ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

ZDZISŁAW SOKALSKI, ZYGMUNT DZIEWIĘCKI

Katedra Chemii Fizycznej

ELEKTROBALISTYCZNE METODY BADAŃ POŁPRZEWODNIKÓW JAKO KATALIZATORÓW

Zjawiskami elektrobalistycznymi układów ciało stałe - - ciecz - elektroda pomiarowa zajmowało się szereg badaczy, przy czym z polskich badaczy zajmował się prof. T. Malarski.

Rozpylone kropelki wody przy pomocy dyszy z odpowiedniego materiału i rzucone na płytkę kondensatora elektrycznego, połączonej ze statycznym przyrządem do pomiaru potencjału elektrycznego, pozwalają na zdjęcie w układzie współrzędnych, potencjał układu jako funkcji czasu tzw. krzywej elektrobalistycznej charakteryzującej badany układ: ciało stałe (dysza) - ciecz.

Układy ciało stałe - gaz - elektroda pomiarowa nie były dotychczas w ten sposób badane. Do badań elektrobalistycznych układów ciało stałe (półprzewodnik) - gaz - - elektroda pomiarowa, zaprojektowano i wykonano odpowiednią aparaturę pomiarową pozwalającą na zdejmowanie krzywych elektrobalistycznych.

Wyprowadzono teoretyczne równanie ładowania kondensatora elektrycznego (krzywych elektrobalistycznych), które posiada następującą postać:

$$V_i = V_{max} (1 - e^{-kt}).$$

Równanie doświadczalne zaś posiada postać

$$v_i = v_{max} (1 - e^{-(kt + b)}).$$

Wielkość k, v_{max} b są charakterystycznymi dla badanego układu półprzewodnik - gaz - elektroda pomiarowa.

Metoda elektrobalistyczna posiada zadowalającą powtarzalność wyników, pozwalającą na zastosowanie jej do badań substancji półprzewodnikowych, przy czym występujące wielkości charakterystyczne w równaniu krzywej elektrobalistycznej: k i b, są wielkościami niezależnymi od uziarnienia cząstek badanego półprzewodnika, jako katalizatora.

Zostało to udowodnione na podstawie analizy matematycznej serii krzywych elektrobalistycznych, o różnym zakresie uziarnienia dla danego półprzewodnika.

Metoda ta pozwala na analizę porównawczą temperaturowych defektów sieci oraz na porównawczą ocenę czasu relaksacji w odniesieniu do układów standardowych.

Krzywe elektrobalistyczne pozwalają na analizę porównawczą stanów powierzchniowych wymienionych typów półprzewodników, co jest głównym zadaniem charakterystyki fizykochemicznej katalizatorów półprzewodnikowych jedno i wieloskładnikowych.

W tym ostatnim przypadku zwłaszcza wieloskładnikowych katalizatorów, w których jednym ze składników jest metal, charakterystyka taka jest bardzo ważna dla przemysłowych i teoretycznych zagadnień.

Badany układ półprzewodnik metal przy współdziałaniu gazu traktuje się jako układ katalityczny, w którym dany gaz jest jednym z substratów reakcji katalitycznej.

Do badań wybrano ZnO jako półprzewodnik typu n.

Analiza krzywych elektrobalistycznych w przygotowanych półprzewodnikach typu n pozwala w oparciu o równanie ładowania kondensatora stwierdzić, że są one rezultatem nakładania się potencjałów kontaktowych układu: półprzewodnik o stopniu zapełnienia powierzchni ZnO $\Theta = 1$ (atomami tlenu) dla układu tlen (metal oraz nakładania się potencjałów kontaktowych o wolnej powierzchni ZnO $(1 - \Theta)$ metal. W przypadku powierzchni o zapełnieniu $\Theta = 1$, otrzymuje się eksponencjalne krzywe ładowania o równaniu

$$v_i = v_{max} (1 - e^{-(kt + b)})$$

zaś w przypadku gdy $\Theta = 0$ otrzymuje się krzywe elektrobalistyczne o równaniu:

$$- V_i = V_{max} (1 - e^{-kt + b})$$

W przypadku 1 cały przebieg jest w obszarze $+V_i$, w przypadku drugim cały przebieg krzywych jest w obszarze ujemnym, zaś przy odpowiednim udziale powierzchni o zapełnieniu Θ, otrzymuje się krzywą, która w miarę stopnia zapełnienia przesuwa się z obszaru ujemnego do dodatniego. W świetle tych doświadczeń podano hipotezę roboczą mechanizmu wymiany elektronowej dla układów o dowolnym typie przewodnictwa.