

УДК 544.723, 537.311.322

© С. А. Казаков, М. А. Гревцев, И. Э. Джагацпанян, А. О. Волчек, 2024

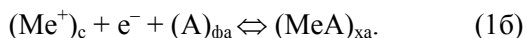
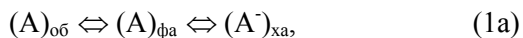
КИНЕТИКА ПРОВОДИМОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК n-ТИПА ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ-ОКИСЛИТЕЛЕЙ (краткое сообщение)

В статье рассмотрена модель хемосорбции акцепторных частиц на поверхности металлооксидных полупроводников n-типа проводимости. Получено выражение для безразмерной величины электропроводности как функции концентрации детектируемой микропримеси. Показано, что величина адсорбции пропорциональна концентрации аналита в газовой фазе.

Кл. сл.: адсорбция, поверхность, электропроводность, металлооксидный полупроводник, концентрация, дефектная структура

Согласно модели И.А. Мясникова, проводимость металлооксидного полупроводникового сенсора (МОС) в инертной среде пропорциональна концентрации сверхстехиометрических ионов донорной примеси полупроводника n-типа [1]. По этой модели, хемосорбция молекул акцепторного газа на поверхности металлооксидного полупроводника протекает через промежуточную стадию физической адсорбции, когда частица удерживается на поверхности полупроводника силами слабого взаимодействия без образования химической связи с центром адсорбции. Наиболее правильным, по всей видимости, является рассмотрение отдельных видов адсорбционных взаимодействий в соответствии с классификацией химических связей [2]. В общем виде процессы, протекающие при соударении частицы газовой фазы с поверхностью полупроводника, описаны, например, в известной книге [3].

При некоторой температуре на поверхности полупроводника последовательно идут процессы физической и химической адсорбции частиц аналита $(A)_{об}$, часть которых переходит в хемосорбированное состояние $(A)_{ха}$, уравнение (1а). Лимитирующей стадией процесса хемосорбции является процесс захвата электрона проводимости. Образование химического соединения $(MeA)_{ха}$ металла с аналитом из сверхстехиометрических ионизованных атомов металла $(Me^+)_{с}$ с участием электронов проводимости и физически адсорбированных частиц аналита $(A)_{фа}$ в общем виде описывается уравнением (1б):



В металлооксидных полупроводниках n-типа проводимости существует достаточное количество свободных электронов [4], и их можно рассматривать в первом приближении как "электронный газ". Применяя закон действующих масс, для реакции (1б) запишем скорость убыли электронов проводимости полупроводника во времени следующим образом:

$$\frac{d[e^-]}{dt} = k_2 [(MeA)_{ха}] - k_1 [(Me^+)_{с}] [e^-] [(A)_{фа}], \quad (2)$$

где $[e^-]$ — концентрация электронов проводимости полупроводника, $[(Me^+)_{с}]$ — концентрация сверхстехиометрических ионизованных атомов металла, $[(A)_{фа}]$ — концентрация физически адсорбированных частиц аналита, $[(MeA)_{ха}]$ — концентрация поверхностного химического соединения катиона металла с анионом аналита, k_1 и k_2 — константы скорости адсорбции и десорбции, соответственно по уравнению (1б).

При выводе конечных соотношений сделан ряд допущений.

1. $[e^-] = [(Me^+)_{с}]$ — условие допустимо в силу ионизации сверхстехиометрических межузельных атомов / ионов металла в полупроводнике. Электроны с таких примесных донорных уровней определяют проводимость полупроводника.

2. $[(MeA)_{ха}] = [e_0^-] - [e^-]$, где $[e_0^-]$ и $[e^-]$ — начальная и текущая концентрации электронов зоны проводимости полупроводника соответственно. При хемосорбции акцептора происходит стабилизация акцепторной молекулы вблизи донорного центра с захватом электрона проводимости и образованием стойкого при данной температуре поверхностного химического соединения.

3) Для недиссоциативной адсорбции с насыщением в области малых давлений концентрация физически адсорбированного анализита связана с его объемной концентрацией линейным соотношением

$$[(A)_{фа}] = \Gamma [(A)_{об}],$$

где Γ — константа.

Ионизованные донорные центры на поверхности полупроводника захватывают частицы анализита. Согласно [1], на одну молекулу анализита-акцептора приходится один электрон зоны проводимости. Частота ударов частиц анализита о поверхность полупроводника велика, примерно $\sim 10^{17} \dots 10^{20}$ за 1 с. В результате этого полупроводник покрывается слоем из физически адсорбированных молекул, которые удерживаются на поверхности слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Можно утверждать, что физадсорбция — необычайно быстрый процесс, и равновесие, согласно закону Генри, устанавливается практически мгновенно.

Пусть e и μ — заряд и подвижность носителей заряда в полупроводнике соответственно. Умножим все части уравнения (2) на $e \cdot \mu$ и произведем замены согласно условиям: $[(Me^+)_{с}] = [e^-]$; $[(A)_{фа}] = \Gamma [(A)_{об}]$; $[(MeA)_{ха}] = [e_0^-] - [e^-]$. В результате получим:

$$\frac{d[e^-]e\mu}{dt} = k_2([e_0^-] - [e^-])e\mu - k_1[e^-]^2 \Gamma [(A)_{об}]e\mu. \quad (3)$$

Введя безразмерную величину проводимости $x = \frac{\sigma}{\sigma_0}$, где σ_0 и σ — начальная и текущая электропроводности соответственно, получим выражение для ее производной по времени при постоянной температуре:

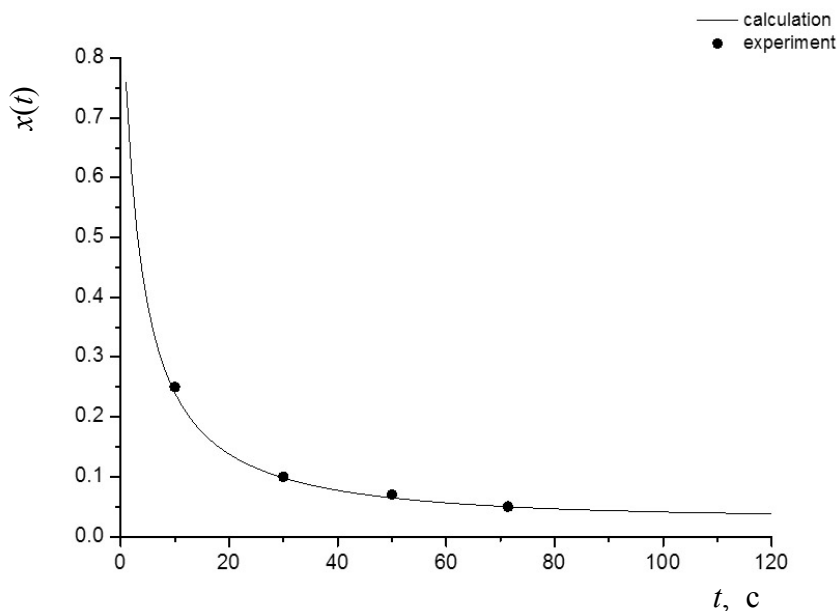
$$\frac{dx}{\alpha - \alpha x - x^2} = \frac{k_2}{\alpha} dt, \quad (4)$$

где $\alpha = \frac{k_2 e \mu}{k_1 \Gamma \sigma_0 [(A)_{об}]}$.

В итоге формула проводимости МОС в атмосфере газов-окислителей имеет вид:

$$x(t) = \frac{\alpha(\beta - 2)(\alpha\beta + 2)^2 + 4\alpha\beta e^{-k_2 t(\beta - 1)}}{2(\alpha\beta + 2)^2 - 8e^{-k_2 t(\beta - 1)}}, \quad (5)$$

где $\beta = 1 + \sqrt{1 + 4/\alpha}$.



Относительный сигнал полупроводникового сенсора WO_3 при содержании озона в воздухе 0.03 ppm, $T = 250$ °C

Проверка выражения (5) для граничного условия $t \rightarrow \infty$ приводит нас к стационарному значению электропроводности:

$$x_{\infty} = \frac{2}{\beta}. \quad (6)$$

Аналогичного вида зависимость была получена в [5, 6]. Величина адсорбции $a = (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \sigma_0 / \sigma_{\infty}^2$ пропорциональна концентрации аналита в газовой фазе $[(A)_{об}]$. Подобная модель была рассмотрена в [7] при разработке полупроводникового прибора для детектирования концентраций озона.

Из данных работы [8] по измерению сигнала полупроводникового сенсора WO_3 при содержании озона в воздухе 0.03 ppm были оценены параметры: $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3}$ и $k_2 = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. На рисунке приведен соответствующий график изменения безразмерной величины электропроводности.

РЕЗЮМЕ

В работе представлена математическая модель, описывающая адсорбцию газов-окислителей на поверхности металлооксидных полупроводников при стационарной температуре (при ступенчатой подаче газовой смеси). Имея ограниченное применение (недиссоциативная адсорбция микропримеси с насыщением в области малых давлений), модель коррелирует с теорией И.А. Мясникова, описывающей адсорбцию в системе акцептор – полупроводник n-типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
2. Киселёв В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 317 с.
3. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности металл – газ. М.: Мир, 1981. 543 с.
4. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 345 с.

5. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 112 с
6. Казаков С.А., Каминский В.В., Соловьёв С.М., Шаренкова Н.В. Полупроводниковые газовые датчики кислорода на основе поликристаллических пленок сульфида самария // Научное приборостроение. 2015. Т. 25, № 3. С. 116–123. URL: <http://iairas.ru/mag/2015/full3/Art11.pdf>
7. Челибанов В.П., Казаков С.А., Лебедев С.Г., Рябцев С.В., Туренко А.А. Совершенствование представлений по референтным и эквивалентным средствам измерений озона в газовой фазе // Материалы конференции "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии", Москва, 2005. URL: https://www.kge.msu.ru/ozone/archives/1rus_conf_pr/Plenary/P9-Chelibanov.pdf
8. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. LI, № 2. С. 113–121. URL: <https://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2008-2/113.pdf>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Казаков С.А., Гревцев М.А.)

АО "Научно-производственное объединение "ПРИБОР", Санкт-Петербург (Джагацпанян И.Э., Волчек А.О.)

Контакты: Казаков Сергей Алексеевич, kazakov59@mail.ioffe.ru

Материал поступил в редакцию 22.09.2023

KINETICS OF CONDUCTIVITY OF n-TYPE SEMICONDUCTOR METAL OXIDE FILMS DURING CHEMOSORPTION OF OXIDIZING GASES (short message)

S. A. Kazakov¹, M. A. Grevtsev¹, I. E. Jagatspanyan², A. O. Volchek²

¹*Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint Petersburg, Russia*

²*Scientific and Production Association PRIBOR, JSC, Saint Petersburg, Russia*

The article considers a model of chemisorption of acceptor particles on the surface of n-type metal oxide semiconductors. An expression is obtained for the dimensionless electrical conductivity as a function of the concentration of the detected microimpurity. It has been shown that the adsorption value is proportional to the analyte concentration in the gas phase.

Keywords: adsorption, surface, electrical conductivity, metal oxide semiconductor, concentration, defective structure

REFERENCES

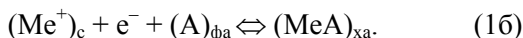
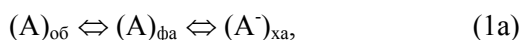
1. Myasnikov I.A., Sukharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu., Zav'yalov S.A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-khimicheskikh issledovaniyakh* [Semiconductor sensors in physicochemical research]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 327 p. (In Russ.).
2. Kiselev V.F., Krylov O.V. *Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnosti poluprovodnikov i dielektrikov* [Adsorption processes on the surface of semiconductors and dielectrics]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 317 p. (In Russ.).
3. Roberts M.W., McKee C.S. *Chemistry of the metal-gas interface*. Oxford, Clarendon Press, New York: Oxford University Press, 1978. 594 p. (Russ. ed.: Roberts M., Makki Ch. *Khimiya poverkhnosti metall – gaz*. Moscow, Mir Publ., 1981. 543 p.).
4. Wolkenstein T. *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*. Springer, 460 p. (Russ. ed.: Vol'kenshtein F.F. *Ehlektronnye protsessy na poverkhnosti poluprovodnikov pri khemosorbtsii*. Moscow, Nauka Publ., 1987. 345 p.).
5. Gaman V.I. *Fizika poluprovodnikovykh gazovykh sensorov* [Physics of semiconductor gas sensors]. Tomsk, NTL Publ., 2012. 112 p. (In Russ.).
6. Kazakov S.A., Kaminski V.V., Soloviev S.M., Sharenkova N.V. [Semiconductor gas oxygen sensors based on polycrystalline films of samarium sulfide]. *Nauchnoe Pribo-rostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no. 3, pp. 116–123. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-25-3-i116123
7. Chelibanov V.P., Kazakov S.A., Lebedev S.G., Ryabtsev S.V., Turenko A.A. [Improved understanding of reference and equivalent instruments for measuring ozone in the gas phase]. *Materialy konferentsii "Ozon i drugie ehkologicheski chistye okisliteli. Nauka i tekhnologii"* [Proc. conf.: "Ozone and other environmentally friendly oxidizers. Science and Technology"], Moscow, 2005. URL: https://www.kge.msu.ru/ozone/archives/1rus_conf_pr/Plenary/P9-Chelibanov.pdf (In Russ.).
8. Obvintseva L.A. [Semiconductor metal-oxide sensors for determination of chemically active gas impurities in air environment]. *Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva* [Journal of the D.I. Mendeleev Russian Chemical Society], 2008, vol. LII, no. 2, pp. 113–121. (In Russ.). URL: <https://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2008-2/113.pdf>

Contacts: *Kazakov Sergey Alekseevich*,
kazakov59@mail.ioffe.ru

Article received by the editorial office on 22.09.2023

According to the model of I.A. Myasnikov, the conductivity of a metal oxide semiconductor sensor (MOS) in an inert environment is proportional to the concentration of hyperstoichiometric ions of the donor impurity of the n-type semiconductor [1]. According to this model, chemisorption of acceptor gas molecules on the surface of a metal oxide semiconductor proceeds through an intermediate stage of physical adsorption, when the particle is retained on the surface of the semiconductor by weak interaction forces without forming a chemical bond with the adsorption center. The most correct, apparently, is to consider individual types of adsorption interactions in accordance with the classification of chemical bonds [2]. In general, the processes that occur during the collision of a gas phase particle with the surface of a semiconductor are described, for example, in the well-known book [3].

At a certain temperature, on the surface of the semiconductor, the processes of physical and chemical adsorption of analyte particles $(A)_{o\sigma}$ sequentially occur, some of which pass into the chemisorbed state $(A)_{xa}$, equation (1a). The limiting stage of the chemisorption process is the capture of a conduction electron. The formation of a chemical compound $(MeA)_{xa}$ of metal with an analyte of hyperstoichiometric ionized metal atoms $(Me^+)_{c}$ with the participation of conduction electrons and physically adsorbed particles of the analyte $(A)_{\phi a}$ in general form is described by equation (1b).



In n-type metal oxide semiconductors, there is a sufficient number of free electrons [4], and they can be considered, to a first approximation, an "electron gas". Applying the law of mass action, for reaction (1b) we write the rate of loss of conduction electrons in the semiconductor over time as follows:

$$\frac{d[e^-]}{dt} = k_2 [(MeA)_{xa}] - k_1 [(Me^+)_{c}] [e^-] [(A)_{\phi a}], \quad (2)$$

where $[e^-]$ is the concentration of semiconductor conduction electrons, $[(Me^+)_{c}]$ is the concentration of hyperstoichiometric ionized metal atoms, $[(A)_{\phi a}]$ is the concentration of physically adsorbed analyte particles, $[(MeA)_{xa}]$ is the concentration of the surface chemical compound of the metal cation with the analyte anion, k_1 and k_2 are the rate constants of adsorption and desorption, respectively, according to equation (1b).

When deriving the final relations, a number of assumptions were made.

1. $[e^-] = [(Me^+)_{c}]$ this condition is permissible due to the ionization of hyperstoichiometric interstitial metal atoms/ions in the semiconductor. Electrons at

such impurity donor levels set the conductivity of the semiconductor.

2. $[(MeA)_{xa}] = [e_0^-] - [e^-]$, where $[e_0^-]$ and $[e^-]$ are the initial and current concentrations of electrons in the conduction band of the semiconductor, respectively. During the chemisorption of an acceptor, stabilization of the acceptor molecule occurs near the donor center with the capture of a conduction electron and the formation of a surface chemical compound that is stable at a given temperature.

3. For non-dissociative adsorption with saturation in the region of low pressures, the concentration of the physically adsorbed analyte is related to its volumetric concentration by a linear relationship

$$[(A)_{\phi a}] = \Gamma [(A)_{o\sigma}],$$

where Γ is a constant.

Ionized donor centers on the surface of the semiconductor capture analyte particles. According to [1], there is one conduction band electron per analyte-acceptor molecule. The frequency of impacts of analyte particles on the surface of the semiconductor is high, approximately $\sim 10^{17} \dots 10^{20}$ per 1 s. As a result, the semiconductor is covered with a layer of physically adsorbed molecules, which are held on the surface by weak van der Waals interactions. It can be argued that physisorption is an unusually fast process, and equilibrium, according to Henry's law, is established almost instantly.

Let e and μ be the charge and mobility of charge carriers in the semiconductor, respectively. Let's multiply all parts of equation (2) by $e \cdot \mu$ and make replacements according to the conditions: $[(Me^+)_{c}] = [e^-]$; $[(A)_{\phi a}] = \Gamma [(A)_{o\sigma}]$; $[(MeA)_{xa}] = [e_0^-] - [e^-]$. As a result we get:

$$\begin{aligned} \frac{d[e^-] e \mu}{dt} &= \\ &= k_2 ([e_0^-] - [e^-]) e \mu - k_1 [e^-]^2 \Gamma [(A)_{o\sigma}] e \mu. \end{aligned} \quad (3)$$

By introducing a dimensionless conductivity value $x = \frac{\sigma}{\sigma_0}$, where σ_0 and σ are the initial and current electrical conductivities, respectively, we obtain an expression for its time derivative at a constant temperature:

$$\frac{dx}{\alpha - \alpha x - x^2} = \frac{k_2}{\alpha} dt, \quad (4)$$

$$\text{where } \alpha = \frac{k_2 e \mu}{k_1 \Gamma \sigma_0 [(A)_{o\sigma}]}.$$

As a result, the formula for the conductivity of MOS in the atmosphere of oxidizing gases has the form:

$$x(t) = \frac{\alpha(\beta - 2)(\alpha\beta + 2)^2 + 4\alpha\beta e^{-k_2 t(\beta-1)}}{2(\alpha\beta + 2)^2 - 8e^{-k_2 t(\beta-1)}}, \quad (5)$$

where $\beta = 1 + \sqrt{1 + 4/\alpha}$.

Checking expression (5) for the boundary condition $t \rightarrow \infty$ leads us to a stationary value of electrical conductivity:

$$x_\infty = \frac{2}{\beta}. \quad (6)$$

A similar type of dependence was obtained in [5, 6]. The adsorption value $a = (\sigma_0 - \sigma_\infty) / \sigma_\infty$ is proportional to the concentration of the analyte in the gas phase $[(A)_{06}]$. A similar model has been considered in [7] when developing a semiconductor device for detecting ozone concentrations.

From the data of [8] on measuring the signal of a semiconductor WO_3 sensor at an ozone content of 0.03 ppm in the air, the following parameters were estimated: $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3}$ and $k_2 = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. The figure shows the corresponding graph of changes in the dimensionless value of electrical conductivity.

Fig. Relative signal of semiconductor WO_3 sensor at an ozone content in the air of 0.03 ppm, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$

SUMMARY

The paper presents a mathematical model that describes the adsorption of oxidizing gases on the surface of metal oxide semiconductors at a stationary temperature (with a stepwise supply of the gas mixture). Having limited application (non-dissociative adsorption of microimpurities with saturation in the low pressure region), the model correlates with the theory of I.A. Myasnikov, describing adsorption in the acceptor-n-type semiconductor system.