

В. В. СТЫРОВ, В. М. ТОЛМАЧЕВ

**ВОЗБУЖДЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ  
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ ПРОТЕКАНИИ  
НА НЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 14 VI 1974)

Твердое тело обладает огромным числом колебательных степеней свободы. Поэтому энергия экзотермических гетерогенных реакций, протекающих на поверхности кристалла, эффективно преобразуется в фононы, что приводит к тепловому эффекту. Такой путь энерговыделения термодинамически наиболее вероятен, но не единствен. Действительно, известен ряд примеров, когда удается избежать деградации энергии поверхностной химической реакции, превратив ее, например, в поток заряженных частиц<sup>(1)</sup> или люминесцентное излучение<sup>(2)</sup>.

В настоящей работе сообщается об обнаруженном нами явлении возбуждения неравновесной электронной проводимости твердой поверхности вследствие протекания на ней простой химической реакции (рекомбинации атомарного водорода). Возможность электронного возбуждения атомов поверхности при протекании поверхностной химической реакции представляет фундаментальный интерес для теории поверхностных взаимодействий (катализ, адсорбция и др.).

Объектом исследования был выбран фотопроводящий слой сульфида кадмия (фотосопротивление ФСК-6). Образец помещался в вакуумированном объеме, где мог тренироваться с целью очистки поверхности путем прогрева в водороде с последующим обезгаживанием в высоком вакууме. Свободные атомы водорода тепловых энергий, получаемые с помощью разряда в.ч. в молекулярном газе, диффундировали к образцу и рекомбинировали на нем при давлении 0,3 тор, диффузионный путь 0,4 м\*). Изменение электропроводности под действием атомов  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$  регистрировалось осциллографом С1=19Б ( $\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-8}$  ом<sup>-1</sup> — проводимость в отсутствие атомов).

Предварительные опыты показали, что молекулярный водород не влияет на  $\sigma$  CdS. Однако приведение в контакт с атомами H «чистой» (обезгаженной) поверхности или поверхности, предварительно заполненной атомарным водородом, вызывает сильное увеличение  $\sigma$ . Первый эффект известен и связан с адсорбцией атомов<sup>(3)</sup>. Второй, по-видимому, никем не наблюдался ранее и обязан неравновесной генерации носителей в процессе химической реакции адсорбированных атомов с атомами газовой фазы (аналог фотопроводимости).

На рис. 1 показана кинетика изменения  $\Delta\sigma$  под действием атомов. Кривая 1 представляет  $\Delta\sigma(t)$  при «включении» атомов над чистой поверхностью CdS (комнатная температура, концентрация атомов в газовой фазе  $n_H = 7 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>). Кривая 2 есть  $\Delta\sigma(t)$  при «выключении» атомов. Сравнение этих кривых с соответствующими кривыми 8 и 9 при фотовозбуждении (фв.) светом  $\lambda$  480 нм, которые характеризуются гораздо меньшими временами релаксации, показывает, что изменение  $\sigma$  под действием атомов связано в рассматриваемом случае, главным образом, с медленным адсорбцион-

\* В условиях эксперимента никакие другие неравновесные продукты разряда кроме атомов не достигали образца.

ными (десорбционными) процессами:



( $\text{H}_g$  — газовый атом,  $\text{H}_s$  и  $\text{H}_s^+$  — адсорбированные атомы в нейтральной и заряженной форме,  $e$  — электрон в зоне проводимости). Изменение  $\sigma$  под действием света связано, в противоположность этому, с возбуждением неравновесных носителей (фотопроводимость):



( $\text{D}$  — примесный центр, на который быстро захватываются дырки).

Однако под действием атомов так же удается при определенных условиях получить столь же быстро меняющуюся проводимость, как и при фв. (при сравнимых «интенсивностях» возбуждения). Кривые 3–7 (рис. 1) получены следующим образом. Вслед за регистрацией кривой 1 источник атомов выключался и  $\Delta\sigma$  затухала по кривой 2. Спустя время  $\Delta t$  («темновая» пауза) атомы вновь включались и регистрировалось возрастание  $\Delta\sigma(t)$ . Если  $\Delta t = 0,5$  мин. (кривая 3), то  $\Delta\sigma$  достигает стационарного значения так же быстро, как при фв. (ср. с кривой 8). Учитывая, что десорбционные процессы — медленные, при малых  $\Delta t$  (0,5 мин.) можно ими пренебречь, считая  $\text{H}_s, \text{H}_s^+ = \text{const}$  в течение паузы. В этом случае изменение  $\sigma$

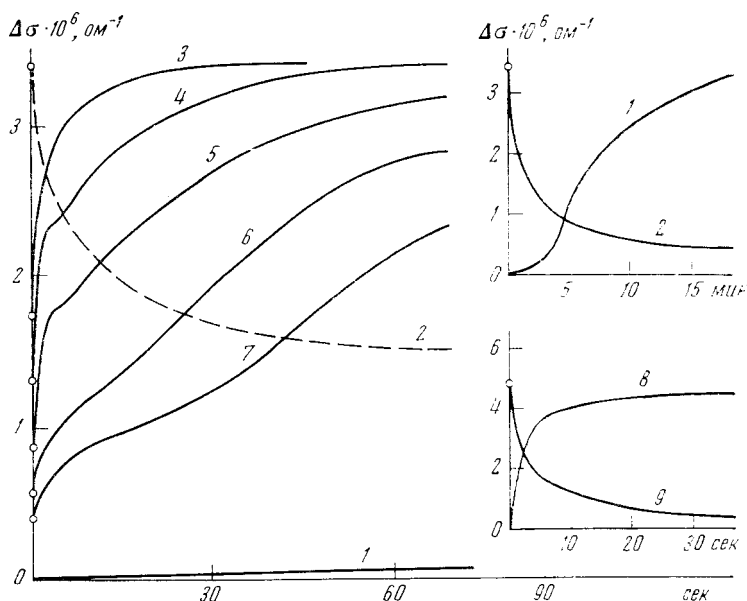


Рис. 1. Кинетика  $\Delta\sigma$  CdS под действием атомов H при разных  $\Delta t$  (мин.): 1 — 600, 3 — 0,5, 4 — 2, 5 — 5, 6 — 10, 7 — 20. 2 — спад  $\Delta\sigma$ ; 8, 9 — кинетика фотопроводимости

при появлении атомов в газовой фазе следует связать с неравновесной проводимостью, возбуждаемой при рекомбинации атомов:



В результате реакций (1), (3), (4) в зоне проводимости оказывается неравновесный электрон  $e$ , а дырка  $p$  локализуется на центре  $\text{D}$ . Суммарный эффект, таким образом, такой же, как при фв. (реакция (2)).

Если время паузы  $\Delta t$  увеличивать (кривые 4+7), то в течение паузы происходит частичная десорбция атомов (уменьшение  $\text{H}_s^+$ ), так что при последующем включении атомов наряду с быстрой компонентой  $\Delta\sigma$  появ-

ляется медленная адсорбционная компонента (перегиб на кривых  $\Delta\sigma(t)$ ). При достаточно больших  $\Delta t$  (кривые 6–7) адсорбционная компонента становится доминирующей и, наконец, при  $\Delta t \rightarrow \infty$  (практически 10 час.), мы вновь получаем адсорбционную кривую 1.

Таким образом, в экспериментальных условиях, когда удается исключить адсорбционные процессы (адсорбционное квазиравновесие), оказывается возможным наблюдать неравновесную генерацию носителей в результате химической реакции. Поскольку химическое возбуждение — сугубо поверхностное, это дает способ исследования поверхностных электронных процессов и констант взаимодействия поверхность — газ.

Действительно, в стационарном случае для удельной адсорбционной  $\Delta\sigma_{\square}^{\text{адс}}$  и неравновесной  $\Delta\sigma_{\square}^*$  проводимостей имеем:

$$\Delta\sigma_{\square}^{\text{адс}} = \mu_s e N^+, \quad (5)$$

$$\Delta\sigma_{\square}^* = \Omega_e j \tau \mu_s e N^+, \quad (6)$$

где  $\mu_s$  — подвижность электронов на поверхности,  $N^+$  — поверхностная концентрация  $H_s^+$ ,  $\Omega_e$  — сечение реакции возбуждения (3),  $j$  — плотность потока атомов на поверхность,  $\tau$  — время жизни электронов. Из (5) и (6) следует, что отношение

$$\xi = \Delta\sigma_{\square}^* / \Delta\sigma_{\square}^{\text{адс}} = \Omega_e j \tau \quad (7)$$

не зависит от  $N^+$ , а значит, и от длительности паузы  $\Delta t$ . Опыт хорошо согласуется с этим выводом (из рис. 1 при всех  $\Delta t$   $\xi=0,9$ ). Соотношение (7) позволяет определить произведение  $\Omega_e \tau$ . Эксперимент дает при комнатной температуре:  $\xi=0,9$ ,  $j=4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>, откуда  $\Omega_e \tau = 2,25 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>·сек.

$\Omega_e$  можно найти независимым образом из начального участка кинетики  $\Delta\sigma_{\square}^*(t)$ , которая линейна при достаточно малых  $t$ :

$$d(\Delta\sigma_{\square}^*)/dt = \Omega_e j \mu_s e N^+ = \Omega_e j \Delta\sigma_{\square}^{\text{адс}}. \quad (8)$$

Из эксперимента (кривая 3)  $d(\Delta\sigma_{\square}^*)/dt = 0,3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>,  $\Delta\sigma_{\square}^{\text{адс}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$  см<sup>-1</sup>. Тогда на основании (8)  $\Omega_e = 6 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Сравнивая это значение с полученным выше  $\Omega_e \tau$ , находим на поверхности в стационарном случае  $\tau = 3,7$  сек.

Томский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
12 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Стыров, Письма в ЖЭТФ, т. 15, в. 5, 242 (1972). <sup>2</sup> В. А. Соколов, А. Н. Горбань, Люминесценция и адсорбция, «Наука», 1969. <sup>3</sup> Т. Ambridge, G. Carter, J. Phys. D, Appl. Phys., v. 4, № 10, 1630 (1971).

\*  $\Delta\sigma_{\square} = l/b\Delta\sigma$  ( $l$  — длина образца,  $b$  — ширина).