

Перенос водорода в пленках графита, аморфного кремния и оксида никеля

© И.Е. Габис

Научно-исследовательский институт физики,
Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Петродворец, Россия

(Получена 20 февраля 1996 г. Принята к печати 8 апреля 1996 г.)

С использованием нового метода концентрационных импульсов проведены исследования транспорта водорода в трех полупроводниковых материалах, нанесенных в виде пленок на никелевые подложки. Предложены наиболее вероятные модели переноса. В графите диффузия водорода происходит в виде молекул и сопровождается обратным захватом, перенос осуществляется по микропорам между чешуйками графита; центрами захвата служат валентно ненасыщенные связи на границах чешуек. Диффузия в аморфном кремнии также сопровождается захватом, но происходит в атомарной форме по междоузлиям; центрами захвата служат валентно ненасыщенные Si-связи. В оксиде никеля, подобно графиту, диффузионный перенос идет в виде молекул, однако захвата водорода на валентно ненасыщенные связи обнаружено не было. Проведен сравнительный анализ свойств, проявляемых исследованными материалами по отношению к кислороду, для установления их корреляции со структурой и электронными свойствами полупроводников.

Изучение переноса водорода в полупроводниковых материалах является важной научной и прикладной задачей. Однако подавляющее большинство результатов по взаимодействию водорода с твердыми телами получено на металлах, и именно на них ориентирована одна из самых мощных экспериментальных методик — метод водородопроницаемости [1,2]. Основная проблема его применения к полупроводникам заключается в необходимости изготовления тонкой вакуумно-плотной перегородки из исследуемого материала, не разрушающейся при изменениях температуры. Разработанный нами метод концентрационных импульсов [3,4] позволяет в отличие от классического метода водородопроницаемости детально изучать кинетику переноса водорода через двухслойные мембраны. Нанося слой полупроводникового материала на металл и исследуя взаимодействие водорода с полученной системой на всем пути переноса, можно обойти указанное затруднение.

В данной работе кратко описываются результаты исследования переноса водорода в нанесенных на никелевые подложки пленках из графита, аморфного кремния и оксида никеля, подробно приведенные в статьях [5–7], на феноменологическом уровне обсуждаются наиболее вероятные модели и проводится сравнительный анализ свойств, проявляемых по отношению к водороду. Объекты исследования представляют собой полупроводники с сильно различающимися свойствами, имеющие важные практические приложения. Графит имеет перспективы использования в качестве конструкционного материала в реакторах управляемого термоядерного синтеза. Вопросы пассивации водородом валентно ненасыщенных связей представляют интерес для решения проблемы уменьшения плотности состояний в запрещенной зоне полупроводниковых приборов на основе аморфного и

кристаллического кремния и улучшения характеристик полупроводниковых приборов. Оксидные покрытия позволяют осуществлять активную ингибицию процессов насыщения водородом, часто являющихся нежелательным фактором для материалов, работающих в водородосодержащих средах.

Экспериментальная установка

Эксперименты поставлены в автоматизированном экспериментальном комплексе, объединяющем методики водородопроницаемости, десорбции при линейном нагреве и газового химического реактора с анализом продуктов реакции через микротечь. Анализатором газов служит время-пролетный масс-спектрометр с селектором масс. Комплекс управляется от ЭВМ. Организованы следящие системы, управляющие температурой образцов, включением диссоциатора, давлением водорода и селектором масс. Последнее дает возможность одновременной регистрации нескольких компонентов газовой смеси. Подробное описание установки приведено в [8].

Методы исследования

Помимо стандартных вариантов методов водородопроницаемости и десорбции при линейном нагреве использовался метод концентрационных импульсов, описанный в [3]. Этот метод основан на анализе импульсного потока водорода, проникающего через мембрану, и позволяет, в частности, исследовать кинетику переноса в двухслойных диффузионных системах, производить выбор среди нескольких моделей, определять величины кинетических констант, влияющих на перенос.

В областях у поверхности мембраны с одной стороны, называемой далее входной, создаются прямоугольные импульсы концентрации водорода со скважностью 2 меандра. Через некоторое время устанавливается проникающий насквозь поток, который регистрируется. Форма этих импульсов сильно искажена из-за дисперсии волн концентрации водорода. Разлагая их в ряд Фурье, можно определить частотную зависимость амплитуды и фазы проникающего потока. Последние для случая слоистой системы в свою очередь будут зависеть от механизма переноса водорода, от коэффициентов диффузии в слоях и условий на границах. Результатом обработки результатов эксперимента является выбор одной модели из нескольких вероятных и численные значения входящих в нее кинетических параметров.

Импульсы концентрации на входной стороне мембраны создавались за счет включения и выключения диссоциатора водорода возле свободной от покрытия поверхности никеля. В отдельных экспериментах было установлено, что такая процедура приводит к получению импульсов концентрации высокого качества.

Образцы

Все исследованные пленки наносились на поверхность подвергнутых тщательной дегазации никелевых мембран диаметром 38 мм, сваренных в трубчатые держатели из нержавеющей стали. Сторона образца, представляющая собой пленку, была выходной относительно проникающего потока.

Графитовые пленки были получены высокотемпературным разложением ацетилена на поверхности никеля. Предварительно процедура нанесения углеродного слоя была исследована и отработана на ленточных образцах, помещенных в газовый реактор [9]. Нанесение на мембрану заключалось в однократном и кратковременном (не дольше 400 с) взаимодействии ацетилена с поверхностью никеля, разогретого до температур $640 \div 740^\circ\text{C}$, после чего объем с образцом вакуумировался и образец охлаждался. Малое время пиролиза не позволяет заметным количествам углерода раствориться в подложке. В последующих исследованиях переноса водорода через полученную двухслойную систему температура образца не превышала 450°C — температуры, при которой растворение углерода в никеле пренебрежимо мало [10], что гарантировало стабильность объекта исследования.

Толщины пленок составляли ~ 0.4 мкм. Методом оже-анализа с ионным травлением было установлено отсутствие каких-либо примесей в углероде. Электронная микроскопия поверхности выявила чешуйчатую структуру с характерным размером чешуек около 50 мкм; в рентгеноструктурных измерениях проявляются пики, соответствующие графиту.

Аморфный кремний наносился на подогретую никелевую подложку методом высокочастотного плазменного разложения SiH_4 . Данная технология позволяет влиять на плотность состояний в запрещенной зоне (ширина запрещенной зоны $\Delta E \simeq 1.75$ эВ), сводя ее до значений, не превышающих 10^{16} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$, за счет образования валентных связей Si–H [11]. Эти состояния связывают с валентно ненасыщенными связями, присущими аморфному кремнию. Исследованные пленки являлись собственными полупроводниками. Толщина составляла 0.5 мкм.

В процессе проведения экспериментов учитывалась возможность рекристаллизации кремния, которая происходила в наших условиях при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ и приводила к необратимым изменениям свойств образца: величины стационарных потоков и скорости выхода на них увеличивались в несколько раз. В связи с этим была установлена верхняя граница диапазона исследованных температур, она составляла 500°C .

Оксидное покрытие формировалось за счет обработки одной из поверхностей мембраны на воздухе при температуре 800°C в течение 20 ч. При этом вторая поверхность была обращена в вакуум. Рентгенографический анализ показал, что при этом образовывался практически монофазный плотно прилегающий в подложке слой окисла NiO толщиной около 0.2 мкм. Электронная микроскопия выявила зернистую структуру с характерным размером зерен ~ 3 мкм.

Модели переноса

Одна из целей данной работы заключалась в определении механизма переноса водорода по полупроводниковым пленкам, т.е. в выборе наиболее вероятных феноменологических моделей из многих возможных. Далее описываются рассмотренные модели, в основе которых лежат граничные задачи для двухслойных мембран; C_j — концентрация водорода, D_j — коэффициент диффузии, $j = 1, 2$, индекс "1" относится к никелю, "2" — к полупроводниковой пленке.

Первым из слоев был никель, диффузия водорода в котором протекает по закону Фика

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_1}{\partial x_1^2}, \quad x_1 \in [0, l_1]. \quad (1)$$

На свободной входной поверхности никеля выполняются граничные условия I рода:

$$C_1(l_1, t) = C_{l_1}(t). \quad (2)$$

Рассматривались альтернативные варианты переноса водорода по исследуемым материалам: в молекулярном или диссоциированном виде. Условия на границе между материалами представляли собой

уравнение неразрывности потока

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1}(0, t) = m D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x_2}(l_2, t), \quad (3)$$

где m — коэффициент, равный 1 для атомарной и 2 для молекулярной диффузии по пленке, и условие I рода для концентраций

$$\frac{C_1^m(0, t)}{C_2(l_2, t)} = \frac{\Gamma_1^m}{\Gamma_2}, \quad (4)$$

где Γ_1 и Γ_2 — равновесные растворимости водорода в никеле и в слое полупроводника.

На поверхности полупроводника, обращенной в вакуум, рассматривались граничные условия I рода:

$$C_2(0, t) = 0 \quad (5)$$

или III рода:

$$D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x_2}(0, t) = b C_2^m(0, t), \quad (6)$$

где b — константа ассоциативного перехода в вакуум из раствора в полупроводнике.

Перенос водорода по пленке полупроводника рассматривался в трех вариантах:

1) диффузия по закону Фика

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x_2^2}, \quad x_2 \in [0, l_2]; \quad (7)$$

2) диффузия с обратимым захватом

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x_2^2} - k_t C_2 + k_d C_t \\ \frac{\partial C_t}{\partial t} &= k_t C_2 - k_d C_t \end{aligned}, \quad x_2 \in [0, l_2], \quad (8)$$

где k_t и k_d — скорости захвата в ловушки и выхода из них, C_t — концентрация водорода в ловушках;

3) случай высокой проницаемости полупроводникового слоя — граничное условие на выходной стороне записывается в виде баланса потоков диффузии и ассоциативного перехода из растворенного в никеле состояния в вакуум со скоростью b^* ,

$$b^* C_1^2(0) = D_1 \frac{\partial C_1(x_1, t)}{\partial x_1}(0, t). \quad (9)$$

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Далее проводится обсуждение на качественном уровне наиболее вероятных механизмов транспорта водорода по исследованным материалам, установленным в итоге данного исследования. Количественные результаты сведены в таблицу.

Графит. Транспорт водорода происходит в виде молекул, причем диффузия сопровождается обратимым захватом. Этому соответствуют система уравнений (8), описывающая диффузию, и граничные условия (3), (4) с коэффициентом $m = 2$. Низкая величина коэффициента диффузии (см. таблицу) и его неактивационный характер (энергия активации $E_D = 0$) показывают, что перенос, по-видимому, происходит по микропорам между чешуйками графита.

Чешуйчатая структура графитовой пленки приводит к тому, что реальный путь, проходимый частицами диффузанта, существенно превосходит толщину пленки, что может объяснять низкую величину коэффициента диффузии в направлении, перпендикулярном поверхности. Помимо этого свободное движение молекулы H_2 по межкристаллитным порам также кажется маловероятным, так как ему при препятствуют ненасыщенные π -связи на базовых плоскостях графитовых чешуек. За счет их перекрытия с электронным облаком молекулы должно происходить упругое отталкивание, и путь диффузанта по микрополости может иметь извилистую траекторию. По-видимому, данное обстоятельство совместно со структурным фактором и приводит к низким значениям коэффициента диффузии молекул водорода в графите.

Транспорт молекул по внутренним микропорам сопровождается захватом. По-видимому, ловушками являются оборванные связи по периметру графитовых чешуек, а данная реакция захвата есть не что иное, как адсорбция, но не на внешней, обращенной в газовую фазу, поверхности графитовой пленки, а на внутренних, выгодных в энергетическом отношении центрах. В работе [12] полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей проведены расчеты потенциальных энергий при адсорбции водорода на различных плоскостях графита. Из них следует, что при приближении атома водорода к базовой графитовой плоскости возникает энергетический барьер высотой ~ 1.5 эВ, за которым имеется потенциальная яма, дно которой, однако, лежит выше энергетического уровня атома водорода вне твердого тела. Таким образом, адсорбция на базовую графитовую плоскость является энергетически невыгодной. Выгодные адсорбционные места расположены на границах по периметру плоскостей: они лежат на $3 \div 4$ эВ ниже уровня атома водорода, а энергетический барьер для адсорбции отсутствует.

Отсутствие или малая величина энергии активации захвата говорят о слабо активационном характере адсорбции водорода на σ -связях внутри микропор. В такой ситуации энергия активации обратной реакции — выхода из ловушки, равная примерно 0.55 эВ, характеризует энергию связи молекулы водорода с ловушкой.

Являясь полуметаллом, графит обладает в рассматриваемом нами диапазоне температур доста-

Характеризация процессов диффузии

Характеристика	Графит	α -Si	NiO
Температура, °C	250 ÷ 400	300 ÷ 500	450 ÷ 590
Диффузия	Молекулярная	Атомная	Молекулярная
D_0 , см ² /с	$3.8 \cdot 10^{-9}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-11}$
E_D , эВ	0	0.35	0
Захват	на оборванные связи		отсутствует
k_{t0} , с ⁻¹	0.5	0.055	—
E_t , эВ	0	0	—
k_{d0} , с ⁻¹	$3 \cdot 10^3$	340	—
E_d , эВ	0.55	0.45	—

Примечание. E_D — энергия активации процесса диффузии, D_0 — соответствующий предэкспоненциальный множитель; E_t , E_d — энергии активации процессов захвата водорода на ловушки и выхода из них (см. (8)), k_{t0} , k_{d0} — соответствующие предэкспоненциальные множители.

точно высокой концентрацией носителей заряда ($\sim 10^{19}$ см⁻³) [13], чтобы привести к акту диссоциации молекулы водорода и адсорбции атомов на соседние σ -связи. Молекула водорода в микрополостях все время находится в непосредственной близости с графитом, что повышает вероятность такой реакции. Если проводить аналогию с адсорбцией из газовой фазы, можно сказать, что молекула как бы постоянно движется вдоль поверхности адсорбата, испытывая влияние его электронного облака.

Данная модель удовлетворительно объясняет величину коэффициента диффузии водорода в графитовой пленке, так же как и его слабую зависимость от температуры. Подтверждение справедливости модели можно найти и в работах [14,15]. В обзоре [14] большой разброс значений коэффициентов диффузии водорода в компактных графитах, полученных разными авторами, связывается с различной структурой исследованных материалов. Ясно, что разные способы изготовления графита и получаемая в результате разная структура должны приводить к различиям в конфигурации и размерах микрополостей, по которым могут перемещаться молекулы водорода. В работе [15] получена корреляция измеряемых коэффициентов диффузии водорода со "степенью структурного упорядочения" в образцах.

В обзоре [16] цитируемые работы разделены на 2 класса в соответствии с температурным интервалом, в котором проводились измерения. Наш результат измерения коэффициента диффузии удовлетворительно согласуется с данными работ, отнесенных к классу низкотемпературных исследований ($T < 500$ °C).

Аморфный кремний. Диффузия водорода в этом материале также сопровождается захватом (уравнения (8)), но происходит в атомарной форме ($m = 1$ в граничных условиях (3), (4)). Можно предположить, что центрами захвата служат валентно ненасыщенные связи, присущие аморфному кремнию.

Полученные данные о коэффициенте диффузии водорода хорошо согласуются с результатами работы [17], выполненной на аморфном кремнии, и расчета [18], приведенных в обзоре [19]. В обзоре [19] упоминаются и данные, свидетельствующие о возможном захвате водорода в кремнии. Однако общий разброс результатов по коэффициенту диффузии водорода в кремнии, приведенных в обзоре, достигает 5 порядков величины, поэтому совпадение с некоторыми из них может носить случайный характер.

Диффузия дейтерия в слоистых образцах с гидрированным и дейтерированным аморфным кремнием исследовалась в работе [20] путем анализа профилей концентрации методом SIMS. Полученные значения коэффициента диффузии на 4 ÷ 5 порядков величины меньше тех, что метод SIMS не разделяет диффузионно-подвижный и захваченный на свободные Si-связи водород, в то время как по нашим данным последнего существенно больше (единицы и десятки ат% захваченного на ловушки против десятых и сотых долей ат% диффузионно-подвижного водорода). Поэтому полученные в [20] величины отражают, по-видимому, не диффузию, а изменение профилей концентрации водорода на "болтающихся" Si-связях.

Величина предэкспоненциального множителя для коэффициента диффузии водорода в аморфном кремнии оказалась на несколько порядков меньше, чем в металлах (для них характерна "нормальная" величина 10^{-3} см²/с [21]). Ясно, что и сам механизм диффузионного переноса в полупроводнике иной. В металлах водород присутствует в решетке в виде экранированного протона, возмущающего равновесную плотность электронной жидкости и упругие взаимодействия в ионном остове [22]. В рассматриваемом полупроводнике подобная экранировка представляется маловероятной из-за дефицита собственных носителей тока: по нашей оценке, сделанной на основании величин проникающего потока и данных, приведенных в таблице, концентрация диффузионно-подвижного водорода в слое кремния

$\sim 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в то время как концентрация свободных электронов на $1 \div 2$ порядка ниже [23]. Ковалентный, а не металлический тип связи в решетке кремния (на расстояниях порядка нескольких координационных сфер можно условно говорить о решетке [23]) должен приводить к большим энергозатратам на упругую деформацию, возникающую в связи с внедрением примеси.

Один из вариантов, объясняющих низкую величину предэкспоненты D_0 , приведен в монографии [24], где обсуждается механизм диффузионной миграции атома водорода по Si-связям. При этом равновесной позицией оказывается центральное положение на линии, соединяющей соседние атомы кремния. Как представляется, диффузионный прыжок в соседнюю равновесную позицию может произойти, если в ней имеется вакансия электрона, т.е. дырка. В таком случае вероятность прыжка была бы пропорциональна вероятности встретить дырку в непосредственной близости от диффузанта, т.е. пропорциональна концентрации собственных носителей тока, отнесенной к концентрации атомов кремния $N_0 \simeq 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Соответственно предэкспонента D_0 оказалась бы равной величине $D_0 = D_N N_c / N_0$, где $D_N \simeq 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ — нормальная величина для диффузионного предэкспоненциального множителя [21], а $N_c \simeq 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [25] — оценка эффективной плотности состояний в зоне проводимости.

Однако, несмотря на то что данный механизм диффузии водорода в кремнии объясняет низкую величину предэкспоненциального множителя, он представляется маловероятным. Удвоенная длина Si-H-связи, равная ~ 0.3 нм, превышает длину Si-Si-связи (~ 0.27 нм), что должно приводить к расталкиванию атомов кремния при внедрении водорода на линию их связи. Предположение о расталкивании подтверждается и в работе [24].

Более реалистичной представляется следующая модель. Равновесное положение атома водорода — в междоузлии, как и в металлах. При этом энергозатраты при диффузионном прыжке определяются в основном упругой релаксацией решетки при пересечении диффузантом наиболее "узкого" положения. Решетка кремния существенно более "рыхлая", чем у металлов, однако из-за дефицита свободных носителей тока и ковалентного типа химической связи упругая релаксация внесенного возмущения затруднена. В связи с этим затрудненной оказывается и миграция диффузанта. Для того чтобы произошел прыжок из одного равновесного положения в другое, необходимо наличие в ближайшей окрестности свободных носителей тока, способствующих локальной упругой релаксации. Таким образом, измеренный коэффициент диффузии водорода в аморфном кремнии можно представить как произведение собственно коэффициента диффузионной миграции на вероятность

локальной экранировки, что приводит к тем же оценкам величины D_0 , что и для механизма миграции по Si-связям, обсуждавшегося выше.

Есть и возражения против данной модели: энергия активации диффузии в данном случае должна включать в себя энергию генерации свободных носителей тока ~ 0.8 эВ, в то время как она уступает этому значению более чем в 2 раза. Однако внедрившийся в междоузлие водород, упруго деформируя ближайшую окрестность, должен являться ловушкой для электронов. Этому есть и экспериментальные подтверждения: в обзоре [25] приводятся результаты, свидетельствующие о росте плотности состояний вблизи дна зоны проводимости при увеличении концентрации внедренного при изготовлении пленки водорода сверх некоторого оптимального уровня. Концентрация же электронов, захваченных на эти уровни, должна иметь температурную зависимость, отличную от таковой для равновесной концентрации, определяемой тепловыми забросами из валентной зоны.

Альтернативной причиной низкой величины D_0 в аморфном кремнии может быть и то, что миграция водорода возможна только по особым диффузионным путям, имеющим низкую концентрацию. Однако низкие предэкспоненты коэффициента диффузии получены и в некоторых кристаллических полупроводниках. Из результатов работ [15,26], в которых исследовалась диффузия водорода в графите при температурах выше 700°C , что соответствует переносу в одночастичном виде по решетке графита, т.е. миграции по междоузлиям, можно заключить, что и здесь величины предэкспоненты D_0 на $3 \div 5$ порядков ниже нормальных значений. Поэтому можно предположить, что низкая величина предэкспоненты D_0 связана со специфическим механизмом диффузионного переноса водорода в полупроводниках, отличным от миграции по металлам.

Оксид никеля. Здесь, подобно графиту, диффузионный перенос идет в виде молекул ($m = 2$ в формулах (3), (4)), однако захвата водорода на валентно ненасыщенные связи обнаружено не было, несмотря на специальное внимание, уделенное этому вопросу.

Попытки сопоставить результаты экспериментов с моделью, давшей наилучшее совпадение для графита, в которой диффузия по слою полупроводника сопровождается обратимым захватом (выражения (8)), приводили к пренебрежимо низким скоростям захвата, т.е. к вырождению в классическую диффузию.

Можно предположить, что, как и в графите, полученный коэффициент диффузии соответствует транспорту молекул по микропорам между зернами NiO. Действительно, неактивационный характер переноса по решетке оксида никеля такой достаточно крупной примеси внедрения, какой является молекула водорода, представляется маловероятным.

Сопоставление результатов

Сравнение свойств, проявляемых по отношению к водороду тремя исследованными материалами, позволяет сделать заключения о влиянии структуры и электронных характеристик твердого тела на диффузию и адсорбцию водорода.

Диффузия. Графит и оксид никеля обладают поликристаллической структурой. Диффузия водорода по этим материалам идет в молекулярной форме и имеет нулевую или очень малую энергию активации, что свидетельствует о перемещении водорода по микропорам. Низкие величины коэффициентов диффузии показывают, что такой перенос не является кнудсеновским течением, а представляет собой более сложный процесс. Сравнение графита и оксида никеля, состоящих из микрокристаллов, существенно различных по форме и размерам, говорит о том, что определяющим фактором является, по-видимому, не конфигурация микропор, а наличие в них электронных облаков от валентно ненасыщенных связей на границах кристалликов. В аморфном кремнии, нанесенном на никель, отсутствуют микрокристаллы и границы зерен, поэтому диффузия идет по объему полупроводника в диссоциативной форме.

Таким образом, можно заключить, что структура материала определяет форму переноса водорода по полупроводникам и преимущественный механизм диффузии: наличие микропор между зернами представляет водороду канал для переноса в молекулярной форме, который оказывается преобладающим.

Адсорбция. Известно, что для металлов процесс адсорбции — это коллективное взаимодействие электронной подсистемы и ионного остова с молекулой водорода, в процессе которого происходит ее диссоциация и образование химической связи с поверхностью, тип связи — ковалентно-металлический [22]. Адсорбция водорода на полупроводниковых материалах должна быть более локализованной, чем на металлах, в том смысле, что атом водорода удерживается у поверхности за счет локальной ковалентно-ионной связи.

Однако есть и гораздо более сильное отличие, связанное с огромной разницей в величинах концентраций свободных носителей тока в металлах и полупроводниках, оказывающих влияние на вероятность диссоциативной адсорбции. Сравним перенос водорода по пленкам графита и оксида никеля. Оба этих материала обладают поликристаллической структурой, которая хотя и не одинакова в них по размеру и форме зерен, но качественно идентична в том смысле, что оба материала имеют микропоры, по которым и происходит диффузия молекул H_2 . В области микропор и у графита, и у NiO имеются валентно ненасыщенные связи, взаимодействие водорода с которыми, однако, для этих материалов оказывается различным. Так, мигрируя вдоль границ зерен оксида

никеля, молекулы H_2 не адсорбируются на валентно ненасыщенных связях, в то время как взаимодействие с графитом идет с заметной скоростью.

Таким образом, если сравнивать оксид никеля и графит, у каждого из которых имеются оборванные связи, то можно сделать вывод, что только их наличия недостаточно для диссоциации молекулы водорода, необходима, видимо, еще и высокая концентрация электронов в зоне проводимости. Для диссоциации молекулы водорода необходимо ее взаимодействие с электронной подсистемой твердого тела. При очень низкой концентрации свободных электронов, какая имеет место в оксиде никеля, такое взаимодействие отсутствует, и адсорбция не наблюдается даже при наличии активных адсорбционных центров. Существенно более высокая, чем в NiO, концентрация свободных электронов в графите, по оценке [13], составляет $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Она очень низка по сравнению с металлами, но, по-видимому, является достаточной для адсорбции водорода на графите.

Низкая по сравнению с металлами концентрация свободных электронов в графите должна, казалось бы, приводить и к низкой вероятности диссоциации и адсорбции водорода. Но адсорбция на поверхности металла происходит (или не происходит) при однократном соударении молекулы с его поверхностью, в то время как в графите, находясь внутри пленки и перемещаясь по микропорам, молекула H_2 все время находится в непосредственной близости к чешуйкам графита и испытывает их воздействие, что и приводит к заметным величинам скорости адсорбции.

Список литературы

- [1] F. Waelbroeck. *Influence of bulk and surface phenomena on the hydrogen permeation through metals* (Julich, 1984).
- [2] И.Е. Габис, Т.Н. Компаниец, А.А. Курдюмов. В кн.: *Взаимодействие водорода с металлами*, под ред. А.П.Захарова (М., 1987) с. 177.
- [3] И.Е. Габис, А.В. Ермаков. ФХММ, вып. 4, 64 (1989).
- [4] И.Е. Габис. Автореф. докт. дис. (СПб., 1995).
- [5] И.Е. Габис, А.А. Курдюмов, Н.А. Тихонов, А.В. Самсонов. Письма ЖТФ, **20**, вып. 7, 88 (1994).
- [6] И.Е. Габис, А.А. Курдюмов, А.В. Самсонов. Письма ЖТФ, **21**, вып. 5, 1 (1995).
- [7] И.Е. Габис, Т.Н. Компаниец, В.А. Куракин, А.А. Курдюмов, В.А. Пивень. ФХММ, вып. 4, 18 (1991).
- [8] И.Е. Габис, А.А. Курдюмов, Н.А. Тихонов. Вестн. СПбГУ, сер. 4, вып. 2, N 11, 77 (1993).
- [9] И.Е. Габис, А.А. Курдюмов, Н.А. Тихонов. Вестн. СПбГУ, сер. 4, вып. 3, N 18, 93 (1993).
- [10] Е. Фромм, Е. Гебхард. *Газы и углерод в металлах* (М., 1980).
- [11] А.М. Danishevskii, V. Latinis, O.I. Kon'kov, E.I. Terukov, M.M. Mezdrogina. *Semiconductors*, **27**, 495 (1993).
- [12] J.P. Chen, R.N. Yang. *Surf. Sci.*, **216**, 481 (1989).

- [13] Е.М. Байтингер. *Электронная структура конденсированного углерода* (Свердловск, 1988).
- [14] K. Morita, K. Ohtsuka, Y. Hasebe. *J. Nucl. Mater.*, **162-164**, 990 (1989).
- [15] M.J. Saeki. *Nucl. Mater.*, **131**, 32 (1985).
- [16] E.A. Denisov, T.N. Kompaniets et al. *J. Nucl. Mater.*, **212-215**, 1448 (1994).
- [17] J.W. Corbett, D. Peak et al. *A. S. I. NATO, ser. B*, **136**, 61 (1986).
- [18] A. Capizzi, A. Mitiga. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 918 (1987).
- [19] M. Aucouturier, J. Chevalier. *Ann. Chim. Fr.*, **14**, 117 (1989).
- [20] G.J. Clark, C.W. Wite, D.D. Allred, B.R. Appleton, C.W. Magee, D.E. Carlson. *Appl. Phhys. Lett.*, **31**, 582 (1977).
- [21] В.П. Жданов, Я. Павличек, Э. Кнор. *Поверхность*, вып. 10, 41 (1986).
- [22] В.Н. Агеев, О.П. Бурмистрова, Н.Д. Потехина, С.М. Соловьев. В кн.: *Взаимодействие водорода с металлами*, под ред. А.П.Захарова (М., 1987) с. 18.
- [23] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., 1982) т. 2.
- [24] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., 1990).
- [25] *Аморфные полупроводники*, под ред. М.Бродски (М., 1982).
- [26] H. Atsumi, S. Tokura, M. Miyake. *J. Nucl. Mater.*, **155-157**, 241 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

Hydrogen transport in films of graphite, amorphous silicon and nickel oxide

I.E. Gabis

Research Institute for Physics,
State University at St.Petersburg.
198904 Petrodvorets, Russia