

А. Е. БАЖАНОВА, Ю. А. ЗАРИФЬЯНЦ, В. Ф. КИСЕЛЕВ, С. Н. КОЗЛОВ

О КИНЕТИКЕ ХЕМОСОРБЦИИ И ЗАРЯЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 IV 1974)

В большинстве адсорбционных исследований полупроводниковых катализаторов информация о кинетике хемосорбции обычно получается из данных по изменению электропроводности $\Delta\sigma(t)$ или работы выхода $\Delta\phi(t)$ катализатора в процессе адсорбции. Однако из измерений $\Delta\sigma(t)$ и $\Delta\phi(t)$ порошкообразных катализаторов в принципе невозможно получить данные о кинетике изменения концентраций заряженной $N_A^\pm(t)$ и нейтральной $N_A^0(t)$ форм адсорбции, а также полного числа хемосорбированных частиц $N_A(t) = N_A^0(t) + N_A^\pm(t)$ (1, 2). Немногочисленные измерения $\Delta\sigma(t)$ на монокристаллах не сопровождались измерениями адсорбции, что также не позволяет разделять изучать кинетику $N_A^\pm(t)$ и $N_A^0(t)$. Кроме того, измерения $\Delta\sigma(t)$ и $\Delta\phi(t)$ * дают сведения только об изменении полного заряда поверхности ΔQ_s , между тем $\Delta Q_s(t) = \Delta Q_{fs}(t) + \Delta Q_{ss}(t)$, где $\Delta Q_{fs}(t)$ и $\Delta Q_{ss}(t)$ — изменение заряда в системе быстрых и медленных поверхностных состояний соответственно. Заряд в медленных состояниях складывается из заряда в адсорбционных ($qN_A^\pm(t)$) и биографических ($qN_B^*(t)$) состояниях $\Delta Q_{ss}(t) = qN_A^\pm(t) + qN_B^*(t)$, где q — заряд электрона. Поскольку величина $qN_B^*(t)$ также изменяется при адсорбции, кинетика $N_A^\pm(t)$ и $\Delta Q_s(t)$ в общем случае разная. Наиболее полная информация об изменении $N_A^\pm(t)$, $N_A^0(t)$ и $qN_B^*(t)$ в принципе может быть получена при совместных исследованиях на монокристаллах адсорбции и эффекта поля. Заметим, что величины $\Delta Q_s(t)$ и $\Delta Q_{ss}(t)$ — одного порядка, причем вдали от минимума поверхностной проводимости $\Delta Q_s(t) \sim \Delta Q_{ss}(t) \sim \Delta\sigma(t)$. В этих условиях характер зависимости $\Delta Q_{ss}(t)$ и $\Delta\sigma(t)$ одинаковый. В дальнейшем зависимость $\Delta Q_{ss}(t)$ мы будем называть кинетикой зарядки поверхности.

В существующих теоретических работах анализ кинетики $N_A^\pm(t)$, $N_A^0(t)$, $\Delta\sigma(t)$ проводится либо при неоправданном допущении об отсутствии биографических поверхностных состояний, либо без учета конечной скорости перезарядки последних (3-5). Во всех случаях теория предсказывает монотонный ход с насыщением кривых $N_A^0(t)$, $N_A^\pm(t)$, $\Delta\sigma(t)$, $\Delta\phi(t)$. В то же время анализ литературных данных показывает, что, помимо кривых $\Delta\sigma(t)$ и $\Delta\phi(t)$ с насыщением, часто встречаются кривые с экстремумом (6-8). Авторы связывают такой ход кинетических кривых или с инверсией типа проводимости (6), или с изменением зарядового состояния адсорбированных молекул (7, 8). В настоящей работе показано, что кинетические кривые $\Delta Q_{ss}(t)$, а следовательно, и $\Delta\sigma(t)$ с экстремумом непременно могут быть объяснены в рамках электронных представлений, если учесть конечную скорость перезарядки биографических поверхностных состояний в процессе адсорбции.

Мы провели исследования кинетики зарядки поверхности при адсорбции акцепторных молекул на реальной поверхности монокристалла

* Дипольная составляющая $\Delta\phi(t)$ содержит также информацию о нейтральной форме адсорбции (3).

n-Ge и монокристаллической пленки *n*-PbS методом эффекта поля на большом синусоидальном сигнале. Используя метод пьезорезонансных кварцевых весов⁽⁹⁾ в случае PbS, нам впервые удалось провести одновременные измерения на поверхности пленки кинетики адсорбции $N_A(t)$ и заряжения, что дало возможность оценить соотношение между N_A^- , N_A^0 и N_A . Ранее было показано, что роль биографических медленных состояний в Ge играют комплексы воды⁽¹⁰⁾, в случае PbS — кислородные комплексы⁽¹¹⁾. Регулируя условия предварительной термообработки образцов (T_n), мы изменяли полную концентрацию этих состояний N_B в пределах 10^{11} – 10^{13} см⁻². Методика эксперимента и приготовления образцов были теми же, что и в работах^(9, 10).

Как видно из рис. 1, форма кривых заряжения существенно зависит от концентрации медленных биографических состояний. При дегидратации

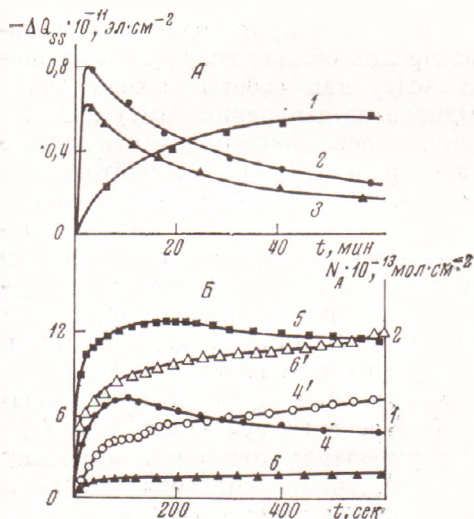


Рис. 1

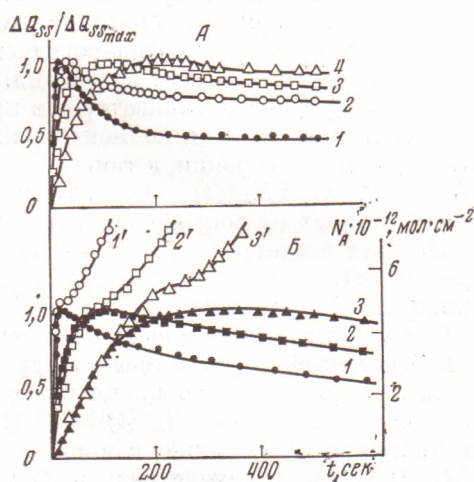


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации медленных биографических поверхностных состояний (N_B): А — на кинетику заряжения поверхности германия при адсорбции CO_2 (давление: 1 — 22 тор, 2 — 0,4, 3 — 50 тор); на кинетику заряжения (4, 5, 6) поверхности PbS при адсорбции NO_2 (давление 0,03 тор) и кинетику хемосорбции NO_2 (4', 6'). Концентрация биографических состояний N_B , см⁻²: А — 10^{11} (1), 10^{12} (2, 3); Б — 10^{11} (6, 6), 10^{12} (5), 10^{13} (4, 4')

Рис. 2. Влияние температуры T (А) и давления p (Б) на кинетику заряжения поверхности PbS (1, 2, 3, 4) и хемосорбции NO_2 (1', 2', 3'). А: 1 — 350° К, 2 — 294° К, 3 — 287° К, 4 — 273° К; $p = 0,07$ тор. Б: 1, 1' — 1,2 тор, 2, 2' — $3 \cdot 10^{-2}$ тор, 3, 3' — $6 \cdot 10^{-4}$ тор; $T = 294^\circ \text{К}$

Ge величина N_B изменяется от $\sim 10^{13}$ см⁻² ($T_n = 300^\circ \text{К}$) до $\sim 10^{11}$ см⁻² ($T_n = 500^\circ \text{К}$)⁽¹⁰⁾. При этом меняется характер зависимости $\Delta Q_{ss}(t)$ — кривые с максимумом переходят в монотонные кривые (рис. 1А). В первом случае $N_A \leq N_B$, во втором $N_A \gg N_B$. То же самое наблюдается и на PbS, где природа биографических состояний другая (рис. 1Б). Абсолютные значения $N_A(t)$, $\Delta Q_{ss}(t)$ и $N_A^-(t)$ также сильно зависят от биографии поверхности (рис. 1). Если считать, что в области возрастающей ветви $\Delta Q_{ss}(t)$ заряжение происходит только за счет адсорбционных состояний, то при выбранных условиях обработки PbS соотношение N_A^-/N_A изменялось от 1 до 9%. Адсорбция NO_2 в основном протекает в виде нейтральной формы.

Рассмотрим заряжение поверхности с точки зрения формальной кинетики. В общем случае изменение заряда поверхности обусловлено наложением двух процессов: индуцирования избыточного поверхностного заряда

$qN_A^\pm(t)$ за счет адсорбции и вызванной дополнительным изгибом зон перезарядки биографических поверхностных состояний $q\Delta N_B^*$. О существенной роли второго процесса однозначно говорит тот факт, что спад $|\Delta Q_{ss}(t)|$ при хемосорбции и в эффекте поля описывается одним и тем же кинетическим законом ⁽¹²⁾. В условиях малого уровня возбуждения и однородной поверхности зависимость $\Delta Q_{ss}(t)$ можно представить в следующем виде:

$$\Delta Q_{ss}(t) = -\alpha \exp(-t/\tau_1) + \beta \exp(-t/\tau_2) + \gamma, \quad (1)$$

где постоянные α , β , γ зависят от характеристик адсорбционной и электронной систем. Формально аналогичное соотношение для $N_A^\pm(t)$ получено в работе ⁽³⁾, однако физический смысл параметров уравнения (1) в нашем случае иной. Характеристическое время τ_1 , как и в ⁽³⁾, определяется лимитирующей стадией процесса образования и заряжения адсорбционного поверхностного состояния, характеристическое время τ_2 — скоростью перезарядки биографических поверхностных состояний ⁽¹²⁾. При $N_A \gg N_B$ вторым членом уравнения (1) можно пренебречь и кинетика заряжения описывается монотонной кривой, так же как и $N_A^\pm(t)$ в работе ⁽³⁾ (см. рис. 1, 1, 6). При сравнимых значениях $N_A \leq N_B$ вид кривых $\Delta Q_{ss}(t)$ определяется соотношением между τ_1 и τ_2 . Если $\tau_2 \ll \tau_1$, то при $t \gg \tau_2$ кинетика заряжения поверхности подчиняется тому же закону, что и N_A^\pm . Однако максимальная величина $|\Delta Q_{ss}|$ при этом может быть существенно меньше $|qN_A^\pm|$, поскольку часть заряда адсорбционных поверхностных состояний скомпенсирована противоположным по знаку зарядом биографических центров захвата. Роль таких биографических состояний с малыми временами релаксации, практически не искажающих кинетику заряжения адсорбционных состояний, но компенсирующих часть заряда последних, всегда выполняют быстрые поверхностные состояния. Если $\tau_2 \gg \tau_1$, то за первоначальным быстрым ($t \leq \tau_1$) заряжением поверхности следует при $t \gg \tau_1$ медленный спад ΔQ_{ss} , обусловленный перезарядкой медленных биографических состояний с постоянной времени τ_2 (см. рис. 1, 2–5).

Интересно отметить, что одновременно с максимумами $\Delta Q_{ss}(t)$ мы наблюдали в ряде случаев перегибы на кривых $N_A(t)$ (например, кривые 4, 4' на рис. 1). Последнее указывает на изменение скорости адсорбции при перемене знака $d\Delta Q_{ss}/dt$ благодаря перезарядке биографических состояний, что согласуется с теорией ⁽³⁾.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что величины τ_1 и τ_2 , а также положение максимума кривой $\Delta Q_{ss}(t)$ зависят от температуры T и давления адсорбата p . Влияние температуры на характер кинетических кривых $\Delta Q_{ss}(t)$ для случая адсорбции NO_2 на PbS при фиксированной биографии поверхности показано на рис. 2А. Как видно, с понижением температуры возрастающие и спадающие ветви кривых $\Delta Q_{ss}(t)$ становятся более пологими и максимум смещается в область больших времен. Это объясняется температурной зависимостью обоих характеристических времен по закону $\tau_{1,2} = \tau_{1,2}^0 \exp(E_{1,2}/kT)$, где $E_{1,2}$ — энергия активации для процессов с постоянными времени τ_1 и τ_2 .

Теперь рассмотрим влияние давления адсорбата на кинетические кривые $\Delta Q_{ss}(t)$ и $N_A(t)$ при $T = \text{const}$ и $N_B = \text{const}$ (и, следовательно, $\tau_2 = \text{const}$). Если лимитирующей стадией процесса образования и заряжения адсорбционных состояний является стадия адсорбции, то величины τ_1 и α в уравнении (1) являются функциями p . В экспериментах с германием величина τ_1 оказалась настолько малой, что зафиксировать зависимость τ_1 от p не удалось (рис. 1, 2, 3). Хорошо видно, однако, что величина τ_2 не зависит от p и определяется только системой биографических состояний. В опытах с PbS зависимость τ_1 от p проявляется более четко (рис. 2Б). Из рис. 2Б следует, что с уменьшением давления τ_1 увеличивается и максимум кривой $\Delta Q_{ss}(t)$ смещается в область больших времен (кривые 1, 2, 3). Скорость хемосорбции при этом также снижается (кривые 1', 2', 3'). Корреляция между ско-

ростью адсорбции и скоростью заряжения поверхности на начальном этапе адсорбции, а также сильная зависимость τ_1 от p указывают на то, что в рассматриваемом случае лимитирующей стадией действительно является стадия адсорбции. Если τ_1 велико, индуцированный заряд в значительной мере успевает захватываться на биографические медленные состояния уже на начальной стадии адсорбции. При малом p (большой величине τ_1) максимум на кривой $\Delta Q_{ss}(t)$ выражен крайне нечетко. Заряжение поверхности происходит в условиях почти полного электронного равновесия всех типов поверхностных состояний с разрешенными зонами.

Таким образом, предсказываемый теорией ⁽³⁾ монотонный характер кривых $\Delta Q_{ss}(t)$ наблюдается при условии $N_A \gg N_B$, а также при бесконечно малых или бесконечно больших временах релаксации биографических поверхностных состояний. При сравнимых значениях N_A и N_B и конечных временах релаксации биографических состояний τ_2 кривые $\Delta Q_{ss}(t)$ имеют характерные максимумы. Наличие максимумов в наших экспериментах не связано ни с инверсией типа проводимости в области пространственного заряда в процессе адсорбции (что прямо контролировалось в эффекте поля), ни с изменением зарядового состояния адсорбированных молекул. Появление максимумов на зависимости $\Delta Q_{ss}(t)$ и $\Delta \sigma(t)$ является следствием перезарядки в процессе адсорбции биографических медленных состояний, практически всегда присутствующих на поверхности полупроводников и диэлектриков.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Киселев, Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках, «Наука», 1970. ² Л. И. Бурбулявичус, Ю. А. Зарифьянц и др., Кинетика и катализ, т. 12, 922 (1971). ³ Ф. Ф. Волькенштейн, Физико-химия поверхности полупроводников, «Наука», 1973. ⁴ E. H. Weber, Phys. Status. Solidi A, v. 1, 665 (1970). ⁵ E. Arijs, F. Cardon, J. Solid. State Chem., v. 6, 310 (1973). ⁶ А. Белянский, Г. Дерень, Г. Габер, Проблемы кинетики и катализа, т. 10, 37 (1960). ⁷ И. М. Подгорный, А. И. Горбунов, С. А. Голубцов, Проблемы кинетики и катализа, т. 14, 148 (1970). ⁸ В. И. Циценко, И. А. Мясников, Проблемы кинетики и катализа, т. 14, 198 (1970). ⁹ А. Е. Бажанова, Ю. А. Зарифьянц, Вестн. Московск. унив., сер. физ., astron., т. 13, 355 (1972); т. 15, 420 (1974). ¹⁰ S. N. Kozlov, V. F. Kiselev, Ju. F. Novotzki-Vlasov, Surf. Sci., v. 28, 395 (1971). ¹¹ А. М. Муртазин, Ю. А. Зарифьянц, Физика и техн. полупроводников, т. 7, 2041 (1973). ¹² S. N. Kozlov, Ju. F. Novotzki-Vlasov, Phys. Status Solidi A, v. 6, 345 (1971).