях молекулярных газов гетерогенную рекомбинацию активных частиц на стенках сосуда. Подробно об этом сказано в разделе книги 2.4.3, из которого следует, что величины v_n и v_0 связаны между собой линейно. Это позволяет для нахождения энергии разрыва связи, например н-н в N_2 , строить график в координатах $(\ln v_n - \frac{1}{T})$ и по тангенсу угла наклона прямой (рис. 4.4) определять искомую величину. Из этих данных следует, что величина энергии разрыва связи в N_2 равна 101 ккал/моль, т.е. лишь на несколько процентов отличается от величины, определенной по спектроскопическим данным: 104 ккал/моль. Аналогичные результаты были получены этим же методом в случае пиролиза кислорода [5] и азота [6]. Заметим, что в случае водорода была рассчитана стационарная концентрация н-атомов около сенсора, расположенного на расстоянии 15 см от нити при ее температуре, равной 750°C . Найденная величина составляет всего лишь 10^{17} ат·см $^{-3}$, что указывает на большую чувствительность сенсоров, применяемых в этих экспериментах.

В случае пиролиза более сложных молекул, который протекает с образованием свободных радикалов, формула (4.5) не выполнима, так как образование радикалов и их гибель в таких системах не являются обратимыми реакциями, а поэтому стационарная концентрация активных частиц в этих системах в зависимости от условий пиролиза, определяющих первый или второй порядок гибели активных частиц, выражается уравнениями [8]

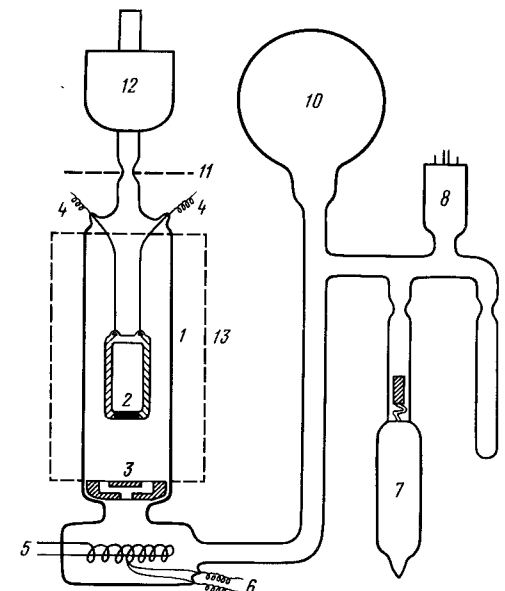


Рис. 4.3. Схема установки для исследования пиролиза молекул методом полупроводниковых сенсоров
1 - реакционный сосуд; 2 - кварцевый грузик с пленкой ZnO (сенсор); 3 - фильтр; 4 - контакты; 5 - нить накала; 6 - термопара; 7 - ампула с веществом; 8 - манометрическая лампа; 9 - палец; 10 - колба; 11 - место отпая; 12 - ловушка; 13 - термостат

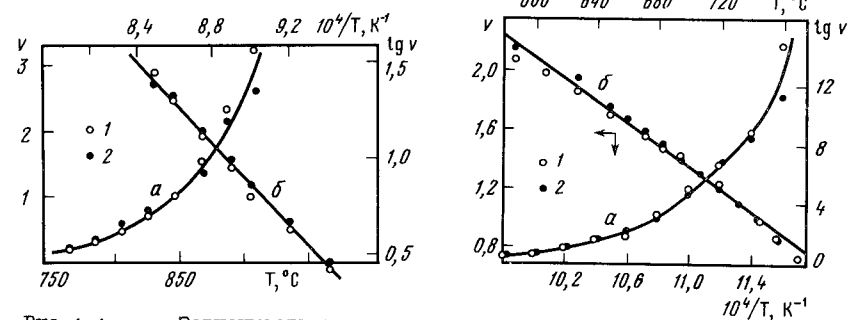


Рис. 4.4. Зависимость относительных величин $v = (d\sigma/dt)_{t=0}$ сенсора от температуры пиролизной нити
 $\alpha - v - T$, $\beta - \lg v - T^{-1}$; 1 - температура опыта 370°C ; 2 - 380°C ; $P_{\text{H}_2} = 10^{-2}$ тор

Рис. 4.5. Зависимость относительных величин v сенсора от температуры нити
 $\alpha - v - T$; $\beta - \lg v - T^{-1}$; 1 - 323°C ; 2 - 350°C ; $P_{\text{ацетона}} = 0,5$ тор

$$[\dot{R}] = \sqrt{K_1[M]} \exp(-E_0/2RT), \quad (4.8)$$

$$[R] = K_2 \exp(-E_0/RT), \quad (4.9)$$

где K_1 и K_2 – отношения кинетических постоянных реакций распада молекул, рекомбинации свободных радикалов и их взаимодействия с материнскими молекулами; $[M]$ и $[R]$ – стационарные концентрации молекул и радикалов; R – универсальная газовая постоянная.

На рис. 4.5 показаны результаты пиролиза ацетона, из которых следует выполнимость приведенной формулы (4.8). Сказанное означает, что изменение концентрации свободных радикалов у поверхности сенсора, а следовательно, и величины $(d\sigma/dt)_{t_0} = v$ зависит от температуры нити в соответствии с соотношением (4.8). При повышении давления ацетона выполнимость этого соотношения нарушается благодаря быстрому взаимодействию CH_3 -радикалов с молекулами ацетона.

Таблица 4.1

Вещество	Тип связи	Активная частица	E_0 , ккал/моль	
			наши данные	литературные данные
Водород	H-H	H	100-102	104
Кислород	O-O	O	115	118
Азот	N-N	N	220	225
Диоксид углерода	O-CO	O	80	-
Ацетон	CH_3-COCH_3	$\dot{C}H_3$	71	72
Пропилбензол	$C_2H_5-CH_2C_6H_5$	\dot{C}_2H_5	56	58
Бензиламин	$NH_2-CH_2C_6H_5$	$\dot{N}H_2$	60	59
Азотистоводородная кислота	HN_2N	$\dot{N}H$	9	9
Дибензил	$C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$	$C_6H_5\dot{C}H_2$	50	48

В табл. 4.1 приведены данные по энергиям разрыва связей в различных молекулах, полученные методом полупроводниковых сенсоров и сопоставленные с аналогичными данными, взятыми из справочной литературы [10]. Сходимость этих данных указывает на их корректность, а также на применимость ППС в такого рода исследованиях.

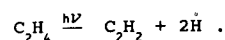
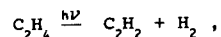
4.3. Фотолиз в газовой фазе

Поглощение кванта света переводит частицу, как правило, в короткоживущее возбужденное состояние, из которого частица либо переходит благодаря излучательным и безызлучательным процессам в первоначальное (невозбужденное) состояние, либо химически взаимодействует, а также диссоциирует на осколки – свободные атомы и радикалы, которые, в свою очередь, взаимодействуют с молекулами окружающей среды и друг с другом.

Исследование этих процессов в термодинамических условиях с использованием в лабораториях обычных источников света затрудняется малой чувствительностью существующих в настоящее время методов детектирования (без накопления) свободных атомов и радикалов. По этой причине в ряде случаев такого рода исследования проводятся косвенным путем, связанным с добавками в реакционную среду различных активных в отношении свободных радикалов веществ (например, иода) и с последующим анализом химических продуктов фотолиза. Применение масс-спектрометров разного типа подчас затрудняется рядом обстоятельств, о которых можно судить из последующего изложения. Наиболее распространенный в настоящее время ЭПР-метод обладает невысокой чувствительностью и чаще всего применяется для анализа первичных продуктов фотолиза путем предварительного накопления образовавшихся радикалов вымораживанием на стенке кварцевого пальца в самом приборе, что дает возможность, с одной стороны, перешагнуть через барьер чувствительности этого прибора для непосредственных измерений, но, с другой – проиграть возможность при такой ситуации использования прямых кинетических измерений. Метод ППС позволяет в обычных условиях и при использовании слабых источников света детектировать активные частицы и определять их концентрации в процессе фотолиза не только в газовой фазе, но и в жидких средах, в которых время жизни частиц мало, а следовательно, исчезающе малы и концентрации этих частиц. Указанные измерения могут быть произведены в этом случае как в кинетическом, так и в стационарном режиме.

В качестве примера использования для этой цели полупроводниковых сенсоров рассмотрим фотолиз непредельных простейших углеводородов (этилен, пропилен, ацетилен и др.), который протекает в области жесткого ультрафиолета. Из целого ряда работ (например, [11]), известно, что фотолиз этилена может протекать путем отщепления от его молекул водорода либо в виде молекул (в едином акте), либо в виде атомов водорода, которые затем рекомбинируют в молекулы или взаимодействуют с молекулами этилена. В связи с этим встает вопрос: каким образом можно решить эту задачу с помощью, например, сенсоров?

В результате отщепления водорода от молекулы этилена, как известно, образуется ацетилен и водород по реакциям



Совершенно очевидно, что в результате этих процессов протекают также следующие вторичные процессы:



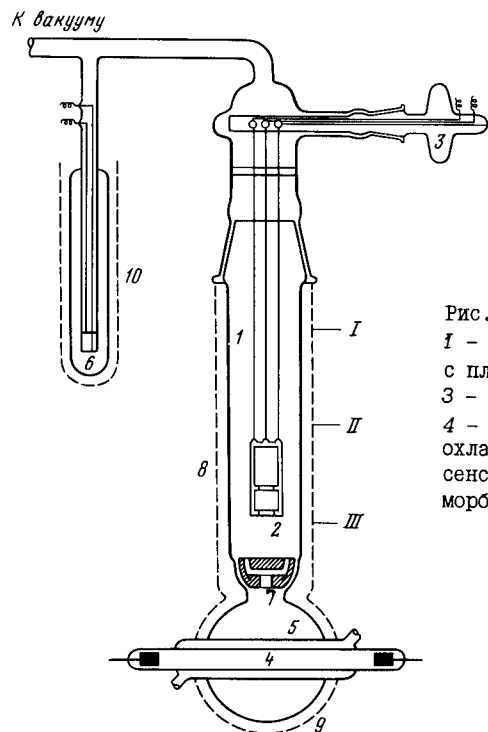
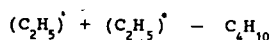


Рис. 4.6. Схема реактора
 I – сосуд; 2 – кварцевый грузик с пленкой ZnO (сенсор);
 3 – подвижный шлиф-ворот;
 4 – лампа; 5 – рубашка для охлаждения; 6 – вспомогательный сенсор; 7 – съемный фильтр из марблита; 8-10 – термостаты



с образованием этильных радикалов $(C_2H_3)^{\cdot}$ и валентно-насыщенных молекул предельного углеводорода (бутана), а также рекомбинация свободных H-атомов. Из приведенных выражений видно, что в результате фотоллиза этилена могут образоваться два вида промежуточных активных частиц – атомы водорода (первичные частицы) и этильные радикалы (вторичные частицы), которые в отличие от валентно-насыщенных молекул углеводородов и молекулярного водорода могут очень активно влиять на электропроводность ППС, адсорбируясь на их поверхности. Размер чувствительной поверхности (пленки оксида цинка) сенсора нужно выбирать в таких исследованиях минимальным, чтобы пренебрежимо мало изменять самим сенсором стационарное распределение активных частиц в реакционном сосуде (рис. 4.6) зависящее от выбранных давления этилена, температуры, интенсивности активного света, а также активности стенок реакционного сосуда (плавленого кварца) с адсорбированным на них этиленом. Опыты [11] по фотоллизу этилена проводились в кварцевой ячейке, изображенной на рис. 4.6. Источником света в ячейке служила резонансная кварцевая ртутная лампа, впаянная в нижнюю часть сосуда, отделенную от верхней части дырчатым фильтром, изготовленным из марблита, не пропускающим активный свет лампы в адсорбционную камеру, но являющимся вполне "прозрачным" для активных частиц, диффундирующих из нижней в верхнюю часть сосуда. Для контроля возможного влияния на сенсор образующихся при фотоллизе этилена каких-либо молекулярных про-

дуктов (ацетилена, этана, бутана) на расстоянии 50 см от зоны фотоллиза был установлен второй сенсор, рассчитанный на внесение поправок в величину сигнала подвижного сенсора. Указанное расстояние было выбрано с той целью, чтобы атомы и радикалы в случае возникновения их в нижней части сосуда не могли бы достигнуть верхнего сенсора из-за их рекомбинации и взаимодействия с молекулами, в то время как для молекулярных продуктов выбранная удаленность второго сенсора не помеха для их диффузии к его поверхности и адсорбции. Подготовленный таким образом эксперимент может дать сразу однозначный ответ в том случае, если после включения источника активного света подвижный сенсор ни в какой точке сосуда не зафиксирует даже в малой степени какой-либо сигнал уменьшения или увеличения его электропроводности при давлении этилена в интервале $0,01 \text{ тор} \leq P \leq 0,1 \text{ тор}$. Полученный результат будет означать, что фотоллиз этилена в указанных условиях протекает только по молекулярной схеме, т.е. с отрывом от молекулы этилена в едином акте молекулярного водорода. В работе [11], однако, показано, что результаты эксперимента получаются совсем иными. Оказалось, что при комнатной температуре в процессе фотоллиза этилена при малом давлении (0,01 тор и менее) по всей высоте реакционного сосуда наблюдается положительный (увеличение электропроводности) сигнал подвижного сенсора. Верхний (контролирующий) сенсор, напротив, "молчит". Полученный результат означает, что данный сигнал обусловлен наличием преобладающей во всем сосуде концентрации H-атомов, образующихся в нижней части сосуда и при указанном давлении этилена легко достигающих его верхней рабочей части. При повышении давления этилена в сосуде картина поведения подвижного сенсора меняется. При давлении этилена 0,05 тор электропроводность сенсора, находящегося ниже отметки II (см.рис. 4.6), в процессе фотоллиза увеличивается, выше этой отметки при прочих равных условиях, напротив, уменьшается, а на уровне II совсем не изменяется (нейтральный уровень!). При повышении давления этилена до 0,07 тор нейтральный уровень опускается до отметки III. При дальнейшем повышении давления этилена до 0,1 тор и выше по всей высоте сосуда, в противоположность тому, что наблюдалось при давлении 0,01 тор, электропроводность подвижного сенсора уменьшается, что обусловлено наличием преобладающей по всей высоте сосуда концентрации этильных радикалов (акцепторов электронов полупроводника). Контролирующий сенсор при этом давлении этилена в процессе эксперимента "молчит".

Полученные в этих опытах результаты объясняются тем, что при малых давлениях этилена образующиеся в результате фотоллиза этилена по атомной схеме в нижней части сосуда атомы водорода также легко "простреливают" всю его верхнюю часть, и, следовательно, в этих условиях всюду будет наблюдаться положительный (водородный) сигнал сенсора. При большом давлении этилена ($P = 0,1 \text{ тор}$), напротив, все атомы водорода поглощаются этиленом по указанной реакции уже вблизи лампы, т.е. ниже фильтра 7 (см.рис. 4.6), что и должно привести к противоположному сигналу сенсора на всех уровнях сосуда, обусловленному преобладающей адсорбцией на его поверхности диффундирующих из нижней части сосуда в верхнюю этильных радикалов.

При промежуточных давлениях этилена в нижней части сосуда будет преобладать концентрация H-атомов, в верхней $(C_2H_3)^{\cdot}$ -радикалов. Нейтраль-

ный уровень определяется положением сенсора, когда концентрации н-атомов и (с₂н₂)-радикалов таковы, что на сенсоре возникают два равных по величине, но противоположных по знаку сигнала изменения электропроводности сенсора благодаря одновременной адсорбции на нем донорных и акцепторных частиц в соответствующих концентрациях.

В связи с полученными результатами возникает вопрос: можно ли в опыте при наличии двух видов активных частиц с помощью сенсоров следить за каждым из них в отдельности, что в ряде случаев необходимо для более глубокого понимания механизма фотолиза? Да, можно, если использовать химические свойства анализируемых частиц, их особенности. Так, например, хорошо известно, что на палладии, платине и некоторых других металлах активно рекомбинируют н-атомы (коэффициент их гибели γ близок к 1), в то время как алкильные радикалы проявляют подобную же активность на других металлах – свинце, сурьме и др., к которым атомы водорода "относятся" весьма пассивно. Нанося указанные металлы на внутреннюю поверхность специально изготовленных стеклянных дырчатых фильтров, можно легко эти фильтры сделать избирательными в отношении пропускания через себя того или иного вида активных частиц. Эти фильтры следует помещать выше оптического фильтра (см. рис. 4.6) и таким образом удается наблюдать в процессе фотолиза только один вид частиц. В подобных экспериментах можно пойти дальше, а именно, используя химические свойства каждого вида частиц, построить два сенсора, каждый из которых "обслуживает" предназначенный только ему одному вид частиц. В этом случае удается одновременно следить за всеми видами образующихся в фотолизе, например, этилена активных частиц. Для изготовления подобных сенсоров могут быть использованы либо дырчатые колпачки, активированные соответствующими металлами, либо необходимая активация производится непосредственно на поверхности самих чувствительных элементов сенсоров. Так, в нашем случае фотолиза этилена палладий полностью разделил действие (с₂н₂)'-радикалов от н-атомов, а свинец выполнил противоположную задачу.

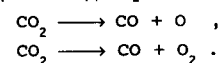
Заметим, что этим же сенсорным методом были получены весьма интересные результаты по фотолизу ацетона [12], аммиака [13], азота [14], кислорода [15] и диоксида углерода [16].

В случае аммиака при действии света с λ = 1849 Å молекула аммиака распадается на атом н и радикал нн₂ [13]. На поверхности оксида цинка первая частица является донором электронов, а вторая – их акцептором. Опыт показал, что при фотолизе аммиака в сосуде, изображенном на рис. 4.6, по всей его высоте, начиная от источника, удается зафиксировать лишь н-атомы. Этот экспериментальный факт можно объяснить тем, что н-атомы даже в присутствии таких акцепторов, как нн₂-радикалы, на поверхности полупроводника (сенсора) ведут себя более активно в отношении влияния на его электропроводность.

Если же облучить тем же светом (еще один прием) смесь газов нн₃+не (1:10), то сигнал электропроводности вблизи лампы становится отрицательным (на расстоянии 1–5 см), а на больших расстояниях (10–15 см) – положительным. Объем реакционного цилиндрического сосуда в этом случае поделится на две зоны, в которых электропроводность сенсоров изменяется противоположным образом. Полученные результаты можно объяснить тем, что добавка инертного газа незначительным образом усилила объемную

рекомбинацию н-атомов за счет тройных соударений, в то время как скорость рекомбинации более сложных частиц – многоатомных радикалов нн₂ в присутствии инертного газа изменялась меньше, а следовательно, их относительная концентрация в присутствии неона возрастала (по отношению к концентрации н-атомов). Такого рода эффект будет иметь место при сочетании н-атомов с любыми другими многоатомными радикалами, объемная рекомбинация которых может протекать при столкновениях друг с другом и без участия третьего тела.

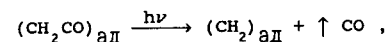
Заметим, в работе [16] по пиролизу и фотолизу диоксида углерода показано, что с помощью двух сенсоров (ближнего и удаленного на 120 см) удалось одновременно наблюдать два процесса:



Первый из них регистрировался ближним сенсором, где наиболее активной частицей служил атом кислорода (акцептор), второй процесс, т.е. образование молекулярного кислорода, регистрировался удаленным сенсором, до которого путем диффузии "добирались" только молекулярные продукты (O₂ и CO), в то время как атомы кислорода на таком расстоянии полностью отсутствовали. Что касается молекул CO, то они, как и CO₂, электрически мало активны по сравнению с кислородом. Используя эти эффекты, с помощью сенсоров была определена энергия активации атомно-молекулярной реакции CO₂ с о-атомами. Она оказалась равной 5 ккал/моль, что хорошо совпадает с литературными данными [17].

4.4. Фотолиз в адсорбированных слоях

Используя метод сенсоров для исследования фотолиза адсорбированных слоев кетена на оксидах металлов, удалось наблюдать их распад под влиянием ультрафиолетового света с образованием в поверхностном слое метиленовых радикалов по реакции



которые, не покидая поверхность (о чем свидетельствовал расположенный близко от поверхности адсорбента полупроводниковый микродетектор), хемосорбировались на той же пленке полупроводникового адсорбента, обуславливая тем самым, как и в случае попадания на пленку свободных радикалов извне (например, из газовой фазы), уменьшение электропроводности адсорбента-сенсора. Заметим, что в подобных ситуациях полупроводниковые оксидные пленки выполняют как бы двойную роль – роль адсорбента, на поверхности которого разыгрываются фотопроцессы, и роль сенсора активных частиц, появляющихся на этой же поверхности в результате протекания фотолиза адсорбированного слоя молекул.

На рис. 4.7 показана зависимость от давления паров кетена величин $v = (d\sigma/dt)_{t=0}$ – начальных скоростей изменения электропроводности пленки zно сенсора (в отн. ед.) в процессе фотолиза при комнатной температуре адсорбированного слоя кетена падающим перпендикулярно к поверхности пленки светом (кривая 1) и фотолиза паров кетена лучом света, направленным параллельно пленке и отстоящим от нее на расстоянии 1 см (кривая 2). Из рисунка видно, что вначале (восходящие части кривых 1 и 2) увеличение давления кетена, а следовательно, и увеличение степени

заполнения поверхности пленки ZnO адсорбированными молекулами кетена приводит к увеличению величин ν как в газовой фазе, так и на поверхности и, как следствие, к увеличению стационарных концентраций радикалов в газовой фазе и в адсорбированном слое. По мере дальнейшего увеличения давления паров кетена величины ν достигают некоторого максимального значения и затем быстро уменьшаются в случае газовой фазы до нуля, а в случае поверхностного слоя – до некоторого предельного значения, не зависящего от давления кетена, что связано в этом случае с предельным заполнением поверхности пленки.

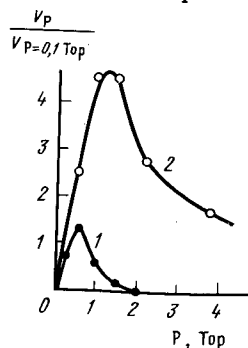


Рис. 4.7.
Фотолиз кетена в газовой фазе (кривая 2) и в адсорбированном слое на пленке ZnO (кривая 1) при комнатной температуре

Указанное уменьшение концентраций радикалов в газовой фазе у поверхности пленки и в адсорбированном на пленке слое обязано возрастанию взаимодействия этих частиц с молекулами кетена по мере роста их концентрации, а также в связи с уменьшением коэффициентов диффузии активных частиц в газе и на поверхности, что приводит к увеличению времени достижения активных частиц и в газовой фазе до поверхности пленки, и в адслое до центров хемосорбции.

Интересные результаты были получены и в случае фотолиза хемосорбированных слоев метильных радикалов на оксидных пленках [18]. Проведенные эксперименты подтвердили гипотезу [19] о природе поверхностных соединений, возникающих при хемосорбции простейших радикалов на оксидах металлов.

Метод ППС с успехом был применен также для исследования промежуточных частиц при радиолизе органических соединений в газовой и жидкой средах [20].

Сочетая легирование полупроводниковых оксидов различными металлами (используя для этой цели, например, молекулярные пучки [21]) с измерениями электропроводности оксидных мишеней, удалось установить, что наиболее активными центрами адсорбции простейших алкильных радикалов являются сверхстехиометрические (примесные) атомы Zn, Sb, Cd, Pb, Ti и др. металлов, с которыми алкильные радикалы образуют поверхностные металлоорганические комплексы, распадающиеся при температурах свыше 150–200°C. Хемосорбция алкильных радикалов на таких оксидах протекает с малыми значениями энергии активации при комнатных температурах и ниже. При этом скорость хемосорбции с понижением температуры постепенно уменьшается, а степень покрытия поверхности, напротив, увеличивается.

Приведенные примеры экспериментальных исследований, выполненных с помощью сенсоров, таких процессов, как гетерогенная рекомбинация активных

частиц, пиролиз и фотолиз химических соединений в газовой фазе и на поверхности твердых тел – оксидов металлов и стеклах, показывают, что малогабаритные чувствительные устройства – сенсоры свободных атомов и радикалов – позволяют в ряде случаев установить скрытые для других методов исследования важные элементы механизма процессов как в газовой фазе, так и в адслое, а также при наличии нескольких активных частиц – особенности распределения этих частиц в объеме реакционного сосуда, и тем самым показать неоднородность реакционной смеси в таких процессах, а следовательно, и неоднородность теплового поля. Сказанное означает, что в таких случаях реакция в различных точках объема сосуда протекает с различными скоростями, что, в сущности, вряд ли можно обнаружить с помощью каких-либо других методов исследования (например, методов ЭПР, масс-спектрометрии, люминесцентного метода и, наконец, спектроскопических методов). Формально кинетические методы исследования используют в таких ситуациях лишь усредненные значения концентраций активных частиц, что делает кинетические данные менее достоверными в описании механизмов подобных реакций.

4.5. О некоторых элементарных процессах гетерогенных каталитических реакций на оксидах металлов

В настоящем разделе приводятся в качестве примеров применения полупроводниковых сенсоров к исследованию гетерогенных каталитических процессов реакции дегидрирования изопропилового спирта и разложения гидразина на оксиде цинка.

Хорошо известно [22], что в результате каталитического дегидрирования изопропилового спирта на оксиде цинка образуются преимущественно водород и ацетон. Совершенно неясным, однако, остается вопрос: по какому элементарному механизму протекает этот процесс – по молекулярному, т.е. с образованием на поверхности в едином акте молекул водорода, или же по атомарному, т.е. с отщеплением от молекулы спирта на поверхности катализатора атомов водорода, которые затем на поверхности катализатора рекомбинируют в молекулы водорода? Встает также вопрос: если на поверхности катализатора образуются n-атомы, то до рекомбинации их друг с другом могут ли они участвовать в дегидрировании других адсорбированных молекул спирта, т.е. имеется ли здесь своеобразная обратная связь? На поставленные вопросы позволило ответить исследование, в котором был применен в качестве катализатора дегидрирования спирта оксид цинка, на котором протекает этот процесс достаточно избирательно, достигая выхода около 96–98%. Оксид цинка играл в эксперименте двойную роль, одновременно являясь гетерогенным катализатором и чувствительным сенсором на атомы и радикалы, которые в этом процессе появляются как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе, особенно в тех случаях, когда степень заполнения поверхности катализатора реагентом не достигала больших значений. Итак, маленькая пленка ZnO, изготовленная по стандартной методике с выведенными наружу контактами, была помещена в реакционный сосуд, снабженный дозирующим устройством паров спирта и термостатом. Электропроводность пленки измерялась, а также записывалась с помощью шлейфового осциллографа в течение всего процесса. Чувствительность сенсора к атомам водорода была предварительно проверена в этом же сосуде с помощью пиролиза на ни-

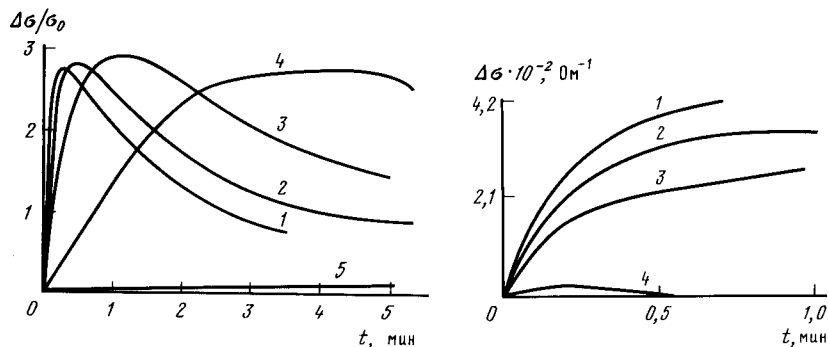


Рис. 4.8. Осциллограммы изменения электропроводности сенсора ZnO после впуска в сосуд паров изопропилового спирта (начальное давление паров 0,01 Тор) 1 - 390°C; 2 - 370; 3 - 350; 4 - 320°C; 5 - после впуска H₂ при 390°C

Рис. 4.9. Осциллограммы изменения электропроводности сенсора ZnO во времени в зависимости от начального давления паров изопропилового спирта 1 - 5,3 · 10⁻²; 2 - 3,6 · 10⁻²; 3 - 1,65 · 10⁻¹; 4 - 3,25 · 10⁻¹ Тор; температура ZnO - 390°C

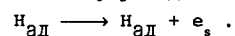
ти молекулярного водорода. В предварительных опытах мы убедились, что в результате адсорбции H-атомов на подготовленной для катализа пленке оксида цинка появляется на фоне слабого сигнала от молекулярного водорода сильная вспышка увеличения электропроводности - необратимая при комнатной температуре и постепенно спадающая до первоначального значения при повышенных температурах оксида (чем выше температура оксида, тем быстрее спад электропроводности). Расчеты энергии активации увеличения электропроводности оксида цинка в процессе адсорбции H-атомов и ее спада после выключения источника активных частиц показали, что она составляет соответственно 2-3 и 30 ккал/моль [23].

На рис. 4.8 показаны осциллограммы изменения электропроводности пленки ZnO в процессе каталитического дегидрирования изопропилового спирта при разных температурах катализатора и одинаковых порциях спирта (5 · 10⁻² Тор), впущенных в реакционную ячейку. Колоколообразная форма полученных в этих опытах кривых 1-4 обусловлена, как мы полагаем, с одной стороны, распадом паров спирта на пленке оксида с образованием поверхностных атомов водорода, хемосорбция которых на пленке, играющей в данный момент роль сенсора, приводит к вспышке электропроводности, с другой стороны, спадом кривых электропроводности, обусловленным полным разложением впущенной порции спирта ("выключением" источника H-атомов) и поверхностной рекомбинацией образовавшихся в результате дегидрирования спирта хемосорбированных атомов водорода. Молекулярный водород, выделяющийся в процессе реакции, не оказывает на электропроводность пленки столь большого по сравнению с атомарным водородом влияния, о чем свидетельствует (см. кривую 5) результат впуска в реакционную ячейку при прочих равных условиях молекулярного водорода в количестве большем (для гарантии), чем

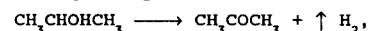
могло его образоваться в результате дегидрирования всей впущенной порции спирта.

Расчеты экспериментальных данных показали, что энергия активации электропроводности в опытах со спиртом (левые части кривых рис. 4.8) составляет ≈ 45 ккал/моль, а энергия активации уменьшения электропроводности (правые части кривых) составляет ≈ 30 ккал/моль. Заметим, что последняя величина совпадает с величиной энергии активации уменьшения электропроводности пленки, полученной в результате рекомбинации хемосорбированных атомов водорода, "посаженных" на поверхность пленки извне в опытах по пиролизу водорода. Этот результат, несомненно, подтверждает выводы об образовании поверхностных атомов водорода при дегидрировании спирта на оксиде цинка. Первая же величина (≈ 45 ккал/моль) оказалась равной энергии активации дегидрирования паров изопропилового спирта на оксиде цинка, определенной в других опытах и другими методами [24]. Из указанного совпадения полученных результатов следует, что лимитирующим процессом увеличения электропроводности пленки при дегидрировании на ней молекул спирта является их распад, а не вторая стадия этого процесса - хемосорбция образующихся атомов водорода, обуславливающая увеличение проводимости пленки оксида.

Дальнейшие исследования обнаруженных эффектов показали, что с увеличением порции впускаемых в сосуд паров спирта при какой-либо постоянной температуре катализатора - пленки оксида вначале величина вспышки электропроводности растет, а затем с дальнейшим увеличением порции впускаемого спирта уменьшается (начиная с давления 3,6 · 10⁻² Тор) и при давлении 3,2 · 10⁻¹ Тор "всплеск" электропроводности пленки оксида цинка становится мало заметным, а затем и вовсе исчезает (рис. 4.9). Этот эффект следовало ожидать. По нашему мнению, он связан с тем, что по мере увеличения концентрации паров спирта скорость взаимодействия его с адсорбированными атомами водорода, а также скорость их поверхностной рекомбинации в момент образования становятся в сумме больше скорости хемосорбции этих атомов, которая и обуславливает возрастание электропроводности оксидной пленки полупроводника за счет реакции



В заключение заметим, что подтверждением образования атомов водорода на поверхности катализатора оксида цинка в процессе дегидрирования спирта, т.е. протекания этой гетерогенной реакции с отрывом молекул водорода от молекул спирта не в едином акте по реакции



а через образование атомарного водорода и его последующей рекомбинации с выделением молекул водорода, является обнаружение [25] с помощью сенсоров частичной эмиссии H-атомов в газовый объем в процессе каталитической реакции дегидрирования спирта при малых давлениях.

Полученные результаты убедительно свидетельствуют, что каталитическая реакция дегидрирования спиртов на оксиде цинка протекает по радикальному механизму. Выброс H-атомов с поверхности катализатора в объем может быть обусловлен структурной релаксацией, возбужденной реакцией поверхности катализатора [26].

Второй гетерогенной каталитической реакцией, механизм которой проанализирован с помощью сенсоров, является реакция каталитического распада

гидразина на оксиде цинка, в которой первичным актом может быть разрыв связи N-N с образованием NH_2 -радикалов или же разрыв связи N-N, сопровождающийся образованием N-атомов и N_2 -радикалов. В работе [27] с помощью сенсоров было показано, что на оксиде цинка первичным актом распада молекул гидразина является отрыв N-атомов, т.е. разрыв связи N-N, а не разрыв N-N, как это предполагалось в работе [28] на основании полученных автором экспериментальных данных.

4.6. Испарение сверхстехиометрических атомов металлов с поверхности оксидов металлов

В ряде работ [29] было показано, что тонкие пленки оксида цинка чрезвычайно чувствительны в отношении их примесной электропроводности к адсорбции на них атомов различных металлов (см. гл. 2 и 3). Используя эти свойства оксидных пленок, в работе [30] впервые был применен сенсорный метод для исследования испарения сверхстехиометрических атомов с поверхности оксидов металлов, в частности оксида цинка.

Количественные исследования таких процессов представляют большой интерес для понимания механизма хемосорбции и ряда гетерогенных каталитических реакций в связи с тем, что на оксидах металлов активными центрами адсорбции различных частиц (радикалов, молекул), а также катализа во многих случаях являются именно сверхстехиометрические (примесные) атомы (ионы) металлов, появление которых на поверхности связано либо с биографией образцов, либо с тем, что эти атомы вносятся специально извне (легирование). Указанные исследования с применением сенсорного метода проводились в сосуде, изображенном на рис 4.10. В нижней части сосуда имеется кварцевый столик с электродами, предназначенный для нанесения пленки исследуемого оксида и измерения ее электропроводности посредством выведенных через стенки сосуда контактов. В верхней части сосуда, отделенной от нижней двумя скользящими затворами, находится подвижный ППС *1*. В хорошо откачанной ячейке термостатом T_2 нагревается оксид до нужной температуры, а затем открывается затвор *3*, для того чтобы привести детектор *1*, нагретый термостатом T_1 до температуры 100 – 150°C, в тепловое равновесие с испарительной камерой. После этой операции открывается затвор *3a* и измеряется величина $v = (d\sigma/dt)_{t_0}$. Таким образом, в серии опытов получают зависимость величин v от температуры исследуемого оксида. Более того, в этих же опытах одновременно измерялась электропроводность как пленки оксида цинка на столике в испарительной камере, так и подвижного сенсора *1* в верхней адсорбционной камере.

Опыт показал, что электропроводность нижней пленки оксида *2* уменьшалась во времени, а верхней пленки сенсора *1*, напротив, увеличивалась, что связано с переносом сверхстехиометрических атомов цинка с нижней пленки испарителя на верхнюю пленку-сенсор (двойной контроль!).

Из расчета следует, что интенсивность потока Zn-атомов, падающих на пленку-сенсор, в этих экспериментах составляла в среднем $10^8 - 10^{10}$ ат/см². На рис 4.11 видно, что все экспериментальные точки, отражающие в относительных единицах скорости увеличения (сенсор) и уменьшения (пленка-испаритель) электропроводности, в координатах $(\ln v - \frac{1}{T})$ удовлетворительно ложатся на одну прямую.

Рассчитанная по наклону этой прямой энергия активации процесса испа-

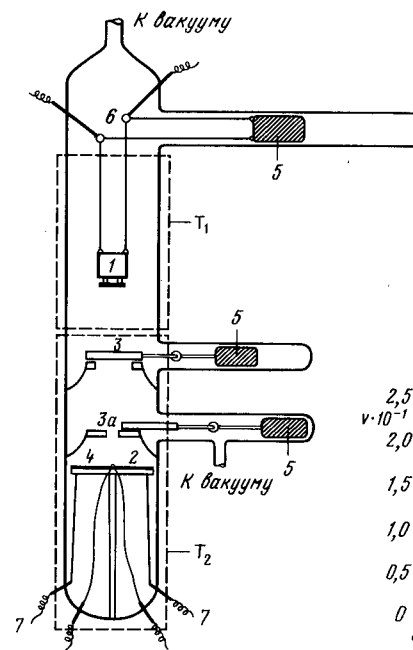
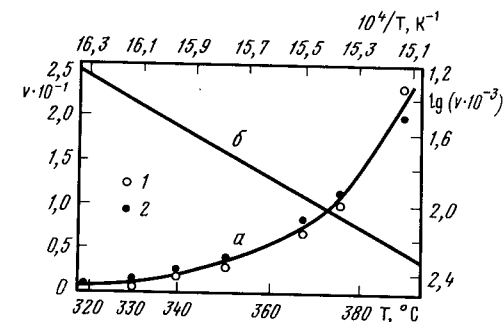


Рис. 4.10. Реакционный сосуд

1 – кварцевый грузик с полупроводниковой пленкой ZnO-сенсором; *2* – кварцевый столик с нанесенным на него слоем оксида металла; *3*, *3a* – затворы; *4* – Pt/Pt-Rh-термопара; *5* – опаянный стеклом железный стержень; *6* – платиновые кольца-контакты с Pt-проводами; T_1 , T_2 – термостаты

Рис. 4.11. Зависимость начальных скоростей v увеличения и уменьшения электропроводности сенсора (*1*) и адсорбента (*2*) от температуры опыта (адсорбента) (*a*) и прямая Аррениуса, построенная по кривой *a* (*b*). Температура сенсора (ZnO) комнатная



рения Zn^* -атомов (сверхстехиометрических) составляет 32 ккал/г-ат. Это означает, что теплота испарения сверхстехиометрических атомов цинка (Zn^*) с оксида цинка составляет величину, совпадающую с аналогичными данными, полученными в работе [31] масс-спектрометрическим методом.

Заметим, что аналогичные измерения были проведены [30] в случае испарения дефектных атомов свинца с оксида свинца, атомов магния с оксида магния и др.

4.7. Диффузия активных частиц на поверхности и в объеме твердых тел

Множество физико-химических процессов протекает на поверхности твердых тел с участием (в качестве промежуточных частиц) свободных атомов и радикалов, которые, диффундируя по поверхности адсорбента-катализатора, могут не только определять кинетику каталитического, фотокаталитическо-

го, а также некоторых гетерогенных радиационных процессов, но и быть определяющими в образовании тех или иных продуктов реакции.

Простейшими из таких процессов являются гетерогенная рекомбинация активных частиц и их взаимодействие с молекулами адсорбата, скорости которых в зависимости от заселенности поверхности указанными реагентами могут целиком зависеть от скорости их поверхностной диффузии к активным центрам взаимодействия. В ряде случаев скорость латеральной диффузии определяется не только природой диффундирующей частицы, но также, и подчас в большей степени, зависит от природы и состояния поверхности твердого тела. В связи с тем что было сказано о роли и значимости поведения и состава активных частиц в адсорбированном слое, возникла необходимость прямого измерения коэффициентов латеральной диффузии этих частиц и исследования их зависимости от целого ряда параметров твердого тела.

Для решения возникшей задачи появилась идея применить для этой цели полупроводниковые сенсоры, чувствительность которых огромна к таким активным частицам, как атомы водорода, азота, кислорода, а также простейшие радикалы (CH_2 , CH_3 , C_2H_5 , NH , NH_2 , OH и др.). Кроме того, заманчивым в применении ППС для решения этой задачи является то обстоятельство, что эти пленки-сенсоры, например выполненные из оксида цинка, могут быть нанесены на подложку в виде буквально "пятнышка" диаметром десятки и менее микрон или тонких полосок, на которые и будут, как предполагалось, попадать мигрирующие по исследуемой поверхности активные частицы. Совершенно неочевидным, однако, явилось сделанное предположение о возможности "перескока" исследуемых частиц через границу раздела: исследуемая поверхность – поверхность оксида, морфология которой и электронное состояние зависят от многих, порой трудно учитываемых факторов. Тем не менее проведенный эксперимент с применением наших сенсоров в "плоском" варианте показал плодотворность возникшей идеи. Первый эксперимент в этом направлении был сделан в работе [32] по измерению коэффициента диффузии атомов водорода (протия и дейтерия) на полированном кварце. Для этой цели была разработана специальная вакуумная ячейка, рабочий элемент которой изображен на рис. 4.12.

О скорости диффузии и интенсивности потока мигрирующих по поверхности кварца атомов водорода судили по времени (периоду индукции), разделяющему начало опыта ("посадка" н-атомов на поверхность кварца) и вспышку электропроводности плоского сенсора (рис. 4.13), обусловленную влиянием адсорбции мигрирующих к нему по поверхности кварца атомов водорода, адсорбированных, в свою очередь, на кварце из газовой фазы. Стационарная концентрация н-атомов у поверхности рабочей платы составляла в опыте $7,7 \cdot 10^9$ частиц/см³. Электропроводность сенсора измерялась с точностью 0,01%. Атомы водорода во время опыта генерировались из газовой фазы пиролизом H_2 на нагретой иридиевой нити, что позволило плавно регулировать их концентрацию. В течение всего опыта стационарная концентрация атомов водорода в газовой фазе, а следовательно, и стационарное заполнение поверхности кварца этими частицами оставались постоянными. Чтобы устранить в этих опытах влияние на показания сенсора прямого и отраженного потоков, а также блуждающих атомов водорода газовой фазы, сенсор из оксида цинка прикрывался полоской из марблитового стекла. На внутреннюю поверхность полоски предварительно сублимировали (*in situ*) слой титана или

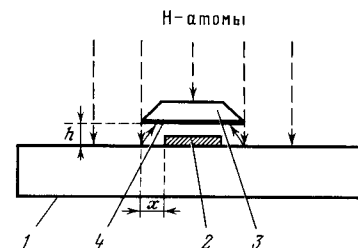


Рис. 4.12. Конструкция образца

1 - полированная кварцевая пластина; 2 - полупроводниковый сенсор (ZnO); 3 - полоска из марблитового стекла; 4 - слой титана (палладия). $x = 0,027$ см - путь поверхностной миграции H-атомов; $h = 0,0025$ см - воздушный зазор между кварцем и стеклянной полоской

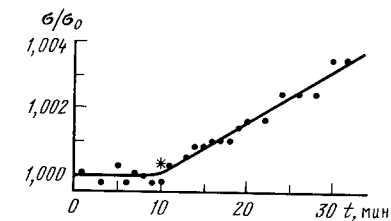


Рис. 4.13. Относительное изменение электропроводности σ/σ_0 сенсора ZnO под влиянием мигрирующих к нему по поверхности кварца атомов водорода, адсорбированных из газовой фазы

$T_{\text{оп}} = 403$ К, $P_{\text{H}_2} = 6,7$ Па, концентрация H-атомов у поверхности образца $7,7 \cdot 10^9$ см⁻³

палладия для более эффективного улавливания попадающих на их поверхность атомов водорода.

С повышением температуры рабочей платы наблюдалось уменьшение индукционного периода (время задержки) вспышки сигнала электропроводности, что было обусловлено возрастанием скорости латеральной диффузии атомов водорода по направлению к сенсору. Вычисленная по тангенсу угла наклона аррениусовой прямой энергия активации миграции частиц по поверхности SiO_2 составила величину ≈ 20 кДж/моль.

Аналогичные эксперименты были проведены также и с дейтерием, откуда при сопоставлении полученных данных в этих экспериментах с экспериментальными данными по протию было сделано заключение, что отношение рассчитанных коэффициентов диффузии этих двух процессов близко к $\sqrt{2}$, т.е. в этом случае проявляется нормальный изотопический эффект для диффузии,

равный $\sqrt{\frac{M_D}{M_H}} = \sqrt{2}$, что и следовало ожидать, если диффузия является лимитирующей стадией трехстадийного процесса: миграции частиц по поверхности, адсорбции с поверхности кварца на поверхность оксида цинка-сенсора атомов водорода и, наконец, поверхностной ионизации – хемосорбции адсорбированных атомов на оксиде цинка, которая и приводит к появлению "вспышки" сигнала электропроводности сенсора. Для подтверждения сделанного предположения заметим, что энергия активации адсорбированных на оксиде цинка атомов водорода составляет лишь около 2 ккал/г-атом. Что же касается 2-й стадии процесса (прямых данных нет), то, судя по теплотам адсорбции н-атомов на кварце (≈ 20 ккал/моль) и на оксиде цинка (≈ 30 ккал/моль), энергия активации этой стадии невелика, по крайней мере при

малых заполнениях поверхности оксида н-атомами (коэффициент прилипания близок к 1). Сделанные оценки подтверждают результаты экспериментов с протием и дейтерием.

Соотношение для коэффициента диффузии при одномерном движении частиц

$$D = \bar{x}^2 / 2\tau, \quad (4.10)$$

где \bar{x}^2 — среднеквадратичное смещение частицы за время τ .

Для двумерного движения уравнение (4.10) преобразуется к виду

$$D = \bar{z}^2 / 4\tau, \quad (4.11)$$

где $\bar{z}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2$, \bar{x}^2 и \bar{y}^2 — среднеквадратичные смещения частицы в ортогональных направлениях. Среднюю величину D рассчитывают из упрощенного уравнения:

$$D = \bar{x}^2 / 2\tau. \quad (4.12)$$

Из экспериментально полученных с помощью сенсора величин сигналов в зависимости от выбранных из опыта значений x были оценены коэффициенты диффузии для протия и дейтерия: $1,56 \cdot 10^{-11}$ и $1,00 \cdot 10^{-11}$ м²/с², $T = 345$ К.

Применение ППС для измерения концентрации активных частиц в твердых телах представляет немалый интерес в связи с изучением особенностей физико-химических процессов в реальных твердых телах (например, в полимерах), протекающих с участием свободных атомов и радикалов.

Впервые на такую возможность было указано в работе [33], в которой исследовались процессы диффузии и рекомбинации атомов водорода (протия и дейтерия) в замороженном на полупроводниковую пленку оксида цинка слое воды. Авторами было показано, что в условиях бомбардировки н-атомами поверхности ледяной пленки из газовой фазы происходит своеобразное "разгорание" сигнала сенсора. По мере увеличения толщины слоя н₂о время "разгорания" сигнала также возрастает, что обусловлено, по их мнению, замедлением процесса установления стационарной концентрации н-атомов при их диффузии сквозь слой н₂о. Время "разгорания" сигнала при этом должно характеризовать время диффузии н-атомов на толщину ледяной пленки, так как стационарная концентрация н-атомов на пленке сенсора ZnO устанавливается при равенстве скоростей их поступления на границу раздела н₂о/ZnO за счет диффузии и хемосорбции на поверхности ZnO. Последний процесс происходит очень быстро (энергия активации составляет около 3 ккал/моль). Следовательно, изменение стационарной концентрации н-атомов на границе н₂о/ZnO в зависимости от времени и толщины слоя н₂о должно характеризовать соответствующие параметры процесса диффузии, а не хемосорбции. Для того чтобы проверить сделанное предположение, были проведены эксперименты с использованием дейтерия (D-атомов). В этом случае на поверхности ZnO сенсора намораживался слой н₂о с весовой толщиной $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ см и на него воздействовали потоками одинаковой концентрации н- и D-атомов. Характерные результаты представлены на рис. 4.14. Кривые 1,3 описывают кинетику изменения сопротивления чистой пленки ZnO при ее взаимодействии с н- и D-атомами соответственно. Кривые 2,4 описывают взаимодействие тех же частиц с покрытой слоем н₂о пленкой ZnO. Расчет показывает, что соотношение величин относительного уменьшения скоростей спадания электропро-

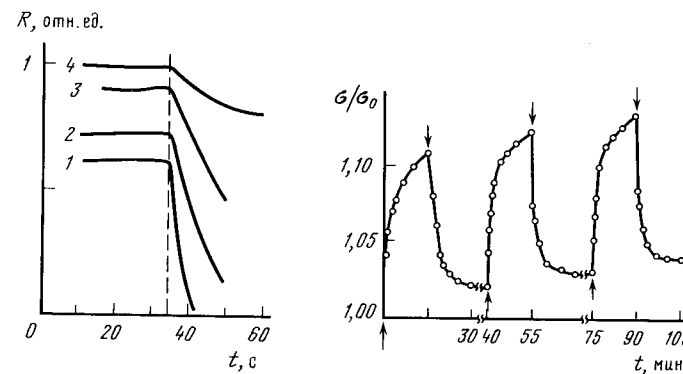


Рис. 4.14. Кинетика изменения сопротивления чистого и покрытого слоем н₂о ZnO сенсора под действием н- и D-атомов
1,3 — взаимодействие н- и D-атомов соответственно с чистой поверхностью пленки ZnO; 2,4 — взаимодействие н- и D-атомов с покрытой слоем н₂о поверхностью ZnO

Рис. 4.15. Кинетика электропроводности образца Pd/ZnO в ходе циклов напуск (↑) — откачка (↓) водорода при 298 К

водности чистой и покрытой слоем н₂о пленок ZnO в случае воздействия на них н- и D-атомов составляет $\approx 1,53$, т.е. величину, близкую к теоретическому значению изотопного эффекта при диффузии н- и D-атомов в твердой матрице ($\approx 1,41$) [34]. Полученные результаты свидетельствуют о неизменности взаимодействия оксидного сенсора с н- и D-атомами из газовой или твердой среды, а также о принципиальной возможности использования ППС для исследования физико-химических процессов в твердых средах с участием активных частиц.

4.8. Термо- и фотоспилловер атомов водорода в многофазных системах

Подавляющая часть работ, имеющаяся в настоящее время в литературе по спилловер-эффекту, т.е. явлению "перетекания" активных частиц в гетерогенных системах с активатора (донора) на носитель (акцептор), посвящена водороду. Сказанное касается главным образом систем металл-оксид, на примере которых был впервые обнаружен этот интересный эффект [35].

Особую значимость это явление получило в связи с анализом механизма гетерогенных термо- и фото процессов на так называемых металлических нанесенных катализаторах, компонентами которых обычно являются "инертный носитель" (Al₂O₃, SiO₂, Si и др.) и активатор, роль которого чаще всего выполняют металлы (Pt, Pd, Ni, Fe и др.), диспергированные на поверхности носителя.

В связи со сложностью этого явления описания прямых наблюдений и измерений в литературе практически полностью отсутствуют, равно как и высказанные суждения о природе этого интереснейшего явления весьма запутаны. Чаще всего оно наблюдалось косвенным путем, а именно благодаря

его влиянию на изотопный обмен, а также на скорость и полноту некоторых гетерогенных окислительно-восстановительных реакций, в которых катализаторами служили оксиды металлов (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , WO_3 и др.), активированные переходными металлами. Естественно, что указанные способы не могли позволить непосредственно наблюдать за миграцией активных частиц, измерять интенсивность потоков этих частиц в зависимости от целого ряда параметров реакции, а также получать экспериментально подтвержденные представления о природе этих частиц и о самом явлении. Существующие мощные методы исследования поверхности твердого тела (оже-спектроскопия, электронная спектроскопия, а также оптическая спектроскопия и др.) не позволяют наблюдать этот эффект.

Первые идеи использовать для этой цели оксидные полупроводниковые сенсоры были высказаны в работе [36], в которой авторы наблюдали за изменением электропроводности спеченных пленок ZnO , активированных Pt и Pd в процессе их взаимодействия с молекулярным водородом при комнатной и более высоких температурах. Было замечено, что в присутствии активатора в процессах напуска и откачки водорода из сосуда, где находились эти образцы, увеличение электропроводности образцов носило лишь частично обратимый характер (рис. 4.15), в то время как в отсутствие активатора указанное явление не наблюдалось вовсе. Объяснением этого наблюдения, по всей вероятности, служит спилловер-эффект водорода, который как бы "активирует" оксид цинка впуском в сосуд молекулярным водородом путем его поверхностной диссоциации на активаторе (Pt , Pd и др.) и "переползания" образующихся n -атомов с активатора на поверхность полупроводника - пленки оксида цинка, которая и фиксирует их адсорбцию необратимым (при невысоких температурах оксида) сигналом увеличения электропроводности полупроводника.

Заметим, однако, что этот полупроводниковый брутто-метод позволяет лишь наблюдать сигнал электропроводности образца, связанный с адсорбцией рожденных в спилловер-эффекте n -атомов на оксиде, и только. В системе, построенной таким образом, трудно судить об интенсивности потока активных частиц между фазами (активатор-носитель), величина которой занижена из-за наличия в таком образце по крайней мере двух противоположных процессов - "рождения" активных частиц на активаторе и их рекомбинации. Для использования такой сложной системы в качестве ППС молекулярного водорода (в нашем случае) необходимо подобрать соответствующим образом и носитель и активатор, а также позаботиться об оптимальной степени покрытия поверхности носителя металлическими глобулами и об их величине (размерный эффект) [36].

Для разработки более информативного и прямого метода изучения спилловер-эффекта активных частиц авторы работы [37] предложили использовать сенсорный метод детектирования мигрирующих частиц, основанный на дистанционном разделении сенсора и эмиттера (донора) активных частиц, состоящего из алых металлических глобул или кластеров (диаметром около 20-300) Pt , Pd , Ni и др. (активатор), нанесенных на пластинку кварца или кристалла Al_2O_3 в виде полоски шириной менее 1 см. В качестве чувствительного сенсора n -атомов на эту же пластину наносилась полоска оксида цинка (ширина которой составляла около 0,1 см и 100 нм) на расстоянии 0,03 и 0,6 см (два варианта) от внутренних кромок полосок активатора [38].

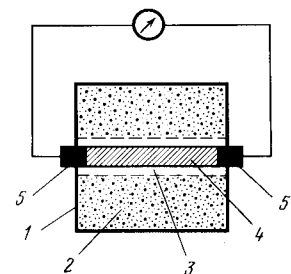


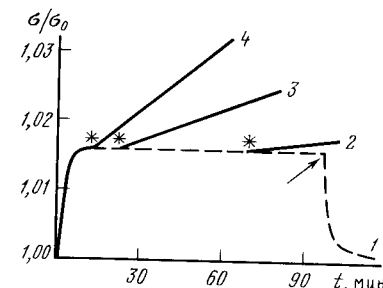
Рис. 4.16. Схема рабочей платы (элемента)

1 - пластинка $SiO_2(Al_2O_3)$; 2 - частицы нанесенного металла; 3 - полоски чистого (не активированного) носителя (0,03 см); 4 - пленка ZnO - сенсор n -атомов; 5, 5' - платиновые омические контакты

Рис. 4.17.

Кинетика изменения электропроводности сенсора ZnO в результате впуска в реакционную ячейку и откачки (указано стрелкой) H_2 до (кривая 1) и после (2-4) активации рабочей платы палладием

$\rho_{Pd} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; $P_H = 6,7 \text{ Па}$, $T_{оп} = 295 \text{ К}$ (2), 378 (3) и 413 К (4). Звездочками обозначено начало "разгорания" сигнала сенсора под влиянием адсорбции мигрирующих к нему n -атомов



На рис. 4.16 изображена схема рабочей платы, где для усиления сигнала электропроводности полупроводниковая пленка наносилась в ее середине, а по краям платы на указанных выше расстояниях с помощью специальных масок наносился активатор. Все подготовительные работы проводились в высоком вакууме ($\approx 10^{-8} \text{ Тор}$). Чувствительность таких сенсоров к адсорбции n -атомов при комнатной и более низких температурах составляла порядка $10^5 - 10^6 \text{ ат/см}^2$, что соответствует степени заполнения поверхности, равной всего лишь около $10^{-8} - 10^{-7} \%$ (!).

Варьируя температурой экспериментов и расстояниями между активатором и сенсором, удалось получить экспериментальные данные (рис. 4.17), из которых были рассчитаны энергия активации миграции атомов водорода (протия и дейтерия) по поверхности носителя и коэффициенты латеральной диффузии n -атомов, образовавшихся за счет спилловер-эффекта (см. табл. 4.2).

Сравнивая эти результаты с аналогичными результатами, полученными с n -атомами, "посаженными" на поверхность того же носителя непосредственно из газовой фазы (см. предыдущий раздел), нетрудно заключить, что активные частицы, образующиеся в процессе спилловера водорода, по природе своей аналогичны последним (атомам водорода), т.е. природа мигрирующих частиц в спилловер-эффекте водорода ничего общего не имеет, например, с предложенными ранее поверхностными комплексами $(n^+ \dots e)_s$, $(n^+ \dots n)_s$, $(n_3^+)_s$, $(n_2^+)_s$ (колебательно-возбужденные молекулы), а также свободными и сольватированными протонами [39].

Таблица 4.2

Мигрирующая частица	Система	Энергия активации миграции, кДж/моль	Коэффициент поверхностной диффузии (345К), м ² /с
H _s	Pd/sio ₂	18,8	1,35 · 10 ⁻¹¹
	Pd/Al ₂ O ₃	33,5	1,00 · 10 ⁻¹²
D _s	Pd/sio ₂	-	1,00 · 10 ⁻¹¹
H _v	Pd/sio ₂	19,7	1,56 · 10 ⁻¹¹
D _v	Pd/sio ₂	-	1,00 · 10 ⁻¹¹
H _s	Pd/sio ₂ +УФ	16,6	2,45 · 10 ⁻¹¹

Заметим, однако, что ППС позволили также установить, что мигрирующие частицы водорода в спилловере несут на себе незначительный положительный заряд, о чем свидетельствуют результаты опытов, проведенных путем наложения электрического поля между полоской активатора и оксидом цинка. Электрическое поле (порядка нескольких сот вольт на см), направленное от активатора к сенсору, ускоряло миграцию активных частиц водорода, в то время как противоположно направленное поле, напротив, замедляло скорость миграции, что и следовало ожидать, если на основании полученных результатов сделать вывод, что мигрирующие частицы водорода в спилловере-эффекте несут некоторый положительный эффективный заряд.

В связи с результатами по термоспиллову водорода в системах Pd/sio₂ (Al₂O₃) возник вопрос о влиянии света на этот процесс. Специально поставленные эксперименты в этом плане с применением полупроводниковых сенсоров атомов водорода привели к положительному результату [40]. Этому новому явлению авторы дали название "фотоспилловер".

Явление фотоспилловера водорода, заключающееся во влиянии освещения границы раздела фаз (активатор-носитель) на интенсивность и направление термического спилловера, было впервые обнаружено в работе [40] (рис. 4.18). Анализируя это явление, авторы пришли к выводу, что, по всей вероятности, оно в большей степени связано с влиянием освещения на дополнительное зарядение или же перезарядку границы раздела фаз металл-полупроводник, чем с эффектом ускорения под влиянием освещения миграции ионов на поверхности широкозонного полупроводника [41]. Указанные фотоэффекты не только могут заметным образом повлиять на скорость спилловера заряженных частиц водорода в системах металл-диэлектрик-полупроводник, но и изменить направление термоспилловера.

Заметим, что обнаруженное с помощью ППС явление фотоспилловера в небольшой степени поможет продвинуться в понимании механизма некоторых важных фотокаталитических процессов, например, фотогетерогенного разложения

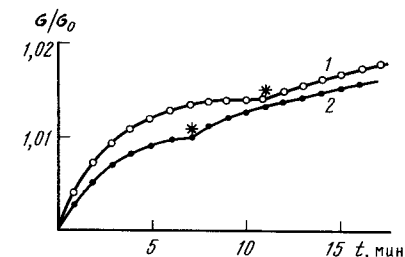


Рис. 4.18. Кинетика изменения электропроводности сенсора ZnO на активированной Pd пластине SiO₂ после впуска в ячейку H₂. 1 - без освещения пластины; 2 - во время освещения светом в области 313 нм лампой ДРШ-500 с дополнительным водным фильтром ИК-излучения. Звездочкой показаны моменты "вспышки" сигнала сенсора

воды и спиртов на поверхности полупроводников (TiO₂, ZnO и др.), легированных частицами металлов, протекающего, что очень важно, с выделением водорода, а также фотокаталитического окисления углерода на активированных металлом полупроводниковых оксидах, связанного, по всей вероятности, со спилловом и фотоспилловом адсорбированных о-атомов.

4.9. Адсорбция атомарных, молекулярных и кластерных частиц металлов на оксидах металлов

На примере серебра методом коллимированных атомарных пучков с применением полупроводниковых оксидных мишеней (главным образом ZnO), изготовленных в виде тонких спеченных пленок на полированной поверхности кварца с предварительно нанесенными платиновыми электродами, исследовано влияние адсорбции различных частиц серебра на электропроводность этих пленок. Задача указанного эксперимента состояла прежде всего в том, чтобы проследить с помощью полупроводникового сенсора-мишени за изменением его электропроводности, вызванным поверхностной агрегацией атомов серебра. При этом предполагалось, что молекулярные и более крупные (кластерные) частицы серебра менее или вовсе не активны в отношении влияния их адсорбции на электропроводность полупроводника [42], подобно тому как это имеет место в случае рекомбинации на поверхности полупроводника таких характерных донорных частиц, как адсорбированные H-атомы, протекающей с образованием электрически мало активных молекул водорода. Атомы металлов представляют в таких исследованиях больший интерес, чем H-атомы, поскольку они могут образовывать не только димеры Ag₂, но и частицы с большим количеством атомов. Каковы же электрические свойства этих частиц на поверхности твердых тел? Вероятно, на этот вопрос лучшим образом даст ответ ППС, который в этих исследованиях может выполнять одновременно двойную роль - адсорбента-мишени и чувствительного сенсора на атомы серебра, начальная концентрация которых должна быть достаточно малой, чтобы можно было в опытах по изменению электропроводности во времени (после перекрытия пучка) проследить за укрупнением частиц серебра в мно-

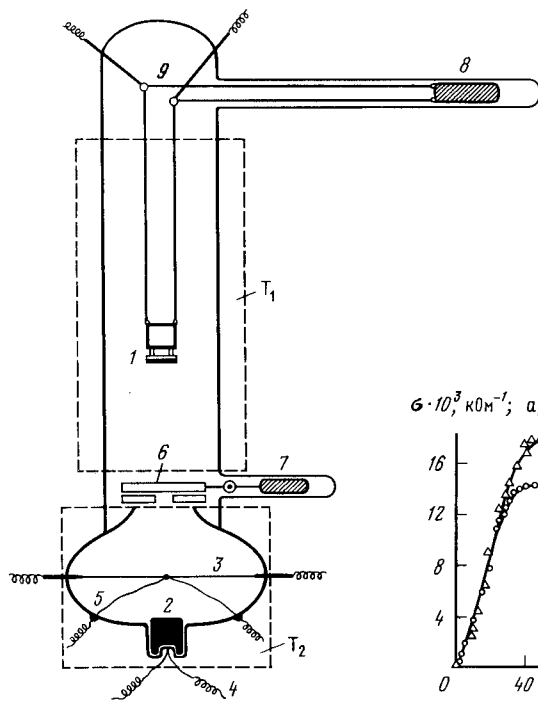
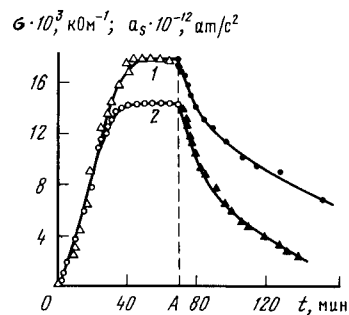
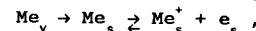


Рис.4.19. Реакционная ячейка
1 - сенсор ZnO; 2 - испаритель; 3 - лента-испаритель; 4,5 - термопары; 6 - задвижка; 7,8 - оплавленные стеклом железные стержни; 9 - контактные кольца

Рис.4.20. Изменение электропроводности пленки ZnO в процессе ее бомбардировки и после перекрытия пучка Ag-атомов (слева и справа от пунктира)
Температура пленки: 1 - 94°C; 2 - 193°C; T_A = 780°C



дировки пленки ZnO и после перекрытия пучка атомов серебра (слева и справа от пунктира). Полученные результаты (характер кривых, явление релаксации) обусловлены, как полагают авторы этой работы, конкуренцией адсорбции с поверхностной агрегацией адатомов, приводящей к появлению на поверхности более крупных частиц (димеры, тримеры и т.д.) серебра, заметно не влияющих в соответствии с выдвинутым предположением на электропроводность пленки. Таким образом, указанные процессы должны смещать равновесие приведенной реакции влево:



где Me_v , Me_s - атомы металла в газовой фазе и на поверхности соответственно; Me_s^+ и e_s - ионы металла в адслое и электроны зоны проводимости.

После выключения потока атомов имеют место лишь поверхностные процессы, связанные с миграцией адатомов и их агрегацией в более крупные частицы (испарение с поверхности при умеренных температурах исключается). В начальном периоде на поверхности преимущественно протекает наиболее вероятный процесс - димеризация (рекомбинация) адсорбированных атомов - процесс второго порядка (если миграция их к центрам агрегации не лимитирует его). Затем по мере накопления димеров и более крупных частиц должно иметь место уменьшение порядка процесса до первого по отношению к мономерным поверхностным частицам (вероятность их встречи с крупными частицами и прилипания к ним с заполнением поверхности растет). Для процесса второго порядка должны выполняться следующие формальные кинетические выражения:

$$da_s/dt = -ka_s^2, \quad 1/a_s = kt + 1/a_s^0, \quad (4.13)$$

где a_s - поверхностная концентрация адсорбированных атомов; k - константа скорости агрегации адатомов; a_s^0 - концентрация адатомов в начальный момент агрегации адатомов (после перекрытия пучка бомбардирующих мишень атомов). Ввиду того что при достаточно малых степенях заполнения поверхности пленки полупроводника между концентрацией адатомов и изменением электропроводности пленки выполняется пропорциональная зависимость (см. гл.1) по известным данным (коэффициенты прилипания, а также коэффициент поверхностной ионизации атомов), используя соотношения

$$\Delta\sigma_0 = \Delta[e] \cdot \mu \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}, \quad \Delta\sigma = \frac{s}{l} \Delta\sigma_0, \quad (4.14)$$

где $\Delta\sigma_0$ и $\Delta\sigma$ - изменение удельной и общей электропроводности пленки; l и s - длина и сечение пленки; $[e]$ и $\mu = 10 \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{в}$ - концентрация и подвижность носителей тока, были рассчитаны величины a_s .

На рис. 4.21 показана выполнимость для агрегации атомов серебра кинетического уравнения в интегральной форме для нескольких температур. Расчет показал, что энергия активации поверхностной агрегации (второй порядок) составляет 3,2 ккал/г-ат, а константы скоростей для различных температур определяются следующим выражением:

$$K_{Ag} [\text{ат} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}] = 1,2 \cdot 10^{-15} \exp(-3200/RT). \quad (4.15)$$

Полученные кинетические данные также свидетельствуют в пользу предложенного объяснения поведения частиц серебра на поверхности оксида цинка в отношении сравнительно быстрой миграции, рекомбинации и образования

гоатомные образования (кластеры), если, разумеется, выдвинутое предположение [42] о малой электрической активности кластерных частиц на поверхности полупроводника по сравнению с атомарными частицами верное.

Опыты проводились в ячейке (рис. 4.19) при вакууме не хуже, чем 10^{-8} Тор, который поддерживался в течение всего опыта постоянным. Степень заполнения поверхности в этих опытах составляла всего 10^{-4} - $10^{-2}\%$. При таких заполнениях после выключения пучка падающих на мишень атомов релаксация электропроводности отсутствовала даже при повышенных температурах (100 - 180°C), когда подвижность адатомов заметно возрастала. При больших заполнениях поверхности мишени адатомами или более высоких ее температурах электропроводность релаксирует в этих же условиях к своей первоначальной величине (до адсорбции). С увеличением температуры и степени покрытия поверхности скорость релаксации возрастает.

На рис. 4.20 показано изменение электропроводности в процессе бомбар-

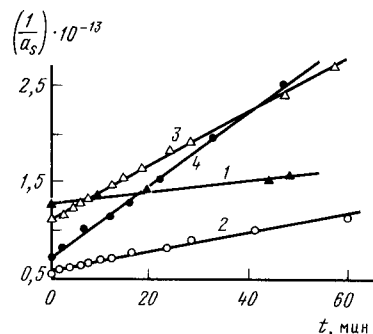


Рис. 4.21. Кинетика поверхностной агрегации атомов серебра на пленке ZnO (проверка уравнения (4.13)) при разных температурах
1 - 20°C; 2 - 94; 3 - 150; 4 - 193°C

более крупных частиц (кластеров), не взаимодействующих с электронной подсистемой полупроводника. Заметим, однако, что со временем в результате образования на поверхности кристалликов серебра, т.е. новой фазы, в этом случае возникает фазовое взаимодействие, приводящее к появлению фазовых скачков потенциала, воздействующих соответствующим образом на электронную подсистему тонкой пленки оксида цинка. Указанное взаимодействие изменяет соответствующим образом и адсорбционную способность приконтактных областей поверхности оксида [43].

Для того чтобы подтвердить полученные с помощью сенсора результаты в отношении агрегации атомов серебра в выбранных для эксперимента условиях и тем самым убедиться в применимости для решения этой задачи метода ППС, авторы работы [42] исследовали также поверхностную агрегацию атомов серебра фотографическим методом обработки фоточувствительных эмульсий, содержащих центры скрытого изображения (агрегаты серебра, состоящие не менее чем из десятка атомов). Однако в отношении агрегированных атомов серебра на пленке ZnO был использован не обычный способ обработки фоточувствительных слоев, а метод так называемого физического проявления [44] путем обработки пленки ZnO с адслоем серебра в растворе, содержащем только бромистое серебро и метолгидрохинин. Опыт показал, что в случае, если на поверхности пленки ZnO предварительно адсорбировано $10^9 - 10^{11}$ ат/см² (электропроводность возрастала необратимо, что указывало на отсутствие агрегации Ag-атомов), не было заметно после физического проявления этой пленки ее потемнения; если же поверхностная концентрация адсорбированных атомов серебра достигала $10^{12} - 10^{14}$ ат/см², то в этом случае наблюдалась и релаксация электропроводности (агрегация Ag-атомов!), и появление контрастного пятна после проявления пленки. Заметим, что после физического проявления адсорбентов с нанесенными на них агрегатами атомов серебра близкие результаты были получены для стекла и для пленки Al₂O₃, что указывает на малую роль природы носителя агрегатов серебра в процессах проявления.

Результаты этих опытов также подтверждают сделанные в работе выводы о механизме агрегации на основании данных, полученных методом полупроводниковых сенсоров, который, однако, значительно более чувствителен, так как позволяет наблюдать элементарные поверхностные процессы зарождения центров конденсации атомов металлов на атомарном уровне.

В связи с изложенными результатами по влиянию атомов и более крупных частиц серебра на электропроводность пленки оксида цинка встает вопрос

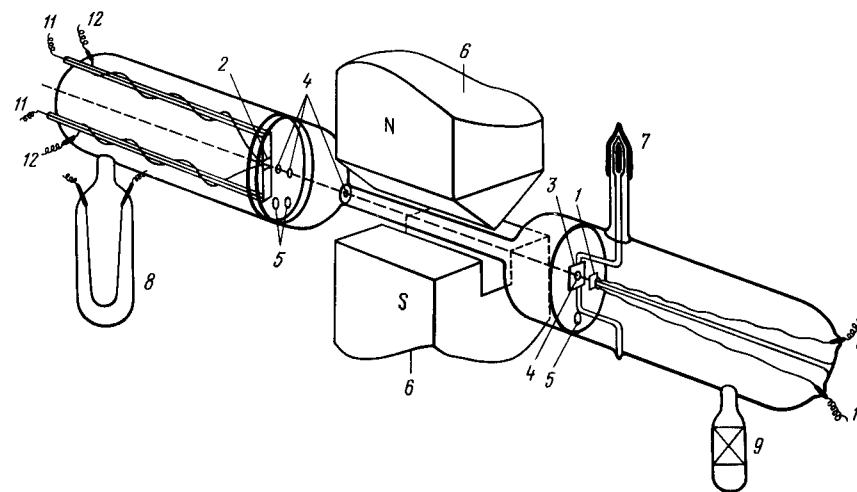


Рис. 4.22. Реакционный сосуд
1 - сенсор ZnO; 2 - испаритель Ag-атомов; 3 - флажок, перекрывающий пучок Ag-атомов; 4 - коллимирующие отверстия; 5 - отверстия для откачки; 6 - магнит; 7 - магнитный привод для флажка; 8 - геттер; 9 - лампа ПИМ-2; 10, 11 - электроды; 12 - термопара

о возможности прямого экспериментального сравнения такого влияния адсорбированных атомарных и молекулярных частиц серебра.

В работе [45] для этой цели были проведены опыты с серебром методом коллимированных атомных пучков в сильно неоднородном магнитном поле. Идея опыта состояла в том, что в неоднородном магнитном поле парамагнитные атомы пучка будут отклоняться, а молекулярные частицы сохраняют свое направление движения, т.е. таким образом, используя эффект Герлаха-Штерна, можно разделить пучок частиц серебра на молекулярную и атомарную составляющие и тем самым отдельно подвергнуть бомбардировке мишени оксида цинка пучками атомов и молекул. Для этой цели была разработана установка (по типу установки Герлаха-Штерна), схема которой показана на рис. 4.22. Напряженность неоднородного магнитного поля составляла 15000 э, длина канала в поле 70 мм, диаметр 2 мм, диаметр мишени 2 мм. Фигурные наконечники магнита сделаны из железа "Армко", юстировка устройства проводилась лазерным лучом.

Опыт при включенном и выключенном магнитных полях состоял в том, чтобы путем открывания или закрывания флажком З (приводимым в движение магнитным устройством) диафрагмы 4 мишень 1 (полупроводниковая пленка ZnO) необходимое время экспонировалась перед пучком частиц металла. При этом фиксировалась скорость изменения электропроводности, величина которой при малых заполнениях поверхности строго пропорциональна числу атомов металла, падающих на поверхность пленки, т.е. $(da/dt)_{t=0} = I_A$, где I_A - интенсивность пучка. Чем короче экспозиция и меньше интенсивность

пучка в каждом опыте, тем большее количество таких опытов можно провести без регенерации пленки.

Опыты проводились при комнатной температуре с пучком серебра. Энергия диссоциации двухатомных молекул серебра равна 1,78 эВ, а теплота испарения молекул – 95 ккал/моль [46]; теплота испарения одноатомного серебра составляет 64 ккал/моль. Масс-спектрометрические исследования [46] пара серебра над металлическим серебром дают соотношение количества ионов Ag^+/Ag_2^+ , равное двум. В других работах [47] указана значительно большая величина. При 1037 – 1147°С молекулярная масса серебра в парах равна 278 ± 90 [46], т.е. среднее количество атомов в молекуле серебра составляет 2,56.

Наши опыты показали, что сигнал увеличения σ пленки, наблюдаемый в отсутствие поля, тотчас исчезал, как только магнитное поле включалось, и не появлялся до тех пор, пока поле оставалось включенным. Полученный в этом эксперименте результат как будто также подтверждает сделанное ранее предположение о наличии электрической активности на поверхности полупроводниковой пленки только атомов серебра. Чтобы убедиться, однако, в том, что при включенном поле частицы серебра также попадают на мишень (в случае атомов это видно по сигналу электропроводности пленки), в этом случае был применен метод физического проявления оксидной пленки после достаточно длительного экспонирования ее перед пучком частиц серебра при включенном магнитном поле. Степень потемнения пленки после ее физического проявления приблизительно пропорциональна количеству серебра, попавшего на пленку.

На основании полученных в этих опытах положительных результатов можно сделать вывод, что молекулярные и атомарные частицы серебра ведут себя в отношении влияния на электрофизические свойства оксидных пленок аналогично атомам и молекулам неметаллов с той лишь разницей, что в случае атомов металлов, попавших в междоузлия поверхности решетки, все они независимо от природы металла ведут себя как водородоподобные доноры электронов. Что же касается молекул металлов, то при невысоких температурах полупроводникового адсорбента, когда нет их поверхностной диссоциации, они не проявляют заметной активности в этом отношении.

Полученные в этих исследованиях результаты еще раз выявляют причину релаксации примесной электропроводности пленок оксида цинка после перекрытия атомного пучка металлов, легирующих поверхность этих пленок, и подтверждают сделанные ранее выводы об электрической неактивности молекулярных частиц металлов.

4.10. Измерение профиля концентрации атомарного кислорода в нижней термосфере земли методом полупроводниковых сенсоров

Метод ППС дает возможность из показаний электропроводности (при знании коэффициентов ионизации и отражения O -атомов на пленках оксида цинка) определить величину воздействовавшего на сенсор потока атомов, т.е. в этом случае сенсорный метод измерения может быть применен как абсолютный метод [21]. Действительно, изменение электропроводности полупроводниковой пленки $\Delta\sigma_{пл}$, обусловленное адсорбцией, полностью связано, как известно [21], изменению концентрации носителей тока Δn в пленках, а не изменению их подвижности μ , т.е.

$$\Delta\sigma_{пл} = \Delta\sigma \frac{\sigma}{I} = \Delta n \sigma \frac{S}{I} = \left(\frac{\Delta n}{IS} \right) q \mu \frac{S}{I} = \frac{\Delta n q \mu}{I^2}, \quad (4.16)$$

где σ – удельная электропроводность пленки; n – концентрация носителей тока в единице объема пленки; q – заряд электрона; S – видимое сечение пленки; I – расстояние между электродами; μ – подвижность электронов.

При знании коэффициентов ионизации ν и отражения ω атомов для пленки оксида цинка можно записать

$$\Delta n / \Delta t = [I_A (1 - \omega)] \nu, \quad (4.17)$$

откуда

$$I_A = \frac{\Delta n / \Delta t}{\nu (1 - \omega)} = \frac{(\Delta\sigma_{пл} / \Delta t) I^2}{q \mu \nu (1 - \omega)} = \frac{v_0 I^2}{q \mu \nu (1 - \omega)}, \quad (4.18)$$

где I_A – поток атомов на сенсор; v_0 – скорость изменения электропроводности сенсора; ν – коэффициент ионизации атомов; ω – коэффициент отражения атомов от пленки сенсора. Значения коэффициентов ν и ω для случая взаимодействия атомов кислорода и водорода с пленками оксида цинка определены в [21]. Постоянная времени ППС характеризуется значениями менее 10^{-2} с [48], что позволяет обеспечить высокое временное и пространственное разрешение при измерениях изменяющихся концентраций атомов методом ППС. Чувствительность ППС в отношении указанных частиц достигает 10^9 – 10^{10} ат · см² · с⁻¹. Столь высокая чувствительность к активным частицам сохраняется при давлениях вплоть до атмосферного.

Указанные свойства ППС позволяют проводить исследования на содержание атомов кислорода и водорода в различных областях атмосферы. Важным в этой проблеме является обеспечение селективности измерений определенных компонентов. Такая задача была впервые решена в работе [49]. Разработанный в этой работе селективный сенсор позволяет детектировать атомарный кислород в присутствии атомарного водорода. Подробное описание конструкции разработанного анализатора и принципов его работы дано в [49]. Заметим, что существование так называемого эффекта критической емкости ППС, ограничивающей время экспозиции полупроводниковых пленок при интенсивных потоках атомов, а тем самым и возможность проведения достаточного числа измерений сенсором в линейной области, в которой сохраняется пропорциональность между интенсивностью потока падающих на пленку атомов и скоростью изменения ее электропроводности в каждом отдельном измерении, является одним из основных факторов, определяющих конструкцию полупроводниковых анализаторов. Так, при "открытой" установке ППС, когда поток атмосферы непосредственно воздействует на сенсор (при условии обеспечения высокой чувствительности такого анализатора), время непрерывных измерений в линейной области при потоках атомов порядка 10^{10} – 10^{11} ат · см² · с⁻¹ составляет 10^2 – 10^3 с. Однако в нижней термосфере, особенно в области максимума концентрации атомарного кислорода, составляющей порядок 10^{11} – 10^{12} ат / см³, когда время выхода из линейной области мало, поток атомов на сенсор должен автоматически ограничиваться и прерываться, что позволяет увеличить время измерений в линейной области. Указанная ситуация приводит к необходимости использования "закрытой"

конструкции анализатора, в которой ППС помещают в полость, сообщающуюся с атмосферой каналом, перекрываемым клапаном.

В анализаторе находятся три чувствительных элемента (тонкие пленки оксида цинка): два из них являются рабочими, а третий изолирован от воздействия атомов и используется для компенсации временного и температурного дрейфа, а также влияния молекулярных составляющих окружающей среды.

Для разработки эффективного сенсора на атомарный кислород представляет интерес оценка возможного вклада различных составляющих атмосферы в величину сигнала, приписываемого о-атомам и фиксируемого анализатором ППС, изготовленным на основе оксида цинка с учетом принятой методики измерений.

Молекулярный азот, инертные газы, простейшие углеводороды типа C_nH_m , C_nH_2 и т.п., а также озон, оксиды азота N_2O , NO , NO_2 при температурах детектора ниже $50 - 100^\circ C$ практически не оказывают влияния на его электропроводность. Эффект от воздействия атомарного кислорода на полупроводниковую пленку оксида цинка на много порядков превышает подобный эффект от O_2 [15]. При отношении $[O_2]/[O] = 10^6$ вклад O_2 в величину сигнала сенсора (оксида цинка), если не принимать какие-либо специальные меры, составляет около 50%. Наличие компенсирующего детектора снижает эту величину до 5 - 7% (компенсация неполная вследствие небольшой неизбежной неидентичности полупроводниковых пленок). При этом погрешность измерения за счет вклада O_2 в измерения атомарного кислорода на высоте 100 км ($[O_2]/[O]$ около 10) составит всего $(5 \div 7) \cdot 10^{-5}\%$, в дальнейшем уменьшаясь с увеличением высоты. Эта ситуация действительна для детекторов, расположенных "открытым" образом. В анализаторе, однако, детекторы по изложенным выше соображениям расположены в специальной измерительной полости, сообщающейся с атмосферой каналом. При этом следует учитывать, что за счет гибели атомов на стенках канала и полости происходит обогащение газа молекулярным кислородом (по сравнению с атмосферным), что изменяет величины погрешностей за счет вклада O_2 . Так, для использования в эксперименте анализатора концентрация атомов в полости составляет около 10^{-4} концентрации в атмосфере, что обуславливает величину погрешности на высоте около 100 км равной 0,5 - 0,7%.

Молекулярный кислород в возбужденном состоянии $O_2(^1\Delta_g)$ (синглетный кислород) значительно сильнее влияет на измерения. Например, изменения электропроводности пленок ZnO под действием $O_2(^1\Delta_g)$ и о-атомов равны при отношении $[O_2(^1\Delta_g)]/[O] = 3,5 \cdot 10$. Погрешность, обусловленная вкладом $O_2(^1\Delta_g)$, составляет на высоте 100 км ($[O_2(^1\Delta_g)]/[O] \approx 10^2$) около $3 \cdot 10^{-2}\%$.

Влияние таких активных компонентов, как N , OH , H , на ППС при прочих равных условиях соизмеримо с влиянием атомарного кислорода [50]. Вклад N и OH , будучи пропорционален их относительному содержанию (по сравнению с O) в атмосфере, существенным образом может сказываться на высотах менее 60 - 70 км. Применение в анализаторе селективных детекторов исключает влияние атомарного водорода. Исследование адсорбции паров H_2O на пленках ZnO [50] свидетельствует о крайне незначительном их влиянии при температуре пленок ниже $100^\circ C$. Изменение электропроводности пленок под действием паров H_2O и о-атомов соизмеримо при отношении концентраций $[H_2O]/[O] = 10^9$.

Измерения концентрации атомарного кислорода с помощью сенсора с полупроводниковыми чувствительными элементами, установленного на метеоракете МР-12, проведены 27 декабря 1979 года в пункте "Волгоград". Измерения велись на восходящей ветви траектории ракеты на отрезке пути с 96 км до вершины траектории на 162 км. Пуск ракеты состоялся в 18 ч 11 мин местного времени. Геомагнитная и солнечная активности во время эксперимента характеризовались следующими величинами: поток радиоизлучения солнца $F_{10,7} = 164 \cdot 10^{-22}$ Вт/м²·Гц, среднее значение потока радиоизлучения за три месяца $\bar{F}_{10,7} = 219 \cdot 10^{-22}$ Вт/м²·Гц, индекс $K_p = 3$. Сенсор был установлен на головной части ракеты так, что продольная ось его была параллельна оси ракеты. Так как ракета стабилизировалась в пространстве за счет быстрого вращения (около 5 об/с), то на восходящей ветви сенсор был ориентирован входным отверстием вперед по вектору скорости. При обработке первичных данных использовалась найденная в работах [48] функциональная связь между концентрацией атомов кислорода в свободной атмосфере и их концентрацией в приборе, представляющим собой сферическую полость, соединяющуюся с атмосферой трубкой, для случая свободно молекулярного течения при нулевом угле атаки с учетом гибели атомов.

На рис. 4.23 представлены результаты измерений электропроводности ППС, полученные с помощью телеметрии с борта ракеты МР-12, а также некоторые экспериментальные и модельные данные других авторов. Также приве-



Рис. 4.23. Распределение концентраций O-атомов в верхней атмосфере
1 - метод ППС, 27.12.79, "Волгоград" (настоящая работа); 2,3 - масс-спектрометрия; 4,5 - резонансная спектроскопия; 6 - серебряные пленки; 7,8 - модельные расчеты

дены экспериментальные результаты аналогичных измерений, полученных различными методами, в различное время и в различных условиях. Указанные обстоятельства не позволяют, строго говоря, непосредственно их сравнивать. В целом, однако, полученные методом ППС результаты [51] находятся в соответствии с имеющимися данными. Так, наблюдается близость полученных с помощью ППС результатов с моделью [52], рассчитанной для зимних условий. Заметим, что применение ППС в этой области является пионерской работой, обещающей, с нашей точки зрения, в дальнейшем развиваться значительно успешнее и шире, так как полупроводниковые сенсоры малогабаритны, обладают малым весом и энергопотреблением, а также простотой и дешевизной их изготовления и эксплуатации.

4.11. Измерение малых концентраций кислорода в различных газах при атмосферном давлении и комнатной температуре

Указанную задачу можно решить, если воспользоваться полупроводниковым сенсором, содержащим в качестве чувствительного элемента пленку оксида цинка, погруженную в полярную или лучше протонодонорную жидкость (см. раздел 3.4).

На рис. 4.24 показана схема лабораторного макета жидкостного газоанализатора на кислород. Анализируемый газ пропускается некоторое время над жидкостью (можно газ барботировать через жидкость), а затем "запирается" в анализаторе. В этом случае обычно устанавливается равновесие между кислородом в газе-носителе, например в водороде, и растворенным в выбранном для этой цели растворителе. Чем больше диэлектрическая постоянная ϵ протонодонорного растворителя (вода, спирты, водно-диоксановые смеси и др.), тем быстрее устанавливается стационарная концентрация адсорбированного кислорода на пленке оксида цинка, а следовательно, и стационарное значение электропроводности сенсора, соответствующее концентрации кислорода в газе-носителе, умноженной на коэффициент Бунзена, т.е.

$$N_{O_2}^p = N_{O_2}^r \beta, \quad (4.19)$$

где N - концентрация; индексы p, r обозначают растворитель и газоноситель.

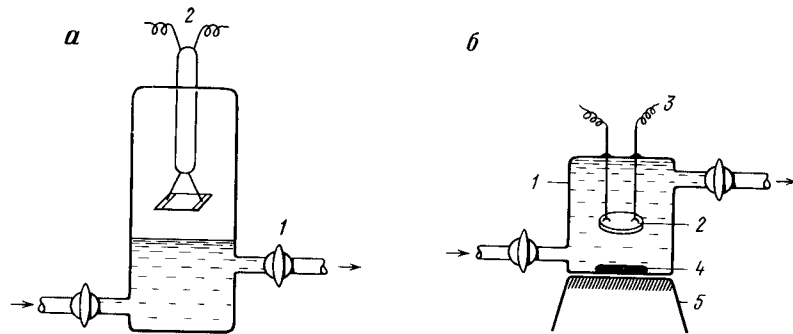


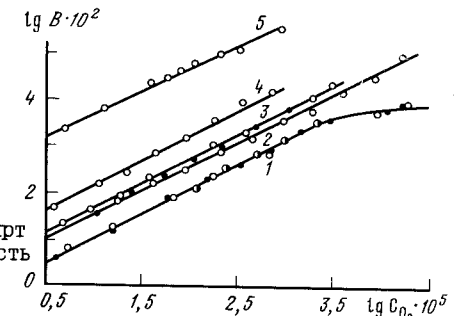
Рис.4.24. Схемы газоаналитических ячеек для паровой (а) и жидкой (б) фаз
1 - сосуд; 2 - сенсор (пленка ZnO); 3 - контакты;
4 - остеклованное железо; 5 - магнитная мешалка

тель соответственно; β - коэффициент Бунзена (отношение равновесных объемных концентраций в жидкости и в газе над жидкостью). Заметим, однако, что быстрое установление стационарной концентрации адсорбированного кислорода на пленке ZnO , помещенной в растворитель с большим значением ϵ , имеет место только в том случае, если под полупроводниковой пленкой, нанесенной на тыльную часть кварцевой пластинки (лучше в виде диска), вращается на некотором расстоянии от нее (-2 см) с достаточной скоростью (-500 об/мин) магнитная мешалка, изготовленная из стеклянной трубки диаметром 3-4 мм и длиной 15-20 мм с впаянным внутрь железным стержнем. Назначение перемешивания заключается в "снятии" диффузионного торможения в подаче кислорода к пленке и удалении продуктов реакции (см. гл. 3) адсорбированного кислорода с молекулами растворителя, что в сильной степени определяет величину и воспроизводимость самого эффекта - установления стационарной электропроводности сенсора.

Для растворителей различной природы, как оказалось, минимальная необходимая скорость перемешивания различна, что, по-видимому, обусловлено величинами констант скоростей адсорбции и главным образом реакции взаимодействия адсорбированного кислорода с растворителем (см. гл. 3). Так, было обнаружено, что весьма слабая зависимость установления стационарной электропроводности сенсора от скорости перемешивания проявляется в том случае, когда для анализа на кислород в водороде используется жидкость - ацетонитрил. Это обстоятельство позволяет проводить анализ газов на кислород с помощью указанного растворителя при комнатной температуре без перемешивания, что значительно облегчает проведение анализа. Результаты экспериментов показаны в табл. 4.3 и на рис. 4.25.

Рис.4.25.

Проверка выполнимости уравнения (3.29) для пленки ZnO в различных растворителях в атмосфере водорода при комнатной температуре (1-4) и в вакууме при 250°C (5)
1 - вода (жидкость ($\epsilon = 78$) и насыщенный пар); 2 - метиловый спирт ($\epsilon = 36$); 3 - этиловый спирт (жидкость ($\epsilon = 26$) и насыщенный пар); 4 - бутиловый спирт ($\epsilon = 17$)



Приведенные данные демонстрируют удовлетворительную воспроизводимость сигналов изменения электропроводности ZnO -сенсора от опыта к опыту для различных концентраций растворенного в жидкости кислорода и, кроме того, для опытов, проведенных в различные дни и месяцы без регенерации пленки и замены жидкости. Сказанное относится к данным, показанным как на рисунке, так и в таблице 4.3.

Заметим, однако, что в указанном случае анализ кислорода в водороде проводился в жидкости при наличии над ней равновесной паровой "подушки", в которой равновесная объемная концентрация кислорода превосходила концентрацию в жидкой фазе в соответствии с коэффициентом Бунзена, что делает в этих условиях анализ в жидкой фазе на содержание кислорода в газе-носителе менее точным по сравнению с анализом, проведенным при тех же условиях в газопаровой фазе. В связи с этим замечанием анализ на кисло-

Таблица 4.3

АЦЕТОНИТРИЛ								
C _{O₂} · 10 ⁵ , об. %	ΔR / R ₀ , %						средняя величина	±ΔX, %
	оп. N89	оп. N90	оп. N91	оп. N92	оп. N93			
3,9	7,3	5,8	6,6	5,9	-	6,4	11,0	
11,7	15,4	12,6	13,4	12,9	-	13,6	10,0	
23,4	22,5	18,6	19,8	20,7	21,7	20,7	10,0	
46,8	31,2	26,3	28,2	32,0	30,1	29,6	10,0	
93,6	42,1	36,0	38,5	43,2	42,0	40,4	8,7	
187,2	55,3	48,0	51,2	63,2	56,7	54,9	14,0	
374,0	83,4	77,0	79,2	78,5	75,3	78,7	5,1	

роде в водороде, азоте и др. целесообразно (в особенности при использовании ацетонитрила, а возможно, и другой подобной жидкости) делать в насыщенных парах ацетонитрила (см. гл. 3). Недостатки этого метода, отмеченные в работе [53], в случае использования ацетонитрила сглаживаются в связи с малой зависимостью в этих условиях воспроизводимости результатов от возможных колебаний толщины пленки жидкости на поверхности чувствительного элемента (оксида цинка) во время измерений.

При использовании ППС для измерения концентрации кислорода в газ-носителях, а также в жидких средах может быть решена и другая задача, а именно определение коэффициента распределения кислорода в жидкости и равновесной с ней паровой фазе (коэффициента Бунзена).

Для этой цели необходимо измерить изменение электропроводности одного и того же подвижного сенсора в ненасыщенной газопаровой фазе и в жидкости, обусловленное наличием заданной (любой) малой концентрации кислорода в газ-носителе (водороде, азоте, инертном газе и др.). На основании этих измерений коэффициент Бунзена β можно рассчитать по следующей формуле (см. гл. 3, раздел 4):

$$\beta = \frac{(\sigma_o/\sigma)_p^2 - 1}{(\sigma_o/\sigma)_r^2 - 1}, \quad (4.20)$$

где σ_o и σ - значения равновесной электропроводности в отсутствие и в присутствии кислорода в соответствующих фазах. Для случая, когда $(\sigma_o)_p \approx (\sigma_o)_r$, а также $\sigma_o \gg \sigma$ (что чаще всего имеет место), получим упрощенное выражение (4.20)

$$\beta = \left(\frac{\sigma_r}{\sigma_p}\right)^2 \quad (4.21)$$

для приблизительного определения коэффициента Бунзена с помощью ППС.

Следует, однако, заметить, что в парофазной среде жидкостная пленка на поверхности чувствительного элемента сенсора (оксида цинка) должна быть достаточно тонкой, чтобы не тормозить диффузионный поток кислорода через эту пленку. Возможное отсутствие в жидкостной пленке сплошности (наличие "пор") не мешает, как показал опыт, определению парофазным методом концентрации кислорода в объеме сосуда. В этом случае мы имеем дело с "полусухим" методом. Наличие толстой жидкостной пленки, напротив, значительно искажает измерения σ в связи с иным распределением концентраций кислорода в системе газ-жидкостный слой-пленка полупроводника (близким к системе полупроводниковая пленка - жидкость), не говоря уже о наличии больших диффузионных затруднений для кислорода в таких системах.

В заключение заметим, что аналогичная задача может быть решена и для более низких температур жидкости, чем комнатная, при которых следует ожидать лишь увеличения времени установления стационарного значения показания сенсора, связанного главным образом с уменьшением константы скорости реакции взаимодействия адсорбированного кислорода с растворителем. В связи с этим обстоятельством при пониженных температурах необходимо выбирать жидкую среду с большим значением ϵ (см. раздел 3.4). Заметим также, что чем больше анализируемая концентрация кислорода в газ-носителе, тем меньшая необходимость возникает при анализе в жидкой среде использовать интенсивное перемешивание жидкости. Сделанное замечание не в меньшей степени относится и к выбору диэлектрической проницаемости жидкости. Чем меньше ее величина, тем в меньшей степени требуется перемешивание (например, ацетонитрил); т.е. в этих случаях эффект мешалки ($\Delta\sigma = \sigma_o - \sigma_n$, где индексы о и м обозначают отсутствие и наличие перемешивания) с уменьшением величины ϵ сказывается при меньших концентрациях кислорода. Заметим также, что для любой жидкости при полном отсутствии в ней растворенного кислорода, так же как при больших его концентрациях, эффект мешалки равен нулю, т.е. стационарное значение изменения электропроводности ППС, обусловленное наличием кислорода, в этих случаях не зависит от перемешивания.

Максимальный эффект перемешивания наблюдается при различных концентрациях растворенного кислорода в разных жидкостях, например в метиловом спирте равной $2 \cdot 10^{-2}$ об. % (при других растворителях - при иных значениях). Эти значения концентрации названы критическими концентрациями $N_{O_2}^{kp}$, выше которых имеет место спад зависимости эффекта мешалки от концентрации кислорода в жидкости.

На рис. 4.26 показан эффект мешалки $\Delta\sigma$ для различных жидкостей с различными значениями ϵ . Видно, что по мере уменьшения ϵ растворителя значения $N_{O_2}^{kp}$ уменьшаются, а для весьма малых величин ϵ вместе с уменьшением $N_{O_2}^{kp}$ заметно падает и величина самого эффекта мешалки, и, наконец, для некоторых неполярных жидкостей (бензол, гексан и др.) она становится равной нулю для любых концентраций растворенного в них кислорода.

Заметим, что в слабых полярных ($\epsilon < 5$) и неполярных растворителях удалить ("выдуть") инертным газом (водородом, азотом и др.) предварительно адсорбированный на пленке zno кислород не удается, так же как и в газовой или ненасыщенной паровой фазе (полярной жидкости при любом ϵ)

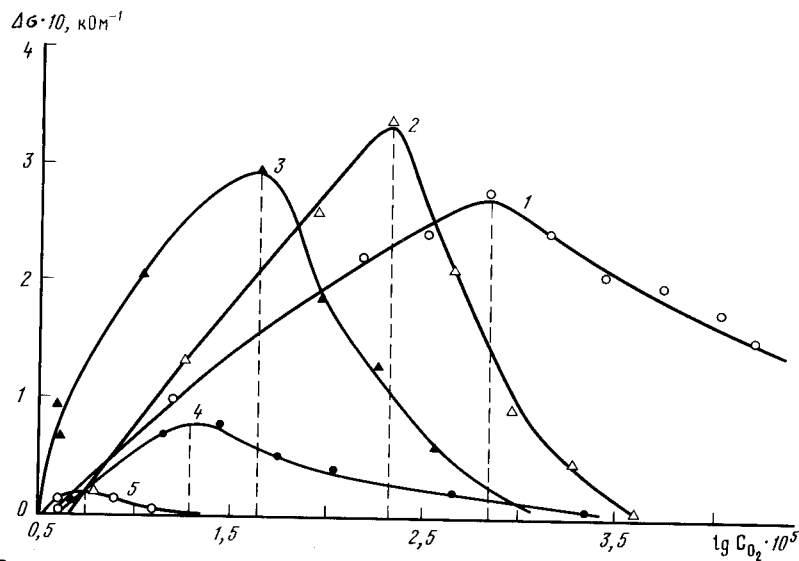


Рис. 4.26. Эффект мешалки для воды и органических растворителей при различных концентрациях кислорода
 1 - H_2O ($\epsilon = 78$); 2 - CH_3OH ($\epsilon = 36$); 3 - C_4H_9OH ($\epsilon = 17$); 4 - C_6H_5Cl ($\epsilon = 7$); 5 - $C_2H_5OOC_2H_5$ ($\epsilon = 4$); 6 - C_6H_{12} ($\epsilon = 1,9$); кривая 6 сливается с осью абсцисс

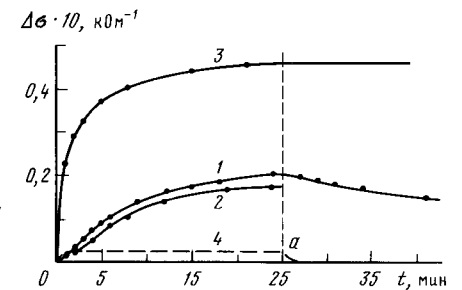
при комнатной температуре, т.е. в условиях, когда $\epsilon = 1$ и на пленке не образуется конденсированного слоя жидкости.

При комнатной температуре ненасыщенные пары указанных полярных и неполярных жидкостей заметно не влияют на скорость адсорбции и химическую активность не только адсорбированных слоев кислорода, но и совсем другого типа акцепторов электронов полупроводника, а именно алкильных радикалов [54]. Об этом мы судили по неизменности значения электропроводности пленок ZnO с адсорбированными на них алкильными радикалами или кислородом в атмосфере ненасыщенных паров указанных растворителей, а в случае кислорода и по отсутствию убыли его концентрации при таких условиях.

Положение, однако, в корне изменится, если в атмосфере насыщенных паров полярных жидкостей на поверхности полупроводниковой пленки образуются их конденсированные слои. Оказалось, что в таких условиях изменение электропроводности пленок ZnO и менее ярко выраженное TiO_2 , вызванное адсорбцией на них кислорода или же свободных алкильных радикалов CH_3 , (C_2H_5) , (C_3H_7) , носит вполне обратимый характер даже при комнатной и более низких температурах, о чем можно было также судить по сигналам ИПС [54].

Обнаруженное в этих работах новое явление заключается, по сути дела, в различии химической активности одних и тех же адсорбированных частиц в контакте с одними и теми же молекулами среды на границе раздела твердого тела (пленка ZnO) с полярной жидкостью или ее паром. Указанное различие вызвано тем, что в случае контакта пленки с адсорбированным на ней слоем

Рис. 4.27. Изменение электропроводности пленки ZnO под влиянием адсорбции CH_3 -радикалов при комнатной температуре для различных давлений пара ацетона
 1, 2 - 200 Тор; 3 - I Тор;
 1, 2 - до и после обработки пленок ZnO жидким ацетоном; 4 - пленка в слое жидкости



(кислород, алкильные радикалы) с полярной жидкой средой имело место в случае кислорода химическое взаимодействие образующихся на поверхности пленки сольватированных ионо-радикалов O_2^- с молекулами растворителя (см. гл. 3, раздел 3.4). В случае же адсорбированных на ZnO алкильных радикалов можно, очевидно, только предположить по аналогии с адсорбированным кислородом, что простейшие алкильные радикалы в процессе адсорбции на ZnO образуют со сверхстехиометрическими (дефектными) атомами цинка (Zn^{*+} -примесные центры проводимости) металлоорганические комплексы типа $CH_3^{\delta-} - Zn^{*+\delta}$. Чем больше электроположительность металла в этих комплексах, тем больше ионность связи углерод-металл, при этом углерод является отрицательным концом диполя. Так, в случае связи $C-Mg$ ионность составляет 51%, а для связи $C-Zn$ соответственно 35 и 18% [55]. Таким образом, металлоорганические соединения содержат лишь частично ковалентные связи металл-углерод (кроме соединений ртути).

Металлоорганические соединения являются исключительно реакционноспособными к воде, кислороду и почти ко всем органическим растворителям, кроме углеводородов и простых эфиров. Химические свойства предложенных поверхностных комплексов типа $(Zn^{*+\delta} - M^{\delta-})$, в присутствии различных органических растворителей неизвестны, однако по аналогии с кислородными комплексами типа $(Zn^{*+\delta} - O_2^{\delta-})$, в растворителях с различной полярностью можно ожидать благодаря сольватации компонентов в комплексе их значительную реакционную способность. В этом случае возможно образование мало живущих сольватированных поверхностных карбанионов.

Для подтверждения сказанного в отношении свойств адсорбированных алкильных радикалов на полупроводниковой пленке ZnO вначале были проведены эксперименты, в которых метильные радикалы адсорбировались из паровой фазы ацетона при комнатной температуре. Образование радикалов в этих условиях осуществлялось путем фотоллиза паров ацетона (подробнее об этом см. гл. 3) при малом давлении ацетона ($\sim 0,5$ Тор).

Электропроводность пленки ZnO в процессе адсорбции свободных радикалов, как известно, значительно уменьшается до некоторого стационарного значения, обусловленного, с одной стороны, адсорбцией, с другой - рекомбинацией адсорбированных активных частиц друг с другом и со свободными радикалами, атакующими поверхность (см. рис. 4.27, кривая 3).

Затем в этом же сосуде подвижная пленка ZnO (*in situ*) погружалась на некоторое время в жидкий ацетон. После извлечения пленки из жидкости и подсушки адсорбция радикалов при прочих равных условиях проводилась вновь в газовой фазе. Во втором опыте были получены изменения электро-

проводности пленки ZnO под влиянием адсорбции алкильных радикалов, близкие к полученным в первом опыте.

Указанным способом можно повторять эти эксперименты неограниченное количество раз, в то время как в атмосфере ацетона при малом давлении ($0,1 - 0,5 \text{ Тор}$) повторение опыта (без предварительного "купания" пленки ZnO с адсорбированными на ней радикалами) исключено, так как адсорбированный слой после первого опыта в этом случае не удален. Последний эксперимент с "купанием" пленки ZnO можно провести иначе. Для этой цели достаточно постепенно увеличить после "посадки" радикалов на оксидную пленку давление паров ацетона с $0,5 - 1 \text{ Тор}$ до 200 Тор (давление насыщенных паров ацетона при комнатной температуре), и тотчас после образования тонкой жидкой пленки ацетона на поверхности оксидного полупроводника электропроводность его достаточно быстро "возвращается" к ее значению до адсорбции на ней радикалов (см. рис. 4.27, кривая 1 правее пунктира). После этого можно повторить эксперимент, в результате которого получают результаты, близкие к результатам первого эксперимента (см. кривую 2). Заметим, что при малых давлениях ацетона после выключения генерации свободных радикалов светом (правее пунктира) никаких изменений электропроводности не наблюдается в течение длительного времени (кривая 3).

Полученные в описанных экспериментах результаты подтверждают эффект "снятия" хемосорбированных частиц в результате "купания" пленок с предварительно хемосорбированными на ней радикалами в жидком ацетоне. Заметим, что при малых давлениях ацетона адсорбированные на ZnO CH_3 -радикалы могут быть удалены лишь прогревом пленки в этих условиях при температуре выше $200-250^\circ\text{C}$. Необходимо отметить также, что если пленку с адсорбированными радикалами погрузить в неполярную жидкость (гексан, бензол, диоксан) или сконденсировать ее пары на поверхности этой пленки, то в этом случае никакого эффекта "снятия" хемосорбированных радикалов с поверхности пленки не наблюдается, о чем можно судить по отсутствию изменения электропроводности пленки ZnO в результате погружения в жидкость и при вторичной адсорбции на ней метильных радикалов. Отсутствие эффекта в этом случае можно объяснить тем, что на поверхности пленки ZnO после погружения ее в неполярную жидкость оставались "нетронутыми" адсорбированные на ней в первом опыте радикалы, которыми была блокирована вся активная поверхность адсорбента (оксида цинка).

Из приведенных результатов детектирования оксидными пленками цинка (в меньшей титана) следов кислорода, а также алкильных радикалов - акцепторов электронов полупроводника в различных условиях видно, насколько похоже поведение и электрические свойства этих частиц в различных средах (газ, паровая фаза и конденсированная среда) в зависимости от их диэлектрической постоянной и в меньшей степени от химических свойств.

Заметим также, что и количественные связи стационарных концентраций этих частиц с изменениями электропроводности ППС (на основе оксида цинка), обусловленными их адсорбцией, аналогичны друг другу.

В связи с полученными результатами встает естественный вопрос о свойствах адсорбированных на оксидных полупроводниках других акцепторных частиц, например атомов азота, аминорадикалов, гидроксильных радикалов и многих других. Свойства названных частиц не изучены. Что касается адсорбированных донорных частиц, то сейчас известно из экспериментов, про-

веденных в этой серии работ, что жидкие среды с различными значениями ϵ несколько не влияют на свойства адсорбированных атомов водорода.

4.12. Полупроводниковые сенсоры в исследованиях радиационно- и плазменно-химических процессов

Взаимодействия активных частиц, свободных атомов, радикалов, ионов, электронов и возбужденных частиц, образующихся в поле радиационного излучения высокой энергии или в электрическом разряде с различными химическими соединениями сопровождаются множеством гомогенных и гетерогенных физико-химических процессов.

О механизме указанных процессов и об их специфике судят чаще всего по данным анализа образующихся конечных продуктов, в особенности если речь идет о радиолизе в конденсированных средах при обычных температурах, т.е. в условиях, когда физико-химические методы, предназначенные для обнаружения промежуточных частиц в таких процессах, неприменимы (масс-спектрометрия, оптическая спектрометрия и т.п.) из-за их малой чувствительности. Несомненный интерес в такого рода исследованиях представляют, с нашей точки зрения, кинетические данные, отражающие развитие этих процессов во времени, например образование свободных радикалов и атомов в начальный и последующие моменты облучения газообразных и жидких углеводородов и других соединений. Заметим также, что в указанных условиях количества образующихся активных частиц столь малы, что необходимо применять такие методы детектирования и измерения концентраций этих частиц, которые способны без каких-либо дополнительных требований (например, накопления радикалов вымораживанием) отвечать решению поставленных задач. Главным из необходимых требований является высокая чувствительность метода (не более чем $10^8 - 10^{10}$ частиц/ см^3), малая инерционность, простота применения и возможность измерения в любой точке исследуемой среды. Пожалуй, трудно назвать иной метод, более отвечающий всем этим требованиям, чем метод ППС.

На примере некоторых физико-химических работ в обсуждаемом направлении мы хотим показать применимость сенсоров в газовой и конденсированной средах. В случае газовых сред при малых давлениях газа в работе [56] были использованы ППС для обнаружения и измерения концентрации N-атомов в активном азоте, представляющем собой в области разряда смесь свободных N-атомов, ионов, а также возбужденных атомов и молекул. Для обнаружения и исследования каждого вида этих частиц применяются различные физико-химические методы. Во всех случаях, однако, чувствительность их должна быть достаточно большой и составлять $10^{14} - 10^{15}$ и менее атомов в кубическом сантиметре. Применимость ППС из оксида цинка для определения малых концентраций азота ($10^8 - 10^{10}$ ат/ см^3), полученных, например, пиролизом молекулярного азота на раскаленной вольфрамовой нити, показана в [57]. Большая чувствительность ППС позволяет проводить исследования отнюдь не с инертными формами разряда (тлеющего, высокочастотного и др.), которые обычно применяются для получения N-атомов, а с менее мощным низковольтным разрядом с накаленным катодом. Преимущества этого типа разряда в том, что, варьируя некоторые параметры разряда, можно плавно и в широком диапазоне изменять концентрацию образующегося в нем атомарного азота. Соответствующие эксперименты проводились в описанной в [58] реак-

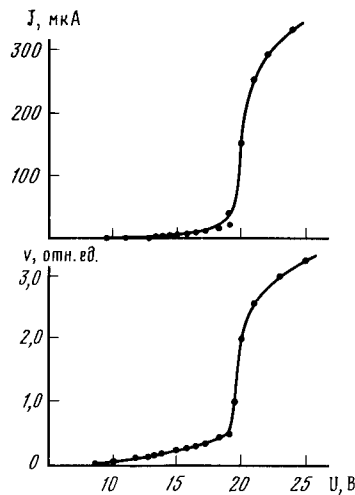


Рис. 4.28. Зависимость ионного тока J и концентрации атомов азота $[N]$ от потенциала сетки разрядного устройства (источника N -атомов)

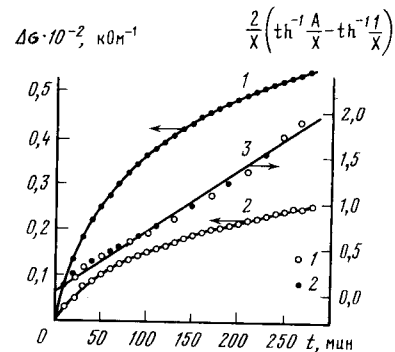


Рис. 4.29. γ -Эффект в бутане при комнатной температуре (20°C) и разных давлениях
 $1 - P_{\text{бут}} = 572 \text{ Тор}$; $2 - 250 \text{ Тор}$; $3 -$ проверка уравнения (4.26) для этих опытов (см. кривые 1,2)

ционной ячейке, в которой в нижней части сосуда было встроено разрядное устройство, состоящее из катода, сетки и коллектора ионов. Для того чтобы исключить попадание заряженных частиц на сенсор, между зоной разряда и ППС были установлены электрические и магнитные фильтры. Важным результатом этой работы является обнаружение при зажигании разряда в азоте при давлении $0,01 - 0,5 \text{ Тор}$ сильного уменьшения электропроводности σ сенсора - пленки оксида цинка, зависящего от интенсивности разряда и означающего, что с помощью ППС в указанных условиях удалось зарегистрировать появление N -атомов [58]. Дальнейшие эксперименты показали, что удается не только зарегистрировать появление N -атомов в тихом разряде, но и сопоставить их концентрацию с величиной ионного тока и обнаружить не отмеченную ранее в литературе симбатность зависимостей этих величин от различных параметров разряда и условий опыта. Так, на рис. 4.28 представлены зависимости этих величин от сеточного потенциала. Видно, что сильное нарастание как ионного тока, так и концентрации N -атомов наблюдается при одном и том же пороговом значении сеточного потенциала. Следует заметить, что S -образный ход кривой ионный ток - потенциал характерен для низковольтного разряда с накаленным катодом. Приведенные результаты показывают, что в широком интервале изменения интенсивности разряда справедливо выражение

$$v = \left(\frac{d\sigma}{dI} \right)_{t=0} = kJ, \quad (4.22)$$

где k - коэффициент пропорциональности; J - сила тока; v - скорость на-

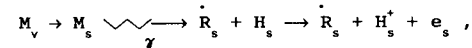
чального изменения электропроводности пленки, пропорциональная стационарной концентрации N -атомов [58], откуда следует, что в разряде в азоте между стационарной концентрацией атомов азота $[N]$ и силой ионного тока имеет место линейная связь, т.е. выполняется зависимость

$$[N] \approx \text{const} \cdot J, \quad (4.23)$$

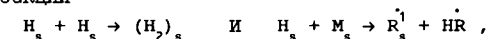
где const - постоянная пропорциональности, не зависящая от характеристик разряда.

Заметим, что аналогичная зависимость наблюдалась в подобных работах и в случае образования атомов водорода [59] в разряде водорода. В указанной работе найденная с помощью ППС зависимость сопоставлена с данными диффузионного метода Вреде измерения концентрации H -атомов, а также с данными микрокалориметрии, т.е. классических методов (см. рис. 4.2), которые полностью подтвердили результаты, полученные методом ППС. На примере радиолитического разложения органических соединений предельного и непредельного типов в работе [60] показана применимость ППС при радиолитическом разложении паров этих соединений, а также в конденсированной фазе. В качестве объектов исследования были выбраны бутан и изобутилен в газовой фазе при разных давлениях и также сжиженные углеводороды. Эксперименты проводились в запаянных ампулах с встроенными туда сенсорами - пленками оксида цинка. В качестве источника излучения служил кобальтовый источник γ -излучения, размещенный в специальном помещении с автоматическими устройствами для ввода и вывода ампулы из "горла" источника. Мощность источника в этих экспериментах составляла $\approx 10^2$ рентген/ч.

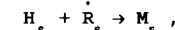
На рис 4.29 показано увеличение электропроводности ППС (находящегося внутри ампулы) в процессе облучения бутана, а также проверка уравнения, описывающего кинетику изменения электропроводности сенсора в соответствии с предполагаемой схемой этого сложного процесса. Его основной промежуточной стадией является образование N -атомов в результате "отрыва" от молекул углеводородов, протекающей (при облучении углеводорода в присутствии адсорбента - пленки оксида цинка) в основном в адсорбированном слое как за счет вторичного (рентгеновского и др.) излучения, так и вследствие того, что плотность вещества в нем во много раз превышает плотность в газовой фазе, т.е. реакции



где M_v и M_s - молекулы углеводорода в газовой фазе и в адслое; \dot{R}_s , M_s и H_s^+ - радикалы, атомы и ионы водорода в адслое на оксиде цинка соответственно; e_s - электрон проводимости в полупроводнике. Энергии активации хемосорбции атомов H_s и радикалов \dot{R}_s на оксиде цинка составляют соответственно 2 и более 8 ккал/моль, что приводит при невысоких температурах к преобладающей хемосорбции на оксиде N -атомов, обуславливающей увеличение электропроводности ППС-оксида цинка, так как в этих условиях акцепторные свойства образующихся крупных радикалов слабо проявляются. Основными конкурирующими с адсорбцией N -атомов в адслое процессами, приводящими к уменьшению концентрации H_s -атомов, являются их рекомбинация и взаимодействие в адслое с адсорбированными молекулами углеводорода, т.е. реакции



а также благодаря эффекту клетки в адслое реакция



интенсивность которой не велика из-за общей большой по сравнению с \dot{R}_s подвижностью частиц n_s , в то время как эффект клетки для крупных радикалов велик из-за их малой подвижности. Образование n_s -атомов в адслое под влиянием γ -облучения, протекающее практически без энергии активации, и развитие быстрых конкурирующих реакций в процессе облучения приводят к быстрому установлению на поверхности оксида стационарной концентрации частиц n_s и установлению в начале облучения постоянства скорости изменения электропроводности

$$v = \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) = \alpha [n_s] (1 - \theta), \quad (4.24)$$

обусловленного реакцией $n_s \rightarrow n_s^+ + e_s^-$, где α - коэффициент пропорциональности, θ - степень заполнения поверхности n_s^+ -ионами, которое имеет место до тех пор, пока заполнение поверхности адсорбента хемосорбированными n -атомами, т.е. величина $[n_s^+]$, мало. При больших заполнениях поверхности величина v быстро уменьшается и приближается к нулю. Заметим, что значение θ в этих процессах все же длительное время остается малым, так как с ростом хемосорбции n_s -частиц скорость их рекомбинации увеличивается пропорционально $[n_s^+]^2$ и первой степени $[n_s^+]$ в реакции взаимодействия n_s^+ -ионов с n_s -атомами и с адмолекулами углеводорода. Заметим, однако, что скорость протекания этих процессов достаточно заметна лишь при повышенных температурах радиолитиза.

На основании приведенных соображений предполагается, что увеличение электропроводности σ пленки оксида цинка пропорционально $[n_s]$, как это имеет место в случае адсорбции из газовой фазы на пленке оксида цинка n -атомов, полученных, например, пиролизом или разрядом в водороде, а противоположные ее изменения (конкурирующие) пропорциональны σ пленки полупроводника и $[n_s^+]$. Кинетическое уравнение, которое описывает этот процесс с учетом как хемосорбции атомов водорода, так и гибели n_s^+ -частиц, имеет в соответствии со сказанным выше следующий вид:

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_1 [n_s] - k_2 [n_s^+] [e_s^-], \quad (4.25)$$

где k_1 и k_2 - кинетические постоянные, зависящие от температуры; $[e_s^-]$ - концентрация электронов проводимости, а величина $[n_s]$ в процессе радиолитиза постоянна.

Преобразование и интегрирование уравнения (4.25) при условии $[n_s] = \text{const}$ и $\sigma = \sigma_0$ при $t = 0$ приводит к выражению (для случая $a < x$)

$$2x \left[\text{th}^{-1} \left(\frac{A}{x} \right) - \text{th}^{-1} \left(\frac{1}{x} \right) \right] = k_2' t, \quad (4.26)$$

где

$$A = (2\Delta\sigma/\sigma_0 + 1); \quad x = \sqrt{1+4K}; \quad K = k_1'/k_2'; \quad \Delta\sigma = \sigma - \sigma_0; \quad k_1' = k_1/[e_s^-]_0, \\ k_2' = k_2[e_s^-]_0; \quad \sigma_0 \text{ и } \sigma(\sigma = [e_s^-] \cdot q\mu) - \text{электропроводность пленки полупроводника до и после облучения, } q \text{ и } \mu - \text{заряд и подвижность носителей тока, } t - \text{время.}$$

Величина k_1' , характеризующая скорость прямого процесса $n_s \rightarrow n_s^+ + e_s^-$, зависит от величины адсорбции n_s -частиц и интенсивности излучения; величина k_2' , характеризующая обратный процесс, зависит только от температу-

ры. Для проверки справедливости выражения (4.26) к вычислялись из экспериментальных данных, а затем строились графики. По наклону полученных прямых определялись значения k_2' . Из величин k и k_2' определялись значения k_1' .

На рис. 4.29 показана выполнимость предложенного уравнения (4.26) в случае бутана при разных давлениях. Видно, что экспериментальные точки двух опытов ложатся на одну прямую, что означает (в соответствии с требованием уравнения) равенство величин k_2' , которые не могут зависеть от давления. Величины же k_1' различны и зависят от давления бутана. В случае сжиженного бутана величина k_1' значительно возрастает, что означает участие в адсорбции n -атомов, образующихся не только в адслое, но и в дальних прилегающих к поверхности слоях жидкости.

Аналогичная выполнимость уравнения (4.26) показана и для γ -облучения изобутилена. Однако в этом случае величина k_1' мало зависит от давления и агрегатного состояния. Этот результат, по всей вероятности, связан с тем, что во всех этих опытах с изобутиленом поверхность адсорбента была покрыта по крайней мере монослоем изобутилена, который, по видимому, в этом случае играет главную роль в доставке активных частиц к поверхности, в особенности это касается n -атомов, для которых неопредельные углеводороды являются активными акцепторами.

В радиационных и плазменных химических процессах, кроме атомарных частиц и радикалов, важную роль играют также ионы и электроны, образующиеся и активно взаимодействующие с облученным веществом, как в газовом объеме, так и в особенности на поверхности твердых тел (стенок сосудов, адсорбентов и т.п.).

Для исследования взаимодействия заряженных частиц с адсорбированным слоем необходимо прежде всего располагать информацией об элементарных актах взаимодействия ионов с поверхностью твердого тела. В работе [61] изучено взаимодействие пучка ионов n_2^+ с энергией 10 - 50 эВ с тонкими спеченными полукристаллическими пленками оксида цинка, которые одновременно служили и сенсорами активных частиц (например, n -атомов), могущих проявиться на их поверхности в этих процессах. Конструкция ионного источника позволяла получать пучки ионов n_2^+ интенсивностью $8 \cdot 10^{11}$ ион/см²·с и энергией от 10 до 200 эВ. Энергия электронов устанавливалась равной 20 эВ, что обеспечивало отсутствие в пучке ионов n^+ . Опыты проводились при температуре пленки равной 150°С и давлении водорода в ячейке $1 \cdot 10^{-4}$ Тор. При впуске водорода в сосуд с разогретой нитью-катодом наблюдалось некоторое увеличение электропроводности пленки ZnO вследствие адсорбции на пленке n -атомов, которые образовывались при пиролизе n_2 на раскаленной нити. О количестве хемосорбированных на пленке ZnO n -атомов судили по приросту электропроводности пленки. Оценка показала, что в указанных условиях эта величина составляла $7 \cdot 10^{13}$ см², т.е. степень заполнения поверхности n -атомами не превышала нескольких процентов. После этого включался ионный источник. Под влиянием бомбардировки поверхности пленки пучком n_2^+ -ионов наблюдалось увеличение электропроводности пленки оксида цинка при всех значениях энергии пучка ионов (10; 20; 30; 40; 50 эВ), причем чем больше энергия, тем больше изменения во времени электропроводности $\Delta\sigma$. После выключения пучка электропроводность пленки не возвращается полностью к начальному (до бомбардировки) значению. Другими сло-

вами, бомбардировка ионами H_2^+ пленки ZnO с адслоем H_2 приводит к частично необратимому увеличению электропроводности, которое после прогревания пленки в вакууме при $350^\circ C$ полностью снималась. Заметим, что с ростом температуры пленки зависимость величины эффекта изменения σ , обусловленного бомбардировкой ее поверхности, от энергии пучка ионов становится слабой. Полученные результаты позволяют предположить, что причина эффекта лежит либо в том, что под влиянием бомбардировки ионами H_2^+ адсорбированного слоя H_2 имеет место частичная диссоциация молекул с образованием адсорбированных H-атомов, хемосорбция которых и вызывает наблюдаемый эффект, либо под влиянием удара H_2^+ -ионов о поверхность пленки они сами диссоциируют с образованием в адслое тех же H-атомов, а далее все происходит так, как в первом случае.

Не менее, а может быть и более интересным и важным в плазменных процессах является взаимодействие электронов различной энергии с твердым телом и в особенности с адсорбированным слоем веществ, присутствующих в реакционном сосуде. Если же в качестве твердого тела (мишени) применять тонкие полупроводниковые пленки, нанесенные на стенки реакционного сосуда или же на специально изготовленные кварцевые пластинки с выведенными за пределы сосуда электродами и расположенные в интересующих исследователя точках сосуда, то такие пленки могут быть одновременно использованы в качестве мишеней и чувствительных ППС.

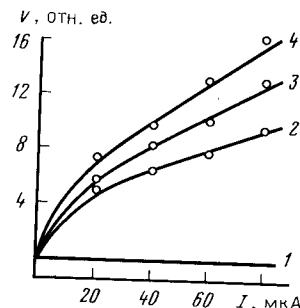
Одна из интересных задач может быть решена при использовании ППС, например пленки оксида цинка (а также TiO_2 , CaO и др.), нанесенной на кварцевую (ситалловую) подложку, и пучка электронов связана с исследованием механизма адсорбции тех или иных молекулярных соединений на оксидах металлов. Указанная информация необходима для понимания, в частности, механизма многих каталитических реакций, протекающих через хемосорбцию реагентов, которая является первым непрямым актом любого гетерогенного процесса. В работе [62] показано решение такой задачи на примере адсорбированного на пленке оксида цинка молекулярного водорода при умеренных и более высоких температурах. Для этой цели авторы использовали специальную вакуумную ячейку с управляемым и сфокусированным пучком электронов, падающим на мишень — пленку оксида цинка, которая играла в этих экспериментах двойную роль — адсорбента и чувствительного (10^6 ат/см³) сенсора атомов водорода, которые могли образоваться в процессе поверхностной диссоциации адсорбированного молекулярного водорода под влиянием нагревания или же бомбардировки электронным пучком адсорбированного слоя.

Опыты проводились в следующем порядке. Вакуумная система откачивалась до 10^{-8} Тор, температура комнатная, электропроводность σ пленки оксида цинка не изменялась при бомбардировке ее в этих условиях электронами с энергией до 80 эВ (рис. 4.30, прямая 1). Затем проводилась адсорбция водорода на оксиде цинка при комнатной температуре (электронный пучок выключен). После впуска водорода и экспозиции пленки в водороде, которая составляла в этих опытах 5, 30 и 120 мин, при одном и том же давлении водорода система вновь откачивалась до 10^{-8} Тор, при этих операциях σ пленки не изменялась. Как показали проведенные эксперименты, под действием электронов с энергией 20 эВ σ пленки с адсорбированным на ее поверхности водородом увеличивалась. При этом температура поверхности пленки

Рис. 4.30.

Зависимость скорости изменения электропроводности пленки ZnO от интенсивности пучка электронов, бомбардирующей пленку, для различных времен ее предварительного контакта с молекулярным водородом при комнатной температуре

1 — поверхность ZnO, свободная от водорода; время контакта: 2 — 5 мин; 3 — 30; 4 — 120 мин



оксида цинка под влиянием электронного пучка не изменялась, т.е. тепловая дополнительная хемосорбция молекул водорода не происходила.

На рис. 4.30 показаны результаты этих экспериментов. Видно, что по мере роста времени контакта водорода с оксидом цинка увеличивалась концентрация адатомов водорода, образующихся под влиянием бомбардировки адслоя на поверхности оксида цинка электронным пучком при прочих равных условиях. Из этих данных авторы делают вывод: поскольку адсорбция водорода на оксиде цинка при комнатной температуре не влияет на его σ , то, следовательно, при этой температуре адсорбция молекул водорода не сопровождается заметной диссоциацией на атомы, т.е. в этом случае имеет место ассоциативная адсорбция водорода, что противоречит результатам классической работы Эйшенса и Плискина, показавшим с помощью ИК-спектроскопии, что на оксиде цинка в этих условиях адсорбция водорода приводит к его диссоциации [63].

В экспериментах с электронным пучком авторами показано, что если адсорбировать молекулярный водород при температуре выше $200^\circ C$, то бомбардировка адсорбированного слоя при прочих равных условиях не приводит к изменению электропроводности пленки. Приведенные данные, по мнению авторов, свидетельствуют о том, что в этих условиях ($T_{2,00} > 200^\circ C$) в противоположность комнатной температуре имеет место полная диссоциация адсорбированного водорода.

Для объяснения противоречия между данными, полученными при комнатной температуре в работе [63] и в настоящей работе, следует предположить, что для низких температур адсорбента H_2 -атомы, образующиеся при диссоциативной адсорбции H_2 -молекул и H_2 -атомы, образующиеся при непосредственной адсорбции на оксиде свободных H-атомов из газовой фазы (для малых покрытий поверхности), отличаются тем, что в последнем случае взаимодействие адатомов полностью исключается из-за больших расстояний между ними (подвижность хемосорбированных атомов на оксидах при комнатной температуре мала, так как теплота хемосорбции составляет около 30 ккал/моль), поэтому они могут хемосорбироваться в заряженной форме с увеличением электропроводности σ полупроводникового оксида, что и наблюдается на опыте. В то время как хемосорбция H_2 -молекул при комнатной температуре (и более низких) не приводит к изменению σ оксида цинка, т.е. в этом случае, следовательно, образуются H_2 -атомы иной природы, не способные к хемосорбции в заряженной форме, что может быть связано, если можно так выразиться, с эффектом "плоской клетки" в адслое, т.е. эти атомы остаются в какой-то степени "связанными" друг с другом, а потому и после диссоциативной хемосорбции молекул H_2 они не могут в указанной

близости ионизироваться с образованием двух близко расположенных и одинаково заряженных частиц, что потребует значительно большей энергии активации, чем в случае их хемосорбции в заряженной форме на большом расстоянии.

Заметим, что в работе [63] адсорбцию атомарного водорода из газовой фазы методом ИК-спектроскопии авторы, к сожалению, не исследовали, что было сделано в работе [64], подтверждающей указанные представления.

Что же касается n_2 -атомов, которые образуются в адслое на оксиде цинка из адсорбированных молекул водорода под влиянием электронного (ионного) удара, то следует предположить, что в этих случаях при взаимодействии электрона (иона) с адсорбированной молекулой выделяется достаточная энергия и происходит "разлет" по поверхности n_2 -атомов с разрывом любой связи между ними. В этом случае образующиеся n_2 -атомы уподобляются n_2 -атомам, попавшим на поверхность оксида из газовой фазы при малых заполнениях поверхности, т.е. они способны хемосорбироваться в заряженной форме и тем самым влиять на электропроводность оксида цинка, что согласуется с опытом.

В плазменных и радиационно-химических процессах большую роль в химических реакциях играют также возбужденные частицы (молекулы, атомы, ионы), активно взаимодействующие с компонентами газовой (жидкой) фазы и с адсорбированным слоем. Описанию этих процессов в настоящей книге посвящена специальная глава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Swith W.V. // J. Chem. Phys. 1943. Vol. 2. P. 110-118.
2. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т.45. С.1814-1818.
3. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Там же. 1971. Т.45. С. 2609-2614.
4. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С.190-196.
5. Малинова Г.В. Исследование адсорбции атомов кислорода на полупроводниковых оксидах металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 158с.
6. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 267-273.
7. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Харьков; Изд-во ХГУ, 1976. С. 126.
8. Мясников И.А., Поспелова И.Н. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 1028-1031.
9. Бреннан Д. Катализ: Физико-химия гетерогенного катализа. М.: Мир, 1967. С. 288.
10. Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Справочник. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н.Кондратьева. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 261с.
11. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т.39. С.2376-2380.
12. Мясников И.А., Большун Е.В. // ДАН СССР. 1960. Т. 135. С. 1164-1168.
13. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т.41. С.43-48.
14. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Химия высоких энергий. 1972. Т. 7. С. 377-383.
15. Малинова Г.В., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 328-336.
16. Малинова Г.В., Мясников И.А. // Там же. 1969. Т. 10. С. 336-341.
17. Wagnack P.J. // Chem. Phys. 1964, Vol. 41, P. 3435-3441.
18. Мясников И.А. Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах. Новосибирск, 1974. С. 126-140.
19. Мясников И.А. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках / Под ред. Ф.Ф.Волькенштейна. М.: Мир, 1969. С. 110-129.
20. Мясников И.А. // ДАН СССР. 1964. Т. 155. С. 1407-1412.
21. Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1769-1772.
22. Крылов О.В. Катализ неметаллами. М.: Химия, 1967. 299с.
23. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. С. 2564-2569.
24. Мясников И.А., Пшежецкий С.Я. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 8. С. 175-183.
25. Мясников И.А., Большун Е.В. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1965. Т. 1. С. 41-58.
26. Завьялов С.А., Мясников И.А., Гутман Э.Е. // ДАН СССР. 1977. Т. 236. С. 375-379.
27. Мясников И.А. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1975. Т. 20. С. 19-38.
28. Крылов О.В. // ДАН СССР. 1960. Т. 130. С. 1063-1067.
29. Большун Е.В., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 878-883.
30. Мясников И.А., Большун Е.В. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. С. 182-187.
31. Данчевская М.И., Панасюк Г.П., Кобозев Н.И. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 2843-2851.
32. Мясников И.А. // Там же. 1988. Т. 62. С. 2770-2778.
33. Куприянов Л.Д., Мясников И.А. // Там же. 1989. Т. 63. С. 1960-1964.
34. Киптель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791с.
35. Searson P.A., Bond G.C. // Catal. Rev. 1973. Vol. 8. P. 211.
36. Лобашкина Н.Е. Образование и перенос активного водорода с металла-активатора на поверхность носителя. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 172с.
37. Лобашкина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. С. 1434-1438.
38. Лобашкина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1983. Т.24. С. 747-752.
39. Kramer R., Andre M. // J. Catal. 1981. Vol. 68. P. 411-423.
40. Грайфер А.Ю., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1986. Т. 291. С. 604-607.
41. Сухарев В.Я., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1985. Т.24. С.51-59.
42. Мясников И.А., Большун Е.В., Райда В.С. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 43. С. 2349-2354.
43. Милосердов И.В., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1975. Т.224. С.1352-1356.
44. Миз К. Теория фотографических процессов. М: Госиздат, 1949. 272с.
45. Мясников И.А., Большун Е.В. // Журн. физ. химии. 1979. Т.63. С.1619-1625.
46. Searcy A., Freeman K., Michel M.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. P. 4050-4062.
47. Мартынович Г.М. // Вест. МГУ. Сер. мат., мех., хим. 1958. N 2. С. 151; N 5. С. 67-76.
48. Лившиц А.И., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 775-778.
49. Лившиц А.И., Мясников И.А., Гутман Э.Е. // Там же. 1978. Т. 59. С. 2953-2955.
50. Саввин Н.Н., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Там же. 1974. Т. 48. С. 2107-2109.
51. Лившиц А.И., Гутман Э.Е., Мясников И.А. // Космич. исслед. 1981. Т. 19. С. 415-418.
52. Fukuyama K. // J. Atmos. and Terr. Phys. 1974. Vol. 36. P.1297-1308.
53. Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2053-2059.
54. Мясников И.А. // Там же. 1981. Т. 55. С. 1283-1287.
55. Робертс Дж., Кассерло М. Основы органической химии / Под ред. А.Н. Несмеянова. М.: Мир, 1968. 325с.
56. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Химия высоких энергий. 1972. Т. 7. С. 180-184.
57. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 267-270.
58. Цивенко В.И. Исследование хемосорбции атомов азота на полупроводниковых оксидах металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 183с.
59. Поспелова И.Н., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 196-202.
60. Мясников И.А. // ДАН СССР. 1964. Т. 155. С. 1407-1410.
61. Кашев А.П., Панеш А.М., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1022-1025.
62. Панеш А.М., Мясников И.А. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1970. Т. 14. С. 172-177.
63. Eischens R.P., Pliskin W.A., Low T.D. // J. Catal. 1962. Vol. 1. P. 180-188.
64. Гутман Э.Е., Лившиц А.И., Мясников И.А., Саввин Н.Н. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 995-998.

5.1. Электронно-возбужденные состояния атомов и молекул

Развитие современной технологии выдвигает на первый план изучение неравновесных и нестационарных явлений в физикохимии гетерогенных систем. Важное место в этом направлении исследований принадлежит проблеме обмена веществом и энергией между возбужденной газовой фазой и поверхностью твердого тела. Определение характера этих процессов играет решающую роль для понимания таких практически важных явлений, как воздействие пучков заряженных частиц и лазерного излучения на границу раздела газ-твердое тело, взаимодействие плазмы со стенкой, радиационно- и фотохимические реакции в гетерогенных системах, гетерогенно-гомогенные процессы и т.д.

В состав возбужденной газовой фазы, как правило, входит целый "букет" активных частиц - атомов, радикалов, электронно-, колебательно- и вращательно-возбужденных молекул и их фрагментов. Конкретная природа возбужденных частиц и их концентрация зависят от химического состава газа, метода его возбуждения, интенсивности накачки энергии в газовую фазу. Таким образом, мы имеем очень сложную систему, состоящую из большого числа нередко взаимодействующих между собой объектов. Чтобы разобраться в механизме обмена энергией между возбужденной газовой фазой и поверхностью твердого тела необходимо знать, как ведет себя на границе раздела фаз каждый сорт активных частиц. В предыдущей главе было обсуждено взаимодействие атомов и радикалов с поверхностью оксидов и использование сенсоров для исследования этих процессов. Данная глава посвящена изучению не менее важной составляющей активных газов - электронно-возбужденных атомов и молекул. На конкретных примерах мы попытаемся показать, каким образом полупроводниковые сенсоры могут быть использованы для исследования гетерогенных процессов с участием электронно-возбужденных частиц, а также описать возможные механизмы изменения структурных и электронных свойств твердого тела при его взаимодействии с возбужденной газовой фазой.

Отличительной чертой электронно-возбужденных атомов и молекул является наличие у них одной или нескольких возбужденных электронных орбиталей. Основные свойства этих частиц - большой запас внутренней энергии, локализованной на возбужденных орбиталях, и принципиально отличное от основного состояния строение электронной оболочки.

Время жизни электронно-возбужденных частиц в газовой фазе зависит от их излучательного времени жизни, определяемого вероятностью спонтанного излучения фотона с переходом частицы в основное состояние, а также процессами безызлучательного тушения при соударениях в газовой фазе и со стенками. Возбужденные состояния, для которых возможен переход в основное состояние путем излучения дипольного фотона, называются резонансно-возбужденными. Резонансно-возбужденные состояния с большой эффективностью образуются как при возбуждении газовой фазы светом, так и при прохождении тока через газ. Однако они быстро разрушаются посредством излуче-

ния фотона. Излучательное время жизни таких состояний составляет 10^{-7} - 10^{-8} с [1]. Легко рассчитать, что за время жизни электронно-возбужденная частица пролетит за счет своей тепловой скорости расстояние 10^{-2} - 10^{-4} см, т.е. при давлениях газа менее 1 Тор она с большей вероятностью дезактивируется за счет излучения, не претерпев ни одного соударения с остальными молекулами газа и со стенками. Это обстоятельство позволяет нам в данной книге не рассматривать явления с участием резонансно-возбужденных атомов и молекул. Участие этих частиц в гомогенных реакциях подробно рассмотрено в ряде монографий по фотохимии [1-4].

Электронно-возбужденные состояния, для которых запрещено по спину возвращение в основное состояние с испусканием дипольного фотона, называются метастабильными. К таким состояниям относятся, например, $1s2s^1S$ - и 3S -состояния He, $np^5(n+1)s^1P_{0,2}$ -состояния Ne, Ar, Kr и Xe ($n = 2, 3, 4$ и 5 соответственно), синглетные состояния O_2 , триплетные состояния органических молекул и т.д. Метастабильные состояния отличаются большими излучательными временами жизни, значения которых лежат в пределах 10^{-5} - 10^3 с, в зависимости от конкретной природы возбужденной частицы. В табл. 5.1 в качестве примера приведены состояния, энергии и излучательные времена жизни метастабильных состояний ряда атомов и молекул (в квадратных скобках даны ссылки на источник). Видно, что запас энергии внутреннего возбуждения этих частиц достаточно велик, а излучательные времена жизни достаточно продолжительны для того, чтобы обеспечить активное их участие в столкновительных взаимодействиях как в газовой фазе, так и на границе раздела газ-твердое тело.

Большие излучательные времена жизни метастабильных состояний обеспечивают высокую их плотность в слабоионизированной плазме или в возбужденном газе. Так, по данным работ [18,19], в слабоионизированном гелии при давлениях порядка нескольких торр в интервале температур 4 - 300 К плотность метастабильных атомов гелия примерно на два порядка превышает плотность электронов. Велика плотность метастабильных атомов и молекул в газовых лазерах [20] и в плазме разного типа разрядов в газе [21]. Синглетный кислород и триплетные состояния органических молекул играют важную роль в фотопроцессах, происходящих в биологических системах, фотодеструкции полимеров и красителей и т.п. [22,23]. Молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ принимают участие в связывании "активного" азота в гетерогенных системах [24]. Одно это перечисление говорит о том, что одна из ведущих ролей во взаимодействии возбужденной газовой фазы с поверхностью принадлежит именно метастабильным состояниям. Этим состояниям, их получению, детектированию и изучению их поведения в гетерогенных системах с помощью полупроводниковых сенсоров будет уделено основное внимание в дальнейшем изложении. Для краткости будем их называть электронно-возбужденными частицами (ЭВЧ).

Для исследования взаимодействия ЭВЧ с поверхностью твердого тела необходимо обеспечить условия для их генерации в газовой фазе и транспорта к интересующей исследователя поверхности. Сильный запрет на излучательные переходы между основным и метастабильным состояниями делает невозможным получение возбужденных атомов и молекул путем селективного оптического возбуждения. Поэтому общим методом получения метастабильных состояний в простых газах является неселективное возбуждение газа, например

Таблица 5.1

Частица	Состояние	Энергия возбуждения,	Излучательное время
		эВ	жизни, с
H	$2^2S_{1/2}$	10,20 [5]	0,143 [5]
He	$1S$	20,60 [6]	$1,95 \cdot 10^{-2}$ [7]
He	$3S$	19,82 [6]	$7,9 \cdot 10^3$ [8]
Ne	$3P_0$	16,7 [6]	430 [9]
Ne	$3P_2$	16,6 [6]	24,4 [9]
Ar	$3P_0$	11,7 [6]	44,9 [9]
Ar	$3P_2$	11,5 [6]	55,9 [9]
Kr	$3P_0$	10,5 [6]	0,49 [9]
Kr	$3P_2$	9,9 [6]	85,1 [9]
Xe	$3P_0$	9,4 [6]	0,078 [9]
Xe	$3P_2$	8,3 [6]	149,5 [9]
C	$1D_2$	1,26 [10]	3230 [10]
C	$1S$	2,68 [10]	2,0 [10]
N	$2D_{5/2}$	2,38 [10]	$1,4 \cdot 10^5$ [10]
O	$1D$	1,97 [11]	140 [11]
O	$1S$	4,19 [11]	0,8 [11]
O	$5S$	3,15 [12]	$1,8 \cdot 10^{-4}$ [12]
N ₂	$A^3\Sigma_u^+$	6,22 [11]	2,0 [11]
O ₂	$a^1\Delta_g$	0,98 [13]	$2,7 \cdot 10^3$ [13]
O ₂	$b^1\Sigma_g^+$	1,63 [14]	7,0 [14]
Бензол	$3B_{1u}$	3,64 [15]	$2,6 \cdot 10^{-5}$ [15]
Бензофенон	(np^*)	2,99 [16]	$3 \cdot 10^{-5}$ [16]
Нафталин	(np^*)	2,62 [17]	$5 \cdot 10^{-4}$ [17]
Антрацен	(np^*)	1,85 [17]	$2 \cdot 10^{-4}$ [17]

разрядом или пучком заряженных частиц, и последующее временное или пространственное разделение полученной смеси возбужденных атомов и молекул. Временное разделение достигается, как правило, в статических газовых системах путем импульсного возбуждения газа. Под действием возбуждающего импульса образуется большое число возбужденных в разное состояние атомов и молекул, однако после его выключения резонансно-возбужденные состояния высвечиваются за время порядка 10^{-7} с, а концентрация метастабильных состояний за это время меняется мало. Пространственное разделение достигается методом протока газа через зону возбуждения. По мере удаления от зоны возбуждения короткоживущие состояния высвечиваются, и на некотором расстоянии от источника, определяемом давлением, скоростью потока и химической природой газа, в нем остаются только метастабильные состояния.

В тех случаях, когда требуется возбудить газы и пары, состоящие из многоатомных молекул, например органических, применение разрядов и других неселективных методов возбуждения не является плодотворным. В плазме разряда образуется большое количество высокоактивных радикалов, интенсивно идут химические реакции и в конечном итоге коренным образом меняется состав газовой фазы. В силу этих причин к органическим системам

применяют другие методы получения метастабильных состояний. Если изучаемое вещество характеризуется высоким выходом рождения триплетов в результате интеркомбинационной конверсии, то метастабильные состояния получают путем селективного оптического возбуждения соответствующих синглетных уровней. Если выход триплетов при оптическом облучении мал, то основным методом их получения является триплет-триплетная передача энергии от специально подобранных молекул-доноров, обладающих большой эффективностью интеркомбинационной конверсии [17].

Образующиеся в газовой фазе ЭВЧ достигают поверхности твердого тела путем диффузии. Коэффициенты диффузии ЭВЧ, как правило, меньше коэффициентов самодиффузии материнского газа, что связано с увеличением сечения упругого рассеяния ЭВЧ на материнских молекулах из-за перераспределения электронной плотности в возбужденных орбиталях [25]. Кроме того, в процессе диффузии ЭВЧ могут вступать в разнообразные газофазные взаимодействия, приводящие к потере энергии возбуждения. Схема возможных путей дезактивации возбужденных атомов представлена на рис 5.1. Для молекул существует, кроме перечисленных на рисунке, еще ряд каналов газофазной дезактивации, связанных с внутримолекулярными вибранными процессами, диссоциацией и т.п. Подробно вопросы диффузии и взаимодействий ЭВЧ в газовой фазе рассмотрены в ряде обзоров и монографий [6,26-29]. Важ-

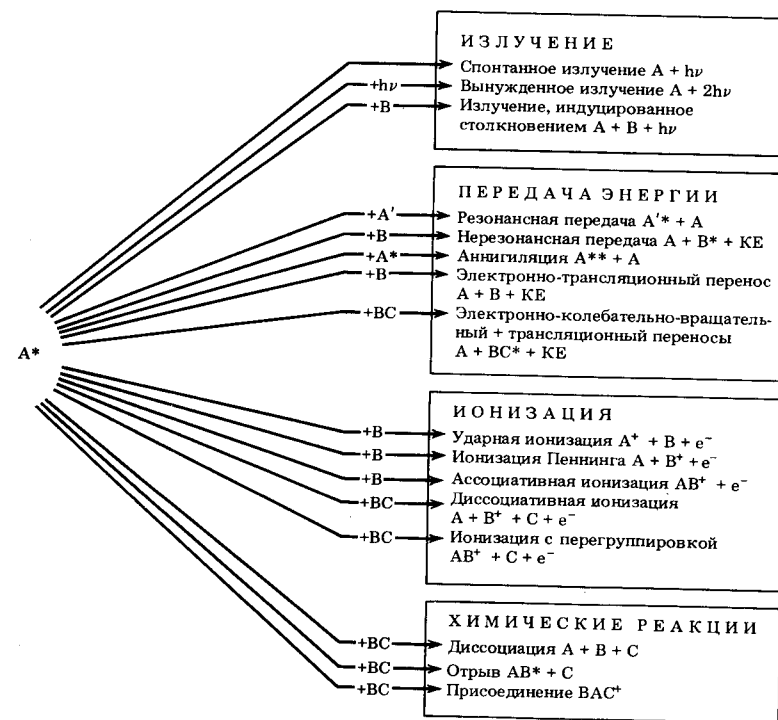


Рис.5.1. Химические и физические процессы, приводящие к тушению возбужденных атомов в газовой фазе (взято из [28])

ным для нас выводом из перечисления возможных газофазных процессов с участием ЭВЧ является необходимость выбора в каждом конкретном случае оптимального интервала давлений газа, обеспечивающего условия как для эффективного возбуждения газа, так и для диффузии ЭВЧ к излучаемой поверхности. Другим условием является чистота используемых газов и вакуумных условий в экспериментальных установках, так как наличие следов веществ - акцепторов энергии может привести к практически полной гибели нужных ЭВЧ на пути от источника к поверхности. Примером такой примесителителя может служить кислород в парах органических соединений. По данным работы [30], константа скорости тушения триплетов бензола в газовой фазе составляет $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В случае возбуждения азота электроническим разрядом образующиеся атомы настолько эффективно тушат метастабильные молекулы $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ [31], что предпочтительным способом получения последних служит не разряд, а передача энергии от метастабильных атомов аргона [32]. Список подобных примеров может легко быть продолжен. В силу этих причин при экспериментальном изучении гетерогенных процессов с участием ЭВЧ очень желателен контроль состава газовой фазы как при подготовке установки к работе, так и непосредственно в ходе эксперимента.

5.2. Гетерогенное тушение электронно-возбужденных частиц

Взаимодействие ЭВЧ с поверхностью твердых тел носит сложный и до конца не изученный характер. Сложность процесса взаимодействия обусловлена огромным числом степеней свободы твердого тела и, как следствие, большим числом возможных каналов релаксации энергии ЭВЧ на поверхности. На рис. 5.2 представлена схема основных физических и химических процессов, приводящих к тушению возбужденных атомов на поверхности твердого тела. В действительности дело обстоит еще сложнее, так как ни один из представленных на рисунке 5.2 каналов релаксации, по-видимому, не существует в чистом виде, а имеет место реализация сразу нескольких возможностей. Например, эмиссия электронов может происходить через стадию коллективного возбуждения электронной подсистемы твердого тела, адсорбция - сопровождаться рождением фононов или экситонов и т.п. Если налетающая на поверхность ЭВЧ является молекулой, то появляются новые каналы релаксации энергии, связанные как с внутримолекулярными вибранными процессами, происходящими в поле поверхностного потенциала, так и с химическими реакциями (диссоциация, присоединение, перегруппировка и т.п.), в которые может вступать молекулярная ЭВЧ на поверхности.

Иллюстрацией многообразия реакций ЭВЧ на поверхности твердого тела может служить исследование взаимодействия возбужденных атомов ртути с оксидом цинка [186]. При попадании атомов Hg^* на окисленную поверхность ZnO при комнатной температуре наблюдается увеличение электропроводности полупроводника (рис. 5.3, кривая 2). Сигнал изменения электропроводности необратим, а при повышенных температурах после выключения потока Hg^* имеет место дополнительное увеличение электропроводности (кривые 3,4). Логично предположить, что в данном случае мы имеем дело с частичным восстановлением оксида цинка по схеме

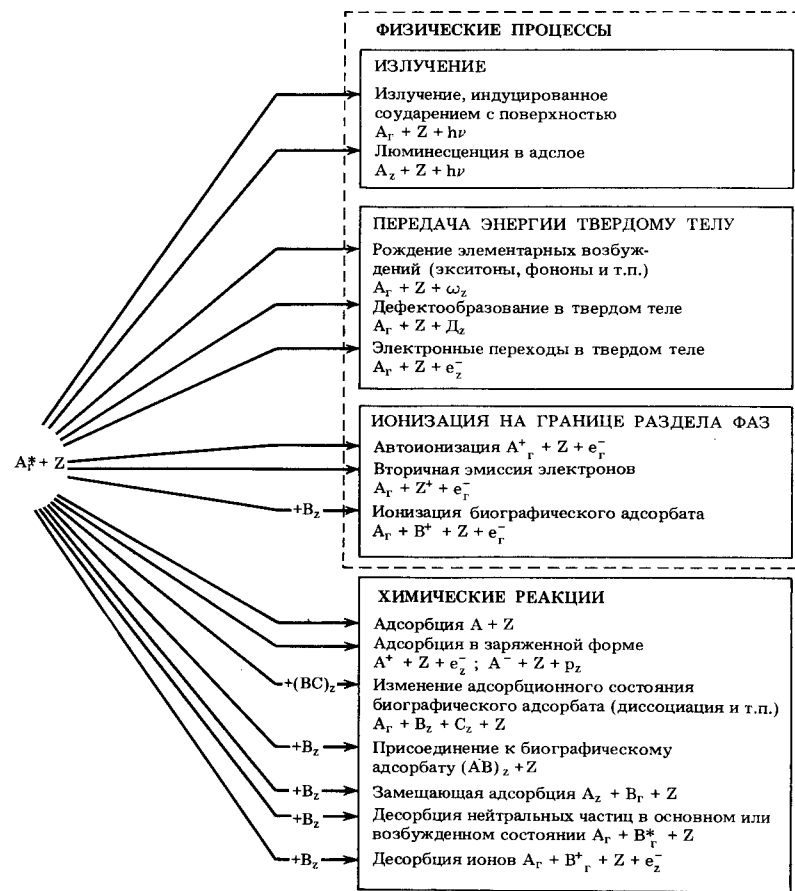
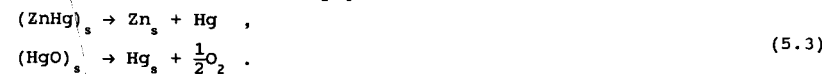


Рис. 5.2. Химические и физические процессы, приводящие к тушению возбужденных атомов при взаимодействии их с поверхностью твердого тела (Z -символ поверхности)

Появляющийся в ходе реакции сверхстехиометрический цинк ионизируется, отдавая электрон в зону проводимости ZnO . Таким образом, электропроводность полупроводника растет. Конкурирующим процессом, определяющим за пределами кривых на рис. 5.3, является реакция



После выключения Hg^* при повышенных температурах происходит разложение поверхностных соединений ртути:



Образующийся при разложении сверхстехиометрический цинк вызывает дополнительное увеличение электропроводности пленок ZnO после выключения источника Hg^* (см. рис. 5.3, кривые 3,4). Доказательством этой схемы служат эксперименты с искусственным введением в ZnO сверхстехиометрического

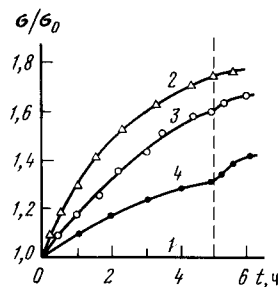


Рис. 5.3. Изменение электропроводности пленки ZnO под действием возбужденных атомов ртути [186]
1 – впуск паров невозбужденной ртути (прямая сливается с осью абсцисс); 2 – температура пленки 25°С; 3 – 100; 4 – 200°С. Пунктиром обозначен момент выключения источника Hg^*

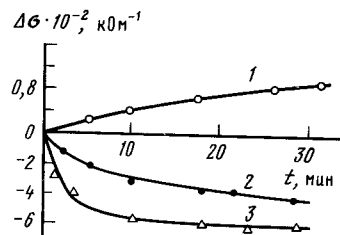
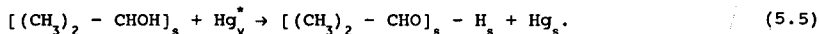


Рис. 5.4. Изменение электропроводности чистой (1) и легированных цинком (2,3) пленок ZnO под действием Hg^* [186]
Концентрация сверхстехиометрического цинка возрастает в ряду 2<3; температура пленок комнатная

цинка. На рис. 5.4 показаны кривые изменения электропроводности ZnO под действием Hg^* в зависимости от степени легирования материала пленки цинком. Видно, что для образцов, обогащенных цинком, наблюдается инверсия знака изменения электропроводности, что свидетельствует о важной роли избыточного цинка в процессе тушения Hg^* на поверхности ZnO.

Путем подбора соответствующего уровня легирования оксида цинка элементарным цинком можно добиться полного уравнивания процессов восстановления и связывания цинка на поверхности адсорбента и таким образом за пассивировать пленку ZnO относительно взаимодействия с Hg^* . Пассивации пленки можно достигнуть также путем длительного воздействия Hg^* на нелегированную пленку ZnO. На таких пленках становятся заметны эффекты, связанные с взаимодействием возбужденных атомов ртути с адсорбированными слоями. Так, в работе [187] показано, что атомы Hg^* активно взаимодействуют с адслоями H_2 и изопропанола на поверхности ZnO. При этом энергия электронного возбуждения Hg^* выделяется в адсорбированном слое и расходуется на протекание химических реакций



Образующиеся в ходе реакции H -атомы ионизируются на поверхности ZnO, в результате чего электропроводность адсорбента возрастает.

Таким образом, на примере системы $Hg^* - ZnO$ мы видим, что одна и та же ЭВЧ может вступать на поверхности в те или иные процессы в зависимости от биографии адсорбента и присутствия на нем адсорбированных слоев.

Многообразие возможных путей гетерогенной дезактивации ЭВЧ приводит к тому, что для каждой конкретной пары ЭВЧ – поверхность определение меха-

низма дезактивации требует комплексных самостоятельных исследований, включающих в себя измерения убыли первичных ЭВЧ в газовой фазе, возможной эмиссии вторичных частиц и излучения, а также контроля за состоянием поверхности твердого тела. Сложность постановки такого рода экспериментов очевидна, поэтому имеющиеся в литературе сведения о гетерогенной дезактивации ЭВЧ немногочисленны и носят, как правило, разрозненный характер. Большая их часть систематизирована в обзорах [33,34].

Основная часть исследований посвящена определению интегральных параметров гетерогенного тушения ЭВЧ. Они основаны на измерении характера убыли ЭВЧ в газовой фазе и дают информацию либо о коэффициентах отражения пучков ЭВЧ от различных поверхностей, либо о коэффициентах гетерогенной дезактивации в случае диффузии возбужденного газа над поверхностью твердого тела. Величина коэффициента гетерогенной дезактивации γ характеризует вероятность гибели ЭВЧ при однократном соударении с поверхностью и может быть получена из измерения пространственного распределения ЭВЧ в газовой фазе при их стационарной диффузии над поверхностью исследуемого вещества. Диффузионный метод определения γ был впервые независимо предложен Смитом и Семеновым [35,36], а затем развит в ряде работ [37,38].

В случае малой концентрации ЭВЧ, когда можно пренебречь их парными взаимодействиями в газовой фазе, и при отсутствии посторонних газофазных тушителей уравнение стационарной диффузии ЭВЧ в бесконечной цилиндрической трубе имеет вид

$$D\nabla^2 N(x,r) - (KN_1 + \nu)N(x,r) = 0 \quad (5.6)$$

с граничными условиями $N(0,r) = N_0$; $N(\infty,r) = 0$; $\frac{dN}{dr}(x,0) = 0$;

$$\frac{dN}{dr}(x,r_0) + \frac{1}{\delta r_0} N(x,r_0) = 0; \quad \delta = \frac{4D}{vr_0} \frac{2-\gamma}{2\gamma}.$$

В записи уравнения (5.6) использованы следующие обозначения: D – коэффициент диффузии ЭВЧ в собственном газе; ν – оператор Лапласа; n – концентрация ЭВЧ в газовой фазе; n_1 – концентрация материнского газа; k – константа скорости тушения ЭВЧ собственным газом; ν – константа скорости излучательного тушения ЭВЧ; r_0 – радиус цилиндра; v – тепловая скорость ЭВЧ; x, r – бегущие координаты по оси и радиусу цилиндра соответственно.

Общее решение уравнения (5.6) имеет вид

$$\frac{N}{N_0} = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{J_0(I_k r/r_0) \exp\left[-\left((KN_1 + \nu)/D + I_k^2/r_0^2\right)^{1/2} x\right]}{I_k (1 + \delta \frac{2}{I_k} J_1(I_k))}, \quad (5.7)$$

где J_0, J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядков; I_k – корни уравнения $J_0(I_k) = \delta I_k J_1(I_k)$. В случае низкой активности стенок относительно тушения ЭВЧ ($\delta \gg 1$) достаточно ограничиться первым членом разложения (5.7) и заменить функции Бесселя соответствующими асимптотиками. Тогда

$$\frac{N}{N_0} \approx \frac{2\delta}{1 + 2\delta} \exp\left[-\left(\frac{KN_1 + \nu}{D} + \frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{v}{2Dr_0}\right)^{1/2} x\right]. \quad (5.8)$$

Таким образом, в случае выполнения условий описанной модели экспериментально полученные распределения плотности ЭВЧ по длине цилиндра должны спрямляться в координатах $\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) - x$, а тангенсы наклона этих прямых

$$\kappa = \left(\frac{KN_1 + \nu}{D} + \frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{\nu}{2Dr_0} \right)^{1/2} \quad (5.9)$$

должны характеризовать эффективность гибели ЭВЧ как в объеме, так и на поверхности твердого тела. Чтобы из выражения (5.9) определить значения γ , необходимо предварительно убедиться в малости гомогенной составляющей убыли ЭВЧ в газовой фазе. Перепишем (5.9) в виде

$$\kappa^2 D = KN_1 + \nu + \frac{2\gamma}{2-\gamma} \frac{\nu}{2r_0} \quad (5.10)$$

Три слагаемые в правой части выражения (5.10) соответствуют трем основным каналам убыли ЭВЧ; первое характеризует газофазное тушение за счет столкновений, второе – газофазное тушение за счет спонтанного излучения, третье – гетерогенную гибель ЭВЧ. Возможный вклад излучательного члена в величину $\kappa^2 D$ может быть сделан априорно. Зная из спектроскопии излучательное время жизни ЭВЧ $\tau_{изл}$, легко оценить по формуле Эйнштейна длину диффузии, на которой будет заметна излучательная гибель ЭВЧ:

$$\langle x_{изл} \rangle = \sqrt{2D\tau_{изл}}$$

Если $\langle x_{изл} \rangle$ много больше длины цилиндра, на которой экспериментально измеряется диффузионное распределение ЭВЧ, то излучательным членом ЭВЧ в выражении (5.10) можно пренебречь. Если такого приближения сделать нельзя, то константу скорости излучательной гибели необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных.

Первый член правой части выражения (5.10), описывающий гибель ЭВЧ в газофазных столкновениях, отличается от других членов этого выражения своей зависимостью от давления. Это дает возможность экспериментально определить относительный вклад столкновительной гибели в убыли концентрации ЭВЧ в газовой фазе. Измеряя распределения концентрации ЭВЧ при их диффузии вдоль цилиндра в зависимости от давления материнского газа, мы можем судить о соотношении гомогенных и гетерогенных составляющих гибели ЭВЧ. Поясним эту мысль на конкретном примере. На рис. 5.5 в полулогарифмических координатах представлены распределения концентрации метастабильных атомов гелия при их диффузии вдоль цилиндра в зависимости от давления не [39]. В данном случае мы можем заведомо пренебречь излучательной гибелью метастабильных атомов, так как характерная длина диффузии для этого процесса составляет $\langle x_{изл} \rangle \sim 10^4$ см, что на три порядка

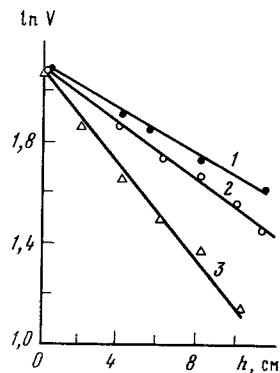


Рис. 5.5. Распределение концентрации метастабильных атомов гелия вдоль цилиндра при разных давлениях не [39]
1 – $1,3 \cdot 10^{-2}$ Тор; 2 – $2,5 \cdot 10^{-2}$;
3 – $7 \cdot 10^{-2}$ Тор

превышает реальные масштабы спада концентрации не*. Вычислим величины κ для кривых 1 – 3 на рис. 5.5 и проанализируем их зависимость от давления гелия. Если гибель метастабильных атомов определяется только гетерогенными процессами, то величина $\kappa^2 D - \kappa^2 r^{-1}$ не будет зависеть от давления. Если, наоборот, определяющую роль играет газофазное тушение, то величина $\kappa^2 r^{-1}$ должна линейно расти с увеличением давления. В табл. 5.2 приведена обработка данных, представленных на рис. 5.5. Видно, что величина $\kappa^2 r^{-1}$ в данном случае практически не зависит от давления, т.е. убыль атомов не* определяется только гетерогенными процессами.

Таблица 5.2

P, Тор	$\kappa, \text{см}^{-1}$	$\kappa^2, \text{см}^{-2}$	$\kappa^2 r^{-1} (\text{Тор} \cdot \text{см}^2)^{-1}$
$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$
$7,0 \cdot 10^{-2}$	$9,25 \cdot 10^{-2}$	$8,56 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$

Таким образом, для рассмотренного примера формула (5.10) может быть записана в виде

$$\frac{\gamma}{2-\gamma} = \frac{\kappa^2 D r_0}{\nu} \quad (5.11)$$

откуда легко вычислить значения коэффициента гетерогенной дезактивации.

Еще одним практическим важным случаем является тушение ЭВЧ на очень активных стенках ($\gamma \approx 1$). В этой ситуации можно априорно пренебречь всеми гомогенными процессами тушения ЭВЧ и описать спад концентрации ЭВЧ вдоль цилиндра первым членом выражения (5.7). Тогда величину γ можно оценить по формуле

$$\frac{2\gamma}{2-\gamma} = \frac{4D\kappa}{\nu} \frac{J_1(\kappa r_0)}{J_0(\kappa r_0)} \quad (5.12)$$

где J_0, J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядков.

Проведенный анализ позволяет сформулировать общие условия, необходимые для корректного определения коэффициентов гетерогенной дезактивации диффузионным методом:

- начальная концентрация ЭВЧ в газовой фазе должна быть настолько малой, чтобы можно было пренебречь их парными взаимодействиями в газовой фазе;
- следует обеспечить по возможности полное отсутствие в газовой фазе примесей-тушителей ЭВЧ;
- размеры диффузионного цилиндра должны быть подобраны так, чтобы выполнялись приближения формул (5.11) и (5.12), а именно $r_0 \ll 1_0$; $\frac{\lambda}{2} \ll r_0 \ll \frac{3}{2} \frac{\lambda}{\gamma}$ (1_0 – длина цилиндра; λ – длина свободного пробега ЭВЧ в газе);
- детектор ЭВЧ не должен вносить существенных изменений в диффузионное распределение ЭВЧ вдоль цилиндра.

В некоторых случаях, когда все перечисленные условия не могут быть выполнены одновременно, можно внести соответствующие изменения в геометрию системы и определить значение γ из решения вновь возникшей диффузионной задачи. Так, в работе [40] для изучения дезактивации синглетного кислорода на высокоактивных поверхностях применялась диффузионная система, состоящая из двух коаксиальных цилиндров. Внешний цилиндр был выпол-

нен из стекла, характеризующегося малым значением $\gamma - 10^{-5}$, а на внутренний цилиндр малого диаметра наносился изучаемый материал с $\gamma - 1$. В работе [41] проанализированы ситуации, когда детектор вносит возмущение в первичное диффузионное распределение активных частиц, а также случай больших концентраций активных частиц в газовой фазе. Отметим, однако, что подобные модификации диффузионного метода сильно усложняют обработку экспериментальных данных и требуют, как правило, применения современной вычислительной техники.

Являясь интегральной величиной, коэффициент гетерогенной дезактивации не позволяет судить о конкретных механизмах тушения ЭВЧ на поверхности твердых тел, но по его значению можно оценить общий характер динамики обмена энергией между ЭВЧ газовой фазы и поверхностью. Определение значения γ , как правило, является первым шагом в изучении механизма взаимодействия ЭВЧ с твердым телом, а также имеет практическую важность для выбора материалов, контактирующих с возбужденной газовой фазой в тех или иных условиях.

5.3. Методы определения концентрации ЭВЧ в газовой фазе

В предыдущем разделе отмечена важность измерения концентрации ЭВЧ в газовой фазе при изучении гетерогенных процессов с их участием. При этом метод измерения концентрации ЭВЧ должен обладать высокой чувствительностью, вносить минимальное возмущение в измеряемую систему и желательнее быть применимым в диффузионных условиях. Попробуем рассмотреть с этой точки зрения основные принципы детектирования ЭВЧ в газовой фазе и оценить возможность их применения к исследованию гетерогенных процессов.

Все существующие методы детектирования ЭВЧ можно разделить на несколько групп: спектральные, калориметрические, химическое титрование, электрические, а также сенсорное детектирование.

К спектральным методам относятся абсорбционная спектроскопия, лазерно-индуцированная флуоресцентная спектроскопия, обменолуминесценция, ЭПР. Абсорбционная спектроскопия является одним из наиболее часто применяемых методов. Этот метод был применен впервые, по-видимому, Милатцом и Орнштейном [42] для измерения скорости образования метастабильных атомов неона в результате электронных ударов. Метод основан на явлении резонансного поглощения излучения, соответствующего переходу ЭВЧ из метастабильного в лежащее выше резонансно-возбужденное состояние. По интенсивности поглощения можно судить о концентрации ЭВЧ в газовой фазе.

Чувствительность метода абсорбционной спектроскопии зависит от длины оптического пути зондирующего светового пучка в возбужденном газе и может достигать $10^8 - 10^{10}$ частиц/см³. Метод применяется, как правило, для исследования плазмы разрядов или распадающейся плазмы на ранних стадиях послесвечения. Возможности абсорбционной спектроскопии для изучения гетерогенных процессов с участием ЭВЧ невелики. Например, для оценки эффективности тушения ЭВЧ на стенках реактора необходимо в случае проточной системы знать кривую спада и их концентрации вдоль возбужденного газа, а в случае статической системы их пространственное распределение. В первом случае малая длина оптического пути зондирующего светового луча приводит к необходимости работать при сравнительно высоких давлениях, когда на первый план выходят процессы гомогенного тушения и оценить

вклад гетерогенной составляющей весьма сложно [43]. Во втором случае [44] в условиях непрерывного возбуждения газа возможно исследовать пространственное распределение ЭВЧ при общем давлении газа $10^{-2} - 10^{-1}$ Тор, достаточном для исследования гетерогенных процессов. Но в условиях непрерывного возбуждения, когда в объеме имеются распределенные источники ЭВЧ, для определения эффективности гетерогенной гибели необходимо знать профиль их концентрации в непосредственной близости от стенок реактора, а этого невозможно достичь в рамках метода абсорбционной спектроскопии из-за влияния отражений от стенки на зондирующий луч.

Несколько лучшей чувствительностью и пространственным разрешением обладает метод лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии [45]. В основу метода также положено явление резонансного поглощения света метастабильными ЭВЧ. Импульс лазерного излучения переводит в зондируемом объеме ЭВЧ из метастабильного состояния в резонансно-возбужденное, и концентрация ЭВЧ определяется по интенсивности флуоресценции возбужденного газа уже в разрешенной области спектра. Высокая интенсивность и пространственная локализация лазерного пучка определяют преимущества этого метода по сравнению с методом абсорбционной спектроскопии, однако также возрастает и возмущающее действие, вносимое в систему зондирующим пучком.

Метод обмена -луминесценции [46,47] основан на явлении передачи энергии с метастабильных уровней ЭВЧ на резонансные уровни атомов и молекул тушителя. О концентрации ЭВЧ в данном случае судят по интенсивности свечения тушителя. Этот метод обладает чувствительностью до 10^7 част./см³, но применение его ограничено проточными системами с высокой скоростью потока, где можно пренебречь явлениями противодиффузии. Кроме того, он позволяет определить концентрацию ЭВЧ в одной фиксированной точке установки, что сильно затрудняет исследование гетерогенных процессов, связанное с измерением пространственного распределения ЭВЧ.

Существуют методы спектрального определения концентрации ЭВЧ по интенсивности свечения возбужденного газа в областях спектра, соответствующих запрещенным однофотонным переходам из метастабильного в основное состояние [48,49], или же по интенсивности свечения, возникающего при гомогенном тушении ЭВЧ собственным газом [50,51]. В случае парамагнитных ЭВЧ, например $O_2(^1\Delta_g)$, $Ar(^3P_2)$, их концентрацию возможно определить методом ЭПР [52,53]. Однако чувствительность этих методов невелика и не позволяет работать при малых давлениях газа.

Калориметрический метод детектирования ЭВЧ основан на измерении теплового эффекта, возникающего при дезактивации ЭВЧ на поверхностях, обладающих высокой эффективностью тушения. Этот метод применялся для определения $O_2(^1\Delta_g)$ [31], ряда колебательно-возбужденных молекул [54]. Чувствительность к ЭВЧ в данном случае может достигать 10^{10} част./см³. К недостаткам метода можно отнести отсутствие селективности, так как тепловой эффект возникает не только при дезактивации ЭВЧ, но и при рекомбинации атомов, радикалов, часто присутствующих в возбужденном газе, при поглощении излучения и т.п. Кроме того, калориметрические детекторы вносят сильные искажения в пространственное распределение ЭВЧ в системе.

Метод химического титрования заключается в количественном анализе продуктов специфических реакций ЭВЧ со специально подобранными реагента-

ми в газовой фазе [55], а также при пропускании возбужденного газа через раствор реагента [56] или же при контакте газа с твердым реагентом [57]. Химический метод обладает рядом существенных недостатков. К ним относятся малая чувствительность, необходимость присутствия в системе вещества-реагента и, главное, неоднозначность трактовки полученных результатов.

Высокой чувствительностью обладают электрические методы детектирования ЭВЧ, основанные на измерении малых токов, возникающих при селективной ионизации ЭВЧ, либо токов вторичных эмиссий электронов или ионов, выбиваемых ЭВЧ с поверхности твердых мишеней (если такая эмиссия имеет место).

Селективная ионизация ЭВЧ достигается за счет разности потенциалов ионизации возбужденного и основного состояний атома или молекулы, равной величине энергии возбуждения. Так, потенциалы ионизации состояний $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ кислорода на 1,0 и 1,6 эВ соответственно ниже потенциала ионизации основного состояния O_2 (12,06 эВ). Используя в качестве ионизирующего воздействия резонансное излучение Kr (10,64 эВ) и Ar (11,72, 11,54 эВ), в работе [58] удалось селективно выделить возбужденные состояния O_2 на фоне триплетного кислорода. Следует, однако, отметить, что трактовка масс-спектрометрических измерений сильно усложняется в случае анализа многоатомных молекулярных газов и смеси газов с близкими потенциалами ионизации.

Эмиссионные методы детектирования ЭВЧ основаны на свойстве некоторых метастабильных частиц ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$ (метастабильные атомы инертных газов) выбивать электроны с поверхности металлов [59]. Современная техника измерения малых токов позволяет регистрировать очень малые потоки электронов, выбиваемых ЭВЧ из металлических мишеней. Так, при исследовании рассеяния тепловых пучков метастабильных атомов инертных газов [60] измеряемые потоки ЭВЧ составляют 10^7 част./см²·с, что соответствует концентрации в газовой фазе 10^3 част./см³. Основной сложностью применения датчиков ЭВЧ является неустойчивость в работе, связанная с нестабильностью квантового выхода вторичных электронов у металлических электродов-мишеней. Величина квантового выхода вторичных электронов при дезактивации метастабильных атомов инертных газов на поверхности металла зависит как от способа приготовления поверхности [61], так и от присутствия адсорбированных слоев [47], поэтому она может меняться неуправляемым образом во время работы детектора. В работе [62] эта трудность обойдена путем непрерывного осаждения металла на поверхности эмиттера, однако конструктивная сложность такого детектора делает его малоприменимым для практических целей.

Общим недостатком, ограничивающим среду применения электрических методов детектирования ЭВЧ, является сложность аппаратного обеспечения. Все они, как правило, требуют применения сверхвысокого вакуума, техники пучков возбужденных частиц, электронной оптики, нуждаются в высокой помехозащите.

Из изложенного выше краткого обзора методов регистрации ЭВЧ можно заключить, что ни один из них в отдельности не может соответствовать всей совокупности требований, необходимых для изучения гетерогенных процессов с участием этих частиц. На наш взгляд, применение полупроводниковых сен-

соров для детектирования ЭВЧ может дать сочетание необходимых качеств. Сенсоры высокочувствительны, миниатюрны, пригодны для работы в широких интервалах температур и давлений газа, отличаются простотой приборного оформления. Вместе с тем встает ряд проблем, связанных с вопросами предварительной подготовки сенсоров и повышения их селективности. Эти и другие вопросы общего характера будут рассмотрены в следующем разделе.

5.4. Детектирование ЭВЧ с помощью полупроводниковых пленок

Сенсорное детектирование ЭВЧ является методически более сложной задачей, чем детектирование атомов и радикалов. При адсорбции атомов и радикалов на поверхности пленок полупроводниковых оксидов их электропроводность меняется только за счет адсорбции в заряженной форме. В случае взаимодействия ЭВЧ с поверхностью оксидов могут иметь место как минимум два механизма изменения электропроводности сенсора. Один механизм связан с эффектами заряженной адсорбции, другой – с передачей энергии возбуждения в электронную подсистему полупроводника. Представления о передаче энергии от возбужденных адмолекул твердому телу впервые были развиты в классических работах школы Теренина [63] по сенсбилизации фотопроводимости оксида цинка адсорбированными красителями и пигментами. В работах [64, 65] прямыми экспериментами показано, что одним из каналов диссипации энергии триплетно-возбужденных молекул эритрозина, адсорбированных на окисленной поверхности германия, является опустошение ловушек в слое оксида и выброс электронов в зону проводимости полупроводника. Протекание такого рода процессов весьма вероятно и в случае взаимодействия поверхности оксидных полупроводников с ЭВЧ, налетающими из газовой фазы. В некоторых случаях сигналы изменения электропроводности сенсора от хемосорбции и передачи энергии ЭВЧ имеют разные знаки, что осложняет интерпретацию показаний сенсора. Ярким примером этого эффекта является взаимо-

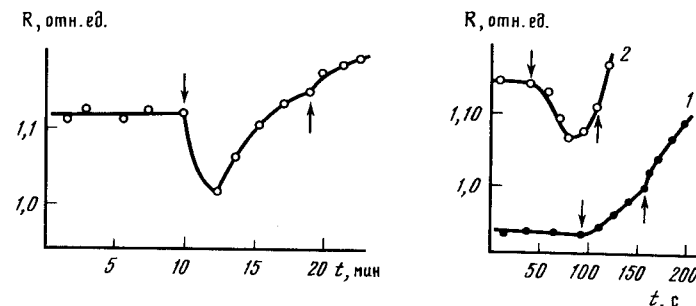


Рис.5.6. Изменение электрического сопротивления пленки ZnO под действием синглетного кислорода при его химической генерации [66]. Стрелками показаны моменты включения и выключения источника 1O_2

Рис.5.7. Изменение электрического сопротивления восстановленной (1) и окисленной (2) пленок ZnO под действием синглетного кислорода, полученного в СВЧ-разряде [66]. Стрелками указаны моменты включения и выключения разряда

действие $O_2(^1\Delta_g)$ с поверхностью спеченного поликристаллического сенсора на основе ZnO, изученное в работе [66]. В этой работе исследовано изменение электропроводности окисленных и восстановленных пленок ZnO под действием синглетного кислорода. Чтобы исключить влияние возможных газовых примесей, меняющих электропроводность ZnO, молекулы $O_2(^1\Delta_g)$ получали разными способами: в одном случае СВЧ-разрядом в кислороде, а в другом – с помощью химического источника на основе реакции



Результаты измерений представлены на рис. 5.6 и 5.7. Видно, что изменение электропроводности носит немонотонный характер. В начальный период времени после включения источника $O_2(^1\Delta_g)$ сопротивление сенсора уменьшается, а затем начинает плавно расти, причем рост сопротивления продолжается и после выключения источника синглетного кислорода. Полученный результат свидетельствует о том, что при взаимодействии $O_2(^1\Delta_g)$ с пленкой ZnO протекают два процесса, один из которых связан с передачей энергии молекулы $O_2(^1\Delta_g)$ в электронную подсистему оксида цинка и соответственно с ростом проводимости, а другой – с хемосорбцией синглетного кислорода на сверхстехиометрических атомах Zn, являющихся центрами адсорбции O_2 . Конкуренцией этих двух процессов и объясняется экстремальный характер сигнала изменения электропроводности сенсора. В пользу такой трактовки говорит тот факт, что на восстановленных образцах, обладающих большей хемосорбционной способностью по отношению к O_2 , акцепторный сигнал превалирует над донорным.

Что касается передачи энергии молекул синглетного кислорода в приповерхностные слои оксида цинка, то она должна приводить к увеличению электропроводности полупроводника либо за счет выброса электронов в зону проводимости с мелких ловушек [67], либо за счет инжекции электронов возбужденными частицами в оксид цинка [68]. Такого рода эффекты наблюдались при взаимодействии поверхности ZnO с возбужденными парами бензофенона [70], а также при адсорбции синглетного кислорода на поверхности монокристалла ZnO в электролите [69].

Таким образом, взаимодействие ЭВЧ с поверхностью сенсоров является сложным процессом, в результате которого в зависимости от природы поверхности и природы активной частицы протекают с различной скоростью как химические превращения (например, хемосорбция), так и передача энергии возбуждения твердому телу.

Конкуренция разнородных процессов дезактивации ЭВЧ на поверхности сенсора сильно затрудняет их детектирование, так как не позволяет проводить количественную оценку концентрации ЭВЧ в газовой фазе. Для пропорционального детектирования ЭВЧ необходима предварительная обработка сенсора для подавления одних каналов дезактивации и увеличения эффективности диссипации энергии по другим каналам. В случае химически активных ЭВЧ, например синглетного кислорода, стратегия подготовки детектора направлена на увеличение хемосорбционной активности поверхности, что позволяет достичь монотонного изменения электропроводности ZnO и пропорционального детектирования $O_2(^1\Delta_g)$ [71]. В случае ЭВЧ с низкой химической активностью предварительная обработка сенсора, как правило, должна быть направлена на пассивацию поверхности относительно хемосорбции ЭВЧ и сенсибилизацию ее добавками, облегчающими передачу энергии в электронную

подсистему полупроводника. Примером такого подхода служит работа [72], в которой путем предварительной адсорбции молекул фталоцианина магния на поверхности пленок ZnO удалось осуществить пропорциональное детектирование триплетных молекул бензола и нафталина.

Другими аспектами сенсорного детектирования ЭВЧ являются проблемы калибровки и улучшения селективности сенсоров. Низкая селективность сенсоров является общим недостатком, проявляющимся при детектировании как ЭВЧ, так и радикальных частиц. Модификация поверхности сенсоров различными добавками, повышающими их селективность, широко применяется в газовом анализе. Однако методика не подходит для случая детектирования ЭВЧ, так как практически невозможно подобрать такие добавки, которые одновременно обеспечивали бы и селективность, и необходимые условия для пропорционального детектирования возбужденных частиц. Более перспективным подходом представляется предварительное разделение активных частиц в возбужденном газе. Такого разделения можно достичь установкой между зоной возбуждения газа и детектором соответствующих фильтров, поглощающих нежелательные активные частицы и беспрепятственно пропускающих измеряемые ЭВЧ. В случае измерения концентрации синглетного кислорода в распадающейся плазме СВЧ-разряда в O_2 таким фильтром может служить камера со стенками, покрытыми свежераспыленным серебром. Серебряная пленка эффективно поглощает o-атомы [73], а поток молекул $O_2(^1\Delta_g)$ ослабляется незначительно [71]. Для разделения ЭВЧ и n-атомов в "активном азоте" наиболее эффективными фильтрами являются пленки металлического никеля. Диффундируя над поверхностью Ni, возбужденный газ обедняется по n-атомам за счет рекомбинации, а образующиеся в ходе ее молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^-)$ увеличивают концентрацию ЭВЧ в газовой фазе [74].

Калибровка сенсоров ЭВЧ также имеет свою специфику по сравнению с сенсорами атомов и радикалов. Для калибровки детекторов атомных частиц, как правило, бывает достаточно определить на основе сенсорных измерений одну из известных в литературе констант, например энергию диссоциации материнского газа на горячей нити. В случае детектирования ЭВЧ, когда имеет место неселективное возбуждение газа, для калибровки сенсора необходимо параллельное применение каких-либо других чувствительных селективных методов детектирования ЭВЧ. Калибровочными методами могут являться оптическая спектроскопия, химическое и оптическое титрование, эмиссионные измерения и т.п.

Таким образом, мы видим, что разработка полупроводниковых детекторов ЭВЧ является трудной задачей, требующей владения разнообразной экспериментальной техникой, а в ряде случаев и самостоятельных исследований. Однако методические сложности искупаются преимуществами сенсорного детектирования ЭВЧ. Весьма высокая чувствительность, малые габариты и энергоемкость, широкий диапазон рабочих температур и давлений газов, свойственные полупроводниковым сенсорам, позволяют с помощью простых экспериментов определить важные параметры взаимодействия ЭВЧ с поверхностью твердых тел. Кроме того, формирующийся под действием ЭВЧ сигнал изменения электропроводности сенсора несет в себе информацию не только о концентрации ЭВЧ в газовой фазе, но и о релаксации энергии электронного возбуждения на поверхности. Варьируя режимы работы сенсора, исследователь имеет возможность получить уникальные данные относительно конкретного

механизма гетерогенного тушения ЭВЧ и путей передачи энергии в электронную подсистему полупроводника.

В качестве иллюстрации этого положения в последующих разделах мы подробно разберем конкретные исследования дезактивации синглетного кислорода и метастабильных атомов инертных газов на поверхности оксидов металлов. Синглетный кислород является классическим примером химически активной ЭВЧ, а метастабильные атомы инертных газов отличаются исключительно малой химической активностью, и их энергия диссипирует в ходе физических процессов. На примерах этих активных частиц можно проследить методы приготовления и калибровки сенсоров ЭВЧ, а также их применения для изучения механизма обмена энергией возбужденной газовой фазой и поверхностью твердого тела.

5.5. Дезактивация синглетного кислорода на поверхности оксидов

5.5.1. Физико-химические свойства синглетного кислорода

Термином "синглетный кислород" называются низшие электронно-возбужденные состояния O_2 . Они обозначаются как $O_2(^1\Delta_g)$ и $O_2(^1\Sigma_g^+)$ и характеризуются энергиями возбуждения 0,98, 1,63 эВ соответственно. Излучательное время жизни $O_2(^1\Delta_g)$ составляет $2,7 \cdot 10^3$ с, а $O_2(^1\Sigma_g^+) \approx 7$ с. Молекулы синглетного кислорода широко распространены в природе, с их участием протекает ряд важных гетерогенных и фотогетерогенных процессов. К таким процессам относятся фотодеструкция полимеров, выцветание фотопленок, окисление нефтяных пленок на поверхности воды, ряд биологических процессов. Есть основания полагать, что высокая селективность некоторых гетерогенных реакций каталитического окисления углеводородов связана с участием в них синглетного кислорода. В технологии синглетный кислород применяется для накачки иодного лазера, получения тонких пленок оксидов на поверхности металлов, окисления углеводородных загрязнений на поверхности пленочных структур.

Физико-химические свойства синглетного кислорода изучены достаточно широко и изложены в ряде обзоров и монографий [22, 23, 75-77]. В настоящем разделе мы не будем подробно останавливаться на свойствах синглетного кислорода, проявляемых в газофазных взаимодействиях, а попробуем дать краткий обзор данных, касающихся его дезактивации на поверхностях разной химической природы.

Исследования гетерогенной дезактивации синглетного кислорода в подавляющем большинстве случаев проводятся в проточных установках и направлены на определение коэффициентов гетерогенной дезактивации γ . Синглетный кислород обычно получают СВЧ-разрядом в O_2 , а концентрацию возбужденных молекул в реакторе определяют с помощью спектроскопических либо калориметрических методов. Следует отметить, что почти во всех случаях исследования относятся к $O_2(^1\Delta_g)$, так как молекулы $O_2(^1\Sigma_g^+)$, как правило, гибнут на пути от источника генерации к измерительному прибору из-за меньшего излучательного времени жизни и большей скорости тушения содержащимися в красителе примесями посторонних газов [23]. Наличие неконтролируемых примесей и активных частиц (о-атомы, озон и т.п.) является основным недостатком такого рода методик. По-видимому, этим недостатком определяется неопределенность выводов большинства работ относительно механизма гетерогенной дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$, а в ряде случаев и невоспроизводимость результатов.

Например, в работах [78-81] гибель $O_2(^1\Delta_g)$ на пирексе изменялась от $7,6 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5}$, в работах [82-86] константа гетерогенной гибели $O_2(^1\Delta_g)$ на пирексе - от $9,3 \cdot 10^{-3}$ до $2,6 \cdot 10^{-2}$. Эти результаты показывают, что на величину коэффициента γ существенно влияют природа поверхности и метод предварительной обработки стенок. Этот вывод подтверждается также в работах [87, 88], авторы которых наблюдали изменения γ по мере обработки стенок в течение эксперимента. В работе [89] измерены значения γ для дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на стекле, кремнии и ряде металлов при комнатной температуре. Величина γ составила $4,4 \cdot 10^{-5}$ на стекле, $5,5 \cdot 10^{-5}$ на алюминии, $6,5 \cdot 10^{-5}$ на титане, $8,0 \cdot 10^{-5}$ на молибдене, $1,2 \cdot 10^{-4}$ на ниобии, $4,0 \cdot 10^{-4}$ на платине, $7,3 \cdot 10^{-4}$ на кремнии, $8,5 \cdot 10^{-4}$ на меди, $2,7 \cdot 10^{-3}$ на никеле, $4,4 \cdot 10^{-3}$ на железе и $1,1 \cdot 10^{-2}$ на серебре. Константа гибели $O_2(^1\Delta_g)$ на серебре и меди изменялась от опыта к опыту на 50%, на кремнии медленно возрастала со временем. Высказано предположение, что гибель синглетного кислорода на металлах может происходить из-за релаксации энергии электронного возбуждения $O_2(^1\Delta_g)$ на свободных электронах металла.

Автор работы [90] изучал дезактивацию $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности кварца замороженными слоями H_2O , D_2O , CO_2 , C_2H_2 , SF_6 . Определены значения γ , показано, что с понижением температуры эффективность гетерогенной гибели увеличивается. При температурах ниже 150 К для всех изученных поверхностей температурные зависимости γ могут быть представлены соотношением $\gamma = \gamma_0 \exp(Q/RT)$, где Q - теплота адсорбции синглетного кислорода.

В работах [40, 91] исследовали температурную зависимость γ для дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на кварце при 350 - 900 К. Полученные температурные зависимости имели аррениусовский вид с энергией активации 18,5 кДж/моль. Сделано заключение о хемосорбционном механизме дезактивации синглетного кислорода на поверхности кварца. К аналогичному выводу пришли авторы работы [92] относительно дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности отожженного в кислороде золота.

Анализируя приведенные данные, можно сделать следующие выводы:

- изучение гетерогенной гибели синглетного кислорода на поверхности твердых тел необходимо проводить в максимально возможных "чистых" условиях, т.е. в отсутствие посторонних веществ, паров смазки, воды и т.д.;

- желательно использовать малые концентрации синглетного кислорода, так как при взаимодействии его с поверхностью происходит модификация последней;

- неясность механизмов гетерогенной гибели синглетного кислорода во многом определяется недостатками традиционных экспериментальных методов детектирования $O_2(^1\Delta_g)$.

Устранению отмеченных трудностей во многом может способствовать применение сенсорных методик детектирования синглетного кислорода.

5.5.2. Детектирование синглетного кислорода с помощью зно-сенсоров

При разработке сенсоров на синглетный кислород встанут две методические сложности. Во-первых, детектирование синглетного кислорода приходится вести на фоне обычного триплетного кислорода, который, как известно, сам

по себе влияет на электропроводность полупроводниковых сенсоров. Во-вторых, в случае взаимодействия синглетного кислорода с поверхностью полупроводника может иметь место описанная выше конкуренция физических и химических каналов релаксации энергии, приводящая к экстремальному характеру изменения электропроводности сенсора под действием ЭВЧ.

Как показали экспериментальные исследования [71], синглетный кислород является более сильным окислителем, чем молекулы триплетного кислорода. Благодаря этому появляется возможность детектировать синглетный кислород на фоне обычного с помощью сенсоров на основе металлических или полупроводниковых пленок. Соответствующим подбором материала сенсора и процедурой его подготовки к работе можно добиться подавления физических процессов релаксации энергии и достичь высокой чувствительности и пропорциональности сенсора.

Эксперимент показал, что тонкие пленки, приготовленные из различных материалов (Co , Co_3O_4 , Ag , TiO_2 , ZnO), обладают чувствительностью по отношению к $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. Наибольшую чувствительность, на 2 - 3 порядка превышающую чувствительность калориметрических методов, имеют пленки, приготовленные из частично восстановленного оксида цинка. При взаимодействии с такими пленками молекулы $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ведут себя как акцепторы электронов более активно, чем невозбужденный кислород.

Пленка ZnO , помещенная в атмосферу кислорода, изменяет свою электропроводность за счет адсорбции триплетных молекул O_2 на ее поверхности. Однако через некоторое время устанавливается новое равновесное значение электропроводности, величина которого зависит от давления O_2 и температуры сенсора. Если теперь включить источник синглетного кислорода, то будет наблюдаться дополнительный сигнал уменьшения электропроводности сенсора, связанный с взаимодействием его с синглетным кислородом. Величина сигнала оказывается пропорциональна концентрации синглетного кислорода в газовой фазе. Подобное временное разделение позволяет детектировать с помощью сенсоров синглетный кислород на фоне триплетного.

При неселективном возбуждении кислорода встает также проблема различения $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ от других активных частиц, например o -атомов или молекул озона. Все эти частицы вызывают сверхравновесное изменение электропроводности ZnO -сенсоров, поэтому их невозможно различать по характеру и величине сигнала.

Существует несколько путей решения этой проблемы. Один путь связан с вариацией рабочей температуры сенсора. На рис. 5.8 показано, как меняется чувствительность ZnO -сенсора к o -атомам и синглетному кислороду в зависимости от температуры. Видно, что чувствительность сенсора к $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ уменьшается с падением температуры резче, чем тот же параметр для o -атомов. Это дает возможность подобрать такой интервал рабочих температур, в котором сигналы сенсора от $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ будут пренебрежимо малы по сравнению с сигналом от такой же концентрации o -атомов. На практике наиболее удобной температурой, при которой реализуется такая ситуация, является 77 К. Подобным же образом можно подобрать температурный интервал, в котором будет заметно сильное влияние на электропроводность сенсора молекул синглетного кислорода, тогда как влияние триплетного кислорода будет существенно ниже [188]. Обычно это температура порядка 170 - 190 К.

Обоснованный вывод о природе активной частицы можно также сделать,

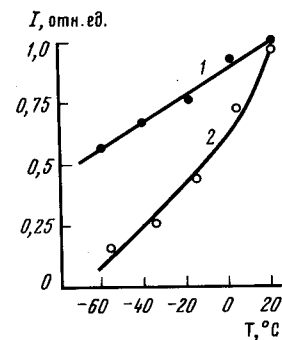


Рис.5.8. Температурная зависимость чувствительности сенсора ZnO к сопоставимым концентрациям $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ (1) и o (2)

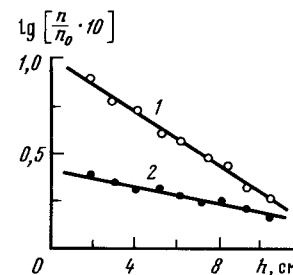


Рис.5.9. Распределение концентрации атомов кислорода (1) и молекул $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ (2) при их диффузии вдоль стеклянной трубы [71]

измерив пространственное распределение концентрации частиц при их диффузии по трубе. На рис. 5.9 представлены соответствующие распределения концентрации для диффузии o -атомов и $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ вдоль стеклянной трубы при комнатной температуре. Видно, что спад концентрации o -атомов в этом случае идет быстрее, чем спад концентрации синглетного кислорода. Молекулы озона должны характеризоваться еще более слабым пространственным распределением. Таким образом, по характеру гетерогенной гибели мы можем судить, какой из продуктов возбуждения O_2 детектируется с помощью сенсора. Такой результат получается не только для стекла, но и для других покрытий внутренней поверхности трубы (оксид цинка, оксид титана и т.п.), что дает дополнительную возможность для идентификации молекул синглетного кислорода.

Весьма эффективным методом селективного детектирования активных форм кислорода с помощью сенсоров является предварительное разделение их смеси с помощью специальных фильтров, сильно тушащих ту или иную форму. В разделе 5.4 уже упоминалось, что свежераспыленные пленки Ag эффективно поглощают из газовой фазы o -атомы, но слабо тушат молекулы $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. Для тушения самих молекул синглетного кислорода следует использовать фильтры с покрытием из Co_3O_4 [190,191]. Как показывает опыт [101], сигналы от $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ в этом случае ослабляются по меньшей мере в 20 раз. При использовании Co_3O_4 в качестве тушителя лучше использовать оксид, прокаленный на воздухе или в кислороде при 700°C . Прокаленный оксид обеднен по кислороду и и тушит $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ с эффективностью, близкой к единице [101,189]. Прокалка при 400°C приводит к обогащению оксида по кислороду и снижает его активность как тушителя синглетного кислорода.

Тем не менее при сенсорном изучении гетерогенных реакций синглетного кислорода лучше использовать селективные источники, не генерирующие другие активные частицы и дающие малые, но стабильные концентрации $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. К таким источникам можно отнести фотохимическое и химическое образование $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.

Фотогенерация синглетного кислорода происходит при освещении помещен-

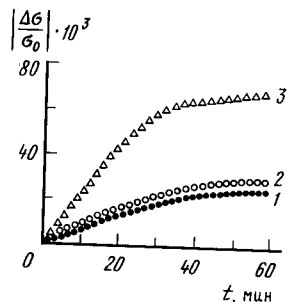
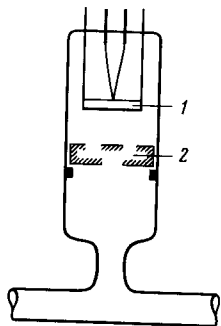


Рис. 5.10. Схема химического генератора синглетного кислорода [100]

1 — платиновая пиролизная нить; 2 — дырчатый фильтр, покрытый оксидом ртути

Рис. 5.11. Кинетические кривые изменения относительной электропроводности пленки ZnO в зависимости от времени обработки синглетным кислородом [100]
1 — 23°C, 2 — 45; 3 — 150°C

ной в атмосферу O_2 поверхности кварца с нанесенным на нее молекулярно-диспергированным пятиоксидом ванадия [93,94]. С помощью такого источника можно получить концентрацию $O_2(^1\Delta_g)$ в газовой фазе над поверхностью кварца $10^8 - 10^9$ молекул/см³. Аналогичного эффекта можно достичь при освещении кварца с нанесенными молекулами органических красителей (триафлавин, бенгальский розовый, митиленовый голубой) [95,96]. Более подробно процессы гетерогенной фотогенерации $O_2(^1\Delta_g)$ будут изложены ниже, в главе, посвященной эмиссии активных частиц с поверхности твердого тела.

Типичным примером химического генератора является устройство, изображенное на рис. 5.10. Оно состоит из накаливаемой током платиновой ленты 1 — пиролизического генератора о-атомов и дырчатого фильтра 2, покрытого оксидом ртути. Образующиеся при пиролизе атомы кислорода взаимодействуют с HgO по известной реакции [97-99]



и молекулы синглетного кислорода поступают в объем экспериментальной установки. Варьируя температуру платиновой ленты, можно изменять концентрацию о-атомов и тем самым регулировать концентрацию синглетного кислорода в пределах $10^6 - 10^{11}$ см⁻³. Достоинством этого метода является то, что оксид ртути исключительно эффективно поглощает атомы кислорода и озон [188].

Применение маломощных генераторов синглетного кислорода при работе с сенсорами оправдано и с той точки зрения, что они дают возможность проводить большие серии измерений, не выходя из диапазона линейного соотношения между сигналом измерения электропроводности сенсора и концентрации активных частиц в газовой фазе. Область линейности сигнала ZnO-детектора относительно концентрации $O_2(^1\Delta_g)$ зависит от температуры и степени вос-

становления поверхности оксида цинка. На рис. 5.11 представлено изменение электропроводности пленки ZnO в зависимости от времени обработки синглетным кислородом. Видно, что динамический диапазон линейного детектирования составляет 2 - 5% от исходного значения электропроводности сенсора. В случае использования сильно восстановленных пленок ZnO пропорциональность начальной скорости изменения электропроводности сенсора и концентрации $O_2(^1\Delta_g)$ в газовой фазе сохраняется в значительно более широком (до 50%) интервале изменения электропроводности пленки [101].

При насыщении поверхности сенсора адсорбированными активными частицами он теряет чувствительность и нуждается в регенерации. Регенерация ZnO-сенсоров на синглетный кислород достигается прогревом в водороде при 500 - 600 К.

Для калибровки источников малых концентраций синглетного кислорода можно использовать любой из традиционных методов, обладающих интегральной чувствительностью. Одним из таких методов является химическое титрование. Этот метод носит скорее качественный характер. Газ, содержащий O_2 , барботирует через раствор 1,3-дифенилизобензофурана в гексадекане [192]. О степени превращения этого реагента можно судить по изменению оптической плотности раствора либо по изменению интенсивности люминесценции в полосе 480 нм. Обесцвечивание реагента описывается уравнением

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\tau} [^1O_2] + k[A] [^1O_2], \quad (5.15)$$

где [A] — концентрация 1,3-дифенилизобензофурана в растворе (обычно $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л); τ — время жизни синглетного кислорода в гексадекане; $[^1O_2]$ — концентрация молекул синглетного кислорода в растворе. Зная растворимость O_2 в гексадекане, можно оценить концентрацию синглетного кислорода в газовой фазе.

Калибровка сенсора в отношении определения абсолютных концентраций O_2 — весьма сложная задача. В настоящее время [23], по-видимому, существует только один метод определения абсолютных концентраций этих частиц — изотермический калориметр термосопротивления с покрытием из Co_3O_4 [97]. Однако к оценкам концентраций, полученных с его помощью, нужно подходить с определенной осторожностью. Как уже отмечалось, величина коэффициента гетерогенной гибели синглетного кислорода на Co_3O_4 зависит от условий предварительной подготовки оксида [189]. Кроме того, при анализе показаний калориметра обычно предполагается, что тепловой эффект дезактивации молекулы синглетного кислорода равен энергии электронного возбуждения. В действительности же, как показано в работах [97,110], при взаимодействии смеси синглетного и триплетного кислорода с поверхностью Co_3O_4 наблюдается значительное растворение кислорода в решетке оксида, так что в [111] даже не удалось выделить специфический эффект от хемосорбции O_2 . Очевидно, что с учетом теплового эффекта растворения кислорода общий тепловой эффект будет отличен от величины энергии электронного возбуждения. Поэтому можно полагать, что с помощью такого калориметра можно лишь оценивать концентрации в пределах порядка.

5.5.3. Деактивация синглетного кислорода на поверхности стекла и кварца

Применение полупроводниковых сенсоров в исследовании гетерогенной деактивации синглетного кислорода позволяет проводить эксперименты в максимально чистых условиях, включающих в себя безмасляную откачку, применение режима статической диффузии, использование газов высокой очистки и малых концентраций ЭВЧ, не модифицирующих исследуемую поверхность в процессе деактивации. Наиболее простыми в методическом смысле являются опыты по определению коэффициентов γ $O_2(^1\Delta_g)$ на различных поверхностях. Пленки ZnO являются очень удачными детекторами для такого рода измерений. Они малогабаритны, легко могут передвигаться внутри вакуумных установок, вносят малое возмущение в исходное распределение концентрации активных частиц. Широкий интервал рабочих температур и давлений, свойственный ZnO-сенсорам, позволяет получать зависимости величины γ от условий эксперимента и на основе их анализа делать выводы о механизме гетерогенной деактивации.

Стекло и плавленый кварц являются одними из самых инертных поверхностей по отношению к гетерогенному тушению $O_2(^1\Delta_g)$. Коэффициент гетерогенной гибели γ в этом случае составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ в зависимости от условий эксперимента. С повышением температуры стеклянных стенок величина γ уменьшается по закону

$$\gamma = \gamma_0 \exp(E/RT),$$

где энергия активации $E \approx 6$ ккал/моль [102]. Кроме того, в случае стекла γ не зависит от давления триплетного кислорода в экспериментальной установке. Полученные данные можно интерпретировать с точки зрения механизма физической адсорбции кислорода с последующей передачей энергии возбуждения в твердое тело, подобно тому, как это делалось в [103,104] в случае колебательной релаксации колебательно-возбужденных молекул азота на серебре и тефлоне при низких температурах. Механизм описывается следующей схемой:



где z - символ центра адсорбции.

В предположении стационарности $[O_2(^1\Delta_g)z]$ по методу квазистационарных концентраций можно получить выражение

$$\gamma = \frac{4K_1K_2(1-\theta)}{(K_2 + K_{-1})v} \frac{s}{V} [Z_0], \quad (5.17)$$

где v - средняя тепловая скорость молекул $O_2(^1\Delta_g)$; θ - заполнение поверхности синглетным кислородом; s - площадь поверхности реактора; V - его объем; $[Z_0]$ - число центров адсорбции.

Если скорость деактивации синглетного кислорода много меньше скорости десорбции, т.е. $K_2 \ll K_{-1}$, то

$$\gamma = \frac{4K_1K_2(1-\theta)}{K_{-1}v} \frac{s}{V} [Z_0]. \quad (5.18)$$

В этом предположении адсорбцию синглетного кислорода на поверхности можно считать квазистационарным процессом и описать изотермой Лэнгмюра. Тогда константа равновесия равна

$$K = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{\theta}{(1-\theta)[O_2(^1\Delta_g)]}. \quad (5.19)$$

Так как концентрация синглетного кислорода в описанном эксперименте мала, то можно считать, что адсорбция происходит в области Генри. Тогда $\theta = \Gamma[O_2(^1\Delta_g)]kT/[Z_0]$,

$$(5.20)$$

где Γ - константа Генри; k - постоянная Больцмана; T - температура.

Подставляя θ в выражение для γ , получаем

$$\gamma = 4K_2\Gamma kTs/vv. \quad (5.21)$$

Отсюда видно, что энергию активации изменения γ можно интерпретировать как теплоту адсорбции синглетного кислорода на стекле.

Константу Генри Γ можно оценить по методу Цвитеринга и Кревелина (см. [105]), основанному на концепции, предложенной де Буром [106], о среднем времени жизни молекулы, адсорбированной на поверхности. Количество адсорбированных на поверхности молекул равно

$$N_s = \bar{n}\tau,$$

где \bar{n} - число соударений молекулы с поверхностью; τ - характерное время нахождения молекулы на поверхности. В соответствии с формулой Френкеля (см. [106])

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/RT),$$

где τ_0 - период осцилляции адсорбированных молекул в направлении, перпендикулярном поверхности; Q - теплота адсорбции. Число соударений с поверхностью равно

$$\bar{n} = \bar{A}P/(2\pi mRT)^{1/2},$$

где \bar{A} - число Авогадро; P - давление триплетного кислорода; m - молекулярная масса газа; R - универсальная газовая постоянная;

$$\Gamma = \frac{\bar{A}}{(2\pi mRT)^{1/2}} \tau_0 \exp(Q/RT). \quad (5.22)$$

Используя полученный в эксперименте коэффициент гетерогенной деактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на стекле (10^{-5}) и теплоту адсорбции (6 ккал/моль), можно оценить время релаксации синглетного возбуждения на поверхности:

$$\tau_{\text{рел}} = K_2^{-1} = 4\Gamma kT/vv. \quad (5.23)$$

При $\tau_0 = 10^{-12} \div 10^{-13}$ с получаем $\tau_{\text{рел}} = 10^{-3} \div 10^{-4}$ с. Эта величина существенно превышает времена релаксации колебательно-возбужденного азота на стекле (10^{-8} с [107]), что говорит о затрудненном характере деактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на чистой поверхности стекла. Чистая поверхность плавленого кварца ведет себя в отношении тушения синглетного кислорода так же, как и поверхность стекла. Однако модификация ее адсорбированными слоями может приводить не только к изменению величины γ , но и к смене механизма деактивации. Примером этого может являться работа [108], где исследована деактивация $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности кварца, содержащего адсорбированные комплексы v_2O_5 . Опыты проводились как для сильно окисленной поверхности, так и для частично восстановленной прокалкой в водороде.

Для окисленной поверхности величина γ составляет $10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-5}$ и уменьшается с увеличением температуры опыта. Энергия активации изменения

γ в этом случае составляет 2,1 ккал/моль. Из этих данных можно сделать вывод, что гетерогенное тушение синглетного кислорода протекает по физ-адсорбционному механизму, аналогичному описанному для стекла.

Иная картина наблюдается для предварительно восстановленной поверхности. Здесь измеренное значение γ составляет $10^{-3} - 10^{-2}$, а с ростом температуры γ увеличивается по закону Аррениуса с энергией активации 5,2 ккал/моль. Кроме того, имеет место зависимость γ от давления триплетного кислорода в установке, хотя условия эксперимента позволяют априорно пренебречь влиянием гомогенных процессов на пространственное распределение молекул $O_2(^1\Delta_g)$. Длительная обработка исследуемой поверхности потоком синглетного кислорода приводит к необратимому увеличению значения γ .

Приведенные данные позволяют заключить, что в случае восстановленной поверхности V_2O_5/SiO_2 реализуется хемосорбционный механизм дезактивации молекул $O_2(^1\Delta_g)$. При этом величина энергии активации γ может быть отнесена к энергии активации десорбции кислорода с поверхности оксида, а зависимость γ от давления объяснена конкуренцией адсорбции синглетного и триплетного кислорода на восстановленных ионах ванадия. Более подробно хемосорбционный механизм дезактивации синглетного кислорода будет рассмотрен в следующем разделе.

5.5.4. Дезактивация синглетного кислорода на поверхности оксида цинка

Исследование тушения синглетного кислорода на поверхности оксида цинка представляет большой интерес как в плане понимания работы сенсоров на $O_2(^1\Delta_g)$, так и в принципиальном плане. Одновременное измерение эффективности гетерогенной дезактивации и отклика электропроводности ZnO на взаимодействие с синглетным кислородом в сочетании с современными чувствительными методами исследования адсорбции позволяет составить достаточно полное представление о механизме тушения $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности оксидных полупроводников.

Первым шагом исследования явилось изучение с помощью полупроводниковых сенсоров характера гетерогенной дезактивации синглетного кислорода на поверхности окисленного и частично восстановленного оксида цинка [102]. При комнатной температуре и давлении $O_2 = 10^{-1}$ Тор величина γ для тушения $O_2(^1\Delta_g)$ на ZnO составляет $\approx 10^{-4}$. С ростом температуры она значительно увеличивается по экспоненциальному закону (рис. 5.12), при этом энергия активации составляет 25 ккал/моль. На рис. 5.13 представлена зависимость коэффициента гетерогенной гибели от давления кислорода. Видно, что при увеличении давления γ уменьшается. Этот факт не может быть объяснен гомогенными процессами, так как давление O_2 достаточно мало и тушением синглетного кислорода в парных столкновениях можно пренебречь.

Приведенные результаты находят адекватное объяснение в рамках модели, предполагающей тушение синглетного кислорода за счет его хемосорбции на поверхности оксида цинка. Аналогичная модель была предложена в [107] для объяснения гетерогенного тушения колебательно-возбужденного азота на поверхности кварца при высоких температурах. Предлагаемый механизм базируется на следующей кинетической схеме:

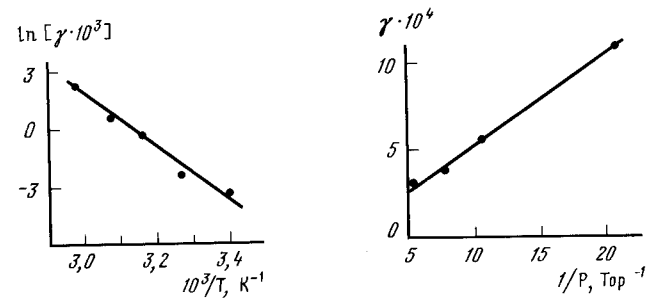
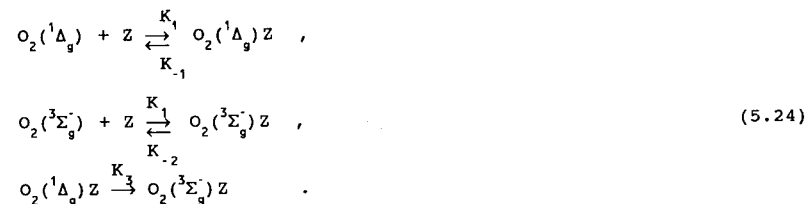


Рис. 5.12. Зависимость коэффициента гетерогенной дезактивации синглетного кислорода от температуры поверхности оксида цинка при $P_{O_2} = 0,1$ Тор [102]

Рис. 5.13. Зависимость коэффициента гетерогенной дезактивации на поверхности оксида цинка от давления кислорода при 20°C [102]



В соответствии с этой схемой потеря энергии электронного возбуждения имеет место в результате образования химической связи с поверхностью, т.е. хемосорбции. При этом предполагается, что время жизни адсорбированной молекулы синглетного кислорода существенно больше времени потери энергии возбуждения, т.е. $K_1 \ll K_3$. По методу стационарных концентраций нетрудно получить выражение

$$\gamma = \frac{4[Z]}{v} s_1 \frac{K_{-2}}{\left\{ \frac{[O_2(^1\Delta_g)]}{[O_2(^3\Sigma_g^-)]} s_1 + s_2 \right\} [O_2(^3\Sigma_g^-)] + 4K_{-2} \frac{[Z]}{v}}, \quad (5.25)$$

где s_1, s_2 - коэффициенты прилипания $O_2(^1\Delta_g)$ и $O_2(^3\Sigma_g^-)$ соответственно; $[Z]$ - поверхностная плотность центров хемосорбции; v - тепловая скорость молекул.

Из зависимости γ от давления O_2 следует, что степень заполнения центров хемосорбции близка к единице; для этого случая получаем

$$\gamma = \frac{s_1}{\left\{ \frac{[O_2(^1\Delta_g)]}{[O_2(^3\Sigma_g^-)]} s_1 + s_2 \right\}} \frac{4K_{-2}[Z]}{v[O_2(^3\Sigma_g^-)]}. \quad (5.26)$$

Из этой формулы следует, что экспериментально определенное значение энергии активации γ на поверхности ZnO можно отнести к энергии активации десорбции кислорода с поверхности оксида цинка. Эта величина хорошо совпадает с энергией активации десорбции, непосредственно измеренной с по-

мощью полупроводниковых детекторов в работе [109].

Следует отметить, что на восстановленных образцах ZnO значение γ получается существенно выше, чем на окисленных. Кроме того, по мере обработки синглетным кислородом коэффициент дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на восстановленных образцах постепенно уменьшается. Это говорит о том, что центрами хемосорбции синглетного кислорода на ZnO являются сверхстехиометрические атомы цинка и кислородные вакансии. Сделанный вывод подтверждается и данными по измерению электропроводности пленок ZnO под действием $O_2(^1\Delta_g)$. В случае восстановленных пленок мы имеем сигнал уменьшения электропроводности, обусловленный хемосорбцией кислорода (см. 5.7). Такой же сигнал возникает при адсорбции на ZnO и других форм кислорода ($O_2(^3\Sigma_g^-)$, o -атомы), которые, как показано выше, адсорбируются на избыточных атомах цинка. Для сильно окисленных образцов ZnO воздействие синглетного кислорода приводит к увеличению электропроводности, т.е. включаются физические каналы диссипации энергии, не связанные с процессами хемосорбции. Более полная картина взаимодействия синглетного кислорода с поверхностью ZnO получена в работе [110], где параллельно с измерением электропроводности оксида цинка проводились прецизионные измерения адсорбции методом пьезокварцевого микровзвешивания. И использованные в работе микровесы имели чувствительность по кислороду $\sim 10^{-3}$ монослоя и были оснащены специальной защитой от тепловых градиентов и электромагнитных помех [111]. Высокая чувствительность позволяла надежно выделить адсорбцию синглетного кислорода на фоне триплетного. На рис. 5.14 показано изменение массы и электропроводности пленок ZnO в зависимости от времени обработки их синглетным кислородом. Измерения проводились после установления в системе адсорбционного равновесия относительно триплетного кислорода, для получения $O_2(^1\Delta_g)$ использовался фотохимический источник на основе кварца с нанесенными комплексами V_2O_5 . Концентрация $O_2(^1\Delta_g)$ составляла $\approx 4 \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$. Из рисунка видно, что под действием синглетного кислорода происходит дополнительная хемосорбция, которая сопровождается изменением концентрации электронов в зоне проводимости ZnO . Начальные скорости адсорбции и изменения электропроводности ZnO равны соответственно $1,4 \cdot 10^{10}$ молекул/с и 10^4 электронов/с. Из этих данных можно оценить вероятность дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности ZnO по хемосорбционному механизму. Она равна $\approx 1,6 \cdot 10^{-4}$ и хорошо согласуется со значениями коэффициента гетерогенной дезактивации синглетного кислорода, полученными по методу Смита и приведенными выше. Другим важным параметром, который можно оценить на основании приведенных данных, является коэффициент ионизации синглетного кислорода. Эта величина составляет $\sim 10^{-6}$, она позволяет по сигналу изменения электропроводности сенсора определять число молекул кислорода, адсорбированных в процессе взаимодействия ZnO с $O_2(^1\Delta_g)$.

Длительная выдержка адсорбента в триплетном кислороде приводит к потере его активности относительно адсорбции $O_2(^1\Delta_g)$. Этот результат наводит на мысль об идентичности центров хемосорбции синглетного и триплетного кислорода на поверхности ZnO . В пользу этого вывода говорят и температурные измерения [112]. Энергии активации адсорбции триплетного и синглетного кислорода практически совпадают (33 кДж/моль). Также совпадают и имеют ту же величину энергии активации измерения электропроводно-

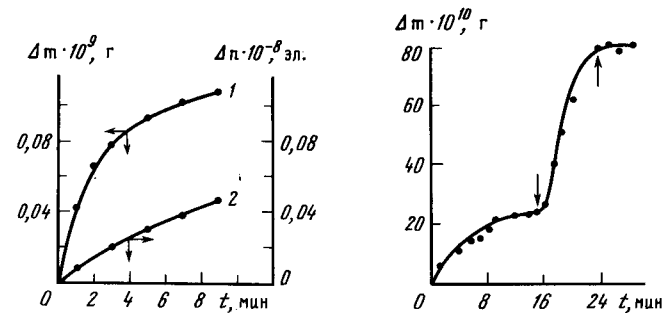


Рис.5.14. Изменение массы (1) и концентрации электронов (2) в пленке ZnO во времени при адсорбции синглетного кислорода [100]

Вес навески ZnO $4,5 \cdot 10^{-6}$ г, $T = 296$ К

Рис.5.15. Изменение массы резонатора с нанесенным на его электроды Co_3O_4 во времени при адсорбции триплетного и синглетного кислорода [113]

Стрелки \downarrow и \uparrow обозначают включение и выключение источника синглетного кислорода. $P_O = 3 \cdot 10^{-1}$ Тор, $T_{Co_3O_4} = 296$ К

сти ZnO под действием этих двух форм кислорода. Дополнительная адсорбция $O_2(^1\Delta_g)$ не меняет формы кривых изменения электропроводности обработанных кислородом пленок ZnO при их линейном прогреве в вакууме. Таким образом, можно сделать вывод, что на поверхности ZnO синглетный кислород занимает те же центры, что и триплетный, и адсорбируется в тех же состояниях.

Большая хемосорбционная способность синглетного кислорода по сравнению с триплетным определяется существенно большим значением предэкспоненциального фактора. Иными словами, молекулы синглетного кислорода легко занимают центры адсорбции, доступ к которым для триплетного кислорода затруднен.

Неоднородность поверхности ZnO относительно адсорбции кислорода может иметь как структурную (неоднородное распределение дефектов), так и зарядовую (неоднородное зарядение поверхности в ходе адсорбции) природу. Адсорбция синглетного кислорода на центрах, энергетически невыгодных для триплетных молекул, может иметь несколько причин. Это может быть отличие строения электронной оболочки $O_2(^1\Delta_g)$ от основного состояния, способствующее непосредственному образованию адсорбционной связи с этими центрами, а могут быть процессы, обусловленные эффектами передачи энергии. К таким процессам относятся изменение зарядового состояния дефектов поверхности ZnO под действием энергии электронного возбуждения молекулы $O_2(^1\Delta_g)$, а также возникновение локальной структурной разупорядоченности в ходе диссипации энергии возбуждения в приповерхностных слоях адсорбента. Последняя точка зрения может быть подкреплена следующими соображениями. В работе [113] обнаружена корреляция между эффективностью поглощения синглетного кислорода адсорбентами и теплотами их разложения, отнесенными к одному моль кислорода и твердой фазы в низшем состоянии. Для ZnO этот параметр составляет 698,358 кДж, для Co_3O_4 — 478,132 кДж, а для MgO

- 123,286 кДж. В случае адсорбции синглетного кислорода на поверхности оксида цинка, предварительно насыщенной триплетным кислородом, дополнительное изменение массы адсорбента достигает нескольких процентов от ее изменения за счет адсорбции $O_2(^3\Sigma_g^-)$. Менее прочный оксид Co_3O_4 характеризуется гораздо большим поглощением синглетного кислорода. На рис. 5.15 показано, как изменяется масса навески Co_3O_4 при взаимодействии с триплетным и синглетным кислородом. Видно, что включение источника синглетного кислорода после установления адсорбционного равновесия по триплетному кислороду приводит к весьма значительному увеличению адсорбции. В случае взаимодействия $O_2(^1\Delta_g)$ с MgO при температурах выше $50^\circ C$ дополнительной адсорбции вообще не наблюдается, хотя эффективность тушения синглетного кислорода на оксиде магния близка к единице.

Другим фактом, подтверждающим возможность возникновения структурной разупорядоченности при взаимодействии $O_2(^1\Delta_g)$ с поверхностью оксидов, является обнаружение обратного процесса, т.е. эмиссии синглетного кислорода в газовую фазу при релаксации разупорядоченности на поверхности SiO_2 [114]. Подробно это явление будет рассмотрено в следующей главе.

5.6. Взаимодействие синглетного кислорода с пленками красителей и ароматических углеводородов

Важная роль, которую играет синглетный кислород в окислении органических соединений, определяет интерес к изучению взаимодействия $O_2(^1\Delta_g)$ с поверхностью этих веществ. Применение полупроводниковых сенсоров в этой области также способствует получению оригинальных данных. В работе [115] сенсорным методом была исследована дезактивация $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности толстой (2 - 3 мкм) пленки триафлавина, сублимированной на поверхности стекла. Показано, что величина коэффициента гетерогенной дезактивации γ на поверхности триафлавина изменяется в пределах $10^{-3} - 10^{-2}$ в зависимости от условий эксперимента. Эффективность тушения синглетного кислорода значительно увеличивается с повышением температуры поверхности. Энергия активации изменения γ составила ≈ 12 ккал/моль. Величина γ также уменьшается при увеличении давления кислорода в установке. Общий характер полученных зависимостей такой же, как и для гибели синглетного кислорода на поверхности оксида цинка. На основании этих данных авторами сделан вывод о хемосорбционной природе дезактивации $O_2(^1\Delta_g)$ на поверхности триафлавина.

Более подробная информация была получена о взаимодействии синглетного кислорода с пленками антрацена в работе [116], где наряду с методами полупроводниковых детекторов использовались кварцевое микровзвешивание и масс-спектроскопия.

На рис. 5.16 показано увеличение массы навески антрацена при периодическом включении источника $O_2(^1\Delta_g)$ (температура навески 243 К). Видно, что под действием синглетного кислорода масса навески увеличивается, а в перерывах между включениями остается постоянной. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы показывает одновременную гибель парциального давления кислорода в установке. Эти факты позволяют сделать вывод об адсорбции синглетного кислорода на пленках антрацена. Нагревание образцов до комнатной температуры приводит к выделению кислорода с поверхности адсорбента. Выделяющийся кислород уменьшает электропроводность помещенного

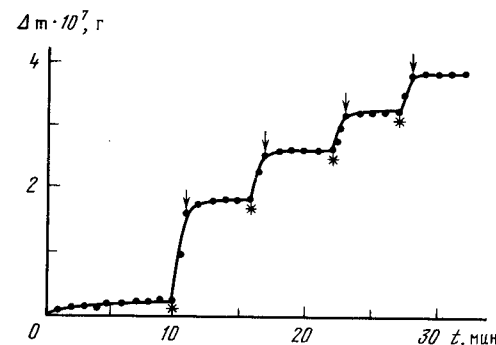


Рис. 5.16. Изменение массы навески антрацена при ее обработке синглетным кислородом во времени [116]
 $T_{\text{антрацена}} = 243 \text{ К}$, $P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-1} \text{ Тор}$. Звездочкой обозначен момент включения источника синглетного кислорода, стрелкой - момент выключения

над адсорбентом ZnO -сенсора, который был предварительно запассивирован по отношению к триплетному кислороду. Этот факт позволяет предположить, что наряду с $O_2(^1\Delta_g)$ с поверхности десорбируются молекулы синглетного кислорода. Такая ситуация может реализоваться в том случае, если синглетный кислород при низких температурах образует на поверхности антрацена нестойкие соединения-эндопероксиды и не участвует в глубоком окислении. Сделанное предположение согласуется с данными работы [117], где показано, что растворы антраценов, охлажденные до 213 К, способны запасать синглетный кислород и легко высвобождать его в том же состоянии при нагреве.

При комнатной и более высокой температурах картина взаимодействия синглетного кислорода с антраценом меняется. На рис. 5.17 показано изме-

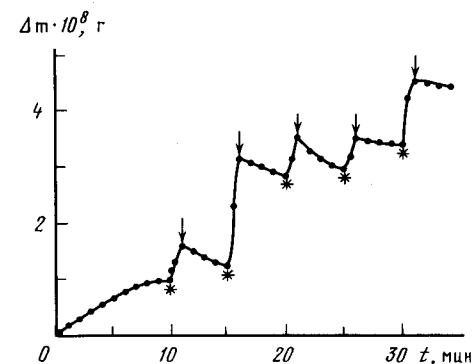


Рис. 5.17. Изменение массы навески антрацена во времени при ее обработке синглетным кислородом при 296 К [116]
 $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ Тор}$. Звездочкой обозначено включение 1O_2 , стрелкой - выключение

нение массы навески антрацена под действием $O_2(^1\Delta_g)$ при комнатной температуре. Здесь также происходит захват синглетного кислорода антраценом, но в перерывах между включениями источника наблюдается уменьшение массы навески. Одновременно в масс-спектрометре газовой фазы регистрируется рост парциального давления CO_2 . Это говорит о протекании в системе процессов глубокого окисления антрацена синглетным кислородом.

Таким образом, эксперименты по взаимодействию $O_2(^1\Delta_g)$ с пленками антрацена позволяют выделить в этом процессе две стадии: захват синглетного кислорода молекулами антрацена с образованием эндопероксидов и окисление последних синглетным кислородом, о чем можно судить по выделению диоксида углерода. Первая стадия – быстрая, протекает практически без энергии активации; вторая – более медленная, протекает с заметной скоростью при температурах свыше 258 К. Полученный результат позволяет объяснить некоторые закономерности парциального окисления ароматических углеводородов на окисдно-ванадиевых катализаторах [118], если полагать, что в этих реакциях играет роль синглетный кислород, образующийся в процессе структурно-химических превращений поверхности катализатора.

5.7. Взаимодействие метастабильных атомов инертных газов с поверхностью оксидных полупроводников

Метастабильные атомы инертных газов (МАИГ) представляют собой пример ЭВЧ, обладающих минимальной химической активностью. Если для синглетного кислорода основными каналами гетерогенного тушения являются хемосорбция и химические реакции, то для МАИГ эти процессы вообще не свойственны. Инертные газы ни в основном, ни в возбужденном состоянии не адсорбируются на поверхности твердых тел при температурах выше комнатной, поэтому следует ожидать, что релаксация их энергии на поверхности будет происходить только по физическим каналам.

Большие энергии возбуждения и большие времена жизни МАИГ (см. табл. 5.1) делают эти частицы удобными объектами для изучения передачи энергии возбуждения ЭВЧ твердому телу.

Этот процесс является одним из важных каналов обмена энергией между газовой фазой и поверхностью в ходе гетерогенно-гомогенных, термических, плазмо- и фотохимических реакций. Процессы передачи энергии, по-видимому, играют большую роль в таких явлениях, как активация стенок реактора взрывом [119], увеличение каталитической активности стенок после обработки разрядом [26] и др. Тем не менее вопрос о механизме передачи энергии ЭВЧ газовой фазы твердому телу изучен недостаточно. Это во многом связано с несовершенством экспериментальных методик изучения взаимодействия ЭВЧ, в частности и метастабильных атомов инертных газов, с поверхностью полупроводников и диэлектриков. Предлагаемый раздел посвящен вопросам разработки сенсоров на метастабильные атомы и изучению с их помощью гетерогенного тушения МАИГ на чистой и промотированной добавками поверхности оксидов.

5.7.1. Гетерогенные процессы с участием метастабильных атомов инертных газов

Метастабильные атомы – важная составляющая часть плазмы инертных газов. В зависимости от химической природы они характеризуются энергиями возбуждения в пределах 8 – 20 эВ и излучательными от сотых долей секунды для $He(^3P_0)$ до ≈ 2 ч для состояния $Ne(^3S)$. Приведенные параметры МАИГ обуславливают многообразие процессов в газовой фазе с их участием. Такими процессами могут являться возбуждение и дезактивация при двух- и трех частичных столкновениях, химионизация, ионизация Пеннинга, передача энергии электронного возбуждения, диссоциация, диссоциативная ионизация, хемиллюминесцентные реакции и т.п. Подробный анализ взаимодействий МАИГ в газовой фазе дан в обзорах и монографиях [6, 26, 27, 28, 29]. В этом разделе мы более подробно остановимся на литературных данных, посвященных гетерогенному тушению метастабильных атомов.

Основная часть работ, посвященных взаимодействию МАИГ с поверхностью твердого тела, относится к системе возбужденный инертный газ – металл. Происходящая в этой системе вторичная эмиссия электронов позволяет не только оценить концентрацию метастабильных атомов в газовой фазе, но и судить о механизме дезактивации метастабильных атомов на поверхности металла.

Ранние классические работы в этой области принадлежат Олифанту [120]. В своих работах он использовал пучок быстрых метастабильных атомов гелия, полученный путем нейтрализации ионов на стенках платинового капилляра. Олифант впервые наблюдал эмиссию электронов с поверхности магния и молибдена под действием метастабильных атомов, а также отражение метастабильных атомов от поверхности молибдена.

Олифант и Мун [121] теоретически рассмотрели возможность эмиссии электронов при резонансной ионизации метастабильного атома вблизи поверхности металла. В работе Шехтер [122] исследован процесс оже-нейтрализации ионов на поверхности металла, Кобас и Лэмб [123] предложили модель оже-дезактивации возбужденных атомов. Хагструм [124, 125] провел обобщающий анализ взаимодействия метастабильных атомов с поверхностью металла.

Основным процессом, протекающим при взаимодействии МАИГ с поверхностью металла, является их дезактивация с эмиссией электрона. Возможны два механизма такой дезактивации [126], их энергетические диаграммы представлены на рис. 5.18. В случае, когда работа выхода металла ϕ больше потенциала ионизации метастабильного атома (α), возможен резонансный туннельный переход возбужденного электрона с электронной оболочки атома на незанятый электронный уровень металла. Образующийся ион инертного газа претерпевает оже-нейтрализацию: один из валентных электронов металла занимает свободную орбиталь основного состояния налетающего атома, а другой эжектируется в газовую фазу. В этом случае вторичные электроны имеют широкий энергетический спектр, параметры которого определяются потенциалом ионизации основного состояния атома инертного газа и работой выхода поверхности.

Если работа выхода меньше потенциала ионизации метастабильного состояния (см. рис. 5.18, б), то процесс резонансной ионизации становится невозможным и основным каналом тушения является прямой процесс оже-дезактивации, аналогичный ионизации Пеннинга: валентный электрон металла пе-

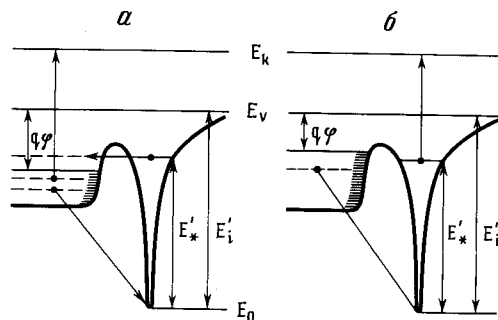


Рис. 5.18. Энергетические диаграммы возможных механизмов дезактивации метастабильных атомов инертных газов на поверхности металла [126]

а - резонансная ионизация с последующей оже-нейтрализацией; *б* - оже-дезактивация.

φ - работа выхода металла; E_*' , E_i' - энергия возбуждения и потенциал ионизации налетающего атома соответственно; E_k - энергия испускаемого электрона; E_v - уровень вакуума; E_0 - энергия электрона в основном состоянии атома

переходит на незанятую орбиталь основного состояния атома, а возбужденный электрон с высокой орбитали атома эжектируется в газовую фазу. Энергетический спектр вторичных электронов характеризуется ярко выраженным максимумом, который соответствует разности энергии возбуждения метастабильного атома и работы выхода поверхности.

Такое соотношение механизмов дезактивации метастабильных атомов справедливо для атомарно чистых поверхностей металлов и экспериментально доказано в ряде работ [60, 127, 128]. Прямые доказательства резонансной ионизации метастабильных атомов вблизи поверхности металла приведены в работе [129]. Ее автор наблюдал отражение метастабильных атомов не в виде ионов от поверхности никеля в присутствии адсорбированного слоя калия. При больших заполнениях поверхности мишени атомами калия, когда работа выхода становится меньше потенциала ионизации метастабильных атомов гелия, прекращается сигнал от отраженных ионов, т.е. процесс резонансной ионизации становится невозможен и тушение метастабильных атомов начинает идти по механизму оже-дезактивации.

Присутствие на поверхности металла адсорбированных слоев или тонких пленок оксидов или других соединений осложняет картину дезактивации метастабильных атомов. Адсорбция изменяет энергетику поверхности, кроме того, плотные слои адсорбата могут затруднить подход метастабильного атома на достаточно близкое расстояние к металлу и таким образом подавить процесс резонансной ионизации. Примером тому может служить работа [130], где на примере системы $\text{Co}-\text{Pd}(111)$ показан переход от двух- к одноэлектронному механизму при дезактивации атомов Ne^* . Экспериментальный материал по взаимодействию метастабильных атомов с покрытой адсорбатом поверхностью металлов достаточно велик и представлен большим количеством работ [127, 128, 131-135].

Особый интерес вызывают результаты работы [135]. В ней исследовано влияние природы и структуры адсорбированных слоев на механизм дезактивации атомов $\text{Ne}(2^1s)$. Показано, что на чистой и покрытой адсорбированными в мостиковом положении молекулами CO или NO поверхности $\text{Ni}(111)$ дезактивация метастабильных атомов происходит по механизму резонансной ионизации с последующей оже-нейтрализацией. При больших заполнениях адсорбатом, когда адсорбированные молекулы расположены нормально к поверхности, дезактивация происходит по одноэлектронному оже-механизму. Адсорбированные слои C_2H_4 и H_2O на $\text{Ni}(111)$ тушат атомы $\text{Ne}(2^1s)$ исключительно по двухэлектронному механизму, а в случае адсорбции NH_3 одновременно реализуются оба механизма дезактивации. На основании приведенных данных авторы работы делают вывод, что характер дезактивации метастабильных атомов на поверхности металла, покрытой адсорбатом, определяется степенью удаления электронной плотности валентных электронов адсорбата от решетки металла.

Присутствие адсорбированных слоев влияет также на другие параметры взаимодействия метастабильных атомов с поверхностью металлов. В работе [136] показано, что присутствие на поверхности $\text{W}(110)$ адсорбированного слоя кислорода увеличивает коэффициент отражения метастабильных атомов гелия. Отражение носит незеркальный характер и усиливается при увеличении угла падения первичного пучка. В ряде работ [132, 136, 137] есть указания на то, что присутствие адсорбированных слоев вызывает увеличение квантового выхода эмиссии электронов из металла под действием метастабильных атомов инертных газов.

В литературе, посвященной взаимодействию метастабильных атомов инертных газов с поверхностью металлов, вопросом, вызывающим наибольшие противоречия, является отражение в возбужденном состоянии. Оценки коэффициентов отражения метастабильных атомов у разных авторов расходятся на несколько порядков. В ранних работах, где авторы использовали интенсивные пучки метастабильных атомов с высокой кинетической энергией, были получены большие значения коэффициентов отражения. Так, Олифант [120] определил, что в его условиях коэффициент отражения Ne^* от Mo увеличивается от 0,05 до 0,5 при изменении энергии порождающих метастабильные атомы ионов от 2100 до 120 эВ. В работе Грина [138] сообщается, что коэффициент отражения Ne^* от Mo составляет 0,4 - 0,75 в интервале энергий порождающих ионов 300 - 1100 эВ. В более поздних работах с использованием относительно малоинтенсивных пучков метастабильных атомов с тепловой энергией были получены гораздо меньшие значения коэффициентов отражения. Так, в работе Аллисона с соавт. [137] определены коэффициенты отражения $\text{Ne}(2^1,3S)$, $\text{Ne}(^3P_{0,2})$ и $\text{Ar}(^3P_{0,2})$ от поверхности нержавеющей стали, они составляют 0,01, 0,02 и 0,03 соответственно. В работе Конрада и др. [60] говорится, что отражение $\text{Ne}(2^1s)$ от чистых поверхностей $\text{Pd}(110)$ и $\text{Cu}(110)$ составляет не более 10^{-6} первичного потока возбужденных частиц. Присутствие адсорбированного слоя CO на $\text{Pd}(110)$ несколько увеличивает коэффициент отражения, но он и в этом случае не превышает 10^{-3} . В то же время в работе [136] сообщается о хорошо заметном отражении метастабильных атомов гелия от грани (110) вольфрама. По данным этих авторов, коэффициент отражения достигает 0,5 при больших углах падения пучка метастабильных атомов. Причина существующих расхождений кроется, по-види-

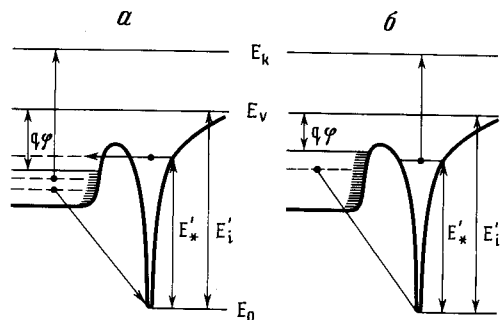


Рис. 5.18. Энергетические диаграммы возможных механизмов дезактивации метастабильных атомов инертных газов на поверхности металла [126]

a - резонансная ионизация с последующей оже-нейтрализацией; *б* - оже-дезактивация.

ϕ - работа выхода металла; E_i' , E_v' - энергия возбуждения и потенциал ионизации налетающего атома соответственно; E_k - энергия испускаемого электрона; E_v - уровень вакуума; E_0 - энергия электрона в основном состоянии атома

переходит на незанятую орбиталь основного состояния атома, а возбужденный электрон с высокой орбитали атома эжектируется в газовую фазу. Энергетический спектр вторичных электронов характеризуется ярко выраженным максимумом, который соответствует разности энергии возбуждения метастабильного атома и работы выхода поверхности.

Такое соотношение механизмов дезактивации метастабильных атомов справедливо для атомарно чистых поверхностей металлов и экспериментально доказано в ряде работ [60, 127, 128]. Прямые доказательства резонансной ионизации метастабильных атомов вблизи поверхности металла приведены в работе [129]. Ее автор наблюдал отражение метастабильных атомов не в виде ионов от поверхности никеля в присутствии адсорбированного слоя калия. При больших заполнениях поверхности мишени атомами калия, когда работа выхода становится меньше потенциала ионизации метастабильных атомов гелия, прекращается сигнал от отраженных ионов, т.е. процесс резонансной ионизации становится невозможен и тушение метастабильных атомов начинает идти по механизму оже-дезактивации.

Присутствие на поверхности металла адсорбированных слоев или тонких пленок оксидов или других соединений осложняет картину дезактивации метастабильных атомов. Адсорбция изменяет энергетику поверхности, кроме того, плотные слои адсорбата могут затруднить подход метастабильного атома на достаточно близкое расстояние к металлу и таким образом подавить процесс резонансной ионизации. Примером тому может служить работа [130], где на примере системы $\text{Co}-\text{Pd}(111)$ показан переход от двух- к одноэлектронному механизму при дезактивации атомов Ne^* . Экспериментальный материал по взаимодействию метастабильных атомов с покрытой адсорбатом поверхностью металлов достаточно велик и представлен большим количеством работ [127, 128, 131-135].

Особый интерес вызывают результаты работы [135]. В ней исследовано влияние природы и структуры адсорбированных слоев на механизм дезактивации атомов $\text{Ne}(2^1s)$. Показано, что на чистой и покрытой адсорбированными в мостиковом положении молекулами CO или NO поверхности $\text{Ni}(111)$ дезактивация метастабильных атомов происходит по механизму резонансной ионизации с последующей оже-нейтрализацией. При больших заполнениях адсорбатом, когда адсорбированные молекулы расположены нормально к поверхности, дезактивация происходит по одноэлектронному оже-механизму. Адсорбированные слои C_2H_4 и H_2O на $\text{Ni}(111)$ тушат атомы $\text{Ne}(2^1s)$ исключительно по двухэлектронному механизму, а в случае адсорбции NH_3 одновременно реализуются оба механизма дезактивации. На основании приведенных данных авторы работы делают вывод, что характер дезактивации метастабильных атомов на поверхности металла, покрытой адсорбатом, определяется степенью удаления электронной плотности валентных электронов адсорбата от решетки металла.

Присутствие адсорбированных слоев влияет также на другие параметры взаимодействия метастабильных атомов с поверхностью металлов. В работе [136] показано, что присутствие на поверхности $\text{W}(110)$ адсорбированного слоя кислорода увеличивает коэффициент отражения метастабильных атомов гелия. Отражение носит незеркальный характер и усиливается при увеличении угла падения первичного пучка. В ряде работ [132, 136, 137] есть указания на то, что присутствие адсорбированных слоев вызывает увеличение квантового выхода эмиссии электронов из металла под действием метастабильных атомов инертных газов.

В литературе, посвященной взаимодействию метастабильных атомов инертных газов с поверхностью металлов, вопросом, вызывающим наибольшие противоречия, является отражение в возбужденном состоянии. Оценки коэффициентов отражения метастабильных атомов у разных авторов расходятся на несколько порядков. В ранних работах, где авторы использовали интенсивные пучки метастабильных атомов с высокой кинетической энергией, были получены большие значения коэффициентов отражения. Так, Олифант [120] определил, что в его условиях коэффициент отражения Ne^* от Mo увеличивается от 0,05 до 0,5 при изменении энергии порождающих метастабильные атомы ионов от 2100 до 120 эВ. В работе Грина [138] сообщается, что коэффициент отражения Ne^* от Mo составляет 0,4 - 0,75 в интервале энергий порождающих ионов 300 - 1100 эВ. В более поздних работах с использованием относительно малоинтенсивных пучков метастабильных атомов с тепловой энергией были получены гораздо меньшие значения коэффициентов отражения. Так, в работе Аллисона с соавт. [137] определены коэффициенты отражения $\text{Ne}(2^1,3S)$, $\text{Ne}(^3P_{0,2})$ и $\text{Ar}(^3P_{0,2})$ от поверхности нержавеющей стали, они составляют 0,01, 0,02 и 0,03 соответственно. В работе Конрада и др. [60] говорится, что отражение $\text{Ne}(2^1s)$ от чистых поверхностей $\text{Pd}(110)$ и $\text{Cu}(110)$ составляет не более 10^{-6} первичного потока возбужденных частиц. Присутствие адсорбированного слоя CO на $\text{Pd}(110)$ несколько увеличивает коэффициент отражения, но он и в этом случае не превышает 10^{-3} . В то же время в работе [136] сообщается о хорошо заметном отражении метастабильных атомов гелия от грани (110) вольфрама. По данным этих авторов, коэффициент отражения достигает 0,5 при больших углах падения пучка метастабильных атомов. Причина существующих расхождений кроется, по-види-

тому, в различии условий на поверхности, а также в разной степени воздействия на поверхность первичных пучков разной интенсивности.

Недостаточно ясна картина взаимодействия метастабильных атомов инертных газов с поверхностью полупроводников и диэлектриков. Литературные данные в этой области носят разрозненный характер, что связано в первую очередь с отсутствием удобных методов для изучения таких систем.

При взаимодействии метастабильных атомов с неметаллическими поверхностями в принципе возможна эмиссия электронов за счет процессов поверхностной ионизации Пеннинга. Такая эмиссия наблюдалась в экспериментах с молекулярными кристаллами ароматических соединений [139-143], с галогенидами щелочных металлов [144] и с селеном [145]. Однако во всех этих случаях образцы твердых тел представляли собой тонкие (до 500 Å) пленки, нанесенные на металлические подложки, причем в ряде случаев [141, 142] эти пленки являлись дисперсными поликристаллическими структурами. В то же время эмиссия электронов с массивных образцов пирекса [137] не наблюдалась. Между случаями тонких нанесенных на металл пленок и массивных образцов, по-видимому, существуют принципиальные различия в смысле эмиссии электронов под действием метастабильных атомов. В тонких образцах происходит быстрая релаксация наведенных зарядов за счет туннелирования электронов из металлической подложки. При этом поток метастабильных атомов не должен сильно менять электронные свойства поверхности мишени. В случае же массивных образцов релаксация зарядов происходит медленно. Даже если в первые моменты времени под действием метастабильных атомов и может наблюдаться эмиссия электронов, то этот процесс должен скоро прекратиться из-за изменения электронных свойств поверхности. Таким образом, эмиссионные методы не подходят для изучения дезактивации метастабильных атомов инертных газов на массивных неметаллических поверхностях.

В силу этих причин основная экспериментальная информация о взаимодействии метастабильных атомов с полупроводниками и диэлектриками относится к коэффициентам отражения, определяемым с помощью пучковых методик, и к коэффициентам гетерогенной дезактивации, определяемым в диффузионных условиях. Однако и здесь данные весьма скудны и противоречивы. Результаты, полученные методом атомных пучков, не согласуются с диффузионными экспериментами. Так, в работе [137] сообщается, что коэффициенты отражения метастабильных атомов He, Ne, Ar от поверхности пирекса имеют порядок 10^{-2} . По данным работы [60], при рассеянии на поверхности монокристаллов LiF и NaCl метастабильных атомов He и Ar отражение не превышает 10^{-4} , а в случае Ne - 10^{-2} . Крэйг и Дикинсон [146] установили, что возбужденные атомы He, Ne, Ar практически не отражаются от чистой грани (100) германита, но коэффициент отражения быстро растет при адсорбции на ней кислорода. В то же время Лисицин с соавт. [147] методом адсорбционной спектроскопии установил, что коэффициент гетерогенной дезактивации метастабильных атомов гелия 2^3s и 2^1s на стекле в условиях тлеющего разряда составляет 0,11 и 0,35, что соответствует 89- и 65-процентному отражению налетающих атомов. В работе [148] этим же методом дана оценка коэффициентов отражения от пирекса в условиях импульсного возбуждения газа. Она составляет $R_{отр} < 0,75$ для He(2^3s) и $0,15 < R_{отр} < 0,5$ для Ar(3^2P_2). В работе [46] по косвенным данным сделана оценка коэффициента отражения атомов Ar(3^2P_2) от поверхности кварца в послесвечении разряда, она составля-

ет $R_{отр} < 0,5$. Группой канадских авторов [44, 149] получены радиальные профили распределения плотности метастабильных атомов Ar(3^2P_2) при возбуждении газа безэлектродным высокочастотным разрядом. Профили эти почти однородны, и, хотя авторы не пытались оценить коэффициенты гетерогенной дезактивации в этом случае, логично предположить, что они достаточно малы.

Как видно из приведенных данных, два упомянутых выше метода определения коэффициентов отражения метастабильных атомов от неметаллических поверхностей дают принципиально разные результаты. Для того чтобы понять причину такого расхождения, имеющейся в литературе информации недостаточно.

Еще более разительные расхождения получаются, когда в диффузионных условиях работают с малыми и очень малыми концентрациями возбужденных атомов. Так, применив очень чувствительный метод детектирования метастабильных атомов, основанный на принципе инициирования газового разряда, авторы работы [150] обнаруживали в газе присутствие метастабильных атомов спустя огромные времена после выключения возбуждающего разряда. Для гелия эти времена составляют тысячи, а для других инертных газов - сотни секунд, т.е. сравнимы с излучательными временами жизни. Этот результат соответствует ничтожно малым коэффициентам гетерогенной дезактивации. В работе [151] зафиксировано присутствие молекул N_2 и атомов Ar в долгоживущих метастабильных состояниях в потоках собственного газа на расстоянии до 450 см от источника при скорости потока 10 см/с. Этот результат также свидетельствует о малой эффективности гетерогенного тушения метастабильных состояний в условиях описанного эксперимента.

Заметим, что аналогичная ситуация возникла при изучении гетерогенной дезактивации электронно-возбужденных молекул N_2 . Так, в работе [152] высказывается мнение, что значения коэффициентов гетерогенной дезактивации $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0, 1)$ для всех поверхностей близки к единице. С другой стороны, Видауд с соотр. [59, 153] в своих экспериментах получили значения этих коэффициентов для платины и пирекса $3 \cdot 10^{-2}$ и $(1,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$ соответственно. Табачник и Шуб [154] исследовали гетерогенную гибель молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ на поверхности кварца методом обменно-люминесцентной спектроскопии. Авторы провели ряд экспериментов в широком (примерно четыре порядка) интервале концентраций активных частиц и пришли к выводу, что при концентрации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, превышающей 10^8 мол/см³, гетерогенная дезактивация идет с высокой эффективностью ($\gamma > 0,5$). При меньших концентрациях возбужденных молекул коэффициент гетерогенной дезактивации мал и составляет $7 \cdot 10^{-4}$. Причины такой концентрационной зависимости неясны, однако можно предположить, что она имеет место и в случае гетерогенного тушения метастабильных атомов инертных газов.

Отсутствие достаточного количества надежных экспериментальных данных определяет полную неясность в области понимания механизма передачи энергии при дезактивации метастабильных атомов инертных газов на поверхности полупроводников и диэлектриков. По-видимому, существует несколько возможных каналов передачи энергии в таких процессах. Преобладание того или иного канала определяется скорее всего конкретными свойствами пары возбужденная частица - поверхность. Например, Швейда с соавт. [155] методом ЭПР наблюдали в проточной системе образование радикалов на гидриро-

ванной поверхности MgO под действием возбужденных атомов гелия и аргона. В то же время авторы работы [156] предлагают экситонный механизм дезактивации атомов $He(^3P_2)$ на поверхности твердой ксеноновой матрицы. На возможность экситонного механизма дезактивации $Ar(^3P_2)$ на поверхности кварца указывают Табачник с соавт. [46]. Не исключается также возможность излучательной дезактивации метастабильных атомов вблизи поверхности за счет уширения уровней в поле поверхностного потенциала и безызлучательного перехода возбужденного электрона на разрешенный уровень [46, 126]. Обнаружение изменения электропроводности тонких полупроводниковых пленок под действием метастабильных атомов в работе [157] говорит о возможности передачи энергии в электронную подсистему твердого тела. Однако все эти упомянутые возможности изучены недостаточно и далеки от стадии теоретического рассмотрения.

Доин [158] теоретически рассмотрел отражение метастабильных атомов от поверхности твердого тела в рамках квантовомеханической модели, основанной на общих свойствах симметрии твердого тела. С точки зрения автора вероятность отражения метастабильного атома должна быть ничтожно мала вне зависимости от химической природы поверхности. Однако наличие дефектов и неоднородностей поверхности адсорбированных слоев должно приводить к резкому увеличению коэффициента отражения, и на сильно неоднородных поверхностях он может приближаться к соответствующему газофазному параметру.

На основе сделанного обзора литературы можно прийти к выводу, что взаимодействие метастабильных атомов инертных газов с поверхностью полупроводников и диэлектриков изучено недостаточно. Актуальным является изучение механизма передачи энергии электронно-возбужденных частиц твердому телу в таких процессах. Метод сенсорного детектирования МАИГ позволяет получить новую информацию о гетерогенном тушении метастабильных атомов, так как он сочетает высокую чувствительность с возможностью проводить измерения в диффузионных условиях.

5.7.2. Сенсоры метастабильных атомов инертных газов на основе структур Au/ZnO

Первая попытка детектирования МАИГ с помощью полупроводниковых сенсоров была предпринята в работе [157]. В качестве чувствительного элемента применялась спеченная поликристаллическая пленка ZnO , метастабильные атомы получали в неоне с помощью электронного удара. Было показано, что под действием МАИГ происходит необратимое увеличение электропроводности пленки ZnO . Однако полученные сигналы были малы, и это не позволило применить сенсорную методику для исследования процессов с участием метастабильных атомов.

Наиболее очевидным путем повышения чувствительности сенсоров к МАИГ является активация их поверхности добавками, активно взаимодействующими с метастабильными атомами и имеющими электронную связь с полупроводником. Такими добавками могут служить микрокристаллы металлов. Действительно, как было показано выше, тушение МАИГ на поверхности металлов идет с высокой эффективностью и сопровождается эмиссией электронов. Микрокристаллы металлов, нанесенные на поверхность полупроводника, имеют электронную связь с носителем [159]. Эти два обстоятельства позволяют

предположить, что активация микрокристаллами металла увеличивает чувствительность полупроводниковых пленок к метастабильным атомам.

Экспериментальное подтверждение этого предположения получено в работе [160]. В ней было исследовано влияние МАИГ на электропроводность чистых и активированных микрокристаллами золота пленок оксида цинка. Золото было выбрано в качестве активатора в силу его химической инертности и большой латеральной подвижности, что позволило получить островковые пленки на поверхности ZnO при комнатной температуре и таким образом избежать возможных металлургических процессов.

Эксперименты проводили с помощью установки, изображенной на рис. 5.19. В качестве источника МАИГ использовали разряд постоянного тока с раскаленным катодом в газонаполненном диоде 1. Рабочее давление газов (гелия, неона, криптона, ксенона) составляло 10^{-2} Тор, напряжение на электродах варьировали в пределах 10 – 80 В, ток разряда составлял 4 – 5 мА. Из зоны разряда метастабильные атомы диффундировали в измерительные камеры 2 и 3. Камера 2 представляет собой электрометрическую ячейку для измерения концентрации МАИГ по вторичной эмиссии электронов. Электроны выбивались из никелевого катода 4, покрытого распыленным в вакууме магнием, и собирались на коллектор 5. Камера 3 предназначена

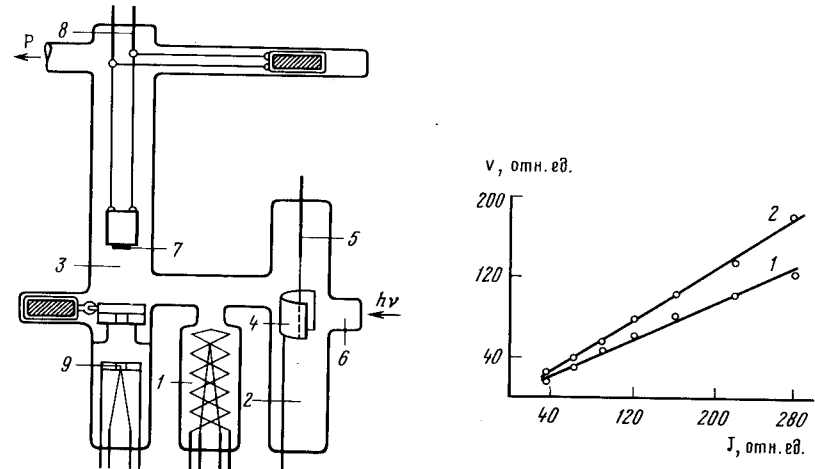


Рис. 5.19. Схема экспериментальной установки для исследования влияния метастабильных атомов инертных газов на электропроводность пленок Au/ZnO [160]

1 – источник возбужденных частиц; 2, 3 – измерительные камеры; 4 – магниевый катод; 5 – коллектор вторичных электронов; 6 – кварцевое окно; 7 – пленка ZnO ; 8 – скользящие контакты; 9 – распылитель Au

Соотношение между начальными скоростями v изменения электропроводности пленок ZnO с разной концентрацией золота на поверхности и током эмиссии вторичных электронов J с поверхности Mg под действием He^+ [160]

Концентрация Au растет в ряду 2 > 1

для отработки сенсорной методики детектирования МАИГ. Она включает в себя цилиндрический сосуд, по оси которого может передвигаться каретка с пленкой оксида цинка 7, а также отделенный стеклянным затвором распылитель золота 9. Электропроводность пленки измерялась с помощью мостовой схемы постоянного тока через скользящие платиновые контакты 8.

Предварительные опыты показали, что под действием МАИГ наблюдается очень слабый сигнал необратимого увеличения электропроводности пленки ZnO, аналогичный полученному в работе [157]. После нанесения на пленку микрочастиц Au картина меняется. При воздействии МАИГ на активированную металлом пленку ZnO наблюдается уменьшение электропроводности пленки, а после выключения источника МАИГ – его релаксация к исходному значению. Изменение электропроводности активированной золотом пленки ZnO под действием МАИГ примерно на два порядка превышает аналогичную величину для неактивированной пленки и достигает нескольких процентов от исходного значения.

Одновременно с сигналом изменения электропроводности пленки Au/ZnO регистрировался ток электронов, выбираемых метастабильными атомами из магниевого катода. Поскольку метод регистрации МАИГ по току вторичных электронов не является абсолютным в силу неопределенности квантового выхода, проводились относительные измерения. Концентрация МАИГ варьировалась путем изменения анодного напряжения на источнике активных частиц. Оказалось, что в случае гелия ток эмиссии вторичных электронов появляется в районе анодного напряжения 20 В, что примерно соответствует порогу возбуждения метастабильных атомов гелия. С увеличением анодного напряжения ток эмиссии растет, причем общий вид кривой аналогичен зависимости доли неупругих столкновений от энергии электронов, полученной в опытах Майер-Лейбница [161] по возбуждению гелия электронным ударом. Учитывая тот факт, что в разрядном источнике метастабильные атомы рождаются не только за счет прямого возбуждения электронным ударом, но и при переходах из лежащих выше возбужденных состояний и нейтрализации ионов, можно сделать вывод, что наблюдаемый в данном эксперименте ток вторичных электронов обусловлен взаимодействием метастабильных атомов гелия с поверхностью магния.

Сигнал изменения электропроводности Au/ZnO при изменении анодного напряжения источника также имеет порог появления в районе 20 В. При увеличении анодного напряжения начальная скорость изменения электропроводности Au/ZnO растет симбатно с током эмиссии электронов, выбиваемых метастабильными атомами гелия из магниевого катода. Значение тока эмиссии и начальных скоростей изменения электропроводности пленок Au/ZnO сопоставлены для разных концентраций метастабильных атомов He на рис. 5.20. Как видно из рисунка, пропорциональность между этими величинами сохраняется во всем исследованном интервале концентраций, которая составляет в данном случае $10^5 - 10^6$ ат/см². Из сопоставления прямых 1 и 2 следует, что пропорциональность не нарушается при изменении концентрации нанесенного золота.

Учитывая тот факт, что ток вторичных электронов пропорционален концентрации метастабильных атомов в газовой фазе [62], можно сделать вывод, что структуры Au/ZnO являются высокочувствительными пропорциональными

сенсорами метастабильных атомов гелия. Аналогичные результаты были получены и для других инертных газов.

Сенсорное детектирование МАИГ сопряжено с рядом методических сложностей, связанных с неселективностью возбуждения газовой фазы. При включении источника возбуждения газа в нем наряду с МАИГ рождаются и могут достигать источника другие активные частицы, также изменяющие электропроводность сенсора. Вопросы оценки таких паразитных явлений и выбора оптимального источника МАИГ рассмотрены в [39]. Были опробованы различные типы разряда (радиочастотный, СВЧ, разряд постоянного тока с раскаленным катодом) и оценен вклад в изменение электропроводности Au/ZnO следующих факторов:

- 1) попадание на пленку заряженных частиц;
- 2) оптическое излучение, проникающее из зоны возбуждения газа;
- 3) десорбция со стенок и активация в разряде химически активных загрязнений.

По результатам исследования сделан вывод, что наиболее удобным источником МАИГ для сенсорных измерений являются разрядные источники диодного типа, работающие в режиме разряда постоянного тока с раскаленным катодом.

Другой методической особенностью применения Au/ZnO-сенсоров на метастабильные атомы инертных газов является ограничение интервала рабочих температур. При нагреве до температур выше 500 К эти сенсоры необратимо теряют чувствительность к МАИГ. Причины потери чувствительности связаны с коалесценцией микрокристаллов Au, нанесенных на поверхность ZnO; они будут обсуждены ниже.

5.7.3. Механизм изменения электропроводности Au/ZnO-сенсоров под действием метастабильных атомов инертных газов

Изменение электропроводности Au/ZnO-сенсоров под действием МАИГ является сложным процессом, включающим стадию перестройки электронной подсистемы полупроводника за счет энергии возбуждения МАИГ, дезактивирующихся на их поверхности. Действительно, метастабильные атомы оказывают лишь незначительное влияние на электропроводность неактивированных пленок ZnO. В то же время максимальная чувствительность Au/ZnO-сенсоров к МАИГ реализуется в области поверхностных концентраций Au $10^{15} - 10^{16}$ ат/см², когда проводимость нанесенных островковых пленок Au шунтируется сравнительно низкоомной полупроводниковой подложкой. Таким образом, наблюдаемое на опыте изменение электропроводности Au/ZnO под действием МАИГ происходит за счет изменения электронных свойств полупроводника. Акцепторный характер сигнала говорит о том, что в данном случае характер изменений электронных свойств ZnO коренным образом отличается от сенсibilизации полупроводников красителями [63, 64] и должен описываться другим механизмом дезактивации.

Важная роль в этом механизме принадлежит нанесенным частицам металла. Такой вывод можно сделать из экспериментов по изучению гетерогенной дезактивации МАИГ на чистой и активированной микрокристаллами Au поверхностях стекла и оксида цинка [162]. Эксперименты проводились методом Смита, в качестве детекторов МАИГ использовались Au/ZnO-сенсоры. Результаты исследования сведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Поверхность	Весовая толщина пленки Au, нм	Средний размер частиц в пленке, нм	Доля поверхности, покрытая металлом	Коэффициент гетерогенной дезактивации γ		
				He [*]	Kr [*]	Xe [*]
Стекло	0	0	0	$7,5 \cdot 10^{-4}$ $2,2 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Au/стекло	0,2	4,0	0,13	0,20	-	-
Au/стекло	3,3	12,0	0,45	0,45	-	-
ZnO	0	0	0	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$
Au/ZnO	0,2	4,0	0,13	0,13	0,10	0,25
Au/ZnO	3,3	12,0	0,45	0,50	-	-

Из приведенных в таблице данных видно, что коэффициент гетерогенной дезактивации МАИГ на активированных золотом образцах на два порядка выше, чем на чистых, причем γ слабо зависит от природы подложки и метастабильной частицы. Обращает на себя внимание корреляция между значениями γ и долей поверхности образца, покрытой металлом островковой пленки. Логично предположить, что в описанном эксперименте микрокристаллы Au взаимодействуют с МАИГ так же, как массивное золото, т.е. практически каждое столкновение метастабильного атома с частицей Au приводит к дезактивации. В то же время взаимодействие МАИГ с поверхностью подложки в большинстве случаев приводит к отражению в возбужденном состоянии, подтверждением чему служит независимость результатов от химической природы подложки.

Следует отметить, что полученные в данной работе значения γ для чистых подложек весьма малы и не согласуются ни с коэффициентами отражения метастабильных атомов от поверхности стекла [137], ни со значениями γ , полученными в [147], однако существует согласие с данными работ [150, 151]. Причина расхождений может крыться в состоянии поверхности образцов. Так, в [163] показано, что прочно адсорбированная вода приводит к резкому увеличению активности стекла относительно тушения He^{*}. Поскольку вода является одним из основных компонентов вакуумной системы, не удивительно, что у разных экспериментаторов получаются разные результаты, тем более что существует концентрационная зависимость величины коэффициента гетерогенной дезактивации МАИГ.

Следующим шагом выяснения механизма тушения МАИГ на поверхности Au/ZnO явилось сравнительное исследование вторичной эмиссии электронов и изменения электропроводности активированных золотом пленок оксида цинка [164]. Исследуемая пленка ZnO была нанесена на внутреннюю поверхность кварцевой подложки, имеющей форму полого разомкнутого цилиндра. На оси цилиндра помещался коллектор электронов. Впеченные платиновые контакты позволяли подавать на пленку потенциал U_k , собирающий или задерживающий эмиттированные электроны, а также измерять электропроводность пленки. В

качестве источника метастабильных атомов использовался разряд постоянного тока с раскаленным катодом. Сначала проводились измерения с чистой пленкой ZnO, затем на ее поверхность наносилось золото с помощью калиброванного термического источника.

Эмиссии электронов с чистой поверхности ZnO под действием МАИГ не было обнаружено. После активации ZnO золотом на коллекторе был зарегистрирован электронный ток. На рис. 5.21,а приведены вольт-амперные характеристики коллектора электронов при воздействии на пленку Au/ZnO метастабильных атомов гелия разной концентрации. Напряжение $U_k = -30V$ соответствует полному сбору эмиттированных электронов, $U_k = +30V$ - полной их задержке. Концентрация атомов He^{*} задавалась анодным напряжением источника и возрастает в ряду $I < 2 < 3$. Из рисунка видно, что измеряемый ток растет с увеличением концентрации He^{*} в газовой фазе, причем максимум производной на кривых задержки лежит в районе $U_k = +15V$, что примерно соответствует разности энергии возбуждения He(³S) (19,82 эВ) и работы выхода золота (4,7 - 5,3 эВ) [165]. О точном совпадении говорить не имеет смысла ввиду неопределенности значения потенциалов в установке. На рис. 5.21,б показаны кривые задержки тока коллектора электронов при воздействии на пленку Au/ZnO метастабильных атомов He и Ne. На кривой 1 (Au/ZnO - He^{*}) максимум производной лежит в районе $U_k = +11V$, что соответствует разности энергии возбуждения He (16,6 эВ) и работы выхода Au. Приведенные экспериментальные данные убедительно показывают, что ток коллектора обусловлен эмиссией электронов с поверхности частиц золота, нанесенных на ZnO, под действием МАИГ. Большой интерес представляет зависимость тока вторичной эмиссии и сигнала изменения электропроводности Au/ZnO под действием МАИГ от количества золота.

Результаты измерений представлены на рис. 5.22. Кривая 1 описывает зависимость тока эмиссии электронов от концентрации Au на поверхности ZnO при постоянной концентрации атомов He^{*} в газовой фазе. Зависимость эта носит экстремальный характер с линейным нарастанием и максимумом при концентрации Au $0,9 \cdot 10^{17}$ ат/см². Для случая атомов Ne^{*} получается аналогичная зависимость с максимумом в той же точке. Из кривой 3 видно, что вблизи точки максимума тока эмиссии начинается резкий, более чем на три порядка спад сопротивления пленки Au/ZnO, связанный с коалесценцией островков Au и образованием сплошной металлической пленки на поверхности оксида цинка.

Зависимость начальной скорости изменения электропроводности Au/ZnO под действием He^{*} от поверхностной концентрации Au (кривая 2) также имеет ярко выраженный максимум в точке $2 \cdot 10^{16}$ ат/см². Обращает на себя внимание то, что точки максимумов кривых 1 и 2 разнесены по абсциссе почти на порядок, т.е. нет прямой корреляции между токами вторичной эмиссии и чувствительностью пленки Au/ZnO к метастабильным атомам.

Сравнение приведенных результатов с данными морфологического исследования островковых пленок золота на поверхности ZnO [166-168] привело к выводу, что максимум на кривой 1 связан с изменением геометрической поверхности островковой пленки Au по мере ее роста, а максимум на кривой 2 - с изменением среднего размера микрокристаллов в островковой пленке.

Полученная информация дала возможность предложить механизм взаимодействия МАИГ со структурами Au/ZnO, основанный на представлении об измене-

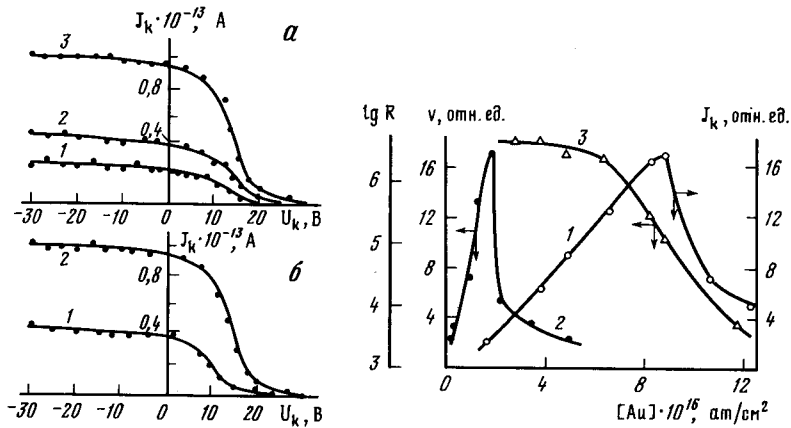


Рис. 5.21. Вольт-амперные характеристики коллектора вторичных электронов при воздействии на пленку Au/ZnO метастабильных атомов гелия различной концентрации (а) и метастабильных атомов неона (1) и гелия (2) (б) [164]

Рис. 5.22. Изменение параметров взаимодействия Au/ZnO с He* по мере увеличения концентрации нанесенного металла [164]
1 - ток внешней эмиссии электронов; 2 - начальная скорость сигнала электропроводности Au/ZnO под действием He*; 3 - полное сопротивление пленки Au/ZnO

нии характера взаимодействия нанесенных микрокристаллов металла с подложкой по мере увеличения ее размера.

Как известно [169, 170], золото образует с оксидом цинка контакты типа барьера Шоттки. Схематично зонная диаграмма такого контакта приведена на рис. 5.23. Оксид цинка представляет собой широкозонный полупроводник с примесью сверхстехиометрического цинка, обеспечивающей проводимость p -типа. Поликристаллические спеченные пленки ZnO характеризуются квазинепрерывным спектром поверхностных состояний и глубоких ловушек донорного типа в запрещенной зоне, которые оказывают влияние на формирование контакта металл-полупроводник, в частности вызывают закрепление уровня Ферми на поверхности. Так, в [171] было показано, что различные металлы, термически напыленные на поверхность ZnO, образуют выпрямляющие контакты с высотой барьера 0,3 - 0,5 эВ, причем высота барьера весьма слабо зависит от работы выхода нанесенного металла, что свидетельствует о большой плотности состояний в запрещенной зоне полупроводника вблизи поверхности раздела. В зоне обеднения барьера Шоттки часть глубоких ловушек за счет загиба зон выходит на уровень Ферми и отдает электроны в зону проводимости, приобретая при этом положительный заряд. Эмиссия электронов под действием метастабильного атома из частицы металла, образующей контакт с полупроводником, эквивалентна подаче на барьер положительного смещения. Загиб зон уменьшается, часть заряженных ловушек опускается ниже уровня Ферми и может захватить из зоны проводимости электрон за время пребывания

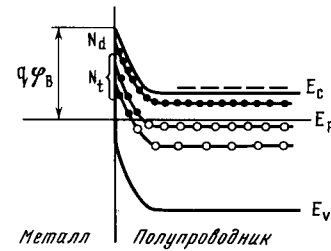


Рис. 5.23. Зонная диаграмма барьера Шоттки на границе раздела золото-оксид цинка

ния барьера в неравновесном состоянии. После компенсации наведенного заряда барьер переходит в исходное состояние, и ловушки, захватывая электрон, должны отдать их обратно в зону проводимости. Однако в силу явления замедленной релаксации [172], характерных для широкозонных пространственно-неоднородных полупроводников, этот обратный процесс идет много медленнее прямого, с временами релаксации в десятки и сотни секунд. Таким образом, за время взаимодействия структуры Au/ZnO с МАИГ происходит накопление электронов на ловушках. При этом заметно должна уменьшаться электропроводность полупроводника. После выключения источника МАИГ электропроводность сенсора, очевидно, должна отрелаксировать к исходному значению.

Математически эта модель может быть сформулирована следующим образом. Условие электронейтральности полупроводника, пренебрегая собственной проводимостью, может быть записано в виде

$$N_d + N_t - n_t = n_q, \quad (5.27)$$

где n_q - концентрация электронов в зоне проводимости; N_d - число ионизированных мелких доноров; N_t - число ионизированных глубоких ловушек в равновесном состоянии; n_t - число глубоких ловушек, захвативших электрон в процессе взаимодействия с МАИГ.

Скорость накопления заряда на ловушках прямо пропорциональна концентрации незанятых ловушек ($N_t - n_t$) и частоте взаимодействия частиц металла на поверхности ZnO с МАИГ, которая, в свою очередь, пропорциональна их концентрации в газовой фазе (N_m). Релаксация заряда на ловушках может быть описана мгновенным временем релаксации $\tau(t, T)$, являющимся в общем случае функцией времени и температуры. Уравнение, описывающее процесс перезарядки ловушек, имеет вид

$$\frac{dn_t}{dt} = - \frac{n_t}{\tau(t, T)} + AN_m(N_t - n_t), \quad (5.28)$$

где A - коэффициент пропорциональности.

Это уравнение легко интегрируется в квадратурах, а начальная скорость изменения электропроводности структуры Au/ZnO может быть получена в виде

$$\left. \frac{d\sigma}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = - \mu q N_t AN_m, \quad (5.29)$$

где q - заряд электрона; μ - подвижность электрона в зоне проводимости полупроводника.

Таким образом, находит объяснение экспериментальный факт пропорциональности начальной скорости изменения электропроводности Au/ZnO-сенсора

и концентрации МАИГ в газовой фазе. Описанный выше подход позволяет также объяснить зависимость чувствительности сенсора к метастабильным атомам от концентрации металла-активатора на поверхности полупроводника (см. рис. 5.22, кривая 2). При термическом напылении островковых пленок золота на оксид цинка при комнатной температуре насыщающая концентрация зародышей достигается при концентрации Au - 10^{15} ат/см² [167], и дальнейший рост пленки происходит за счет роста образовавшихся зародышей без заметного изменения их плотности [173]. На этом этапе число микрокристаллов на поверхности ZnO велико, а размеры их достаточно малы, так что изменение заряда частиц Au под действием МАИГ сильно влияет на состояние приконтактных областей полупроводника. Например, выбивание электрона из частицы размером несколько нанометров эквивалентно накладываемому на барьер смещению в несколько вольт. Рост отдельных стабильных островков увеличивает чувствительность Au/ZnO к МАИГ, так как растут размеры приконтактных областей и увеличивается вероятность попадания метастабильного атома в частицу металла.

Коалесценция микрокристаллов Au в островковой пленке происходит не только при увеличении концентрации металла, но и при термических отжигах. Она, по-видимому, и определяет отмеченную выше потерю чувствительности Au/ZnO-сенсоров при высокотемпературных прогревах.

Для дальнейшего обоснования предложенной модели были проделаны исследования, связанные с модификацией электронной подсистемы полупроводника [174, 175]. Одним из важных факторов является температура. Не влияя на процесс эмиссии электронов из металла под действием МАИГ, она сильно действует на процессы токопереноса в контактах металл-полупроводник. Оценить влияние температуры на взаимодействие МАИГ со структурами Au/ZnO можно следующим образом.

Скорость накопления электронов на ионизированных ловушках в зоне обеднения барьеров Шоттки в контактах Au-ZnO пропорциональна концентрации незанятых ловушек, частоте актов взаимодействия частиц металла с метастабильными атомами и вероятности захвата электрона на ловушку в единичном акте взаимодействия метастабильного атома с частицей металла.

Частота актов взаимодействия может быть оценена как

$$\eta = \frac{1}{4} N_m v_m \psi S_m N_n \quad (5.30)$$

где N_m - концентрация МАИГ в газовой фазе; v_m - их тепловая скорость; ψ - квантовый выход эмиссии электронов из частиц металла под действием МАИГ; S_m - средняя величина поверхности частицы металла; N_n - плотность частиц металла на поверхности полупроводника.

Вероятность заряжения ловушки при ионизации частицы металла метастабильным атомом можно характеризовать отношением времени пребывания барьера в неравновесном состоянии t_n к постоянной времени перезарядки ловушки τ_n .

Величина t_n есть время, необходимое для компенсации заряда, появляющегося на частице металла в результате ее взаимодействия с метастабильным атомом. Оно может быть оценено в рамках теории токопереноса через барьер [176] и в первом приближении имеет вид

$$t_n = \frac{ckg}{A^* qT} \exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (5.31)$$

где c - емкость контакта металл-полупроводник; k - постоянная Больцмана; T - температура; A^* - эффективная константа Ричардсона; g - коэффициент идеальности барьера; ϕ_b - высота барьера; q - заряд электрона.

Величина τ_n оценивается [177] как $\tau_n = (2c_n n_{q1})^{-1}$, где c_n - коэффициент захвата электрона ловушкой, n_{q1} - локальная плотность электронов в момент пересечения уровнем Ферми уровня ловушки при подаче на барьер прямого смещения.

На самом деле величины t_n и τ_n должны различаться от контакта к контакту в зависимости от условий на поверхности, глубины залегания и физической природы ловушек, т.е. требуется усреднение по всем микроконтактам металл-полупроводник и всем типам ловушек. Мы ограничимся предположением, что все барьеры и все ловушки одинаковы. Тогда можно записать коэффициент A во втором члене первой части уравнения (5.28), описывающем скорость накопления зарядов на ловушках как

$$A = b \exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (5.32)$$

где $b = (\alpha c k q v_m \psi S_m N_m c_n n_{q1}) / (2A^* T q)$ - коэффициент пропорциональности, слабо зависящий от температуры (α - постоянный множитель). Подставляя (5.32) в (5.31), получим в явной форме зависимость сигнала изменения электропроводности Au/ZnO сенсора под действием МАИГ от температуры:

$$\left. \frac{d\sigma}{dT} \right|_{T \rightarrow 0} = -\mu q N_t b N_m \exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (5.33)$$

Эксперименты, проделанные в [174], подтверждают справедливость уравнения (5.33). На рис. 5.24 представлены температурные зависимости начальной скорости изменения электропроводности пленки Au/ZnO под действием метастабильных атомов гелия и ксенона. Видно, что эти зависимости спрямляются в аррениусовских координатах, эффективная энергия активации отрицательна. Для случая гелия она имеет значение $0,38 \pm 0,03$ эВ, а для случая ксенона - $0,36 \pm 0,05$ эВ. Эти величины совпадают в пределах ошибки эксперимента, несмотря на большое различие энергий возбуждения He(³S)- и Xe(³P₂)-атомов. Логично заключить, что величина эффективной энергии активации действительно характеризует усредненную высоту барьера Шоттки на границе микрокристаллов Au с оксидом цинка.

Сделанный вывод подкрепляется также результатами экспериментов, связанных с предварительной адсорбцией на поверхности Au/ZnO химически активных газов (рис. 5.25). Адсорбция атомарного водорода (прямая 1), уменьшающая величину барьера, приводит к уменьшению как эффективной энергии активации, так и абсолютной величины сигнала изменения электропроводности пленки Au/ZnO под действием метастабильных атомов гелия. Обработка кислородом, повышающая барьер, вызывает увеличение тех же величин (прямая 3). Обработка активным азотом дает эффект, аналогичный кислородному.

Описанные результаты представляют также самостоятельный интерес в плане селективности Au/ZnO-сенсоров МАИГ. Поскольку сигнал изменения электропроводности полупроводниковых пленок, связанный с адсорбцией химически активных частиц, уменьшается с понижением температуры, а сигнал от МАИГ при этом растет, можно выбрать интервал температур, позволяю-

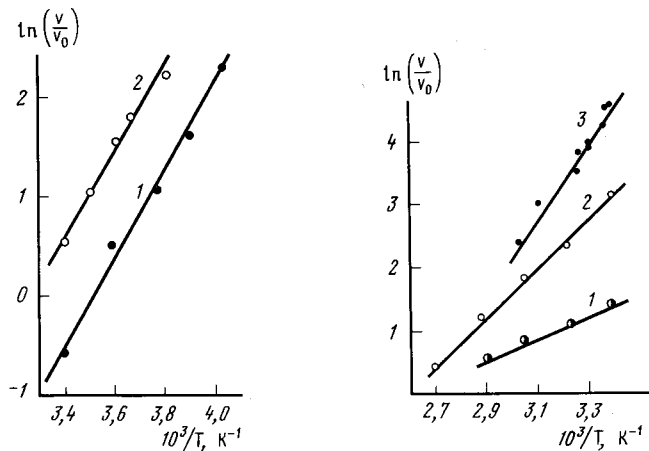


Рис.5.24. Температурная зависимость начальной скорости изменения электропроводности пленки Au/ZnO под действием метастабильных атомов гелия (1) и ксенона (2) [174]

Рис.5.25. Температурная зависимость начальной скорости изменения электропроводности пленки Au/ZnO под действием метастабильных атомов гелия при разной предварительной обработке [174]

- 1 - пленка обработана активным водородом;
- 2 - исходная пленка;
- 3 - пленка обработана активным кислородом

ший надежно детектировать метастабильным атомам на фоне других частиц.

Прямым доказательством участия глубоких ловушек в формировании сигнала Au/ZnO-сенсора являются эксперименты по совместному воздействию на сенсор МАИГ и оптического излучения [175]. Если облучать структуру Au/ZnO светом в красной и ближней ИК-области, то можно достигнуть изменения концентрации ионизированных ловушек в поверхностной области полупроводника, избежав при этом эффектов, связанных с переходами зона-зона и инжекцией в полупроводник горячих электронов из металла [178,179].

Обозначим n_t^1 концентрацию незаряженных ловушек в области обеднения контактов микрочастица Au-ZnO в равновесных условиях. Под действием света они будут ионизироваться, отдавая электроны в зону проводимости полупроводника. Если обозначить концентрацию образующихся в этом процессе неравновесных ионизированных ловушек N_t^1 , то скорость их накопления при освещении выразится как

$$\left(\frac{dN_t^1}{dt}\right)_{\text{накопления}} = I \bar{\sigma} (n_t^1 - N_t^1), \quad (5.34)$$

где I - интенсивность падающего света; $\bar{\sigma}$ - сечение оптического возбуждения электронов с ловушек.

Одновременно идет процесс рекомбинации. Для нашего случая, когда уровень оптического возбуждения невелик, темп рекомбинации можно оценить

[180] как

$$\left(\frac{dN_t^1}{dt}\right)_{\text{рекомбинации}} = c_n N_t^1 n_q, \quad (5.35)$$

где c_n - коэффициент захвата электронов на ловушки; n_q - концентрация электронов в зоне проводимости. Стационарная концентрация неравновесных ионизированных ловушек при непрерывном освещении из (5.34) и (5.35) выразится как

$$(N_t^1)_{\text{ст}} = n_t^1 \left(1 + \frac{c_n n_q}{I \bar{\sigma}}\right)^{-1}. \quad (5.36)$$

Заметим, что все упомянутые в формулах параметры должны рассматриваться как некие усредненные величины, характеризующие в целом совокупность микрочастиц Au-ZnO на поверхности сенсора.

При воздействии МАИГ на освещенную Au/ZnO-пленку в перезарядке будут принимать участие не только равновесные ионизированные ловушки N_t^1 , но и ионизированные светом N_t^1 . Подставив в уравнение (5.28) вместо N_t^1 сумму $(N_t^1 + N_t^1)$, получим выражение для начальной скорости изменения электропроводности освещенной структуры Au/ZnO под действием МАИГ:

$$v = \frac{d\tau}{dt} \Big|_{t=0} = -\mu q A N_m \left[N_t^1 + \frac{n_t^1}{1 + c_n n_q / I \bar{\sigma}} \right]. \quad (5.37)$$

Здесь обозначения взяты из (5.28)

Подставив в (5.37) соответствующую темновым условиям величину $v_0 = -\mu q A N_m N_t^1$, получим

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \frac{n_t^1}{N_t^1} \left(1 + \frac{c_n n_q}{I \bar{\sigma}}\right)^{-1}. \quad (5.38)$$

Это выражение описывает зависимость сигнала изменения электропроводности Au/ZnO под действием МАИГ от интенсивности освещения. На рис. 5.26 представлена экспериментально полученная зависимость v/v_0 от интенсивности падающего света, относящаяся к взаимодействию пленки Au/ZnO с метастабильными атомами гелия. Видно, что в координатах $1/I - \left(\frac{v}{v_0} - 1\right)^{-1}$ указанная зависимость линейная, т.е. выражение (5.38) непротиворечиво описывает происходящее на опыте явление.

Суммируя итоги описанных исследований, можно представить следующий механизм взаимодействия МАИГ с активированной металлом поверхностью полупроводника. Тушение метастабильных атомов происходит в основном на микрочастицах металла, оно сопровождается эмиссией электронов в газовую фазу. Большая часть энергии возбуждения налетающих метастабильных атомов уносится в виде кинетической энергии вторичных электронов. Меньшая часть энергии благодаря сильной связи металл-носитель передается в электронную подсистему полупроводника. За счет этой энергии происходит перестройка пространственного заряда в областях обеднения контактов металл-полупроводник. В процессе этой перестройки имеет место захват электронов из зоны проводимости на глубокие ловушки в запрещенной зоне. После выключения потока МАИГ электронная подсистема полупроводника релаксирует в исходное состояние. Поскольку роль глубоких ловушек в полупроводнике играют дефекты структуры, примесные и адсорбированные атомы и молекулы, то следует

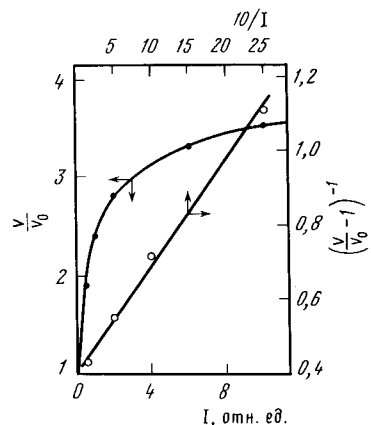


Рис. 5.26.
Зависимость начальной скорости изменения электропроводности пленки Au/ZnO под действием He^* от интенсивности света [175]

ожидать, что индуцированное тушением МАИГ изменение их зарядового состояния отразится на взаимодействии поверхности образца с другими составляющими газовой фазы, в частности на адсорбционных и каталитических свойствах. Возможность такого рода явлений надо учитывать при анализе гетерогенных плазмохимических реакций и других процессов с участием больших концентраций МАИГ.

Отметим, что описанная выше картина взаимодействия МАИГ с активированными металлами оксидами относится не только к структурам Au/ZnO. Аналогичных явлений возможно ожидать и для других пар металл-полупроводник, где микрокристаллы металла образуют барьерные контакты с носителем и имеют место процессы долговременной релаксации. В качестве иллюстрации этого положения можно привести работу [181], где изучено взаимодействие пленок Au/tiO₂ с метастабильными атомами гелия. В работе показано, что для пленок Au/tiO₂ характерны такие же сигналы изменения электропроводности под действием МАИГ, как и для пленок Au/ZnO, а также имеет место пропорциональность между начальной скоростью изменения электропроводности Au/tiO₂ и концентрацией МАИГ в газовой фазе. Дальнейшие исследования в области взаимодействия МАИГ с полупроводниками должны показать, насколько широк класс материалов для разработки сенсоров на метастабильные атомы и какой степенью общности обладает механизм тушения МАИГ на активированном золотом оксиде цинка.

5.8. Перспективы развития сенсорных методов детектирования электронно-возбужденных частиц

В предыдущих разделах рассмотрены примеры применения полупроводниковых сенсоров для изучения механизма гетерогенной дезактивации ЭВЧ. На этих примерах хорошо видны достоинства и недостатки сенсоров как приборов для научного исследования. К безусловным достоинствам относятся высокая чувствительность в сочетании со способностью работать в диффузионных условиях, малые габариты, простота аппаратного обеспечения. Основными недостатками сенсоров ЭВЧ являются низкая селективность, невозможность идентификации активной частицы по сигналу изменения электропроводности, трудности при измерении абсолютных концентраций ЭВЧ.

Сочетанием положительных и отрицательных качеств определяется место,

которое может занять метод полупроводниковых сенсоров в ряду других экспериментальных методов физической химии, а также перспективы его развития.

Бурное развитие в последние годы высокочувствительных методов анализа поверхности и газовой фазы (электронная спектроскопия поверхности, время-пролетная масс-спектрометрия, термодесорбционный анализ и т.п.) создали благоприятные возможности для проведения сенсорных исследований. Высокая чувствительность современной аппаратуры сравнима с чувствительностью сенсоров, поэтому параллельное использование ее для калибровки сенсоров и идентификации активных частиц является весьма плодотворным. Например, появляется возможность сначала с помощью современных методик изучить тот или иной гетерогенный процесс в вакуумных условиях и провести калибровку сенсоров, а потом уже с помощью сенсоров продолжить исследование этого процесса в условиях высоких давлений, когда другие методы не могут быть применены.

Высокая чувствительность сенсоров дает возможность использовать при изучении гетерогенных процессов маломощные источники активных частиц, обладающие селективной генерацией. Таким образом можно исключить влияние газовой фазы на свойства поверхности, а также последовательно изучать взаимодействие с поверхностью тех или иных составляющих возбужденной газовой фазы.

Необходимым условием для широкого привлечения сенсоров к физико-химическим исследованиям является расширение круга детектируемых активных частиц. Среди перспективных направлений в этой области можно выделить разработку полупроводниковых детекторов на электронно-возбужденные молекулы ароматических соединений. Класс ароматических веществ весьма широк, и они играют важную роль во многих фотохимических процессах [3], здесь имеется большое количество задач, в которых применение сенсоров позволит получить новые оригинальные результаты. Первые шаги в этом направлении предприняты в работах [72,182]. В них показано, что сенсобилизация поверхности оксида цинка фталоцианинами металлов дает возможность пропорционально детектировать триплетные молекулы бензола и нафталина, а также изучены закономерности распространения возбуждения в парах материнского вещества. Оценен вклад гетерогенной составляющей диффузионной гибели электронно-возбужденных молекул бензола. К проблеме сенсорного детектирования ЭВЧ возникает проблема разработки сенсоров на колебательно-возбужденные молекулы (КВМ). Эти частицы обладают меньшим по сравнению с ЭВЧ запасом энергии, но роль их в физикохимии гетерогенных процессов велика, так как они рождаются в больших количествах в ходе термокаталитических реакций, в результате релаксации энергии ЭВЧ, при аккомодации газа на горячей поверхности. Первые работы [183-185], направленные на изучение взаимодействия с поверхностью полупроводниковых оксидов, дали обнадеживающие результаты. Оказалось, что колебательно-возбужденные молекулы кислорода и азота заметно меняют электропроводность пленок ZnO и NiO. Так же как в случае ЭВЧ, полярность сигнала изменения электропроводности сенсоров под действием КВМ может меняться в зависимости от температуры, что свидетельствует о конкуренции нескольких каналов релаксации энергии возбуждения КВМ. Такими каналами, очевидно, могут быть хемосорбция с переносом заряда, рождение фононов, выброс электронов с

поверхностных состояний и ловушек и т.п. Дальнейшие исследования в этой области, по-видимому, позволяют дать более исчерпывающую характеристику взаимодействия КВМ с поверхностью твердых тел и возможности их детектирования с помощью полупроводниковых сенсоров.

Главной проблемой полупроводниковых сенсоров на ЭВЧ является, конечно, повышение их селективности. Выше уже обсуждался метод повышения селективности сенсоров путем внесения поверхностных добавок. Существует еще один путь повышения селективности, он состоит в использовании для приготовления сенсоров не чистых элементов и соединений, а композиционных материалов и более сложно организованных структур. Этот путь развития сенсорной технологии весьма трудоемок, многообещающ, но, к сожалению, мало исследован. В настоящее время более перспективным, по-видимому, является метод селективного сенсорного детектирования ЭВЧ, основанный на использовании комплексных датчиков. Такой датчик состоит из нескольких сенсоров, имеющих чувствительность к разным компонентам газовой фазы. Одновременное измерение сигналов всех сенсоров и обработка информации на ЭВМ в принципе позволяют определять концентрации сразу нескольких активных частиц в газовой фазе. Стремительное развитие микроэлектроники и вычислительной техники позволяет надеяться на внедрение такого рода устройств в практику физико-химического эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калверт Дж., Питтс. Фотохимия. М.: Мир, 1968 671с.
2. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 504.
3. Борнтроп Дж., Кола Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 446с.
4. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1977. 657с.
5. Breit G., Teller E. // *Astrophys. J.* 1940. Vol. 91. P. 215-223.
6. Gold M.F. // *Gas Kinet. and Energy Transfer.* 1977. Vol. 2. P. 123-174.
7. Drake G.W.F., Victoe G.A., Dalgarno A. // *Phys. Rev.* 1969. Vol.180. P. 25-31.
8. Drake G.W.F. // *Phys. Rev. A.* 1971. Vol. 3. P. 908-923.
9. Small-Warren N.E., Chin L.-Y., C. // *Ibid.* 1975. Vol. 11. P. 1777-1785.
10. Schofield K. // *J. Phys. and Chem. Rev. Data.* 1979. Vol. 8. P. 723-834.
11. Zipf E.C. // *Canad. J. Chem.* 1969. Vol. 47. P. 1863-1878.
12. Nowak G., Borst W.L., Fricke J. // *Ibid.* A. 1971. Vol. 3. P. 908-916.
13. Badger R.M., Wright A.C., Whitlock R.F. // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43. P. 4191-4197.
14. Nicholls R.W. // *Amer. Geophys.* 1964. Vol. 20. P. 144-156.
15. Борисевич Н.А., Грузинский В.В. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. С. 852-857.
16. Parmenter C.S., Ring B.L. // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. P. 1998-2010.
17. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шаховердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311с.
18. Фуголь И.Я., Пахомов П.Л. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 866-875.
19. Пахомов П.Л., Резников Г.П., Фуголь И.Я. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. С. 10-21.
20. Звельто О. Физика лазеров. М.: Мир, 1979. 375с.
21. Ветчинин С.П., Раковец А.А. Влияние элементарных процессов, протекающих с участием метастабильных частиц, на характеристики тлеющего разряда: Препр. Ин-та высоких температур АН СССР. М., 1982.
22. Singlet Oxygen. N.Y.: Acad. press, 1979. 573р.
23. Разумовский С.Д. Кислород - элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979 304с.

24. Wright A.N., Winkler C.A. Active nitrogen. N.Y., L.: Acad. press, 1968. 542р.
25. Палагина Л.А., Смирнов Б.М., Чибисов М.И. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 340-348.
26. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310с.
27. Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М.: Энергоиздат, 1982. 232с.
28. Donovan R.J. // *Prog. React. Kinet.* 1979. Vol. 10. P. 254-277.
29. Фуголь И.Я. // УФН. 1969. Т. 97. С. 429-463.
30. Spelling D.R. // *Chem. Phys. Lett.* 1968. Vol. 2. P. 346-349.
31. Young R.A. // *Canad. J. Chem.* 1966. Vol. 44. P. 1171-1178.
32. Meyer J.A., Klasterboer D.H., Sester D.W. // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 67. P. 2931-2935.
33. Мясников И.А., Григорьев Е.И., Цивенко В.И. // Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 161-205.
34. Табачник А.А., Шуб Б.Р. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1978. Т. 17. С. 59-72.
35. Smith W.V. // *J. Chem. Phys.* 1943. Vol. 11. P. 110-116.
36. Semenov N.N. // *Acta physicochim. URSS.* 1943. Т. 18. P. 93-97.
37. Wise H., Ablow C. // *J. Chem. Phys.* 1958. Vol.29. P. 634-639.
38. Motz H., Wise H. // *Ibid.* 1960. Vol. 32. P. 1893-1896.
39. Куприянов Л.Ю. Взаимодействие метастабильных атомов инертных газов с чистой и активированной металлами поверхностью окислов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1985. 140с.
40. Рыский М.Е., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 1982. Т.1. С. 212-219.
41. Dickens P.G., Schofield D., Walsh J. / *Trans. Faraday Soc. Pt. II.* 1960. Vol. 56. P. 225-234.
42. Milatz J.M.W., Ornstein L.S. // *Physika.* 1935. Vol. 2. P. 355-362.
43. Kolts J.H., Setser D.W. // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 68. P. 4848.
44. Moison M., Pantel R., Richard A. // *Canad. J. Phys.* 1982. Vol. 60. P.379-392.
45. Cook J.M., Miller T.A., Bondybey V.E. // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol.68. P. 2001-2004.
46. Табачник А.А., Уманский С.Я., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 938-945.
47. Delchar T.A., McLennon D.A., Landers A.M. // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. P. 1779-1787.
48. Van Dyck R.S., Jonson C.E., Shugart H.A. // *Ibid. Lett.* 1970. Vol. 25. P. 1403-1405.
49. Woodworth J.R., Moos H.W. // *Ibid. A.* 1975. Vol. 12. P. 2455-2470.
50. Wieme W., Wieme-Lenaerts J. // *Phys. Lett.A.* 1974. Vol. A74. P. 37-43.
51. Wieme W. // *Physica B + C.* 1980. Vol. 98. P. 229-243.
52. Brechenridge W.H., Miller T.A. // *Chem. Phys. Lett.* 1972. Vol. 12. P. 437-441.
53. Fallick A.M., Mahan B.H., Meyers R.J. // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. P. 1837-1842.
54. Оркин В.Л., Чайкин А.М. // Кинетика и катализ. 1979. Т.20. С. 1367-1459.
55. Holin A., Vidal B., Goudman P. // *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976. N 23. P. 960-966.
56. Corey E.J., Taylor W.C. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86. P. 3880-3896.
57. Scheffter J.R., Ouch D.M. // *Tetrahedron Lett.* 1970. N 3. P. 223-227.
58. Cairas R.B., Samson I.A.R. // *Ibid. A.* 1965. Vol. 139. P.1403-1411.
59. Vidaud P.H., von Engel A. // *Proc. Roy. Soc.* 1969. Vol. 313. P.531-547.
60. Conrad H., Ertl G., Kuppers J. et al. // *Surface Sci.* 1982. Vol. 117. P. 98-105.
61. McLennon D.A., Delchar T.A. // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. P. 1772-1777.
62. Dunning F.B. // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1972. Vol. 5. P. 263-267.
63. Теренин А.Н. Избранные труды. Л.: Наука, 1974. Т. 2. 473с.
64. Винценц С.В., Кашкаров П.К., Киселев В.Ф., Платников Г.С. // ДАН АН СССР. 1983. Т. 268. С. 373-378.
65. Винценц С.В., Киселев В.Ф., Левшин Л.В. и др. // Там же. 1984. Т. 274. С. 96.
66. Мясников И.А., Завьялов С.А., Григорьев Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1840-1842.
67. Акимов И.А. // Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: Наука, 1977. С. 239-273.
68. Scheibe G., Dorr F. // *Bayer. Acad. Wiss. Math. naturwiss. Kl.* 1959. N 8. S. 183-198.

69. Kokado H., Nakayama I., Inoue E. // J. Phys. and Chem. Soc. 1971. Vol. 32. P. 2785-2793.
70. Мясников И.А., Большун Е.В. // ДАН АН СССР. 1978. Т. 240. С. 906-913.
71. Завьялов С.А., Мясников И.А. // Там же. 1981. Т. 257. С. 392-398.
72. Цивенко В.И., Мясников И.А., Большун Е.В., Николаева О.Ю. // Журн. Физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1314-1321.
73. Melin G.A., Madix R.J. // Trans. Faraday Soc. Pt. I. 1974. Vol. 67. P. 198-207.
74. Weinreb M.P., Manella G.G. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. P.4973-4984.
75. Шинкренко Н.В., Амесковский В.Б. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 406-443.
76. Ogryzlo E.A. // Photophysiology. 1975. Vol. 5. P. 35-42.
77. Шляхтинтох В.Я., Ивсанов В.Б. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С.202-237.
78. Arnold S.J., Finlayson N., Ogryzlo E.A. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 2529-2543.
79. Winer A.M., Bayes K.D. // Ibid. Vol. 70. P. 302-313.
80. Steer R.P., Ackerman R.A., Pitts J.N. // Ibid. 1969. Vol.51. P.843-853.
81. Clark I.D., Wayne R.P. // Chem. Phys. Lett. 1969. Vol. 3. P. 93-97.
82. Derwent R.C., Trush B.A. // Trans. Faraday Soc. Pt. I.1971. Vol. 67. P. 2036-2053.
83. Arnold S.J., Ogryzlo E.A. // Canad. J. Phys. 1967. Vol. 45. P 2053-2065.
84. Irod T.P.J., Wayne R.P. //Proc. Roy. Soc. London A. 1968. Vol. 308. P. 81-96.
85. Frankiewicz T.C., Berry R.S. //J. Chem. Phys. 1973. Vol.58. P.1787-1799.
86. Giachard O.J., Marris G.W., Wayne R.P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. 1976. Vol. 72. P. 619-630.
87. Wayne R.P. // Adv. Photochem. 1969. Vol. 7. P. 311-337.
88. Furukawa K., Gray E.W., Ogryzlo E.A. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1970. Vol. 171. P. 175-187.
89. Ryskin M.E., Shub B.R. // React. Kinet. and Catal. Lett. 1981. Vol. 17. P. 41-45.
90. Рыскин М.Е., Черныш В.И. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму катал. реакций. М., 1986. Ч.2 С. 358.
91. Рыскин М.Е. Гетерогенная дезактивация синглетного кислорода на поверхности металлов и диэлектриков: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1983. 113с.
92. Ryskin M.E., Shub B.R., Pavlicek J., Enor S. // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 99. P. 140-143.
93. Мясников И.А., Цивенко В.И., Якуничев М.В. //ДАН СССР. 1982. Т.267. С. 873-881.
94. Якуничев М.В., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. Физ. химии. 1985. Т. 59. С. 873-875.
95. Григорьев Е.И., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. 1981. Т.55. С. 1840-1847.
96. Григорьев Е.И., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. 1982. Т.56. С. 1748-1756.
97. Bader L.W., Ogryzlo E.A. // Discuss. Faraday Soc. 1964. N 37. P.46-59.
98. Whitlow S.H., Findlay F.D. //Canad. J. Chem. 1967. Vol. 45. P.2087-2099.
99. Young R.M., Werly K., Martin R.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. Vol. 93. P.5774-5790.
100. Григорьев Е.И. Фотосенсибилизированное образование и гибель синглетного кислорода в гетерогенных системах твердое тело-газ: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1982. 112с.
101. Завьялов С.А., Мясников И.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Газовый анализ в охране окружающей среды" (23-25 нояб. 1981 г.). Л., 1981. С. 18.
102. Григорьев Е.И., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. Физ. химии. 1983. Т.57. С. 505-513.
103. Egorov V.I., Gershenson Yu.M., Rosenshtein V.B. // Chem. Phys. Lett. 1973. Vol. 20. P. 77-79.
104. Ковалецкий С.А., Шуб Б.Р. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1977. Т. 17. С. 29-36.
105. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408с.
106. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290с.
107. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. // Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1977. Т. 17. С. 36-46.
108. Якуничев М.В., Цивенко В.И., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1986. Т. 60. С. 1017-1021.
109. Мясников И.А. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1975. Т. 20. С. 19-32.
110. Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М. // Журн. Физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2490-2495.
111. Завьялова Л.М. Особенности адсорбции синглетного кислорода на поверхности тел различной природы: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1988. 108с.
112. Завьялова Л.М., Мясников И.А., Завьялов С.А. // Журн. Физ. химии. 1987. Т. 61. С. 473-479.
113. Завьялова Л.М., Мясников И.А., Завьялов С.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 473-476.
114. Завьялов С.А., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2616-2619.
115. Григорьев Е.И., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. с. 1558-1563.
116. Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1245-1253.
117. Canva J.I., Bandy C., Douzan P., Bourlon J.C.R. // C.r.Acad. Sci. C. 1969. Vol. 268. P. 1027-1033.
118. Ушакова В.П., Корнейчук Т.П., Ройтер В.А., Жигайло Я.В. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 23. С. 191-195.
119. Асатян В.В. // Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 491-498.
120. Oliphant M.L.E. // Proc. Roy. Soc. London A. 1929. Vol. 124. p.228-242.
121. Oliphant M.L.E., Moon P.B. // Ibid. 1930. Vol. 127. P. 388-401.
122. Shekter S.S. // J. Exp. and Teor. Phys. (USSR) 1937. Vol. 7. P. 750-757.
123. Cobas A., Lamb W.E. // Phys. Rev. 1944. Vol. 65. P. 327-338.
124. Hagstrum H.D. // Ibid. 1954. Vol. 96. P. 336-365.
125. Hagstrum H.D. // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43. P. 1050-1054.
126. Boizian C. // Springer Ser. Chem. Phys. 1982. Vol. 17. P. 48-72.
127. Johnson J., Delchar T.A. // Surface Sci. 1978. Vol. 77. P. 400-407.
128. Roussel J., Bolzian C., Nowlone R., Reynand C. // Ibid. 1981. Vol. 110. P. 634-637.
129. Roussel J. // Phys. Scr. 1983. Vol. T4. P. 96-99.
130. Wang S.-W., Ertl G. // Surface Sci. 1980. Vol. 93. P. 75-79.
131. Conrad H., Ertl G., Kuppers J., Wang S.-W. // Ibid. 1979. Vol. 42. P. 1082-1085.
132. Bolzian C., Carot C., Nowlone R., Roussel J. // Surface Sci. 1982. Vol. 91. P. 313-318.
133. Conrad H., Ertl G., Kupper J. et al. // Ibid. 1982. Vol. 121. P. 161-166.
134. Bozso F., Yates J.T., Arias J., Metiu R.M. // J. Chem. Phys. 1983. Vol 78. Pt. 2 P. 4256-4263.
135. Bozso F., Arias J., Hanrahan G. et. al. // Surface Sci. 1984. Vol. 136. P. 257-261.
136. Tittle D.J., Delchar T.A. // Ibid. 1983. Vol. 103. P. 438-441.
137. Allisson W., Dunning F.B., Smith A.C.N. // J. Phys. B. Atom and Mol. Phys. 1972. Vol. 5. P. 1175-1183.
138. Greene D. // Proc. Soc. London B 1950. Vol 63. P. 876-882.
139. Shibata T., Hirooka T., Kuchitsu K. // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 30. P. 241-243.
140. Munakata J., Hirooka T., Kuchitsu K. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1978. Vol. 13. P. 219-222.
141. Munakata J., Ohno K., Harada Y. // J. Chem. Phys. 1980. Vol 72. P. 2880-2894.
142. Kubata H., Munakata J., Hirooka T., Kuchitsu K. // Chem. Phys. Lett. 1980. Vol. 74. P. 409-412.
143. Ohno K., Mutoh H., Harada Y. // Surface Sci. 1982. Vol. 115. P.128-133.
144. Munakata J., Hirooka T., Kuchitsu K. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1980. Vol. 18. P. 51-54.
145. Harada Y., Ozaki H., Ohno K. // Solid State Commun. 1984. Vol. 49. P. 71-78.
146. Craig J.H., Dickinson J.T. // J. Vac. Sci. and Technol. 1973. Vol.10. P. 319-326.
147. Лисицын В.Н., Проворов А.С., Чеботав В.П. // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 29. С. 226-328.

148. Sadeghi N., Pebay-Peyroula J.C. // J. phys. (France) 1974. Vol. 35. P. 353-359.
149. Pantel R., Ricard A., Moisan M. // Beitr. Plasmaphys. 1983. Bd. 23. S. 561-567.
150. Pejovic M.M., Mijovic B.J., Bosan Dj. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1983. Vol. 16. P. 149-160.
151. Bosan Dj., Lukic M.M. // VI Intern. Conf. Gas Discharge and their Appl., Edinburgh, 1980. L.;N.-Y., 1980. Pt. 2. P. 46.
152. Clark W.G., Setser D.W. // J Phys. Chem. 1980. Vol. 84. P.2225-2232.
153. Vidaud P.H., Wayne R.P., Yaron M., Engel A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. 1976. Vol. 72. P. 1185-1193.
154. Табачник А.А., Шуб Б.Р. // Хим. Физика. 1983. N. 2. С. 1242.-1247.
155. Svejda P., Haul R., Mihelic D., Schindler R.N. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1975. Vol. 79. P. 71-77.
156. Григорьев Е.И., Пшежецкий С.Я., Славинская Н.А., Трахтенберг Л.И. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. С. 519-523.
157. Панеш А.М., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1972. Т. 46. С.1902-1903.
158. Doyen G. // Surface Sci. 1982. Vol. 117. P. 85-97.
159. Милосердов И.В., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1979. Т. 53. С. 2330-2342.
160. Куприянов Л.Д., Цивенко В.И., Мясников И.А. // Там же. 1984. Т. 58. С. 1156-1162.
161. Maier-Leibnitz H. // Ztschr. Phys. 1935. Bd. 95. S. 499-506.
162. Куприянов Л.Д., Цивенко В.И., Мясников И.А. // Поверхность. 1983. N 9. С. 50-57.
163. Куприянов Л.Д., Мясников И.А. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии низких температур (Москва, 21-23.12.88). М.:Изд-во МГУ, 1988. С. 204.
164. Куприянов Л.Д., Цивенко В.И., Мясников И.А. // Поверхность. 1985. N 10. С. 78-84.
165. Ривьере Х. Работа выхода металлов. Поверхностные свойства твердых тел. / Под ред. М.Грина. М.: Мир, 1972. С. 193-247.
166. Sodomka L., Chudoba T. // Czechosl. J. Phys. B.1981. Vol.31. P.895-899.
167. Albert-Polacek K., Wasserman E.R. // Thin Solid Films.1976. Vol.37. P. 65-71.
168. Kazmerski L.L., Racine D.M. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P.791-795.
169. Nevill R.C., Mead C.A. // Ibid. 1970. Vol. 41. P. 3795-3799.
170. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1973. 386с.
171. Рабаданов Р.А., Гусейханов М.К., Алиев И.Ш., Семилетов С.А. // Изв. вузов. Физика. 1981. Т. 24. С. 72-75.
172. Шейкман М.К., Шик А.Я. // Физика и техника полупроводников. 1976. Т. 10. С. 209-233.
173. Трусов Л.И., Хомянский В.А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 310с.
174. Куприянов Л.Д., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Поверхность. 1985. N 11. С. 39-46.
175. Куприянов Л.Д., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Там же. 1985. N 12. С. 122.
176. Роберик Э.Х. Контакты металл - полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 206с.
177. Roberts G.I., Gowell C.R. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41. P. 1767-1773.
178. Norrman S., Anderson T., Granquist C.G., Hundery O. // Phys. Rev.B. 1978. Vol. 18. P. 674-687.
179. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456с.
180. Бонч-Бруевич В.Л., Камиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 673с.
181. Куприянов Л.Д., Цивенко В.И. // Журн. Физ. химии. 1987. Т. 61. С. 828-837.
182. Цивенко В.И., Мясников И.А., Николаева О.Ю., Большун Е.В. // Там же. С. 2729-2738.
183. Гутман Э.Е., Рыльцев Н.В., Казаков С.А., Мясников И.А. // Хим. Физика. 1984. Т. 3. С. 1625-1638.
184. Казаков С.А., Мясников И.А., Рыльцев Н.В., Гутман Э.Е. // Там же. 1986. Т. 5. С. 31-44.
185. Гутман Э.Е., Мясников И.А., Казаков С.А., Рыльцев Н.В. // Там же. С. 386-397.
186. Панеш А.М., Мясников И.А. // Журн. Физ. химии. 1971 Т. 45. С. 261-264.
187. Панеш А.М., Мясников И.А. // ДАН СССР. 1971. Т. 200. С. 1136-1141.
188. Witlow S.H., Findlay F.D. // Canad. J. Chem. 1967. Vol. 45. P.2087-2099.
189. Белова И.Д., Завьялов С.А., Рогинская Д.Е. // Журн. Физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2338-2342.
190. Elias L., Ogryzlo E.A. // Canad. J. Chem. 1959. Vol. 37. P. 1680-1695.
191. Arnold S.S., Cubo M., Ogryzlo E.A. // Adv. Chem. Ser. 1968. Vol.77. P. 133-156.
192. Sterens B., Perez S.R. // Mol. Photochem. 1974. Vol. 6. P. 136-143.

Исследование эмиссии адсорбированных активных частиц с поверхности твердых тел под влиянием различных факторов наиболее полно характеризует широкие возможности метода ППС для изучения до сих пор известного физико-химического явления, а также подчеркивает ряд трудностей, которые приходится преодолевать в процессе идентификации этих частиц. Кроме того, на указанных примерах иллюстрируются методические приемы ППС для решения более сложной аналитической задачи.

6.1. Эмиссия предварительно адсорбированных активных частиц с разупорядоченной поверхности твердых тел

Круг явлений, сопровождающихся вылетом активных частиц в газовую фазу, весьма разнообразен. Это в первую очередь гетерогенно-гомогенные реакции, когда вылет активных частиц в газовую фазу происходит за счет энергии химической реакции [1], термодесорбция атомов и радикалов из хемосорбированного слоя [2,3], фотостимулированная десорбция активных частиц [4], экзотермия ионов и электронов [5], разнообразные эмиссионные явления, сопровождающие разрушения твердых тел, и т.д. Из этого разнообразия явлений представляется интересным выделить эмиссию предварительно адсорбированных активных частиц.

Из общих соображений следует, что адсорбированным активным частицам энергетически более выгодно вначале рекомбинировать, а затем десорбироваться в виде нейтральной молекулы. В связи с этим при нагревании адсорбента вследствие поверхностной рекомбинации вероятность эмиссии атомов и радикалов невелика. В [6,7] оценена возможность обнаружения короткоживущих сильно связанных с поверхностью промежуточных продуктов гетерогенно-каталитической реакции методом флеш-десорбции. Авторами рассмотрены два конкурирующих процесса, протекающих при нагревании катализатора, — десорбция промежуточных продуктов и превращение их в конечные продукты. Выполненные в этих работах оценки позволяют сделать вывод, что для реальных каталитических систем скорости десорбции и превращения промежуточных продуктов в конечные продукты будут сравнимы при скорости нагрева катализатора 10^{10} – 10^{11} град/с, тогда как в обычных экспериментах по флеш-десорбции скорости нагрева составляют 10^3 – 10^4 град/с (10^{10} – 10^{11} град/с достижимы только с помощью мощных лазеров). Поэтому эмиссию активных частиц тела можно ожидать с большей вероятностью в тех случаях, когда имеется малое заполнение поверхности адчастицами, слабая связь их с поверхностью адсорбента, а также по ряду причин затруднена их поверхностная миграция. Необходимая для выброса активных частиц энергия может быть локально подведена, например, фотонами, ионами, горячими атомами либо в элементарном химическом акте, а также в результате релаксации разупорядоченности в приповерхностных слоях твердого тела. В этих процессах выделяется значительная (до нескольких электрон-вольт) энергия, достаточ-

ная для разрыва связи активной частицы с поверхностью и выброса ее в объем.

О порядке величины этой энергии можно судить по тепловому эффекту образования и гибели точечных дефектов в твердых телах. В настоящее время разработан ряд экспериментальных методов определения энергии дефектов [8] — дилатомический, калориметрический, метод позитронной аннигиляции и т.д. Кроме того, разработаны теоретические методы вычисления энергии дефектов, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [8]. Из этих данных следует, что типичное значение энергии вакансий около 1эВ, а энергия образования межузельного атома 2 – 5 эВ. Таким образом, энергия, выделяющаяся при аннигиляции френкелевской пары, может достигать 5 – 6 эВ.

Еще большая энергия может выделяться в тех случаях перестройки поверхности, когда в ней участвуют сразу несколько атомов, квазиизолированных от поверхности. Порядок величины энергосвободы в подобных процессах можно оценить по разнице энергии основного состояния кластеров из нескольких атомов различной конфигурации. Подобные оценки выполнены квантовохимическими методами. Например, в [9] вычислена энергия основного состояния кластеров лития Li_3 (равносторонний треугольник), Li_4 (куб), Li_6 (объемно-центрированный куб), Li_{13} (октаэдр), Li_{13} (икосаэдр) в зависимости от величины межузельного расстояния. Из этих данных следует, что при достаточно больших размерах кластера энергия связи, рассчитанная на один атом, приближается к энергии когезии. Важным результатом является сильная зависимость энергии основного состояния от его конфигурации и величины межузельного расстояния. Например, для Li_{13} (икосаэдра) энергия основного состояния на 2 эВ меньше, чем для Li_{13} (октаэдра). При увеличении межузельного расстояния в кластере Li_4 на 1 Å от его равновесного значения энергия кластера возрастает на 7 эВ. При соединении двух четырехатомных кластеров лития в один восьмиатомный (а такая ситуация возможна на начальной стадии напыления тонкой пленки) выделится 2,92 эВ. Следует заметить, что в данной работе рассматривались только те симметрические конфигурации кластеров, которые из общих соображений обладают наименьшей энергией основного состояния. Перестройка несимметричных атомных конфигураций приведет к большим тепловым эффектам.

Очень тонкие свеженанесенные пленки вещества характеризуются высокой степенью дефектности, концентрация вакансий в них может достигать 10^{-3} [10]. Очевидно, что энергия, выделяющаяся при упорядочении таких пленок, окажет сильное влияние на свойства пленки и на характер взаимодействия ее с поверхностью подложки. Вполне возможно, что за счет этой энергии протекают некоторые специфические явления, так называемые конденсационно-стимулированные эффекты [11], когда наблюдается, например, аномально высокая взаимная растворимость конденсата и подложки.

6.1.1. Эмиссия атомарного водорода с поверхности аморфной сурьмы

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, в процессе упорядочения разупорядоченных адсорбентов выделяется энергия, достаточная для разрыва связей в поверхностных соединениях. Поэтому эмиссию предварительно адсорбированных активных частиц за счет релаксации разупорядоченности целесообразно изучать на заведомо разупорядоченных поверхностях. Весьма удобной

для подобных исследований представляется аморфная сурьма с адсорбированными атомами водорода. Свойства тонких пленок сурьмы изучались достаточно глубоко в связи с использованием их в практике изготовления фотокатодов [12].

Аморфная черная сурьма получается путем напыления ее в вакууме на стеклянную или кварцевую подложку, которая находится при комнатной и ниже температурах. Черная сурьма спонтанно переходит в серую кристаллическую сурьму. Кинетика кристаллизации серой сурьмы определяется температурой, а также наличием примесей. Адсорбированные газы, и в первую очередь кислород, сильно замедляют кристаллизацию, так что на воздухе она вообще прекращается [13]. В зависимости от толщины аморфной пленки кристаллизация сурьмы может продолжаться от нескольких часов до нескольких суток. Очень тонкие пленки (до 20 Å) всегда аморфны, тогда как толстые (свыше 20 мкм) всегда кристаллические. Если температура подложки, на которую производится напыление, 77 К, то пленки сурьмы, как правило, аморфны. При нагревании они кристаллизуются, причем температура интенсивной кристаллизации определяется толщиной пленки.

Важно отметить, что сурьма совершенно не реагирует с молекулярным водородом, но весьма охотно адсорбирует атомарный водород [13]. Эти свойства аморфных пленок сурьмы с адсорбированными атомами водорода делают их весьма удобными для изучения эмиссии атомарного водорода за счет упорядочения в пленках сурьмы.

Эксперимент проводился [14,15] в сосуде (рис. 6.1), состоящем из двух камер 1 и 2, разделенных плоским затвором 7. Если затвор закрыт, то атомы водорода, как показывает опыт, через него не проходят. Отметим, что к качеству затвора предъявляются жесткие требования. Ширина фланца должна быть не менее 10 мм, соприкасающиеся поверхности фланца и диска должны быть полированы по 14 классу чистоты. Мельчайшие частицы стекла, пыли, попавшие на эти поверхности, делают затвор проницаемым для частиц. В камере 2 располагается танталовая лодочка с заранее переплавленной в вакууме сурьмой, которая напыляется на стенки сосуда и на мишень 5 – кварцевую подложку с платиновыми контактами. Измерение сопротивления такой пленки во время и после напыления позволило судить о кинетике упорядочения сурьмяной пленки. В этой же камере располагалась танталовая или платиновая лента для пиролиза молекул водорода. Температура ленты контролировалась с помощью платина-платинородиевой термопары 9. В отдельных опытах атомы водорода получали с помощью безэлектродного разряда в водород. В качестве сенсора использовалась тонкая пленка оксида цинка – 6, которую можно было перемещать из камеры 1 в камеру 2 при помощи остекленного железного грузика 10 и магнита.

Из опыта следует, что после выключения источника атомов водорода и откачки прибора до давления 10^{-6} Тор при закрытом затворе сенсор не показывает никаких сигналов (сопротивление его не меняется) (рис. 6.2). Если затвор открыть (сенсор при этом находится в камере 1), то наблюдается слабое уменьшение сопротивления сенсора, что характерно для адсорбции на нем частиц – доноров электронов (донорный сигнал). При перемещении сенсора в камеру 2 и приближении его к поверхности пленки сурьмы наблюдается резкое усиление донорного сигнала. Перемещение сенсора в камеру 1 приводит к тому, что вновь регистрируется слабый донорный сигнал и

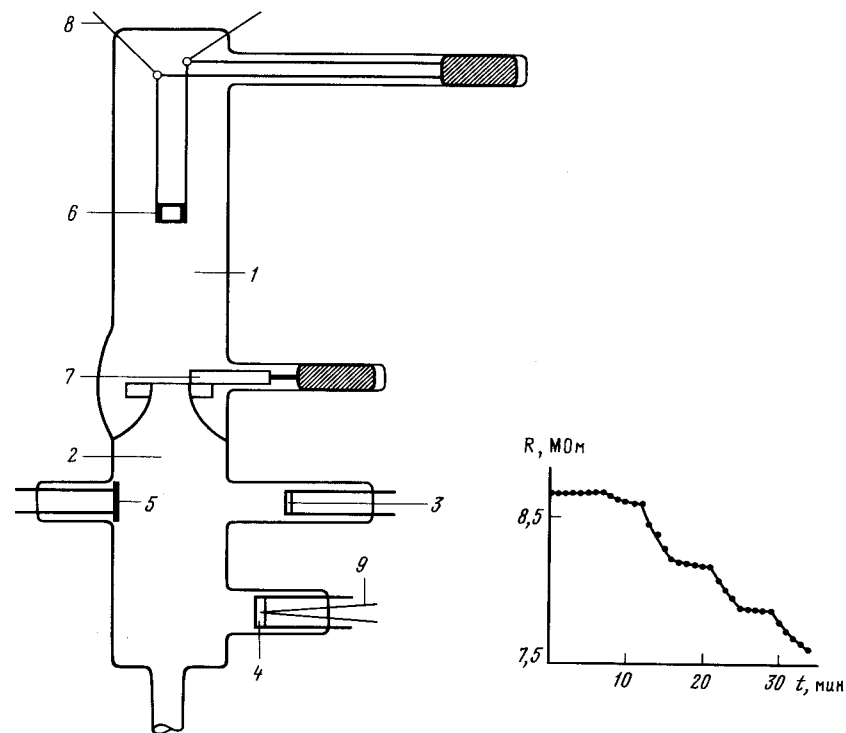


Рис. 6.1. Экспериментальный прибор для исследования эмиссии активных частиц
1, 2 – камеры; 3 – лодочка-испаритель; 4 – платиновая лента; 5 – мишень; 6 – подвижный сенсор; 7 – затвор; 8 – контакты; 9 – термопара; 10 – грузик для перемещения сенсора

Рис. 6.2. Показания сенсора в сосуде с пленкой сурьмы, обработанной n-атомами
При $t = 10, 20, 30$ мин сенсор приближается к поверхности пленки сурьмы. При $t = 15, 26$ мин сенсор переводится в прежнее положение

т.д. Такое явление может наблюдаться при комнатной температуре до нескольких суток с момента напыления сурьмяной пленки и адсорбции атомов водорода.

Очевидно, что для понимания обнаруженного эффекта в первую очередь нужно установить, какими частицами обусловлены сигналы сенсора. Эта задача решалась рядом специфических экспериментальных приемов, характерных для метода полупроводниковых сенсоров.

Из общих соображений следует, что в данной системе в газовой фазе могут находиться атомы водорода, атомы сурьмы, молекулы гидрида сурьмы и сурьмяноводородные радикалы. Поэтому необходимо проанализировать возможное влияние каждой из названных частиц на сопротивление полупроводникового сенсора в условиях опыта.

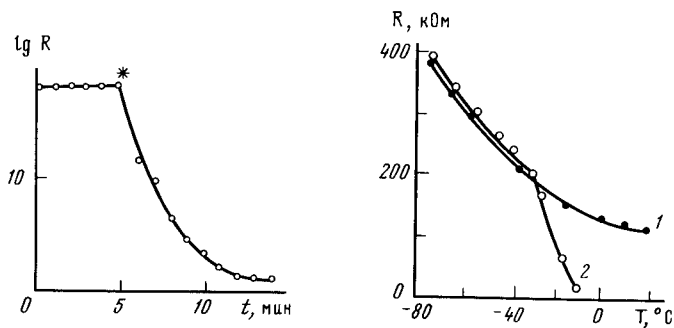


Рис. 6.3. Влияние гидрида сурьмы на сопротивление сенсора. Температура сенсора 23°С, при $t = 5$ мин производится напуск гидрида

Рис. 6.4. Температурные зависимости сопротивления сенсора
1 — в вакууме; 2 — в сосуде с гидридом сурьмы

Известно [16], что сурьма при комнатной температуре испаряется в виде молекул, молекулы же сурьмы, как следует из [17], не влияют на сопротивление сенсора из оксида цинка. К этому же выводу приводят опыты со свежовосстановленными сурьмяными пленки. Оказывается, что без предварительной адсорбции атомов водорода не удается наблюдать никаких сигналов сенсора, как это было в случае опыта (см.рис. 6.2). Сопротивление сенсора остается постоянным на любом расстоянии от поверхности пленки сурьмы. Следовательно, наблюдаемые на опыте сигналы сенсора не связаны с влиянием частиц сурьмы на сенсор.

Рассмотрим влияние гидрида сурьмы на сенсор. Еще в работах Паннета [18] было показано, что в процессе тлеющего разряда в водороде между сурьмяными электродами происходит синтез SbH_3 . Опыты [14,15] с SbH_3 , приготовленным по методике, аналогичной [18], с масс-спектрометрическим анализом гидрида, показали, что при воздействии гидрида сурьмы на сенсор наблюдается весьма интенсивное увеличение его электропроводности, если сенсор находится при комнатной температуре. Заметим, что в опыте (см. рис. 6.2) сенсор также находился при комнатной температуре. На рис. 6.3 показано изменение сопротивления сенсора из оксида цинка, вызванное взаимодействием с ним гидрида сурьмы: при $t = 5$ мин производится напуск SbH_3 . Однако если сенсор находится при температуре ниже -25°C , то при напуске гидрида сурьмы донорного сигнала сенсора не наблюдается.

На рис. 6.4 показано изменение сопротивления сенсора от температуры. Кривая 1 показывает зависимость сопротивления сенсора от температуры, когда сенсор расположен в откачанном приборе. Напуск гидрида сурьмы производится при -75°C , сопротивление его при напуске не меняется. При повышении температуры сенсора вплоть до -20°C влияния на его сопротивление гидрида сурьмы не наблюдается. Лишь при более высокой температуре можно заметить отклонение зависимости $R(T)$ от кривой 1, что связано с разложением SbH_3 на ZnO . Эти результаты позволили провести опыт по эмиссии н-атомов в специальном сосуде, когда Sb -пленка, обработанная н-атомами, находилась при комнатной температуре, а сенсоры — при -80°C ; при этом сенсор, как следует из изложенного выше, нечувствителен к гид-

риду сурьмы, но чувствительность его к атомам водорода еще велика. Окажется, что в этом случае удастся наблюдать сигналы, аналогичные сигналам в опыте рис. 2. Отсюда следует вывод, что в этом опыте показания сенсора не связаны с воздействием на него гидрида сурьмы.

Другим подтверждением сделанного вывода являются данные по кинетике донорного сигнала. Оказалось, что донорные сигналы сенсора можно наблюдать даже в течение 4 суток с момента напыления сурьмяной пленки и адсорбции на ней н-атомов. Время, за которое сигналы сенсора снижаются в 2 раза, доходит до 33 ч, тогда как полупериод распада SbH_3 на сурьмяной пленке составляет 6 ч [19]. В работах [14,15] гидрид сурьмы полностью разложился в сосуде с чистыми стенками (без предварительного напыления Sb -пленки) за 30 ч. Поскольку разложение SbH_3 — автокаталитическая реакция, ускоряющаяся образующимися в ходе разложения осадками [19], то очевидно, что в сосуде с уже имеющейся Sb -пленкой, как это было в опыте (см.рис. 6.2), разложение будет идти быстрее чем за 30 ч и сигналы сенсора, если бы они были связаны с гидридом сурьмы, было бы невозможно наблюдать в течение нескольких суток.

Таким образом, в результате серии опытов и анализов литературных данных получены доказательства, что в опыте рис. 6.2 сигналы сенсора не могут быть связаны с воздействием на него гидрида сурьмы.

В сосуде с Sb -пленкой и адсорбированными на ней атомами водорода, когда сенсор удален от поверхности Sb -пленки на 3 см, наблюдается, как и в опыте рис. 6.2, донорный сигнал сенсора. Этот сигнал полностью исчезает, если в сосуд напустить 100 тор азота или какого-нибудь инертного к пленке газа. Сигналы появятся вновь после его откачки (рис. 6.5). Такое явление характерно только для активных частиц, которые при данных условиях вследствие гетерогенной и гомогенной рекомбинаций не могут преодолеть расстояние между сенсором и сурьмяной пленкой, тогда как молекулярные продукты все равно бы достигли сенсора. Заметим, что через полированный затвор 7 (см.рис. 6.1), как показывает опыт, молекулярные продукты свободно проходят. Поэтому если бы сигналы сенсора определялись воздействием гидрида сурьмы или какого-либо другого молекулярного продукта, то сопротивление сенсора изменялось и при закрытом затворе, чего на опыте не наблюдалось. Следовательно, изменение сопротивления сенсора на оксиде цинка в опыте (см.рис. 6.2) может быть связано только с воздействием на него атомов водорода или сурьмяно-водородных радикалов.

Если предположить, что донорные сигналы сенсора связаны с адсорбцией сурьмяно-водородных радикалов, то адсорбированные на сенсоре радикалы SbH_2 по аналогии с радикалами NH , NH_2 [20] (а такая аналогия вполне уместна, поскольку гидрид сурьмы является гомологом аммиака) на пленке ZnO должны быть акцепторами электронов и, следовательно, увеличивать сопротивление сенсора. На опыте же с указанными частицами наблюдается уменьшение сопротивления сенсора. Далее, если все же предположить, что донорные сигналы сенсора все-таки связаны с влиянием сурьмяно-водородных радикалов, то на поверхности сенсора, зарегистрировавшего донорный сигнал в опыте (см. рис. 6.2), будут находиться следы сурьмы, которые можно обнаружить каким-либо другим способом, например с помощью атомно-абсорбционного анализа.

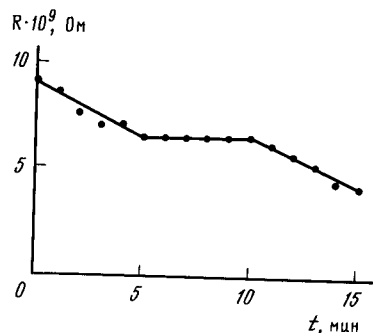


Рис. 6.5. Изменение сопротивления сенсора в сосуде с пленкой сурьмы, обработанной атомами водорода
При $t = 5$ мин производится напуск азота, при $t = 10$ мин - откачка

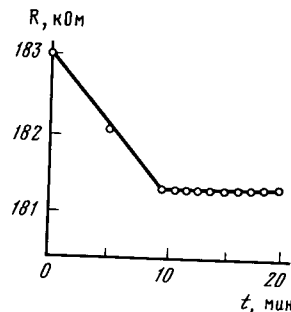


Рис. 6.6. Изменение сопротивления сенсора
При $t = 10$ мин производится напуск $0,1$ Тор этилена

Для повышения чувствительности атомно-абсорбционного анализа был изготовлен специальный сенсор с поверхностью, достаточной для того, чтобы общее количество сурьмы в результате адсорбции сурьмяно-водородных радикалов, которое можно оценить из изменения электропроводности сенсора, было доступно для атомно-абсорбционного анализа. Анализ сенсора показал отсутствие переноса сурьмы с анализируемыми частицами. А это означает, что в опыте (см. рис. 6.2) наблюдается вылет предварительно адсорбированных атомов водорода с поверхности аморфной сурьмы в ходе ее упорядочения.

Подтверждением этого вывода является опыт с напуском этилена в сосуд с сурьмяной пленкой, обработанной атомами водорода. Этот эксперимент является примером качественного химического анализа атомарного водорода. Известно [21], что захват молекулами этилена атомов водорода протекает с высокой скоростью, в результате чего образуются этильные радикалы. Последние адсорбируются на напыленном слое сурьмы при первом же соударении [22], что делает стационарную концентрацию радикалов столь малой, что они не могут влиять на сопротивление сенсора. На рис. 6.6 показано изменение сопротивления сенсора во времени в сосуде с сурьмяной пленкой и адсорбированными атомами водорода. В начальный момент времени наблюдается уменьшение сопротивления сенсора, обусловленного эмиссией атомов водорода. При напуске 10^{-1} Тор этилена сигналы сенсора мгновенно исчезают. Заметим, что напуск такого малого количества азота или инертного газа практически не влияет на показания сенсора.

Таким образом, только в результате использования разнообразных экспериментальных приемов, основанных на известных в литературе гетеро- и гомогенных реакциях, удалось решить поставленную аналитическую задачу и идентифицировать частицы, вылетающие в газовую фазу с поверхности сурьмяной пленки. Концентрация атомов водорода в газовой фазе в этом случае невелика (оценка по скорости изменения электропроводности сенсора дает величину порядка 10^6 см^{-3}), а поэтому и удается обнаружить это незначительное явление только благодаря уникальной чувствительности сенсора из оксида цинка.

С помощью этого сенсора удается установить причины эмиссии атомов водорода с поверхности аморфной сурьмы. Оказывается, что это явление характерно только для аморфной сурьмы в ходе ее кристаллизации. Серая кристаллическая сурьма неактивна в этом явлении. Адсорбция кислорода прекращает кристаллизацию и, как следствие, прекращает эмиссию атомов кислорода. Нагревание аморфной сурьмы с адсорбированными атомами водорода ускоряет ее упорядочение, а следовательно, при нагревании увеличивается интенсивность эмиссии атомов водорода. Эти опыты показали, что за вылет атомов водорода отвечают экзотермические стадии в процессе упорядочения аморфной сурьмы. Энергия, выделяющаяся в таких процессах, может быть достаточно большой. Например, при рекомбинации двух атомов сурьмы выделяется $71,8$ ккал/моль, при образовании трехатомной молекулы из двухатомной 129 ккал/моль [23] энергия разрыва связи Sb-Sb составляет 60 ккал/моль [24].

Интересно отметить, что эмиссия атомов водорода наблюдалась и в случае релаксации напыленных слоев платины и палладия в присутствии водорода при малых давлениях [25]. В этом случае авторы сравнивали изменение электропроводности сенсора, вызванное адсорбцией атомов водорода, вылетающих с метастабильной поверхности металлической пленки (рис. 6.7), с показаниями сенсора, обусловленными адсорбцией H -атомов, которые в калибровочном опыте получались путем пиролиза на горячей ленте. Такая методика позволила, во-первых, надежно идентифицировать тип частиц-доноров электронов, во-вторых, оценить величину потока нестационарной эмиссии H -атомов, что и дало возможность установить корреляцию между интенсивностью эмиссии H -атомов и энергией агрегации нанесенного металла.

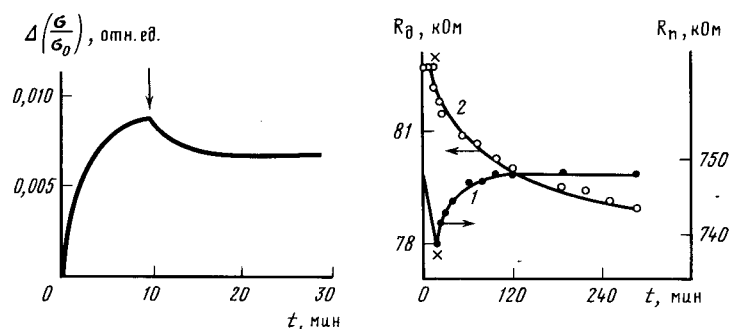


Рис. 6.7. Изменение электропроводности пленки оксида цинка под влиянием атомов водорода, эмиттированных с поверхности формирующихся слоев платины на поверхности оксида кремния при впуске молекулярного водорода

Стрелка указывает на начало откачки водорода
 $P_{\text{H}_2} = 6,7$ Па, $T_{\text{Pt}} = 533$ К, $T_{\text{ZnO}} = 293$ К

Рис. 6.8. Эмиссия атомов серебра
1 - изменение сопротивления сенсора-подложки; 2 - изменение сопротивления сенсора-детектора

6.1.2. Эмиссия атомов серебра в ходе их агрегации на твердых поверхностях

Как уже отмечалось в разделе 6.1, при упорядочении свеженанесенных твердых пленок наблюдается ряд своеобразных процессов, связанных с выделением энергии в ходе упорядочения (конденсационно-стимулированные эффекты). Вылет адсорбированных атомов серебра с поверхности подложки в газовую фазу после окончания напыления является примером такого процесса, который можно обнаружить и исследовать, по-видимому, только с помощью полупроводникового сенсора. Использование же сенсора в качестве подложки-носителя атомов в этом случае позволяет получить экспериментальные данные, с помощью которых можно сделать предположения о механизме этого процесса.

Эксперимент проводился в таком же приборе, что изображен на рис. 6.1. Подложка 5 имела внутренний подогреватель – платиновую пленку, нанесенную на тыльную сторону подложки. Подложка нагревалась за счет джоулева тепла при пропускании тока через платиновую пленку. Температура пленки контролировалась при помощи Pt-PtRh-термопары. Такая конструкция позволяла подогревать подложку выше 700°C, при этом температура в камере 1 существенно не менялась, а значит, не менялось сопротивление сенсора, что весьма важно для интерпретации его показаний. В некоторых опытах подложку можно было поворачивать разными сторонами по отношению к лодочке 3 с помощью остеклованного железного грузика и магнита. Если поверхность этих сторон подложки подвергалась разной механической обработке, то такая конструкция позволяла понять роль структуры поверхности в эмиссии атомов серебра.

Порядок проведения опытов был следующим [15,26]. После напыления определенной дозы серебра на подложку выключался подогрев лодочки с серебром, открывался затвор 7 и устанавливался сенсор напротив подложки так, чтобы поверхность сенсора была параллельна поверхности подложки. В этих опытах был зарегистрирован необратимый донорный сигнал сенсора, что может быть связано с адсорбцией на сенсоре – пленке оксида цинка атомов серебра, которые, как известно [27], являются донорами электронов. Отметим, что сигналы сенсора наблюдались только после установления сенсора напротив подложки. При другом взаимном расположении сенсора и подложки сигналы сенсора не наблюдались.

Как уже отмечалось, первой задачей при подобных исследованиях является идентификация частиц, влияющих на сопротивление сенсора. В данном случае эта задача упрощалась, поскольку сенсор перемещался в адсорбционную камеру 2 только после окончания напыления; атомы серебра в камеру 1 через затвор не проникали, кроме того, напыление производилось при давлении остаточных газов 10^{-7} тор, температура испарителя серебра не превышала 850°C. А это означает, что при таких условиях в приборе нет генерации долгоживущих активных частиц, влияющих на сопротивление сенсора, которые могли бы находиться в приборе уже при холодном испарителе. Поэтому предположение о том, что донорные сигналы сенсора обусловлены эмиссией атомов серебра, являются достаточно основательными.

Этот вывод подтверждается элементарным анализом сенсоров, зарегистрировавшего свыше 30 доз серебра, вылетевших с поверхности подложки после окончания напыления серебра на ее поверхность. Опыты по микрозондовому

анализу сенсора показали, что такой сенсор имеет участки, содержащие до 0,3 вес.% серебра в 1 мкм^3 . Всего же на сенсор попало $7 \cdot 10^{12}$ атомов серебра. Из этого следует, что атомы серебра располагаются на поверхности сенсора не равномерно, а локализуются в местах скопления дефектов, что и позволило обнаружить серебро на поверхности сенсора с помощью регенновского микроанализа. Следует заметить, что контрольный сенсор, изготовленный в этой же партии, не содержал серебра.

Таким образом, в этих опытах обнаружено интересное явление – вылет адсорбированных атомов серебра с поверхности подложки после окончания напыления. В этой работе полупроводниковые сенсоры использовались в двух качествах: сенсор – подложка, на которую напылялось серебро из лодочки, что давало возможность контролировать поведение атомов серебра на поверхности адсорбента; сенсор – детектор вылетающих атомов серебра.

На рис. 6.8 показаны изменение сопротивления сенсора-подложки (кривая 1) и изменение сопротивления сенсора-детектора атомов серебра (кривая 2) во времени. Как видно из рисунка, при адсорбции атомов серебра на полупроводнике *n*-типа (оксид цинка всегда бывает только электронным полупроводником) происходит уменьшение его сопротивления, что и наблюдалось, например, в [27]. При напылении атомов серебра сенсор-детектор находился в камере 1 за закрытым затвором, поэтому сопротивление его не менялось. В момент времени 5 мин (на рисунке отмечено звездочкой) производится выключение источника атомов серебра и сенсор-детектор устанавливается в камере 2 напротив мишени. После выключения источника атомов серебра, как и следовало ожидать [27], наблюдается релаксация сопротивления сенсора-подложки, свидетельствующая о происходящей на ее поверхности агрегации адсорбированных атомов. Агрегаты же серебра на поверхности оксида цинка электронейтральны [28]. Под этим термином имеются в виду частицы, образованные из нескольких атомов, не обладающие свойством массивного кристалла. Одновременно регистрируется необратимое уменьшение сопротивления сенсора-детектора, которое, как показано выше, определяется адсорбцией на ее поверхности атомов серебра. При повторном напылении такого же количества атомов серебра (обычно доза напыленного серебра составляла $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) имеет место дальнейшее уменьшение сопротивления сенсора-подложки, что свидетельствует о том, что и в этом опыте на подложке имеются атомы серебра. После выключения источника атомов серебра так же, как и в предыдущем опыте, наблюдается релаксация сопротивления сенсора-подложки. Следовательно, на поверхности подложки и в этом случае происходит агрегация адсорбированных атомов серебра. Однако в этом опыте сопротивление сенсора-детектора, установленного напротив сенсора-подложки, не меняется. Значит, при повторном напылении серебра на подложку эмиссии атомов серебра не происходит.

Результаты этих опытов позволяют сделать однозначный вывод, что [15,26] не происходит тривиальной десорбции слабосвязанных атомов серебра, поскольку и в первом и во втором опыте на поверхности имелись адсорбированные атомы серебра, тогда как эмиссия наблюдалась лишь в первом опыте. Следует заметить, что при адсорбции в первую очередь заполняются центры с более высокой теплотой адсорбции, поэтому если бы в этих опытах происходила обычная десорбция слабосвязанных атомов (которых после повторного напыления было бы гораздо больше), то после пов-

торного напыления можно было ожидать более интенсивных сигналов сенсора-детектора атомов серебра, тогда как в этом случае, как показал опыт, их эмиссия вообще не наблюдалась.

Полученные результаты можно понять, если предположить, что при образовании агрегатов серебра, состоящих из небольшого числа атомов, часть выделяющейся энергии расходуется на колебательное возбуждение связи адатомов с поверхностью, что приводит к вылету его в газовую фазу. При повторном напылении более вероятно присоединение адатомов к уже имеющимся на поверхности агрегатам. Присоединение адатомов к агрегату также сопровождается выделением значительной энергии, порядка энергии когезии 68 ккал/моль [29], тогда как теплота адсорбции атомов серебра - 12 ккал/моль [30]. Поэтому в случае образования малых агрегатов вероятность колебательного возбуждения связи адатомов с поверхностью достаточно велика, что и позволяет наблюдать эмиссию атомов серебра. При повторном напылении происходит, по-видимому, в основном укрупнение уже имеющихся агрегатов. Выделяющаяся в этом процессе энергия легко распределяется по связям крупной частицы, и доля, приходящаяся на атом, недостаточна для его отрыва.

Из этого предположения следует, что эмиссию атомов серебра при заданной скорости напыления можно ожидать с большой интенсивностью только в определенном диапазоне заполнения поверхности адатомами, характерном для данного материала и для данной скорости напыления. Если степень заполнения поверхности адатомами мала ($\sim 10^{-4} - 10^{-2}$), то агрегации адатомов не происходит даже при нагревании подложки из оксида цинка до 200°C [31]. Поэтому, когда количество атомов серебра на поверхности сенсора-детектора, зарегистрировавшего эмиссию атомов серебра, мало, не наблюдается релаксация сопротивления сенсора-детектора. При более высоких заполнениях уже происходит агрегация, но вероятность образования агрегатов, состоящих из более чем двух атомов, низка, поэтому при таком покрытии мала интенсивность эмиссии атомов серебра. Наконец, если заполнение поверхности адатомами велико, то агрегация и связанная с ней эмиссия происходит уже в процессе напыления адатомов (так называемое реиспарение атомов [32,33]) и количество вылетевших атомов окончания напыления мало. Эта трактовка механизма эмиссии позволяет понять сложную зависимость скорости реиспарения от величины потока падающих атомов, обнаруженную в [32, 33].

В работах [14,26] оказалось, что эмиссия атомов серебра наблюдается только в том случае, когда поверхностная концентрация адатомов находится в диапазоне $10^{15} \leq [\text{Ag}] \leq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при скоростях напыления $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Строго говоря, указанный диапазон поверхностных концентраций должен зависеть от скорости напыления серебра.

Другие эксперименты [14,26] подтверждают сделанные предположения о механизме эмиссии атомов серебра. Если прогреть подложку с адсорбированными адатомами и агрегатами серебра, то в результате агрегации адатомов и укрупнения агрегатов произойдет образование микрокристаллов [34]. Такой процесс приведет как бы к "очистке" поверхности от адатомов и агрегатов серебра. Тогда после адсорбции новой порции атомов $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ будут происходить как агрегация адатомов и связанная с ней эмиссия, так и присоединение адатомов к уже имеющимся кристаллам. Последний процесс,

как следует из предложенного механизма эмиссии, не будет сопровождаться эмиссией атомов серебра. Следовательно, при напылении такой же дозы ($3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) серебра на подложку, содержащую микрокристаллы, можно ожидать менее интенсивную эмиссию, чем в опытах с чистой поверхностью.

Был произведен прогрев подложки оксида цинка, содержащий 10^{16} см^{-2} атомов серебра (в этом случае уже не наблюдается эмиссии после окончания напыления), при 300°C . Такая термообработка приводит к образованию на поверхности подложки оксида цинка микрокристаллов, а не испарению адатомов. В работе [34] было показано, что микрокристаллы диаметром 100 \AA на поверхности оксида цинка являются акцепторами электронов, поэтому образование микрокристаллов приводит к увеличению сопротивления сенсора подложки выше исходной величины (до напыления серебра). В данном случае исходное значение сопротивления сенсора-подложки было $2,1 \text{ МОм}$, после адсорбции атомов серебра стало 700 кОм , а в результате прогрева при 300°C и связанного с ним образования микрокристаллов-акцепторов электронов возросло до 12 МОм . Если на такую подложку вновь напылить $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ серебра, то вновь наблюдается эмиссия атомов серебра. Из изменения сопротивления сенсора-детектора атомов серебра следует, что в этом случае вылетает в 4 раза меньше атомов, чем в опыте с чистой подложкой оксида цинка, что и подтверждает предположение о механизме эмиссии адатомов.

Наконец, если прогреть сенсор-подложку с адатомами серебра при помощи встроенного подогревателя (платиновой пленки, нанесенной на тыльную сторону сенсора-подложки) до 700°C , то поверхность оксида цинка полностью очистится от серебра. Об этом можно судить по величине сопротивления сенсора-подложки, которое возвращается к исходному значению $2,1 \text{ МОм}$ (серебро при такой обработке частично испаряется, частично мигрирует на контакты). Опыт показал, что в результате такой обработки и очистки поверхности сенсора-подложки он полностью восстанавливает свою первоначальную активность в отношении эмиссии атомов серебра.

Из предложенного механизма эмиссии следует ожидать, что этот эффект будет весьма чувствительным к материалу и состоянию поверхности подложки. Действительно, в зависимости от природы подложки и от способа обработки ее поверхности будут иметь различные условия для агрегации адатомов и передачи энергии агрегации отдельным адатомам. Для проверки этого предположения были проведены опыты по исследованию эмиссии с поверхности кварца, причем поверхность подвергалась различной механической обработке: оплавлялась, полировалась, шлифовалась. В каждом опыте с одной и той же скоростью на поверхность подложки напылялось одно и то же количество атомов серебра ($3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Оказывалось, что наибольшей активностью в отношении эмиссии адатомов обладает шлифованный кварц. Его активность, однако, на порядок ниже оксида цинка, тогда как плавленый кварц совершенно неактивен в этом процессе. Такой результат может быть связан с тем, что, по-видимому, агрегация серебра на поверхности плавленого кварца из-за большой подвижности адатомов в значительной степени протекает уже в процессе напыления, поэтому и не наблюдается эмиссии атомов серебра после выключения источника атомов серебра. На поверхности полированного и шлифованного кварца существуют, очевидно, иные условия для

скорости латеральной диффузии и передачи энергии отдельным атомам, что и приводит к заметной эмиссии их с поверхности подложки.

Таким образом, использование комбинации сенсоров (сенсора-подложки и сенсора-детектора вылетающих атомов) позволило получить уникальную информацию о механизме эмиссии адсорбированных атомов серебра в ходе их поверхностной агрегации. Полученные данные позволяют глубже понять механизм и энергетiku конденсационно-стимулированных явлений [11].

Подобная методика анализа вылетающих частиц была применена для выяснения причин нестабильности пьезокварцевых резонаторов с серебряными электродами [35].

6.1.3. Холодная эмиссия атомов серебра с поверхности пленок серебра на кварце под влиянием ультразвуковых колебаний

Эти исследования проводились на серийных пьезокварцевых резонаторах АТ-среза с серебряными тонкопленочными электродами. Колебания с частотой 10 МГц (резонансной частотой резонатора) возбуждались генератором типа ТКГ-3. Сенсор атомов серебра – пленки оксида цинка – располагался в одном сосуде с резонатором, плоскость сенсора была параллельной плоскости резонатора; расстояние между ними составляло 5 мм. Перед опытом сосуд с резонатором и сенсором прогревали при 473 К в течение 30 мин в условиях безмасляного вакуума (10^{-7} тор). Затем при 296 К в резонаторе возбуждали колебания и наблюдали непрерывный рост электропроводности сенсора до момента прекращения колебания резонатора. Повторное возбуждение колебаний резонатора снова приводило к аналогичным сигналам сенсора. Оже-анализ сенсора после окончания эксперимента подтвердил перенос серебра с поверхности резонатора на поверхность сенсора.

Оценка количества атомов серебра, десорбированных с резонатора за 80 ч работы, производилась при помощи известных соотношений [36] для атомов серебра, адсорбированных на поверхности сенсора в заряженной форме с учетом доли атомов, попавших из источника (резонатор) на мишень (сенсор). Оценки показывают, что интенсивность потока атомов серебра с поверхности резонатора в этом опыте составляет величину $1,5 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. за 75 ч работы с резонатора вылетает около 10% поверхностных атомов серебра (при условии, что число поверхностных атомов серебра составляет $4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$), обуславливает уход резонансной частоты от его номинального значения 10 МГц на 11 Гц.

Таким образом, использование сенсоров позволяет выявить причину дрейфа резонансной частоты пьезокварцевых резонаторов, которая заключается в вылете поверхностных атомов серебра с поверхности серебряной пленки под влиянием ультразвуковых колебаний. Нетривиальность этого эффекта заключается в том, что дополнительная энергия, подводимая к адсорбированному слою, мала: 10^{-4} эВ – гораздо меньше энергии связи поверхностных атомов серебра с поверхностью. Известно [37], что в резонаторах на поверхностных акустических волнах в диапазоне частот 300–500 МГц локальные механические напряжения могут достигать $10^8 \text{ н} \cdot \text{м}^{-2}$, что по порядку величины совпадает с поверхностными напряжениями, локализованными по периметру тонкопленочного серебряного электрода кварцевого резонатора АТ-среза. По-видимому, такие внутренние напряжения и связанные с ними упругие деформации будут сопровождаться генерацией и гибелью дефектов – вакансий и

межузельных атомов. Выделяющейся энергии при гибели таких дефектов достаточно для стимулирования десорбции отдельных атомов.

6.1.4. Эмиссия алкильных радикалов с разупорядоченной поверхности селена

Для проведения такого рода исследований весьма удобным разупорядоченным адсорбентом является пленка аморфного селена. При напылении в вакууме не хуже 10^{-2} тор образуется его аморфная модификация [38], причем сосуществуют две формы аморфного селена, характеризующиеся различными координационными числами и радиусами координационных сфер. Первая форма образуется при напылении на подложку при 20°C, другая – при 60°C. Современные исследования рассматривают аморфный селен как полимерный материал, который может состоять из спиралей, колец типа Se_8 и цепочек, расположенных в различных плоскостях и различно ориентированных в объеме материала.

С повышением температуры аморфного селена кольца Se_8 распадаются на цепочки со свободными радикально-подобными концами. Эти короткие цепочки могут полимеризоваться в длинные цепи гексагонального селена. В начале упорядочения кристаллическая решетка сильно нарушена и начинают развиваться частично упорядоченные участки – мицеллы. Цепи в мицеллах могут иметь различную радикальную форму, могут быть перевернуты или смяты. Мицеллы погружены в аморфное вещество. При кристаллизации мицеллы растут за счет аморфного селена. Кроме того, в селене часто образуются сферолиты – особый тип текстурованных поликристаллов, вырастающих из одного центра. Температурная область сферолитной кристаллизации лежит в интервале 70 – 150°C, тогда как оптимальная температура кристаллизации за счет роста мицелл составляет 210°C. Таким образом, в аморфном селене упорядочение происходит в широком диапазоне температур: 60 – 210°C. Однако даже после длительного отжига пленки Se представляет собой суперпозицию различных кристаллических структур.

Взаимодействие атомарного водорода и селена сопровождается образованием летучего гидрида, поэтому использование н-атомов в качестве адсорбата неудобно, гораздо более удобны в этом плане алифатические радикалы, которые охотно взаимодействуют с селеном [22].

Эксперименты по изучению возможности эмиссии алкильных радикалов с поверхности аморфного селена проводили в сосуде, представленном на рис. 6.1 [15, 39]. Порядок проведения экспериментов был следующий. В откачанном сосуде из лодочки 3 с предварительно очищенным и переплавленным селеном на мишень 5 и стенки сосуда напылялся аморфный селен. Затем в сосуд напускались пары предварительно очищенного и откачанного диэтилселенида обычно до давления 10^{-1} тор. Критерием чистоты паров по кислороду было постоянство значения сопротивления полупроводникового сенсора $Z_{\text{пo}}$ после напуска паров. Затем при закрытом затворе 7 проводился пиролиз диэтилселенида на горячей ленте 4 (в отдельных опытах эта лента была из Pt либо Ta). После экспозиции в этих условиях пиролизная лента охлаждалась, сосуд нагревался с постоянной скоростью – 10 град/мин и измерялась скорость изменения электропроводности сенсора – величины, как показано ранее, пропорциональной концентрации активных частиц в газовой фазе.

Эксперименты с пленками аморфного селена, на которых адсорбированы

этильные радикалы [39], показали, что при нагревании этих пленок в вакууме наблюдается необратимое увеличение сопротивления сенсора, связанное с адсорбцией на его поверхности частиц - акцепторов электронов, какими, как следует из данных, приведенных в гл. 2, являются алкильные радикалы. Эти сигналы сенсора не наблюдались, если нагревать пленку селена с адсорбированным диэтилселенидом без предварительного пиролиза его на горячей ленте. Причем результат был одинаковым, если прогрев селеновой пленки производился как после откачки паров диэтилселенида, так и в парах его. Следовательно, частицы, влияющие на сопротивление сенсора, образуются только в результате пиролиза диэтилселенида. Далее пиролиз $(C_2H_5)_2Se$ и адсорбция этильных радикалов производились в диапазоне температур 500 - 650°C пиролизной ленты, когда выполняется линейная зависимость акцепторных сигналов сенсора $\ln(d\sigma/dt)_{t_0} \cdot T^{-1}$, обусловленная влиянием этильных радикалов на сенсор. При таких температурах вероятность разрыва связи с-н мала; поэтому в данном опыте C_2H_5 будут единственными активными частицами, которые образуются при пиролизе.

Если прогрев аморфного селена с адсорбированными этильными радикалами производить в присутствии 100 тор азота или инертного газа, то никаких сигналов сенсора наблюдаться не будет. Это означает, что в данном случае сигналы сенсора определяются адсорбцией на его поверхности этильных радикалов. Следовательно, прогрев аморфного селена с адсорбированными радикалами и связанная с этим прогревом кристаллизация приводят к эмиссии радикалов.

На рис. 6.9 показана начальная скорость изменения электропроводности сенсора (величина строго пропорциональная концентрации радикалов в газовой фазе) в зависимости от температуры селеновой пленки с адсорбированными на ней этильными радикалами. Как видно из рисунка, эта зависимость имеет колоколообразный вид. Такой вид кривой определяется, по-видимому, двумя конкурирующими процессами. Восходящая ветвь кривой определяется усилением процессов упорядочения с ростом температуры и, как следствие, увеличением интенсивности эмиссии. Нисходящая ветвь определяется истощением хемосорбированного слоя вследствие эмиссии и рекомбинации. Оценки интенсивности эмиссии радикалов с помощью сенсора показывают, что с поверхности селеновой пленки вылетает 0,01 часть этильных радикалов от числа адсорбированных. Эта оценка производилась следующим образом.

Реакционный сосуд (см. рис. 6.1) был изменен таким образом, чтобы расстояние между сенсором и танталовой лентой (генератором этильных радикалов) равнялось расстоянию между лентой (генератором радикалов) и селеновой пленкой, а также расстоянию между сенсором и селеновой лентой. Одинаковы были и размеры трубопроводов, соединяющих их. Тогда, измеряя начальную скорость изменения электропроводности сенсора в процессе генерации радикалов, можно определить в относительных единицах концентрацию радикалов, попадающих на поверхность сенсора. Поскольку геометрическая поверхность сенсора и пленки селена выбирались равными, то, следовательно, на поверхности пленки селена окажется столько же радикалов, сколько и на поверхности сенсора. (Здесь принимается, что коэффициенты прилипания этильных радикалов для селена и оксида цинка близки.) Измерив же начальную скорость изменения электропроводности сенсора при нагревании пленки селена с адсорбированными этильными радикалами, можно получить в тех же

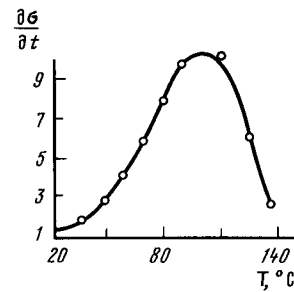


Рис. 6.9. Изменение показаний сенсора в зависимости от температуры пленки селена с адсорбированными алкильными радикалами в ходе ее нагрева со скоростью 10 град / мин

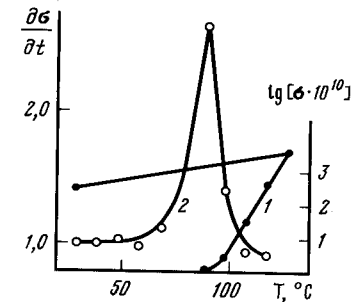


Рис. 6.10. Зависимость электропроводности пленки селена с адсорбированными радикалами от температуры (1) и скорости изменения электропроводности сенсора (2)

относительных единицах количество радикалов, покидающих поверхность Se-пленки. При этом нужно учесть долю радикалов, попадающих с Se-пленки на детектор (что возможно сделать, если прогрев производится после откачки материнских молекул). При расчете пренебрегали рекомбинацией радикалов в процессе обработки селена.

Эмиссию свободных радикалов наблюдали и в случае релаксации разупорядоченной поверхности селена с адсорбированными на ней метильными радикалами [18,39], которые получают при пиролизе ацетона [40] в диапазоне температур 500-650°C. Как и при пиролизе диэтилселенида, указанный диапазон температур выбирался таким образом, чтобы вероятность разрыва связи с-н была мала.

При нагревании Se-пленки с предварительно адсорбированными на ней метильными радикалами наблюдались показания сенсора, аналогичные показаниям, которые регистрировались в случае опытов с Se-пленкой с адсорбированными этильными радикалами. Контрольные опыты, связанные с напуском инертного газа, нагревом чистой пленки аморфного селена, нагревом селеновой пленки с адсорбированными молекулами ацетона и в парах ацетона без их пиролиза, позволили сделать вывод, что наблюдаемые на опыте сигналы сенсора определяются только эмиссией предварительно адсорбированных метильных радикалов.

На рис. 6.10 показано изменение электропроводности пленки селена от температуры, свидетельствующее о происходящем в ней процессе упорядочения (кривая 1). Кривая 2 отражает зависимость начальной скорости изменения электропроводности сенсора от температуры селеновой пленки. И в этом случае, как и в опытах по изучению эмиссии этильных радикалов, восходящая ветвь кривой определяется увеличением интенсивности эмиссии радикалов, связанных с усилением процессов упорядочения. Нисходящая ветвь также определяется истощением хемосорбированного слоя.

Обращает внимание, что "вспышка" изменения электропроводности сенсора отмечается при более низких температурах, чем изменение сопротивления селеновой пленки. Следовательно, наибольшая интенсивность радикалов с

поверхности селена происходит в начальный момент кристаллизации селена, т.е. когда с большой вероятностью образуются кластерные частицы, состоящие из нескольких атомов, что связано в этом случае с выделением большей энергии (на один атом), чем в случае фазовых превращений. Энергия разрыва связи $se-c$ составляет 65 ккал/моль [24]; в случае образования димера из разрозненных атомов выделится 75,7 ккал/моль, тримера – 124 ккал/моль [41]. Этой энергии, очевидно, достаточно, чтобы не только разорвать связь в поверхностных металлоорганических соединениях, но и бросить их осколки в газовую фазу.

Таким образом, использование полупроводниковых сенсоров в этих процессах дало возможность обнаружить и идентифицировать алкильные радикалы, вылетающие в газовую фазу. Оперативный контроль концентрации этих частиц в газовой фазе позволил, в свою очередь, выявить некоторые закономерности механизма и понять энергетику этих процессов.

6.2. Эмиссия атомов кислорода при взаимодействии восстановленного серебра с молекулярным кислородом

Взаимодействие чистых металлов с различными химически активными газами сопровождается разнообразными эмиссионными явлениями. Поляков [42] наблюдал, как взаимодействие палладия с молекулярным водородом сопровождается свечением свободных атомов водорода, вылетающих с поверхности палладия. Хемсорбция галогенов, например, хлора и брома на ряде металлов (иттрий, цирконий, титан, гафний) вызывает эмиссию ионов и электронов [43]. В [5] рассматривается эмиссия заряженных частиц при окислении Al , Ni , W , Zn , причем в ряде случаев эмиссионные явления связываются как с актом адсорбции, так и с начальной стадией окисления.

В [44] при помощи полупроводниковых сенсоров было показано, что взаимодействие свежевосстановленного серебра с молекулярным кислородом приводит к значительной эмиссии атомов кислорода.

Эксперименты проводились в сосуде (рис. 6.11), снабженном системой напуска газов и откачки, осуществляемых с помощью безмасляных электро-разрядных и сорбционных насосов. Цельнополаяный сосуд разделяется на две камеры при помощи плоского полированного затвора 3. В верхней камере помещался сенсор 1 атомов кислорода – тонкая пленка ZnO . В нижней располагались ампулы с образцами серебра 2, отделенные тонкими мембранами от остального сосуда, что позволяло производить обработку детектора кислородом без окисления серебра. В этих опытах [44] образцы серебра были различными: пластина площадью 40 cm^2 , сетка – 800 cm^2 , мелкодисперсные частицы, нанесенные на SiO_2 ; площадь поверхности металлической фазы в этом случае составляла 7 m^2 . В отдельных опытах использовались свеженанесенные и состарившиеся пленки серебра. Подготовка к опыту образцов серебра сводилась к длительному (- 30 ч) восстановлению в водороде при атмосферном давлении при 350 – 400°C и последующей откачке до давления не ниже 10^{-6} тор.

Порядок проведения опытов был следующий. В сосуд напускался кислород (обычно до давления 10^{-1} тор), система выдерживалась в течение 12 – 15 ч. За это время стабилизировалось сопротивление сенсора, вызванное адсорбцией молекулярного кислорода, а сам сенсор становился нечувствительным к изменению давления молекулярного кислорода. При этом сохраня-

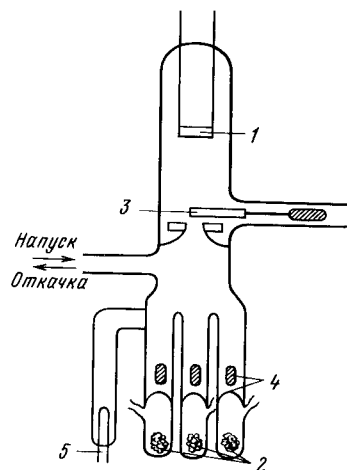


Рис. 6.11.

Схема прибора для исследования эмиссии атомарного кислорода
1 – сенсор атомов кислорода;
2 – образцы восстановленного серебра; 3 – затвор; 4 – грузики для разбивания мембран; 5 – платиновая лента для калибровки сенсора по концентрации атомов кислорода

ется высокая чувствительность сенсора к активным частицам кислорода – атомам, электронно- и колебательно-возбужденным молекулам. После такой экспозиции нагревали образцы серебра до необходимой температуры (обычно 200 – 400°C), после этого разбивали мембраны и тотчас или спустя определенное время при открывании затвора фиксировали скорость изменения электропроводности сенсора, которая пропорциональна концентрации активных частиц в газовой фазе.

Эксперименты показали [44], что при взаимодействии кислорода с чистой поверхностью серебра во всех случаях наблюдается эмиссия частиц – акцепторов, о чем можно судить по уменьшению электропроводности сенсора. Несложные эксперименты позволяют убедиться, что сигнал сенсора в данном случае обусловлен воздействием на него активных частиц. При напуске аргона (400 тор.) наблюдалось мгновенное исчезновение сигналов сенсора. В этом случае, как и в случае атомов водорода и алкильных радикалов, активные частицы из-за гетерогенной и гомогенной гибели не могут преодолеть расстояние между источником и сенсором. Если бы сигналы сенсора определялись стабильными молекулярными продуктами, то эти частицы свободно достигали бы сенсора. Кроме того, как уже говорилось выше, молекулярные продукты свободно проходят сквозь закрытый полированный затвор.

Хорошо известно [45], что водород не адсорбируется на серебре, следовательно, в этом случае происходит только взаимодействие кислорода с чистой поверхностью серебра, а это означает, что сигналы сенсора могут быть обусловлены влиянием нейтральных активных частиц кислорода – атомов кислорода, молекул синглетного кислорода и колебательно-возбужденных молекул кислорода. (Заряженные частицы различного знака, а также фотоны не могут попадать на сенсор ввиду сложной геометрии прибора и достаточно высокого давления молекулярного кислорода.)

С помощью ряда физико-химических приемов, типичных для метода полупроводниковых сенсоров, удается идентифицировать вылетающие частицы.

Известно, что колебательно-возбужденные молекулы кислорода дезактивируются при столкновении с молекулами диоксида углерода с вероятностью 1/5000 [46], а поэтому напуск 0,1 тор CO_2 при выбранной геометрии сосу-

да должен привести к полному исчезновению сигналов сенсора. В экспериментах [44] оказалось, что напуск указанного количества CO_2 не приводит к заметному изменению сигналов сенсора. Отсюда следует, что наблюдаемые на опыте сигналы не могут быть связаны с воздействием на сенсор колебательно-возбужденных молекул кислорода.

Из ряда работ известно, что дезактивация электронно-возбужденных молекул кислорода на поверхности Co_3O_4 , обедненного по кислороду, может протекать весьма эффективно, так что вероятность этого процесса может приближаться к 1 [46, 48]. Поэтому если на пути от источника синглетного кислорода до сенсора внутреннюю поверхность трубки ($d_T = 2$ см, $l_T = 10$ см) покрыть Co_3O_4 , то при давлении 0,1 Тор электронно-возбужденные молекулы кислорода будут полностью дезактивироваться и не достигать сенсора. Специальные опыты с известным источником синглетного кислорода и покрытием Co_3O_4 , которое использовалось для анализа, подтверждают эффективность тушения $^1\text{O}_2$ на его поверхности. Кроме того, при этих условиях интенсивность потока атомов кислорода от известного источника, например горячей платиновой нити 5 (рис. 6.12), уменьшается в 2 раза. В случае [44] оказалось, что покрытие стенок Co_3O_4 приводило к снижению потока частиц, вылетающих с поверхности серебра, не более чем в 2 раза. Из полученных результатов следует вывод, что с поверхности серебра в этих опытах могут вылетать только атомы кислорода.

Этот вывод подтверждает контрольный опыт. Хорошо известно [47], что свеженанесенные пленки серебра при комнатной температуре весьма эффективно поглощают атомарный кислород. Поэтому насадка, покрытая Ag -пленкой, аналогичная насадке с покрытием Co_3O_4 , должна полностью задерживать поток атомов кислорода. (Опыт с известным источником атомов кислорода — горячей Pt-нитью подтверждает эффективность действия этой насадки.) На опыте оказалось [44], что в случае частиц, вылетающих с поверхности Ag , такая насадка полностью задерживает поток частиц с поверхности исследуемого образца.

Следовательно, в процессе взаимодействия кислорода со свежевосстановленной поверхностью серебра происходит эмиссия атомарного кислорода.

Применение полупроводникового сенсора в комбинации с рядом других методов физико-химических исследований позволяет получить данные о механизме этого процесса. На рис. 6.12 показана кинетика эмиссии атомов кислорода при взаимодействии молекулярного кислорода при $p = 0,1$ Тор и 290, 320 и 365°С с поверхностью образцов серебра, восстановленных при одних и тех же условиях. Оценки интенсивности потока атомов кислорода с поверхности серебра, выполненные с помощью известного источника атомов кислорода (горячая платиновая нить), показывают, что максимальная плотность потока атомов достигает величины $(4 \div 5) \cdot 10^{14}$ ат/см²·с. Энергия активации процесса, оцененная из зависимости максимальных скоростей от температуры, составляет 125 кДж/моль. На рис. 6.13 показано поглощение образцом серебра, отнесенное к единице поверхности (кривая 4), при $p_0 = 10^{-1}$ Тор и 365°С. Видно, что максимальная интенсивность эмиссии наблюдается при покрытии $5 \cdot 10^{15}$ ат/см², т.е. существенно больше монослойного, которое составляет, если принять, что образуется поверхностный оксид Ag_2O , $7 \cdot 10^{14}$ ат/см².

Из приведенных данных ясно, что, во-первых, поскольку максимальная

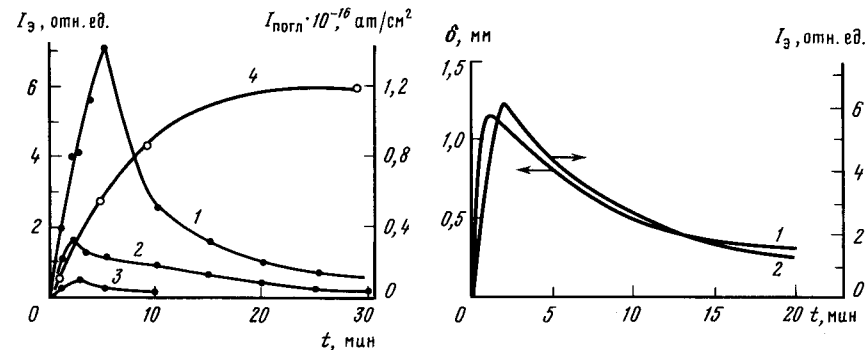


Рис. 6.12. Кинетика эмиссии о-атомов и поглощения молекулярного кислорода при взаимодействии O_2 с серебром при 365 (1, 4) 320 (2) и 290°С (3)

Рис. 6.13. Кинетика прогиба полиимидной пленки с напыленным серебром (1) и эмиссии о-атомов (2) при напуске кислорода

интенсивность эмиссии наблюдается при покрытиях больше монослойного, вылет о-атомов в газовую фазу осуществляется не за счет теплоты адсорбции кислорода, которая падает с заполнением. Во-вторых, энергия активации эмиссии близка к энергии активации поглощения кислорода серебром — 146 кДж/моль [49]. Отсюда следует предположение, что эмиссия о-атомов происходит за счет энергии гибели дефектов в приповерхностных слоях катализатора благодаря поглощению кислорода. С позиции такого предположения ясно, что "истощение" эмиссии связано с затуханием скорости поглощения кислорода (как видно, например, из рис. 6.12).

Для подтверждения такого предположения была поставлена серия специальных экспериментов по изучению поглощения кислорода [50] образцами серебра, восстановленными по методике [44]. С помощью метода свободного стержня [52] была измерена кинетика механических напряжений с тонких пленок серебра, напыленных на полиимидную подложку. Оказалось, что в данном случае пленки оказываются напряженными (на опыте наблюдается изгиб подложки). Из величины прогиба с помощью известного соотношения можно определить величину механических напряжений [51]

$$\zeta = \frac{E_{\text{Ag}} (d_{\text{II}} + c_T d)^3}{6T_k d_{\text{II}} d (1 - \nu_{\text{II}})} \quad (6.1)$$

где d_{II} — толщина подложки; d — толщина пленки; ν_{II} — коэффициент Пуассона подложки; T_k — радиус кривизны образца; c_T — отношение модулей Гука серебра и полиимидной подложки. Из этого соотношения следует, что максимальное значение напряжений может достигать до 10^5 кг/см², что соответствует данным [52]. В результате прогрева при $t = 250 \div 300^\circ\text{C}$ происходит отжиг механических напряжений (на опыте наблюдается выпрямление подложки).

При напуске кислорода ($p = 0,1$ Тор, $t = 300^\circ\text{C}$) вновь наблюдается деформация стержня. Причем кинетика деформации имеет вид, аналогичный зависимости интенсивности эмиссии от времени. На рис. 6.13 показана кинетика

тика изменения величины прогиба и эмиссии атомов кислорода. Обращает внимание, что максимальный прогиб наступает в момент максимальной интенсивности эмиссии о-атомов (см. рис. 6.12). Из величины деформации можно получить величину относительного удлинения образца, кинетика которого будет подобна кинетике деформации. В [10] приводится соотношение, связывающее величину относительного продольного удлинения тонкой пленки Ag с концентрацией вакансий N_V :

$$\Delta l = -\frac{1}{3} \left[\frac{4}{5(1-\nu)} - 1 \right] N_V \quad (6.2)$$

Таким образом, кинетика генерации дефектов в поверхностных слоях аналогична кинетике эмиссии о-атомов. (Оценки показывают, что максимальная концентрация вакансий в данном случае может достигать 10^{-5} для образца площадью 1 см^2 .) Если полагать, что за эмиссию атомов кислорода отвечают процессы гибели вакансий в образце, то из совпадения временной зависимости стационарной концентрации дефектов можно сделать вывод, что эти процессы лимитируются генерацией дефектов, что, в свою очередь, определяется процессами образования оксидной фазы в приповерхностных слоях серебра. Окисление, особенно в начальной стадии, как раз и характеризуются интенсивным дефектообразованием [54].

С этими данными согласуются данные по кинетике растворения кислорода в серебре, полученные с помощью метода пьезокварцевого микровзвешивания, разрешающая способность которого по кислороду может достигать до 10^{-3} от монослойного заполнения [53]. На рис. 6.14 показана кинетика поглощения кислорода серебром при $T = 200^\circ\text{C}$, $P = 10^{-1} \text{ Тор}$ в координатах $\Delta m(\ln t)$, где Δm — количество поглощенного кислорода. Видно, что начиная с момента времени $t = 180 \text{ с}$ эта кривая спрямляется, т.е. поглощение кислорода может описываться законом окисления Кабрера-Мотта для случая очень тонких оксидных слоев, порядка нескольких Å, когда окисление лимитируется туннелированием электронов к поверхности через оксидный слой [54]. В этом случае процесс будет происходить в сильном электрическом поле ($\sim 10^7 \text{ В/см}$) и будет сопровождаться интенсивным переносом ионов металла и кислорода через оксидный слой, а следовательно, и рекомбинацией дефектов на границе раздела фаз, захватом электронов, туннелирующих из металла через оксид к поверхности, на соответствующие поверхностные центры. За счет энергии, выделяющейся в указанных процессах, возможно, и протекает эмиссия атомов кислорода. Энергия вакансии в серебре $1,1 \text{ эВ}$ [8], атома в междоузлии — $3,5 \text{ эВ}$ [8]. Кроме того, возможен выброс атомов кислорода также за счет рекомбинации зарядов в поверхностных слоях, подобно тому как в [55] наблюдалось за счет рекомбинации электронно-дырочных пар колебательное возбуждение адсорбированных на поверхности частиц.

Тогда с позиции такого рассмотрения период времени $t = 180 \text{ с}$, в течение которого не выполняется логарифмическая кинетика поглощения кислорода, и соответствует времени "разгорания" эмиссии атомов кислорода и "разгорания" деформации образца — это время формирования оксидного слоя толщиной в несколько ангстрем. Сделанный вывод согласуется с результатами волюмометрических исследований (см. рис. 6.12), а также послойного оже-анализа, согласно которому оказалось, что к моменту окисления $t = 180 \text{ с}$ толщина слоя, содержащего кислород, составляет порядка 10 Å .

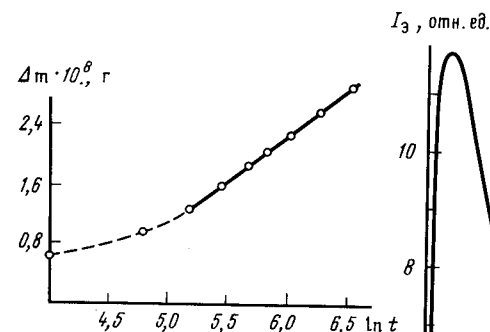
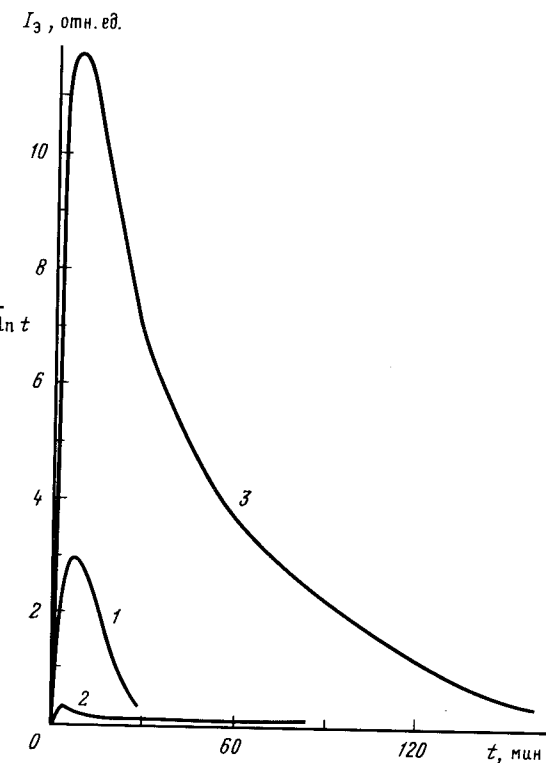


Рис. 6.14.
Кинетика поглощения
кислорода серебром

Рис. 6.15.
Кинетика эмиссии
о-атомов при
взаимодействии
 O_2 с серебром
1 — чистый Ag;
2 — Ag+0,2 ат.% Se;
3 — Ag+0,2 ат.% K



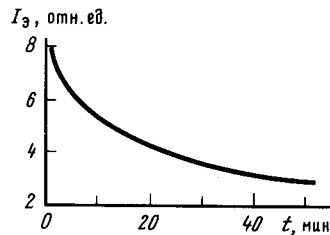
Очевидно, что при деформации образца вследствие механического нагружения также будет происходить образование и гибель дефектов. В этом случае, так же как и в предыдущих опытах, величина деформации будет определять концентрацию дефектов. Однако в случае механического нагружения дефекты будут распределяться равномерно по всему объему образца, тогда как в случае окисления серебра они локализовались только в приповерхностных слоях. Поэтому вылет атомов кислорода в условиях механической деформации образцов в атмосфере кислорода будет маловероятен вследствие малой интенсивности гибели дефектов в приповерхностных слоях. Специальные эксперименты подтвердили этот вывод.

Ряд других экспериментов подтверждает вывод о том, что эмиссия атомов кислорода определяется процессами, связанными с растворением кислорода в серебре. Хорошо известно, что легирование серебра электроотрицательными элементами (серой, селеном, теллуром и др.) резко снижает скорость растворения кислорода в серебре [49]. Легирование же щелочными металлами, напротив, увеличивают скорость растворения за счет внутреннего окисления [53]. Из предложенного механизма эмиссии атомов кислорода следует, что легирование селеном должно подавлять эмиссию атомов кислорода, тогда как легирование щелочным металлом будет усиливать этот процесс. На рис. 6.15 показана интенсивность эмиссии атомов кислорода с чистого серебра (кривая 1), образца, содержащего 0,2 ат.% Se (кривая 2), и образца, содержащего 0,2 ат.% K (кривая 3). Видно, что легирование Se снижает на порядок интенсивность эмиссии о-атомов, тогда как легирование калием, напротив, усиливает эту эмиссию по крайней мере в 50 раз.

Следует отметить, что эмиссия атомов кислорода на начальной стадии окисления может наблюдаться и в случае окисления других металлов, например никеля. В этом случае вследствие высокой скорости окисления эмиссию удастся наблюдать только в результате окисления свеженанпыленных пленок никеля при комнатной температуре. Логарифмический закон Кабрера-Мотта для никеля будет выполняться после образования оксида толщиной 3 \AA [58], что весьма близко к значениям толщины оксида, полученным для серебра. На рис. 6.16 показана кинетика эмиссии атомарного кислорода при окислении свеженанпыленных пленок никеля кислородом ($T = 20^\circ\text{C}$, $P = 10^{-1}$ торр). Видно, что продолжительность эмиссии в этом опыте, которая соответствует наиболее интенсивным структурным перестройкам в поверхностных слоях никеля, равна - 40 мин. Отметим, что согласно магнитометрическим измерениям [56], при взаимодействии кислорода с никелем приблизительно столько же времени кислород находится в подвижном состоянии.

Таким образом, использование ряда специфических приемов метода полупроводниковых сенсоров позволило обнаружить и исследовать эмиссию атомов кислорода на начальной стадии окисления металлов, хотя в случае серебра следует заметить, что фазовые оксиды серебра не образуются, которые при

Рис. 6.16.
Кинетика эмиссии о-атомов при взаимодействии кислорода с пленками никеля



таких условиях неустойчивы [57]. Скорее всего, поглощение кислорода серебром будет связано с растворением и внутренним окислением.

6.3. Эмиссия синглетного кислорода с разупорядоченной поверхности твердых тел

Одной из актуальных проблем современной физики поверхности является изучение процессов энергии электронного возбуждения на поверхности твердых тел и в адсорбированных слоях. Особое место в этой проблеме занимает широкий круг явлений, связанных с поведением электронно-возбужденных молекул кислорода (синглетного кислорода) в гетерогенных системах. Хорошо известно [59], что молекулы синглетного кислорода широко распространены в природе, с их участием протекает ряд гетерогенных и фотогетерогенных процессов. К числу таких процессов можно отнести фотодеструкцию полимеров, выцветание фотографических пленок, фотоокисление нефтяных пленок на воде, а также есть основание полагать, что высокая селективность некоторых каталитических реакций связана с участием в них синглетного кислорода. Отсюда ясно, что изучение закономерностей образования и эмиссии синглетного кислорода с поверхности твердых тел представляет существенный интерес для трактовки механизма многих гетерогенных процессов. В разделах 6.3 и 6.4 описаны эксперименты по изучению эмиссии Γ_2 с помощью метода ППС.

6.3.1. Эмиссия синглетного кислорода с поверхности механически разупорядоченного кварца

Весьма интересным объектом для подобного рода исследований является механически активированный кварц, содержащий на своей поверхности разнообразные активные центры [60], многие из которых необратимо гибнут при нагревании.

Эксперименты по изучению возможности эмиссии активных частиц проводились в сосуде, аналогичном представленному на рис. 6.1, в котором камера 2 соединялась с устройством для вакуумного помола. Это устройство состояло из толстостенной кварцевой пробирки и кварцевого пестика, в который впаян остеклованный железный грузик. При подаче импульса тока с заданной частотой на катушку электромагнита пестик приподнимался на 2-3 см и падал. Такое устройство позволило достаточно эффективно размалывать кварц в толстостенной пробирке из плавленого кварца [61].

Оказалось, что при нагревании кварца, размолотого в кислороде ($P_2 = 10^{-1}$ торр), наблюдается эмиссия частиц - акцепторов электронов, о чем судили по изменению электропроводности сенсора-пленки ZnO [61]. С помощью методов идентификации активных частиц, изложенных ранее, удалось доказать, что в данном случае наблюдается эмиссия синглетного кислорода. Например, было измерено распределение по длине трубки атомов кислорода, которые получались пиролизом на платине, и частиц, вылетающих с поверхности кварца. Оказалось, что соотношение коэффициентов гетерогенной гибели этих частиц близко к тому, что имело место для синглетного кислорода и атомов кислорода, полученное в [62]. Кроме того, если покрыть поверхность трубки, соединяющей ступку с остальной частью прибора, слоем Co_3O_4 , прокаленную при 700°C , то окажется, что частицы, вылетающие с поверхности кварца, не будут достигать сенсора. Наконец, прокачка через раствор 1,3-дифенилизобензофурана в гексадекане с начальной концентрацией 10^{-4} моль/л в течение 2 ч приводила к 30%-ному уменьшению концентрации реагента. Совокупность результатов позволяет утверждать, что в данном случае наблюдается эмиссия синглетного кислорода [61].

Подобные явления представляют большой интерес для понимания процессов передачи энергии электронного возбуждения кислороду в приповерхностных слоях твердых тел. Заметим, что подобная генерация на поверхности твердых тел наблюдается довольно редко, известно всего лишь несколько работ [63, 64].

Известно [65, 66], что кислород на поверхности свежеразмолотого кварца адсорбируется в виде нескольких форм, для которых характерны различные условия образования, термическая стабильность, концентрация и т.д. Применение полупроводниковых сенсоров в сочетании с другими методами физико-химических исследований позволило установить природу адсорбированных форм кислорода, ответственных за эмиссию 1O_2 [67].

На рис. 6.17 представлены результаты измерений зависимости интенсивности эмиссии 1O_2 от температуры и состояния поверхности свежеразмолотого кварца. Механическая обработка кварца в инертной атмосфере с последующим прогревом не приводит к образованию синглетного кислорода. Термоэмиссия 1O_2 возникает только в том случае, когда на поверхности образца адсорбирован молекулярный кислород. Хемосорбцию кислорода можно проводить двумя способами: диспергируя кварц в атмосфере этого газа или обра-

бывшая кислородом поверхность образца, приготовленного предварительным измельчением в инертной атмосфере. В обоих случаях интенсивность и форма кривой термоэмиссии 1O_2 примерно одинаковы. Эмиссия наблюдается в диапазоне 200–500°C, максимум интенсивности расположен при 300–320°C (см. рис. 6.17, кривая 1). Повторный нагрев того же образца в инертной атмосфере или в присутствии кислорода не сопровождается образованием синглетного кислорода. Эмиссионная активность образца кварца восстанавливается только в результате нового помола.

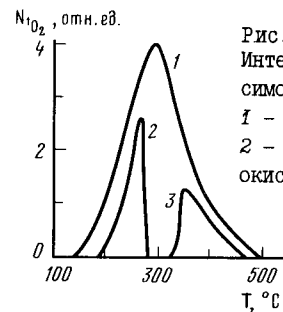


Рис. 6.17. Интенсивность эмиссии синглетного кислорода в зависимости от температуры свежеразмолотого кварца 1 - измельчение в гелии, хемосорбция O_2 при 20°C; 2 - то же + обработка при 280°C; 3 - образец 2 + окисление при 20°C

Кривая 2 на рис. 6.17 соответствует опыту, который сначала проводили как обычно, но при 280°C поверхность кварца восстанавливали путем обработки монооксидом углерода. При этом эмиссия исчезла, и при дальнейшем повышении температуры ее не удалось наблюдать. После достижения 320°C образец был охлажден, окислен и вновь нагрет. Такое повторное окисление кварца снова привело к образованию и эмиссии синглетного кислорода (см. рис. 6.17, кривая 2), но только в области температур около 320°C, т.е. выше температуры предварительного нагрева.

Таким образом, образование молекул 1O_2 связано только с хемосорбированным кислородом на поверхности свежеразмолотого кварца и происходит в ходе необратимого процесса термической гибели центров адсорбции кислорода. Анализ литературных данных реакционной способности и термической устойчивости форм адсорбированного кислорода [65, 66] показал, что в диапазоне температур 200–500°C происходит гибель анион-радикалов O_2^- , причем одновременно с гибелью этой формы адсорбированного кислорода происходит и гибель центров, на которых она образуется. Контрольные эксперименты по измерению температурной устойчивости анион-радикалов O_2^- , концентрация которых определяли методом ЭПР по амплитуде сигнала в точке с $g = 2,032$, согласно данным [68], показали, что температурные интервалы гибели анион-радикалов и эмиссии синглетного кислорода весьма близки. Отсюда следует, что образование и эмиссия синглетного кислорода на поверхности свежеразмолотого кварца происходят в процессе необратимой гибели центров адсорбции кислорода, на которых кислород адсорбирован в форме O_2^- . Необходимая для возбуждения энергия, по-видимому, запасена в центре хемосорбции.

Интересно отметить, что способность к эмиссии синглетного кислорода кварц приобретает не только в результате механического размола, но и вследствие пребывания его в условиях горения смеси $N_2 + O_2$ [69]. Идентификацию частиц в этом случае проводили теми же методами, что и молекул синглетного кислорода в [67]. Сравнение распределения по высоте сосуда

атомов кислорода и частиц, вылетающих с поверхности кварцевых стенок, показало, что соотношение коэффициентов гибели для этих частиц на поверхности стекла такое же, как и для атомов кислорода и молекул синглетного кислорода [62]. Покрытие стенок сосуда Co_3O_4 , прокаленного при 700°C, на пути от реактора до сенсора приводит к уничтожению сигналов сенсора. Наконец, прокачка через раствор 1,3-дифенилизобензофурана в гексадекане кислорода, содержащего частицы, вылетающие с поверхности кварца, привела к 40%-ному обесцвечиванию раствора, что характерно для синглетного кислорода. Следовательно, в результате взрыва гремучей смеси стенка кварца приобретает способность к эмиссии синглетного кислорода, который может принимать участие в общем процессе, например в реакции с атомарным кислородом по реакции: $^1O_2 + n - o + on$ (1). Константа скорости этой реакции [70]

$$k = 10^{-9,74 \pm 0,29} \exp\left(-\frac{6280 + 930}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$$

Для сравнения укажем константу скорости реакции триплетного кислорода с атомарным водородом [71] $O_2 + n - o + on$ (2)

$$k = 0,94 \cdot 10^{-10} \exp(-15100/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$$

Из скорости обесцвечивания раствора 1,3-дифенилизобензофурана в гексадекане можно оценить величину потока синглетного кислорода, вылетающего с поверхности кварцевых стенок, из чего следует вывод, что при малых давлениях (0,01 – 0,1 тор) вклады этих реакций будут сопоставимы.

Этот результат позволяет установить одну из причин изменения активности стенок кварцевого реактора, в котором происходит горение водорода при низких давлениях. С позиций такого вывода легко понять изменение скорости горения водорода в сосуде, стенки которого покрыты оксидом магния [72], поскольку оксид магния является хорошим тушителем синглетного кислорода [73]. Заметим, что с поверхности механически активированного оксида магния можно наблюдать эмиссию синглетного кислорода только при высоких температурах [73]. Откуда следует, что вклад реакции (1), протекающей в сосуде с покрытыми стенками оксидом магния, будет пренебрежимо мал.

6.3.2. Эмиссия синглетного кислорода с поверхности пентоксида ванадия

С помощью методики, которая использовалась для идентификации молекул синглетного кислорода, вылетающего с поверхности кварца, было показано, что при нагревании в вакууме или кислороде частично восстановленного пентоксида ванадия наблюдается эмиссия молекул синглетного кислорода [74]. Идентификация 1O_2 проводилась по их реакции с раствором рубрена в гексадекане. Характерная особенность эмиссии в этом случае – ее полное истощение за несколько часов прогрева катализатора при давлении кислорода 0,1 тор. Это приводит к тому, что эмиссия 1O_2 определяется неравновесными процессами в приповерхностных слоях катализатора. Справедливость такого вывода подтверждается результатами работы [74], где показано, что только частично восстановленный пентоксид ванадия способен при нагревании в вакууме или атмосфере кислорода выделять синглетный кислород, тогда как чистый V_2O_5 (без примеси четырехвалентного ванадия), а также низ-

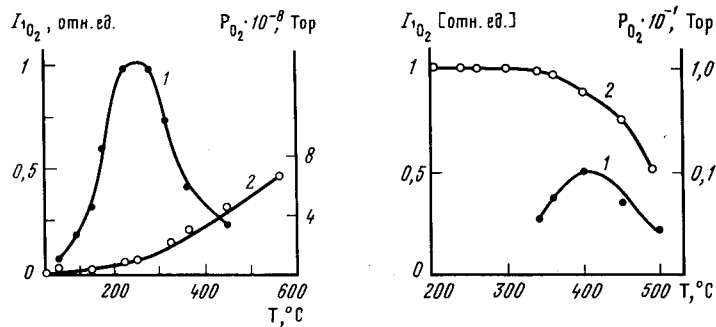


Рис. 6.18. Зависимости интенсивности эмиссии $^1\text{O}_2$ (1) и выделения невозбужденного кислорода (2) при линейном нагреве в вакууме образца V_6O_{11}

Рис. 6.19. Температурные зависимости поглощения невозбужденного кислорода (1) и эмиссии синглетного кислорода (2) при нагреве в 0,1 Тор O_2 образца V_6O_{11}

шие оксиды ванадия V_2O_4 и V_2O_5 оказываются неактивными в отношении эмиссии синглетного кислорода. Кроме того, в вакууме эта эмиссия истощается за счет восстановления оксида и появляется вновь после частичного окисления оксида. Наилучшим способом приготовления образца пентоксида ванадия, активного в эмиссии $^1\text{O}_2$, является обработка его в смеси кислорода с парами нафталина в условиях реакции парциального окисления нафталина (атмосферное давление смеси и температура 300°C).

Следует отметить, что для оксидов ванадия характерна исключительно высокая подвижность кислорода в решетке и способность оксидов к образованию большого числа фазовых окислов, например фаз Магнели с общей формулой $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ [75]. При выделении кислорода из решетки такого оксида кислородной вакансии не образуется, а происходит деформация решетки с образованием новой фазы. При постоянных условиях (постоянных давлении кислорода и температуры) образуется гомогенный оксид, причем время установления гомогенного оксида может достигать нескольких суток при температуре - 900°C. Таким образом, нагревание гомогенной смеси оксидов ванадия или же нагревание гомогенного оксида в условиях, далеких от области существования гомогенности, приводит к новому составу и новой структуре оксида, что, в свою очередь, будет сопровождаться генерацией и гибелью точечных дефектов и механических напряжений в приповерхностных слоях твердого тела, т.е. процессами, в которых может происходить генерация и эмиссия активных частиц и, в частности, молекул синглетного кислорода.

В [76,77] показано, что образование и эмиссия синглетного кислорода определяются процессами взаимных превращений фаз Магнели. На рис. 6.18 показаны температурные зависимости эмиссии синглетного кислорода и выделения возбужденного кислорода при нагревании в вакууме образца V_6O_{11} с постоянной скоростью; синтез оксида проводили по методике, описанной в [75] в кварцевой ампуле с тонкой мембраной. Гомогенность оксида подтверждалась рентгеноструктурным анализом. Ампула с синтезированным V_6O_{11}

подпаивалась к сосуду, содержащему сенсор ZnO и затвор. После откачки сосуда и подготовки к работе сенсора разбивали мембрану и проводили эксперимент. Такая методика позволяла исключить возможное изменение параметров оксида при загрузке его в неоткачанный прибор. На рис. 6.18 видно, что вылет $^1\text{O}_2$ происходит в диапазоне температур, когда наблюдается значительное выделение и невозбужденного кислорода, т.е. весьма активно происходит изменение структуры поверхностных слоев. Затухание эмиссии $^1\text{O}_2$ с температурой может быть связано с затуханием интенсивности структурных перестроек в поверхностных слоях оксида, который находится в виде порошка, тогда как синглетный кислород, образовавшийся в глубинных слоях образца, дезактивируется при диффузии его к поверхности. Подтверждением этого вывода является наблюдение существенно более слабой эмиссии $^1\text{O}_2$ после охлаждения и повторного нагревания образца.

На рис. 6.19 показаны температурные зависимости эмиссии синглетного кислорода и поглощения невозбужденного кислорода при нагревании (начальное давление O_2 равно 0,1 Тор) образца V_6O_{11} . Отметим, что и в этом случае затухание эмиссии также, по-видимому, связано с затуханием структурной перестройки в поверхностных слоях образца. Подобный результат получается и для других фаз Магнели, например V_4O_7 , V_5O_9 , разница заключается в температурном диапазоне и интенсивности эмиссии синглетного кислорода. Этот результат определяется различной устойчивостью оксидов, а также различной вероятностью гибели $^1\text{O}_2$ на поверхности оксида.

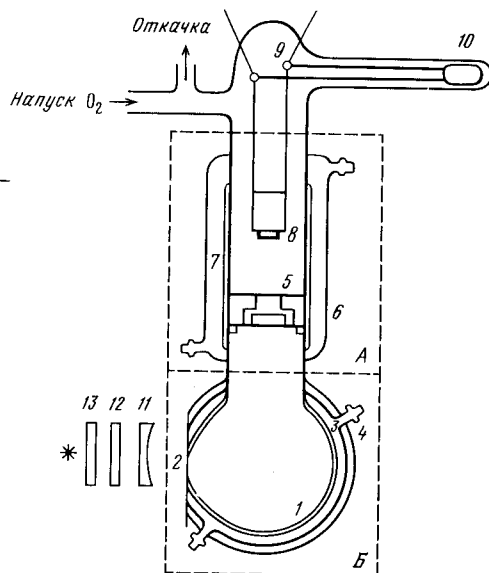
6.4. Фотоэмиссия синглетного кислорода с поверхности твердых тел

6.4.1. Фотосенсибилизированное образование и вылет в газовую фазу синглетного кислорода в системах твердое тело-краситель-кислород

Идея об образовании синглетного кислорода в гетерогенных системах при взаимодействии триплетных молекул красителя с кислородом путем триплет-триплетной передачи энергии впервые высказал Каутский [78]. Он наблюдал одновременное тушение флуоресценции адсорбированного на силикагеле триплетного красителя и окисление адсорбированного на других зернах силикагеля лейкооснования малахитового зеленого. Окисление происходило в узком диапазоне ($1,2 - 2,4 \cdot 10^{-3}$ Тор) давлений кислорода. Он предположил, что окисляющим агентом являются электронно-возбужденные молекулы кислорода, которые образуются по реакции $t + ^3\text{O}_2 - s_0 + ^1\text{O}_2$, где t , s_0 - триплетно-возбужденное и основное состояния молекулы красителя соответственно, $^3\text{O}_2$, $^1\text{O}_2$ - основное и синглетно-возбужденное состояния кислорода.

Так как сенсибилизатор и окисляемый субстрат были пространственно разделены, Каутский предложил, что синглетный кислород вылетает в газовую фазу. Следует, однако, отметить, что при разнесении красителя-сенсибилизатора и окисляемого субстрата на расстояние нескольких миллиметров окисления не происходит. Поэтому при трактовке результатов вопрос о природе окисляющих частиц вызвал целую дискуссию. В последующие годы был проведен ряд экспериментов [79,80,81], в которых спектральными методами, а также по специфическим продуктам окисления наблюдалось фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода. В [82,83] фотосенсибилизированное образование $^1\text{O}_2$ изучалось наблюдением за концентрацией вылетаю-

Рис. 6.20.
 Схема прибора для изучения фотоэмиссии $^1\text{O}_2$
 1 - кварцевая колба;
 2 - кварцевое окно; 3 - рубашка для термостатирования;
 4 - алюминиевый экран;
 5 - фильтр; 6 - рубашка для термостатирования; 7 - синее стекло; 8 - сенсор;
 9 - платиновые кольца;
 10 - остекленный грузик
 11 - 13 - линзы; А, Б - кожухи для оптической изоляции камер



щего в газовую фазу синглетного кислорода методом полупроводниковых сенсоров. Такая методика свободна от ряда недостатков, присущих другим методам, обладает высокой чувствительностью по отношению к синглетному кислороду и позволяет изучать эти процессы в отсутствие сенсibilизатора. Использование этой методики позволило в [82,83] получить ряд принципиально новых данных и сделать новый шаг в понимании процесса фотосенсibilизированного образования и вылета в газовую фазу синглетного кислорода в гетерогенных системах.

Экспериментальный прибор, в котором производились эти исследования, показан на рис. 6.20, который состоял из двух оптически изолированных камер. В камере генерации синглетного кислорода располагался нанесенный на кварц или силикагель сенсibilизатор - трипсафлавин, бенгальский розовый. В камере детектирования помещался подвижный сенсор молекул $^1\text{O}_2$. Оптическая изоляция двух камер достигалась тем, что участок трубки, соединяющий эти камеры, был выполнен из специального синего стекла (с-50, легированный кобальтом). Из этого же стекла выполнялся специальный лабиринт, через который проходили молекулы $^1\text{O}_2$ и не проникал свет от ртутной лампы ДРШ-500. Поскольку поток молекул $^1\text{O}_2$ легко прерывать перекрытием пучка света, падающего на поверхность фотосенсibilизатора, то для ряда экспериментов использование затвора оказывалось излишним. Идентификация молекул синглетного кислорода производилась методами, аналогичными рассмотренным в [62]. Кроме того, для оценки концентрации $^1\text{O}_2$ в газовой фазе использовался дифференциальный кобальтовый калориметр [83]. Одним плечом моста являлось платиновое термосопротивление - проволока диаметром 30 мкм и длиной 407 см, другим - такая же проволока, покрытая кобальтом. Сопротивление плеч калориметра измерялось по мостовой схеме. Предварительно проводилась калибровка калориметра. Чувствительность калориметра по отношению к синглетному кислороду составляла

10^{10}см^{-3} , если априорно принять, что тепловой эффект дезактивации синглетного кислорода на кобальте равен энергии электронного возбуждения. Как показали эксперименты с дифференциальным калориметром, концентрация синглетного кислорода, который образуется при тушении триплетного возбуждения сенсibilизаторов, составляет величину порядка 10^{11}см^{-3} .

С помощью сенсора [82,83] удалось получить ряд закономерностей фотосенсibilизированного образования синглетного кислорода. Оказалось, что концентрация молекул $^1\text{O}_2$ в газовой фазе линейно зависит от интенсивности падающего света. Это означает, что вылет синглетного кислорода в газовую фазу происходит по первому порядку. Кроме того, отсюда также следует, что скорость фотоокисления сенсibilизатора пренебрежимо мала по сравнению со скоростью фотогенерации. Далее из зависимости интенсивности эмиссии $^1\text{O}_2$ от давления молекулярного кислорода делается вывод, что образование $^1\text{O}_2$ происходит в адсорбированном слое. Этот вывод подтверждается дополнительной адсорбцией воды, которая не влияет на фосфоресценцию трипсафлавина и одновременно ингибирует фотогенерацию $^1\text{O}_2$ в связи с вытеснением адсорбированного кислорода с поверхности красителя.

Предложенная в [82,83] кинетическая схема хорошо описывает наблюдаемые закономерности, и в частности зависимость интенсивности потока $^1\text{O}_2$ от давления кислорода, которая определяется как ростом числа триплетов, взаимодействующих с кислородом, при увеличении давления кислорода, так и увеличением вклада гибели молекул в объеме и на стенках сосуда при увеличении давления. Эта схема также хорошо описывает зависимость интенсивности эмиссии $^1\text{O}_2$ от температуры, что связывается с уменьшением времени жизни синглетного кислорода в адсорбированном состоянии на красителе. Энергию активации скорости фотосенсibilизированного образования синглетного кислорода можно отнести к теплоте адсорбции синглетного кислорода на красителе, так как константа скорости тушения фосфоресценции сенсibilизатора не зависит от температуры [84]. Процессы безызлучательной деградации адсорбированного сенсibilизатора [84] и передачи сенсibilизатора в подложку незначительны, и ими можно пренебречь. Увеличение концентрации неравновесно хемосорбированного кислорода с температурой не имеет места, поскольку здесь имеет место равновесная хемосорбция кислорода на красителе.

Таким образом, зависимость концентрации синглетного кислорода от температуры хорошо объясняется уменьшением времени жизни синглетного кислорода на поверхности. Подтверждением этой точки зрения является наблюдаемое в [84] отсутствие тушения фосфоресценции сенсibilизатора кислородом при азотной температуре. Это явление также можно понять с точки зрения зависимости времени жизни синглетного кислорода в адсорбированном состоянии от температуры. Оцененная в [84] теплота адсорбции на трипсафлавине, равная 6 ккал/моль, удовлетворительно согласуется со значением этой величины 10 ккал/моль, полученной в [83].

Для фотосенсibilизированного образования $^1\text{O}_2$ важное значение имеют свойства подложки, на которую нанесен сенсibilизатор. Очевидно, что геометрическая структура носителя (размер пор, величина удельной поверхности) окажет влияние на число соударений молекул $^1\text{O}_2$ с поверхностью носителя при транспорте этих частиц из пор в объем сосуда. Поэтому ряд закономерностей (например, зависимость от давления) вылета синглетного кис-

лорода в газовую фазу для красителя, нанесенного на силикагель, отличается от аналогичных закономерностей для красителя, нанесенного на гладкий кварц.

Не менее важны также и электронные свойства поверхности. Еще в [85] показано, что, кроме передачи энергии возбуждения красителя адсорбированному на нем кислороду, существуют также процессы спектральной сенсibilизации красителями неорганических полупроводников, т.е. передача энергии возбуждения твердому телу. Отсюда ясно, что при фотосенсibilизированной генерации $^1\text{O}_2$ конкурируют два процесса: передача энергии от красителя в подложку и адсорбированному кислороду. Использование в качестве подложки оксида цинка позволило выявить роль электронной подсистемы подложки в передаче энергии электронного возбуждения твердому телу, поскольку электронными свойствами этого оксида легко управлять путем его окисления или восстановления. Оказалось, что в случае сильноокисленного оксида цинка наблюдается эффективная генерация синглетного кислорода, тогда как при использовании в качестве подложки сильно восстановленного оксида цинка образование синглетного кислорода обнаружено не было. Причем если сильно окисленный оксид цинка в процессе опыта восстанавливать в водороде, то образования синглетного кислорода в этом случае тоже не наблюдается.

Эти результаты можно понять, если принять во внимание эффект спектральной сенсibilизации красителями фотосенсibilизированной проводимости оксида цинка [86]. При адсорбции кислорода на поверхности ZnO происходит термически активированный захват электронов на поверхностные уровни адсорбированного кислорода [87]. Согласно [88], именно на эти уровни происходит эффективная передача энергии возбуждения адсорбированного красителя. В [89] показано, что восстановленный оксид цинка имеет большое число поверхностного ионизированного сверхстехиометрического цинка и соответственно при адсорбции кислорода создается большая плотность поверхностных уровней. В этом случае происходит эффективная перекачка энергии возбуждения красителя (трипфлавина) в подложку (восстановленный оксид цинка), поэтому вероятность передачи энергии кислороду низка, что и приводит к низкой эффективности фотосенсibilизированной генерации $^1\text{O}_2$. После обработки поверхности оксида цинка молекулярным кислородом происходит его доокисление, количество сверхстехиометрических атомов цинка резко уменьшается и, следовательно, при адсорбции кислорода уменьшается плотность поверхностных уровней [89]. В результате такого эффекта возрастает вероятность передачи энергии возбуждения кислороду, что приводит к фотосенсibilизированной эмиссии синглетного кислорода. При последующем восстановлении оксида цинка водородом вновь начинает превалировать передача энергии в подложку, что и приводит к исчезновению фотоэмиссии синглетного кислорода.

С этим выводом согласуются эксперименты, в которых в качестве носителя использовался гладкий кварц и целлюлоза. Для этих материалов передача энергии возбуждения красителя в подложку мала, о чем свидетельствует интенсивная люминесценция адсорбированного на них трипфлавина. Отметим, что энергии активации вылета синглетного кислорода для окисленного атомами кислорода оксида цинка, кварца и целлюлозы близки и составляют 5 - 10 ккал/моль [83].

Весьма интересный результат получается при использовании в качестве

сенсibilизаторов не адсорбированных молекул трипфлавина, а аморфных пленок красителя. В этом случае также наблюдается вылет синглетного кислорода в газовую фазу при освещении таких пленок с адсорбированным кислородом. Следует заметить, что аморфные пленки трипфлавина не фосфоресцируют [90], однако и в этом случае образование $^1\text{O}_2$ можно объяснить триплет-триплетной передачей энергии возбуждения красителя. Молекулы красителя в твердой фазе в большой степени сохраняют свои индивидуальные свойства, поскольку связываются слабыми дисперсными силами, что, например, подтверждается близостью спектров растворов и пленок трипфлавина [91]. Такую пленку можно рассматривать как сильнопоглощающий поверхностный слой на своего рода "подложке". Тогда особенность поведения адсорбированных молекул трипфлавина на поверхности аморфных пленок определяет особенности образования и вылета синглетного кислорода. Наблюдаемые экспериментальные закономерности [83] в этом случае легко объяснить, если принять, что константа скорости передачи энергии от возбужденной молекулы красителя кислороду близка для молекул красителя, адсорбированного на кварце и на пленке трипфлавина. Константа скорости деградации в последнем случае будет на два порядка выше, чем для молекулярного диспергированного трипфлавина, что может быть связано с колебательной деградацией энергии возбуждения красителя в результате взаимодействия с подложкой. В итоге энергия активации образования и вылета в газовую фазу синглетного кислорода при сенсibilизации пленкой трипфлавина составляет 15 ккал/моль, что существенно ниже, чем для молекулярно диспергированного трипфлавина на кварце или целлюлозе.

Таким образом, применение сенсоров позволило не только обнаружить, идентифицировать молекулы синглетного кислорода, вылетающие при фотосенсibilизации молекулами красителя, но и понять некоторые закономерности перераспределения энергии электронного возбуждения твердому телу.

6.4.2. Фотосенсibilизированное образование синглетного кислорода на поверхности нанесенных оксидов переходных металлов

Образование синглетного кислорода по механизму Каутского [78] наблюдалось при сенсibilизации не только адсорбированными молекулами красителей, но и нанесенными оксидами переходных металлов [92,93], что весьма важно для трактовки многих фотогетерогенных и фотокаталитических процессов.

Исследования возможности фотосенсibilизированного образования $^1\text{O}_2$ с поверхности нанесенных оксидов производились в сосуде, подобном в [24], идентификация $^1\text{O}_2$ осуществлялась аналогичными методами. Оценка концентрации молекул $^1\text{O}_2$ в газовой фазе делалась по скорости окисления 1,3-дифенилизобензофурана в гексадекане. Оказалось, что в данном случае концентрация молекул $^1\text{O}_2$ составляет 10^{10}см^{-3} .

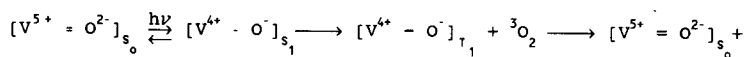
Анализ экспериментальных данных [92,93] позволяет заключить, что фотосенсibilизированное образование синглетного кислорода в гетерогенной системе $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ - газовая фаза происходит по механизму Каутского, причем центрами генерации $^1\text{O}_2$ являются поверхностные триплетные состояния оксокомплексов с переносом заряда, возникающие между ионами V^{5+} и кислородом решетки оксида.

Этот вывод подтверждается рядом экспериментальных данных. Оказывается, что с образца аэросила, промотивированного ионами ванадия (1,5% веса), происходит фотолюминесценция, которая практически полностью тушится при напуске 0,5 тор кислорода. Согласно данным [94,95], наблюдаемая фотолюминесценция является фосфоресценцией, а центрами свечения выступают триплеты оксокомплексов с переносом заряда. Одновременно с этого образца наблюдалась эмиссия синглетного кислорода. Отметим, что изучать фотоэмиссию 1O_2 с поверхности промотивированного аэросила вследствие геометрических факторов, отмеченных в предыдущем разделе, менее удобно, чем с поверхности кварцевой колбы, покрытой распыленным кварцем [92,93].

В [96] установлено, что при возбуждении светом нанесенных на SiO_2 ионов ванадия в полосе переноса заряда не происходит пространственного разделения электронов и "дырки" ($O_{\text{реш}}^-$). Поэтому соответствующее электронно-возбужденное состояние обладает малым временем жизни и может быть как триплетным, так и синглетным. Другая картина имеет место при возбуждении массивного образца V_2O_5 . Как известно [96], этот оксид является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 209 кДж/моль. При возбуждении этого оксида в полосе активного света также происходит перенос электрона с дважды отрицательно заряженных ионов решеточного кислорода на катион металла. Однако электрон не локализуется на катионе, а попадает в зону проводимости оксида. Поэтому при поглощении кванта света происходит пространственное разделение положительных зарядов (дырок o^{\cdot}) и отрицательных зарядов (электронов проводимости) и уже нет смысла говорить об образовании синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний. По этой причине в [93] и не наблюдалось эмиссии кислорода с поверхности массивного оксида ванадия при освещении его светом в полосе $\lambda > 400$ нм.

Спектр поглощения аэросила, содержащего примесные ионы ванадия, имеет максимум в полосе 290-380 нм, что относится [97] к переходам с переносом заряда в кислородсодержащих комплексах пятивалентного ванадия: $V^{5+} = O^{2-} \rightarrow V^{4+}O^{\cdot-}$. С другой стороны, фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода на поверхности нанесенных оксидованадиевых катализаторов наблюдалось в полосе $\lambda < 400$ нм.

На основании приведенных экспериментальных данных механизм фотосенсибилизированного образования кислорода можно представить схемой



где s_0, s_1 - соответственно основное и первое возбужденное синглетные состояния в ванадийкислородном комплексе с переносом заряда.

При взаимодействии водорода или монооксида углерода с центрами фотовозбуждения поверхности SiO_2 , содержащей ионы пятивалентного ванадия, наблюдается поверхностная фотодиссоциация водорода и фотоокисление монооксида углерода по схеме [93,96]

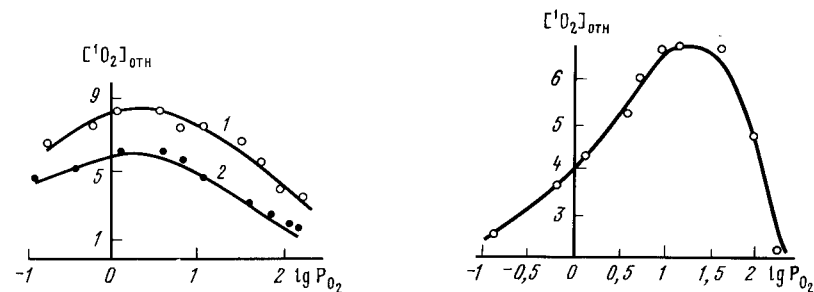
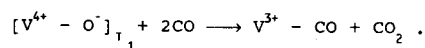
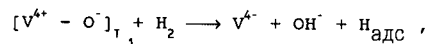


Рис. 6.21. Зависимость относительной концентрации I_{O_2} от давления O_2

1 - окисленный образец; 2 - восстановленный образец
Рис. 6.22. Зависимость концентрации синглетного кислорода от давления невозбужденного кислорода

В результате этих реакций происходит падение поверхностной концентрации ионов пятивалентного ванадия, а значит, и уменьшение концентрации активных центров фотогенерации синглетного кислорода.

На рис. 6.21 приведена зависимость относительной концентрации синглетного кислорода в газовой фазе от давления кислорода в реакционном сосуде. Кривая 1 соответствует измерениям, выполненным на окисленном образце, кривая 2 - измерениям, выполненным на этом же образце, но обработанном в течение 5 мин в атмосфере водорода. Как можно видеть, во всем интервале наблюдений эмиссионная способность восстановленного образца существенно ниже, чем у исходного, что определяется уменьшением поверхностной концентрации ионов пятивалентного ванадия. Дополнительные опыты показали, что 15-минутное фотовосстановление образца в указанном режиме снижает его эмиссионную активность в отношении эмиссии синглетного кислорода в 3-5 раз, 60-минутное подавляет эту активность практически полностью. Последующая фотообработка в водороде не влияет на остаточную эмиссионную способность образца, что может быть связано с тем, что часть ионов ванадия на поверхности может существовать в виде кластеров. В результате накопления восстановленных форм ванадия в кластере резко снижается скорость [98] фотовосстановления их, поскольку в таком окружении резко снижается время жизни возбужденных комплексов с переносом заряда за счет тушения их парамагнитными ионами. Аналогичные результаты получаются и при фотовосстановлении образцов в монооксиде углерода.

Таким образом, фотогенерация молекул синглетного кислорода с поверхности кварца, содержащего молекулярно диспергированные молекулы пентаоксида, происходит за счет триплет-триплетной передачи энергии электронного возбуждения с триплетно-возбужденного комплекса с переносом заряда на кислород.

С помощью полупроводникового сенсора был изучен также ряд закономерностей фотоэмиссии 1O_2 . Оказалось, что концентрация 1O_2 в газовой фазе линейно зависит от интенсивности возбуждающего света, что полностью соответствует механизму Каутского (см. схему). Кроме того, отсюда следует,

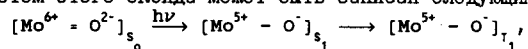
что в данном случае процессы реабсорбции и локального разогрева сенсбилизатора не существенны.

На рис. 6.22 приведена зависимость относительной концентрации синглетного кислорода в газовой фазе от давления кислорода в сосуде. Рост эмиссии синглетного кислорода при возрастании давления кислорода от 10^{-3} до $6 \cdot 10^{-2}$ тор обусловлен ростом скорости образования 1O_2 на поверхности освещаемого адсорбента. Отметим, что в [94,95] при таком давлении кислорода наблюдается антибатный ход фосфоресценции v_2O_5 / SiO_2 - катализатора. При дальнейшем росте давления кислорода происходит уменьшение концентрации молекул 1O_2 в газовой фазе, что определяется ростом скорости их дезактивации в газовой фазе в объеме и на стенках сосуда.

В рамках предложенной схемы образование синглетного кислорода может идти как по ударному, так и по адсорбционному механизму. Однако из результатов эксперимента (см.рис. 6.22) следует, что в данном случае хемосорбционный механизм более вероятен. Об этом, в частности, свидетельствуют опыты, в которых наблюдалась фотоэмиссия синглетного кислорода после откачки кислорода из сосуда. После уменьшения концентрации кислорода с 10^{-3} до 10^{-5} тор интенсивность эмиссии уменьшилась всего в 3-5 раз, что невозможно объяснить в случае фотогенерации 1O_2 по ударному механизму. Число соударений о стенку, как известно, строго пропорционально давлению, поэтому при изменении на два порядка давления кислорода во столько же раз должна была бы измениться концентрация 1O_2 в газовой фазе.

Исследования температурной зависимости фотогенерации синглетного кислорода с поверхности кварца, легированного ионами пентавалентного ванадия, показали, что эмиссия 1O_2 - активированный процесс с энергией активации - 6 кДж / моль. Рассматривая этот факт в рамках хемосорбционного механизма, подобно тому, как это было сделано в случае фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода молекулами триафлавина, можно полагать, что указанная температурная зависимость определяется уменьшением времени жизни синглетного кислорода на поверхности с ростом температуры. При понижении температуры фотосенсибилизатора ниже 180 К фотоэмиссии 1O_2 не наблюдается, т.е. происходит стабилизация молекул 1O_2 на поверхности оксида.

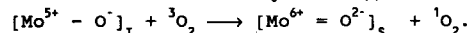
Способность к фотогенерации синглетного кислорода присуща не только системе v_2O_5 / SiO_2 , но и некоторым другим неорганическим гетерогенным системам, на поверхности которых при ультрафиолетовом облучении возникают долгоживущие локальные возбуждения поверхности, обладающие запасом энергии, превышающей 94,3 кДж / моль. Примером такой системы может быть кварц, легированный ионами шестивалентного молибдена, для которого известно [96], что долгоживущая люминесценция обусловлена существованием на поверхности триплетно-возбужденных состояний в кислородных комплексах с переносом заряда шестивалентного иона молибдена. Процесс активации светом этого оксида может быть записан следующим образом:



где s_0, s_1 - соответственно основное и первое возбужденные синглетные состояния комплекса; T_1 - метастабильное триплетно-возбужденное состояние. Высота триплетного уровня равна при этом 272,4 кДж / моль.

С помощью аналитических приемов, аналогичных тем, которые использовались при анализе фотогенерации 1O_2 с поверхности системы v_2O_5 / SiO_2 , бы-

ло показано, что и в этом случае Mo^{6+} / SiO_2 происходит фотогенерация синглетного кислорода, причем механизм образования этих частиц подобен. Закономерности фотогенерации (зависимости от интенсивности света, давления кислорода, тушения фотофосфоресценции кислородом и т.д.) подтверждают применимость механизма Каутского для этого процесса, т.е.



Фотовосстановление SiO_2 , легированного шестивалентным молибденом, приводит к уменьшению поверхностной концентрации ионов Mo^{6+} , и, как следствие, такая обработка снижает способность образца к эмиссии 1O_2 . Полностью в результате такой обработки эмиссионная способность образцов не снижается, так как, согласно [96], на нанесенных на SiO_2 окисномолибденовых катализаторах удается фотовосстановить только 30% ионов Mo^{6+} .

Подобно окисномолибденовому катализатору, способность к эмиссии синглетного кислорода проявляет также SiO_2 , легированный ионами Cr^{6+} . В этом случае, так же как и для окиснованадиевых катализаторов фотогенерации происходит за счет триплет-триплетного переноса энергии электронного возбуждения от комплекса с переносом заряда адсорбированному кислороду.

Таким образом, применение высокочувствительных сенсоров в сочетании с рядом специфических приемов можно рекомендовать для изучения сложных гетерогенных и гомогенных процессов, где исследователи сталкиваются с необходимостью анализа малых концентраций активных частиц в газовой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюховский Я.Б., Корниенко Т.П., Шаля В.В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 189с.
2. Marlow R.A., Lambart B. // Surface Sci, 1978. Vol. 74. P. 107-115.
3. Мясников И.А., Большун Е.В., Гутман Э.Е. // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 867-871.
4. Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И. // Журн. физ. химии. 1969. Т.39. С592-597.
5. Крылова И.В. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 2138-2157.
6. Григоров Л.Н., Мунблит В.Я., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 412-416.
7. Склярлов А.В., Розанов В.В., Кислюк М.У. // Там же. 1978. Т.19. С.416-420.
8. Орлов А.Н., Трушин Д.В. Энергия точечных дефектов в металлах. М.: Металургия, 1983. 214с.
9. Fripiat J.G., Chow K.T., Boudart M. et al. // J. Mol. Catal. 1973. Vol. 1. P. 59-67.
10. Пластишник Л.С., Фукс М.Я., Косевич. Механизм образования и субструктура тонких пленок. М.: Наука, 1972. 425с.
11. Сокол А.А., Косевич В.М., Зозуля Л.В. // Поверхность. 1987. № 2. С. 116-119.
12. Векилинский С.А. // Журн. тех. физики. 1940. Т. 10. С. 1-7.
13. Smelins Handbuch. Stibium. Zellerfeld, 1943. 564s.
14. Завьялов С.А., Мясников И.А., Гутман Э.Э. // ДАН СССР. 1977. Т. 236. С. 375-379.
15. Завьялов С.А. Эмиссия активных частиц с поверхности твердых тел: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1980. 119с.
16. Несмеянов А.И. Давления пара химических элементов. М.: Наука, 1961. 347с.
17. Табстадзе Д.Г., Мясников И.А., Евстигнеева Л.А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2599-2601.
18. Panneth. F. Ber. der Deut. Chem. Ges. 1922. В. 55. S. 775-782.
19. Tamari K. // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 59. P. 1084-1092.
20. Цивенко В.И., Мясников И.А. // Журн. физ. химии. 1943. Т. 47. С. 871-874.

21. Osabe H., Melesby J. // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 61. P. 306-310.
22. Райс Ф.О., Райс К.К. Свободные алифатические радикалы. М.: Изд-во АН СССР, 1937. 351с.
23. Kordis J., Ginderich A // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 54. P.5141-5177.
24. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1974. 312с.
25. Саввин Н.Н., Мясников И.А., Лобашина Н.Е. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2641-2643.
26. Завьялов С.А., Мясников И.А., Гутман Э.Е., Рыльцев Н.В. // Там же. 1980. Т. 54. С. 516-518.
27. Мясников И.А., Большун Е.В., Райда В.С. // Там же. 1973. Т. 53. С.1619-1623.
28. Мясников И.А., Большун Е.В., Агаян Б.С. // ДАН СССР. 1975. Т. 220. С. 1122-1124.
29. Зейф А.П. // Сб. Элементарные физико-химические процессы на поверхности полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. 1979. С. 6.
30. Porra H. // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. P. 3833-3839.
31. Черкасов Ю.А., Захарова И.Б. // Успехи химии. 1977. Т. 56. С. 2240-2261.
32. Белый В.А., Красовский А.М., Рычагов А.В. // ДАН БССР. 1977. Т. 21. С. 417-421.
33. Белый В.А. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 3430-3432.
34. Милосердов И.В. Исследование влияния поверхностных микрокристаллов металлов на электрофизические и адсорбционные свойства окислов: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1977. 147с.
35. Гутман Э.Е., Кашин А.В., Мясников И.А., Родичев А.С., Асеев А.С. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1296-1298.
36. Петриш К.А., Бак М.А. // Журн. тех. физики. 1955. Т. 25. С.636-642.
37. Latham J., Surevet // Thin Solid Films. 1979. Vol.64. P.9-15.
38. Абдуллаев Г.Б., Абдинов Д.М. Физика селена. М.: Наука, 1975. 287с.
39. Завьялов С.А., Мясников И.А., Гутман Э.Е. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1303-1305.
40. Мясников И.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева 1975. Т. 22. С. 19-38.
41. Drowart J., Coldfinger V. // Angew. Chem. 1967. Bd. 6. S. 581-589.
42. Поляков М.В. Сб. тр. физ.-хим. конф. М.; Изд-во АН СССР. 1929. 215с.
43. Cox M.P., Foord J.S., Landert R.M. // Surface Sci. 1983. Vol. 129. P. 399-407.
44. Завьялов С.А., Мясников И.А., Соловьева Э.С. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1506-1509.
45. Элмаков П.В. // Успехи химии. 1959. Т. 28. С. 1343-1350.
46. Libscob L., Norrish R.G.W., Thrush B.A. // Proc.Roy.Soc. London. A. 1956. Vol. 233. P. 455-462.
47. Elias L., Ogrzyzlo E.A. // Canad. J. Chem. 1959. Vol. 37. P. 1680-1687.
48. Arnold S.J., Cubo M., Ogrzyzlo E.A. // Adv. Chem. Ser. 1968. Vol.77. P. 133-137.
49. Кожлов Р.П., Кулькова Н.В., Телкин М.И. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 157-162.
50. Завьялов С.А., Мясников И.А., Соловьева Э.С. // Журн. физ. химии. 1990. Т.64. С. 2749-2754.
51. Куров Г.А., Маркелов В.Ф., Свитнев И.О. // Микроэлектроника. 1986. Т. 15. С. 277-279.
52. Francsobe M.H., Sato H. // Single crystall. films. N.Y.: Pergamon Press, 1964. P. 321-328.
53. Завьялов Л.М., Мясников И.А., Завьялов С.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 473-474.
54. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Ч. II. 416с.
55. Киселев В.Ф., Платников Г.С., Бесталов В.А., Зотеев А.В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 20-27.
56. Смилян А.А., Кучеров А.В., Рубинштейн А.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. N 1. С. 17-21.
57. Венар Ж. Окисление металлов. М.: Металлургия, 1968. 353с.
58. Боржин В.Д., Гусев Е.П., Лебедев Ю.Д., Троян В.И. // Поверхность. 1988. N 11. С. 138-144.
59. Разумовский С.Д. Кислород. Элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 427с.
60. Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 448-452.
61. Завьялов С.А., Мясников И.А. // Газовый анализ в охране окружающей среды: Тез. докл. конф. Л., 1981. С. 18-23.
62. Cuillory J.P., Shibleom C.M. // J. Catal. 1978. Vol. 54. P. 24-27.
63. Khan A.H. // Chem. Phvs Lett. 1970. Vol. 4. P. 567-572.
64. Aprj M., Tanahashi I., Kubokava Y. // J. Phys. Chem. 1980. Vol. 84. P. 3440-3449.
65. Радциг В.А., Быстриков А.В. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 713-719.
66. Берестецкая И.В., Быстриков А.В., Стрелецкий А.Н., Бутягин П.Д. // Там же. 1980. Т. 21. С. 1019-1025.
67. Завьялов С.А., Стрелецкий А.Н., Карманова Е.В. // Там же. 1985. Т.26. С. 1005-1009.
68. Радциг В.А. Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1981. С. 102-131.
69. Завьялов С.А., Мясников И.А., Карманова Е.В. // Хим. физика. 1984. Т. 2. С. 297-300.
70. Басевич В.Я., Веденев В.И. // Там же. 1985. Т.4. С.1102-1106.
71. Кармилова Л.В., Налбандян А.Б., Семенов Н.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 32. С. 1193-1199.
72. Азатьян В.В. // Хим. физика. 1982. Т. 1. С. 491-503.
73. Завьялов С.А., Мясников И.А., Карманова Е.В. // Там же. 1985. Т. 4. С. 984-985.
74. Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1532-1536.
75. Anderson A. // Acta chem. scand. 1954. Vol. 8. P. 1959-1968.
76. Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2117-2120.
77. Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М. // ДАН СССР. 1985. Т. 284. С. 378-391.
78. Kautsky H. // Trans. Faraday Soc. 1939. Vol. 35. P. 217-223.
79. Egerton G.S. // J. Soc. Dyers. Col. 1949. Vol. 65. P. 764-769.
80. Egerton G.S. // Nature. 1964. Vol. 204. P. 1153-1159.
81. Blossy E.C., Wecker D.C., Thaylor A.L., Scasp A.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 5820-5826.
82. Григорьев Е.И., Мясников И.А., Цибенко В.И. // Журн. физ. химии, 1981. 55. С. 2907-2910.
83. Григорьев Е.И. Фотосенсибилизированное образование и гибель синглетного кислорода в гетерогенных системах твердое тело - газ: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1982. 132с.
84. Rosenberd J.L., Shombert D. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. P. 3257-3263.
85. Захаров И.А., Алесковский В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1964. Т. 7. С. 517-524.
86. Теренин А.Н. Фотоника молекулы красителей. Л.: Наука, 1967. 493с.
87. Акимов И.А. Сб. // Спектроскопия фотопревращений в молекулах. Л.: Наука, 1977. 447с.
88. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 276с.
89. Малинова Г.В., Мясников И.А. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 715-718.
90. Теренин А.П. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1960. Т. 5. С. 498-510.
91. Вартанян А.Т. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 1361-1366.
92. Якуничев М.В., Мясников И.А., Цибенко В.И. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. С. 873-876.
93. Якуничев М.В. Фотостимулированная эмиссия синглетного кислорода с поверхности нанесенных оксидов переходных металлов (фотокатализаторов): Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1986. 104с.
94. Aprj M., Tanahashi I., Kubokava Y. // J. Phys. Chem. 1980. Vol. 84. P. 3440-3449.
95. Aprj M., Tanahashi I., Kubokava Y. // Ibid. 1982. Vol. 86. P. 7-17.
96. Сурич С.А., Шуклов А.Д., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. Фотосорбционные и фотокаталитические явления в гетерогенных системах. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР. 1974. 93с.
97. Грицков А.М., Швец В.А., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 1062-1069.
98. Коннов А.А., Першин А.Н., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Там же. 1983. Т. 24. С. 155-167.

Предисловие	3
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ	7
1.1. Что такое полупроводниковые химические сенсоры ?.....	7
1.2. Роль электронной теории хемосорбции в развитии представлений о влиянии адсорбции на электрофизические свойства полупроводниковых адсорбентов	11
1.3. Различные формы адсорбции	14
1.4. Изотермы адсорбции	17
1.5. Кинетика адсорбции	20
1.6. Характеристические температурные интервалы взаимодействий газ-твердое тело	22
1.7. Влияние адсорбции на электрофизические свойства полупроводников	23
1.7.1. Хемосорбционное искривление энергетических зон полупроводника	24
1.7.2. Влияние адсорбционного заряжения поверхности на величину проводимости приповерхностных слоев и работу выхода полупроводникового адсорбента	32
1.8. Роль перезарядки биографических поверхностных состояний в процессе хемосорбционного заряжения поверхности полупроводника	36
1.9. Кинетика адсорбционного заряжения поверхности полупроводника при учете релаксации биографического поверхностного заряда	39
1.10. Влияние адсорбционного заряжения поверхности на электрофизические характеристики поликристаллических полупроводниковых адсорбентов	44
1.10.1. Адсорбция акцепторных частиц	48
1.10.2. Адсорбция донорных частиц	56
1.10.3. Адсорбционный отклик электрофизических характеристик полупроводниковых сенсоров на основе барьерно-разупорядоченных оксидов	60
1.11. Влияние адсорбции на концентрацию поверхностных и объемных точечных дефектов в полупроводниковом адсорбенте и обусловленное этим изменение его электропроводности	68
1.12. Влияние природы адсорбента на адсорбционное изменение его электрофизических характеристик. Природа центров адсорбции и их роль в процессе заряжения поверхности	72
Литература	77

Глава 2. ТЕОРИЯ АДсорбЦИОННОГО ОТКЛИКА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДсорбЕНТОВ. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ	83
2.1. Общие принципы подбора полупроводниковых адсорбентов, используемых в качестве рабочих элементов сенсоров	83
2.2. Спеченные поликристаллические адсорбенты	90
2.3. Электрофизические свойства спеченных поликристаллических полупроводников	93
2.4. Влияние адсорбции на электропроводность спеченных поликристаллических адсорбентов	97
2.4.1. Адсорбция молекулярных акцепторных частиц. Молекулярный кислород	98
2.4.2. Адсорбция молекулярных донорных частиц. Молекулярный водород. Оксид углерода	110
2.4.3. Адсорбция атомарных и радикальных частиц	120
Литература	132
Глава 3	
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ АДсорбЦИИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ	136
3.1. Техника изготовления чувствительных элементов и способы применения сенсоров для детектирования активных частиц ..	136
3.2. Донорные частицы	143
3.2.1. Атомы водорода	143
3.2.2. Атомы металлов	149
3.3. Акцепторные частицы	156
3.3.1. Молекулы и атомы простых газов	156
3.3.2. Свободные радикалы	162
3.4. Сенсоры в конденсированных средах	168
Литература	175
Глава 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	177
4.1. Рекомбинация атомов и радикалов	177
4.2. Пиролиз простых газов на горячих нитях	179
4.3. Фотоллиз в газовой фазе	183
4.4. Фотоллиз в адсорбированных слоях	187
4.5. О некоторых элементарных процессах гетерогенных каталитических реакций на оксидах металлов	189
4.6. Испарение сверхстехиометрических атомов металлов с поверхности оксидов металлов	192
4.7. Диффузия активных частиц на поверхности и в объеме твердых тел	193
4.8. Термо- и фотоспилловер атомов водорода в многофазных системах	197
4.9. Адсорбция атомарных, молекулярных и кластерных частиц металлов на оксидах металлов	201

4.10. Измерение профиля концентрации атомарного кислорода в нижней термосфере Земли методом полупроводниковых сенсоров	206	6.1.3. Холодная эмиссия атомов серебра с поверхности пленок серебра на кварце под влиянием ультразвуковых колебаний.....	294
4.11. Измерение малых концентраций кислорода в различных газах при атмосферном давлении и комнатной температуре	210	6.1.4. Эмиссия алкильных радикалов с разупорядоченной поверхности селена	295
4.12. Полупроводниковые сенсоры в исследованиях радиационно- и плазменно-химических процессов	217	6.2. Эмиссия атомов кислорода при взаимодействии восстановленного серебра с молекулярным кислородом	298
Литература	224	6.3. Эмиссия синглетного кислорода с разупорядоченной поверхности твердых тел	304
Глава 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	226	6.3.1. Эмиссия синглетного кислорода с поверхности механически разупорядоченного кварца	305
5.1. Электронно-возбужденные состояния атомов и молекул	226	6.3.2. Эмиссия синглетного кислорода с поверхности пентоксида ванадия	307
5.2. Гетерогенное тушение электронно-возбужденных частиц	230	6.4. Фотоэмиссия синглетного кислорода с поверхности твердых тел	309
5.3. Методы определения концентрации ЭВЧ в газовой фазе	236	6.4.1. Фотосенсибилизированное образование и вылет в газовую фазу синглетного кислорода в системах твердое тело-краситель-кислород	309
5.4. Детектирование ЭВЧ с помощью полупроводниковых пленок	239	6.4.2. Фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода на поверхности нанесенных оксидов переходных металлов	313
5.5. Деактивация синглетного кислорода на поверхности оксидов	242	Литература	317
5.5.1. Физико-химические свойства синглетного кислорода ..	242		
5.5.2. Детектирование синглетного кислорода с помощью ZnO-сенсоров	243		
5.5.3. Деактивация синглетного кислорода на поверхности стекла и кварца	248		
5.5.4. Деактивация синглетного кислорода на поверхности оксида цинка	250		
5.6. Взаимодействие синглетного кислорода с пленками красителей и ароматических углеводов	254		
5.7. Взаимодействие метастабильных атомов инертных газов с поверхностью оксидных полупроводников	256		
5.7.1. Гетерогенные процессы с участием метастабильных атомов инертных газов	257		
5.7.2. Сенсоры метастабильных атомов инертных газов на основе структур Au / ZnO	262		
5.7.3. Механизм изменения электропроводности Au / ZnO-сенсоров под действием метастабильных атомов инертных газов.....	265		
5.8. Перспективы развития сенсорных методов детектирования электронно-возбужденных частиц	274		
Литература	276		
Глава 6. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭМИССИИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	282		
6.1. Эмиссия предварительно адсорбированных активных частиц с разупорядоченной поверхности твердых тел	282		
6.1.1. Эмиссия атомарного водорода с поверхности аморфной сурьмы	283		
6.1.2. Эмиссия атомов серебра в ходе их агрегации на твердых поверхностях	290		

Foreword.....	3
Chapter 1. Physico-chemical basis of the semiconductor sensor technique.....	7
1.1. What are the semiconductor sensors?.....	7
1.2. The role of the electronic theory of chemisorption in development of the notions about impact of adsorption on the electrophysical properties of semiconductor adsorbents.....	11
1.3. Various forms of adsorption.....	14
1.4. Adsorption isotherms.....	17
1.5. Adsorption kinetics.....	20
1.6. Characteristical temperature ranges of gas-solid interactions.....	22
1.7. Adsorption impact on the electrophysical properties of semiconductors.....	23
1.7.1. Chemisorptive bending of semiconductor energy bands.....	24
1.7.2. Impact of adsorptive charging of the surface on the value of subsurface layers conductivity and semiconductor adsorbent work function.....	32
1.8. The role of biographical surface states recharging in the process of semiconductor surface chemisorptive charging.....	36
1.9. Kinetics of semiconductor surface adsorptive charging with account for biographical surface charge relaxation.....	39
1.10. Impact of adsorptive charging of the surface on the electrophysical characteristics of polycrystalline semiconductor adsorbents.....	44
1.10.1. Adsorption of acceptor particles.....	48
1.10.2. Adsorption of donor particles.....	56
1.10.3. Adsorption response of electrophysical characteristics of semiconductor sensors based on barrier-disordered oxides.....	60
1.11. Adsorption impact on the concentration of surface and bulk point defects in semiconductor adsorbent and respective change of its conductivity.....	68
1.12. Impact of the adsorbent own nature on adsorptive change of its electrophysical characteristics. The nature of adsorption sites and their role in the surface charging process.....	72
References.....	77

Chapter 2. Theory of adsorptive response of semiconductor adsorbents electrophysical parameters. The methods of quantitative detecting.....	83
2.1. General principles of selection of semiconductor adsorbents used as sensors' working elements.....	83
2.2. Sintered polycrystalline adsorbents.....	90
2.3. Electrophysical properties of sintered polycrystalline semiconductors.....	93
2.4. Adsorption impact on sintered polycrystalline adsorbent conductivity.....	97
2.4.1. Adsorption of molecular acceptor particles. Molecular oxygen.....	98
2.4.2. Adsorption of molecular donor particles. Molecular hydrogen. Carbon monoxide.....	110
2.4.3. Adsorption of atomic and radical particles.....	120
References.....	132
Chapter 3. Experimental studies of the impact of active particles adsorption on the oxide adsorbent conductivity....	136
3.1. Production of sensor sensitive elements and procedures of semiconductor sensors applications for active particles detection.....	136
3.2. Donor particles.....	143
3.2.1. Atomic hydrogen.....	143
3.2.2. Metal atoms.....	149
3.3. Acceptor particles.....	156
3.3.1. Simple gas atoms and molecules.....	156
3.3.2. Free radicals.....	162
3.4. Semiconductor sensors in condensed media.....	168
References.....	175
Chapter 4. Semiconductor sensor applications in the experimental studies of some physico-chemical processes.....	177
4.1. Recombination of atoms and radicals.....	177
4.2. Pyrolysis of simple molecules on hot filaments.....	179
4.3. Gas-phase photolysis.....	183
4.4. Photolysis in adsorbed layers.....	187
4.5. On some elementary processes of heterogeneous catalytic actions on metal oxides.....	189
4.6. Evaporation of superstoichiometric metal atoms from metal-oxide surface.....	192
4.7. Lateral diffusion of active particles on the surface and in the bulk of solids.....	193
4.8. Thermo- and photo-spillover of hydrogen atoms in the multiphase systems.....	197
4.9. Adsorption of the atomic, molecular and cluster metal particles on metal oxides.....	201
4.10. Measurements of the Earth's lower thermosphere profile by the atomic oxygen concentration with semiconductor sensor techniques.....	206

4.11. Measurements of low oxygen concentrations in gases at atmospheric pressure and room temperature.....	210	6.3. Singlet oxygen emission from disordered solid surfaces..	304
4.12. Semiconductor sensors in the studies of radiation- and plasma-chemical processes.....	217	6.3.1. Singlet oxygen emission from mechanically disordered quartz surface.....	305
References.....	224	6.3.2. Singlet oxygen emission from vanadium pentoxide face.....	307
Chapter 5. Interactions between the gas-phase electronically excited particles and solid surface.....	226	6.4. Singlet oxygen photoemission from solid surface.....	309
5.1. Electronically excited states of atoms and molecules....	226	6.4.1. Singlet oxygen photosensitized formation and escape into gas phase in the solid-dye-oxygen systems.	309
5.2. Heterogeneous quenching of electronically excited particles.....	230	6.4.2. Singlet oxygen photosensitized formation on the surface of applied transition metal oxides.....	313
5.3. Techniques for determination of the electronically excited particles concentration in gas phase.....	236	References.....	317
5.4. Detection of electronically excited particles with semiconductor sensors.....	239		
5.5. Singlet oxygen deactivation on oxide surfaces.....	242		
5.5.1. Physico-chemical properties of singlet oxygen....	242		
5.5.2. Detection of singlet oxygen with ZnO-sensors.....	243		
5.5.3. Singlet oxygen deactivation on glass and quartz surfaces.....	248		
5.5.4. Singlet oxygen deactivation on zinc oxide surface.	250		
5.6. Singlet oxygen interaction with films of dyes and aromatic hydrocarbons.....	254		
5.7. Interactions between metastable atoms of rare gases and oxide semiconductor surfaces.....	256		
5.7.1. Heterogeneous processes involving rare gas metastable atoms.....	257		
5.7.2. The Au/ZnO-structure-based sensors of rare gas metastable atoms.....	262		
5.7.3. The mechanism of change of Au/ZnO-sensors' conductivity under action of rare gas metastable atoms..	265		
5.8. Prospective development of the sensor methods for detection of electronically excited particles.....	274		
References.....	276		
Chapter 6. Semiconductor sensors application in the studies of active particles emission from solid surfaces.....	282		
6.1. Emission of preadsorbed active particles from disordered solid surfaces.....	282		
6.1.1. Atomic hydrogen emission from amorphous antimony surface.....	283		
6.1.2. Silver atoms emission during their aggregation on solid surfaces.....	290		
6.1.3. Cold emission of silver atoms from silver-film surfaces on quartz under impact of ultrasonic vibrations.....	294		
6.1.4. Alkyl radicals emission from disordered selenium surface.....	295		
6.2. Oxygen atoms emission under interaction of reduced silver with molecular oxygen.....	298		

Научное издание

Мясников Игорь Алексеевич
Сухарев Валерий Яковлевич
Куприянов Леонид Юрьевич
Завьялов Сергей Алексеевич

Утверждено к печати
Отделением общей и технической химии
АН СССР

Редактор И.Д. Казаринова
Художник Е.Б. Иваненко
Художественный редактор И.Ю. Нестерова
Технический редактор Л.И. Куприянова

ИБ № 48643

Подписано к печати 10.10.91
Формат 60 X 90 1/16
Бумага типографская № 1
Печать офсетная
Усл. печ. л. 20,5. Усл. кр. отт. 20,5. Уч.-изд. л. 27,4
Тираж 510 экз. Тип. зак. 3053
Цена 10 р. 50 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485
Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного знамени
Первая типография – издательства "Наука"
199034, Санкт-Петербург, В-34, 9 линия, 12

Оригинал-макет подготовлен
на компьютере в научно-исследовательском
физико-химическом институте
им. Л.Я. Карлова