

05;11

Высокоэффективная электронная аккомодация при взаимодействии атомов водорода с поверхностью монокристалла сульфида цинка

© В.П. Гранкин, В.Ю. Шаламов

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

Поступило в Редакцию 27 мая 1999 г.

Представлен экспериментальный материал, демонстрирующий существенную роль электронного взаимодействия при диссипации энергии образования молекулы водорода ($H + H \rightarrow H_2$) на ZnS.

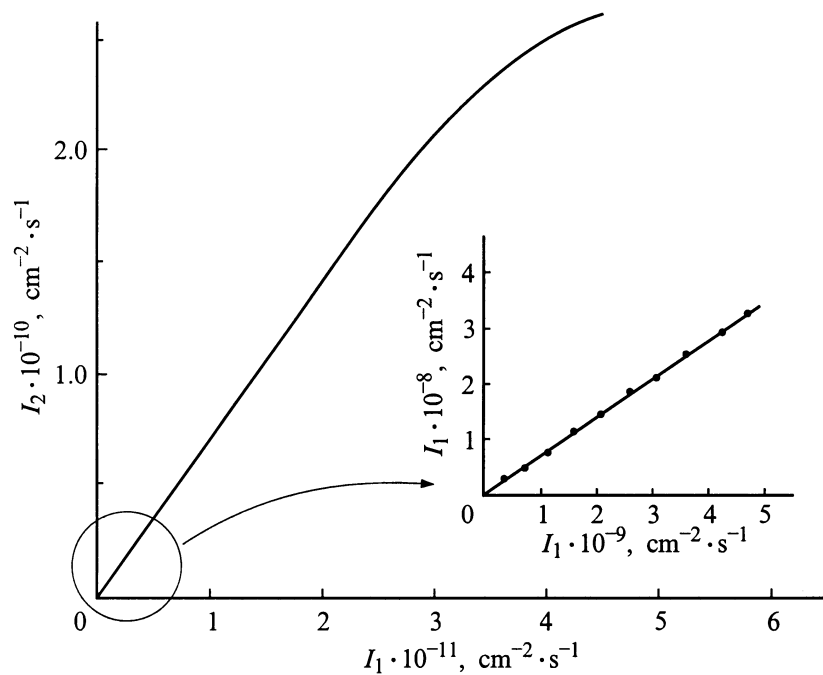
При взаимодействии ряда атомов (радикалов) с твердыми телами основное энерговыделение обусловлено химическими превращениями на поверхности (так, при рекомбинации H-атомов эта величина ~ 4 eV на элементарный акт). В первый момент времени эта энергия сосредоточена в виде колебаний ядер вновь образованной молекулы H_2^* , которая в общем случае взаимодействует как с атомной, так и с электронной подсистемами кристалла. Твердое тело обладает огромным числом колебательных степеней свободы, поэтому считается, что фононный канал аккомодации энергии наиболее вероятен, хотя существуют энергетические ограничения на его эффективность [1].

Обнаруженный в последние годы ряд явлений (радикалорекомбинационная люминесценция (РРЛ) [2], адсорболоминесценция (АЛ) [3], хемоэмиссия электронов с поверхности [4]), обусловленных электронным возбуждением твердого тела в актах экзотермических превращений, свидетельствует о существовании электронного канала аккомодации энергии гетерогенных реакций. Выход квантов люминесценции на акт рекомбинации атомов $< 10^{-3}$ [2], а вероятность эмиссии еще меньше ($< 10^{-6}$ [4]). Поэтому для широкозонных твердых тел, согласно существующим ранее теориям, электронный канал аккомодации никак не должен влиять на скорость диссипации энергии возбужденной колебательной связи.

В [5] обнаружена высокоэффективная электронная гетерогенная аккомодация (ВЭГА) энергии химической реакции на поверхности электронно-возбужденных твердых тел. Явление заключается в увеличении в несколько раз скорости гетерогенной реакции при возбуждении широкозонных твердых тел ультрафиолетовым (УФ) светом в области собственного поглощения и увеличении на 2 порядка величины скорости генерации электронов в С-зону кристалла энергией гетерогенной реакции по сравнению с невозбужденными образцами. ВЭГА свидетельствует о том, что электронный канал аккомодации энергии для электронно-возбужденных твердых тел может быть сравним с фононным. Эксперименты в [5] выполнены в системе атомы Н — порошкообразный ZnS, CdS–Ag, который предварительно возбуждался УФ светом перед зондированием поверхности атомами.

В настоящей работе проведены исследования процессов релаксации энергии высоковозбужденной колебательной связи на монокристаллических широкозонных твердых телах по электронному каналу в условиях нормированного изменения уровня электронного возбуждения кристалла в интервале 9 порядков величины. Эксперименты выполнены на высоковакуумной установке с безмаслянной откачкой и с использованием спектрально чистых газов. В качестве образцов для исследований были выбраны самоактивированные монокристаллы ZnS (011).

Найдено, что интенсивность РРЛ, возбуждаемой при воздействии и пульсным пучком Н-атомов на поверхность образца, освещаемого стационарным потоком УФ света, зависит от плотности Φ потока возбуждающего света (заполнения n_e электронных ловушек) и растет с увеличением n_e (см. рисунок). Мерой концентрации электронов на ловушках служила величина I_1 интенсивности фотолюминесценции образца. При $\Phi = 10^{12}$ photon/cm²·s интенсивность РРЛ при импульсном зондировании возрастала почти на 5 порядков величины по сравнению с I_2 невозбужденного образца. Опустошение ловушек за счет тепла приводило к уменьшению I_2 на несколько порядков величины с энергией активации $\Delta E = 0.20$ eV, соответствующей энергетической глубине основных электронных ловушек в ZnS [6]. О том, что увеличение I_2 кристаллофосфора ZnS, находящегося в метастабильном состоянии, связано с электронами на ловушках, свидетельствует зависимость I_2 от Φ образца ZnS–Tm. В отличие от самоактивированного монокристалла ZnS, где реализуется механизм излучательной рекомбинации Классенса–Шена с участием ловушек, для ZnS–Tm характерен механизм



Зависимость интенсивности РРЛ I_2 при импульсном зондировании поверхности монокристалла ZnS атомами Н от интенсивности фотолюминесценции образца при различных плотностях возбуждения УФ светом. $T = 295 \text{ K}$, $p_{\text{H}_2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$. $I_2(I_1 = 0) = 5 \cdot 10^5 \text{ photon/cm}^2/\text{s}$.

внутрицентрового возбуждения люминесценции, для которого должна наблюдаться слабая зависимость I_2 от n_e . При тех же условиях эксперимента, что и для ZnS, для ZnS–Tm получен незначительный рост I_2 (на 5 порядков величины меньше, чем для самоактивированного ZnS).

Квантовый выход РРЛ (число квантов РРЛ на акт рекомбинации атомов) на самоактивированном монокристалле ZnS в отсутствие УФ возбуждения $\sim 10^{-5}$ [3]. Увеличение I_2 на 5 порядков величины при переводе монокристалла ZnS в метастабильное состояние свидетельствует о том, что практически каждая рекомбинация атомов на поверхности в этом случае приводит к генерации электрона в С-зону

кристалла, т.е. вероятность электронного возбуждения твердого тела с системой заполненных мелких электронных ловушек колебательно-возбужденной связью на поверхности увеличивается на 5 порядков величины и становится близкой к 1. С другой стороны, каждый акт рекомбинации атомов, сопровождающийся передачей энергии от возбужденного продукта реакции H_2^vL электрону на ловушке, приводит к уменьшению энергии H_2^vL . Происходит аккомодация энергии реакции по электронному каналу. При этом стабилизация H_2^vL и образование продукта реакции происходят преимущественно вблизи центров ВЭГА — электронов на ловушках.

Из экспериментов по термовысвечиванию запасенной светосуммы определена величина n_e в исследуемом образце при $T = 293\text{ K}$ $n_e \sim 5 \cdot 10^{10}\text{ cm}^{-2}$, соответствующая $I_1 = 6 \cdot 10^{12}\text{ photon/cm}^2 \cdot \text{s}$ на рис. 1. С учетом величины n_e и полученной в эксперименте вероятности электронного возбуждения определено эффективное сечение электронной аккомодации, которое составило очень большую величину $\sigma_e \geq 10^{-12}\text{ cm}^2$. Согласно [7], дальнедействующий механизм колебательно-электронной релаксации H_2^vL невозможен. Столь значительная величина σ_e может быть обусловлена, по-видимому, только высокоскоростной диффузией колебательно-возбужденных частиц H_2^vL по поверхности в течение времени жизни τ ($\tau \sim 10^{-10}\text{ s}$). Из величины σ_e сделана оценка длины диффузии H_2^vL — $l_d \sim 2000\text{ \AA}$ и скорости диффузии $v = l_d/\tau \sim 10^5\text{ cm/s}$, которая оказалась порядка скорости теплового движения молекул H_2 в газовой фазе. Таким образом, экспериментально найдено, что колебательно-возбужденные молекулы, образующиеся в ходе реакции, диффундируют по поверхности с большой скоростью и эффективно релаксируют по электронному каналу при ”столкновении” с заполненными электронными ловушками.

Полученные результаты указывают на то, что для ряда электронно-возбужденных широкозонных твердых тел основным каналом аккомодации энергии колебательного возбуждения или химических взаимодействий может быть электронный, а не фононный канал. Вместе с тем эксперимент дает численное значение вклада электронного канала в процессы релаксации высоковозбужденной колебательной связи и в невозбужденных твердых телах. Для исследованного невозбужденного монокристалла ZnS он по крайней мере на 5 порядков величины меньше вклада равновесного фононного канала, т.е. электронным каналом аккомодации энергии в невозбужденных широкозонных твердых телах можно пренебречь по сравнению с фононным каналом.

ВЭГА позволяет по-новому подойти к описанию механизмов фотостимулированной эпитаксии полупроводников, гетерогенных химических реакций, экзoeлектронной эмиссии, лазерного разделения изотопов, что важно для химической физики, плазмохимии, эпитаксиального роста полупроводников и пр.

Список литературы

- [1] *Жданов В.П.* Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 320 с.
- [2] *Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А.* Радиалорекombинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976. 278 с.
- [3] *Руфов Ю.Н., Кадушин А.А., Рогинский С.З.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 4. С. 905–906.
- [4] *Стыров В.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. В. 5. С. 242–245.
- [5] *Гранкин В.П.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 14. С. 27–31.
- [6] *Гурвич А.М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высш. школа, 1982. 376 с.
- [7] *Тюрин Ю.И.* // Поверхность. 1986. № 9. С. 115–125.