

УДК 544.723, 537.311.322

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

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

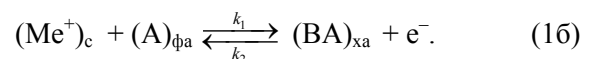
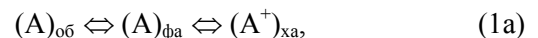
В статье рассмотрена кинетика адсорбции газов-восстановителей на поверхности металлоксидных полупроводниковых газочувствительных пленок n-типа проводимости. Показано, что их чувствительность в первом приближении пропорциональна концентрации детектируемой примеси. Данная работа является продолжением ранее опубликованного исследования, в котором рассматривалась хемосорбция газов-окислителей на поверхности полупроводника n-типа проводимости.

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

В настоящее время полупроводниковые газовые сенсоры достаточно широко используются на практике. Принцип действия таких сенсоров основан на изменении электропроводности при адсорбции на них частиц из газовой фазы [1–4]. Наибольшее распространение в качестве рабочих элементов газовых сенсоров получили такие полупроводниковые оксиды, как ZnO, SnO₂ и TiO₂. Это обусловлено их соответствием общим требованиям, предъявляемым к материалам данного назначения: химическая стойкость, термическая и механическая прочность. Данная работа является продолжением исследования [5], в котором рассматривается хемосорбция газов-окислителей на поверхности полупроводника n-типа проводимости. В связи с этим сохраняется общность подхода при рассмотрении механизма адсорбции газов-восстановителей.

Принято считать [6–8], что действие газов-восстановителей сводится к химической реакции с адсорбированным кислородом с образованием продуктов реакции, десорбирующихся с поверхности. При этом в зону проводимости возвращается электрон, ранее локализованный на кислороде. В [7, 8] донорное действие также связывают с адсорбцией молекул газа на поверхности пленки с последующей ионизацией, т.е. переходом электронов в объем пленки. Так или иначе хемосорбция молекул донорного газа на поверхности металлоксидного полупроводника протекает через промежуточную стадию физической адсорбции, когда частица удерживается на поверхности силами слабого взаимодействия. На поверхности полупроводниковой пленки при некоторой температуре последовательно идут процессы физической

и химической адсорбции частиц аналита (A)_{об}, согласно уравнению (1а). Лимитирующей стадией процесса хемосорбции является процесс перехода электрона в электронную систему полупроводника. Концентрация носителей в материале изменяется от исходной, фактически определяемой содержанием сверхстехиометрических ионизованных атомов металла (Me⁺)_с, до равновесной в ходе образования химического соединения (BA)_{ха} из вакансий на поверхности и физически адсорбированных частиц аналита (A)_{фа}, что в общем виде описывается уравнением (1б).



Согласно [4], в металлоксидных полупроводниках n-типа проводимости существует достаточное количество свободных электронов. Рассматривая их в первом приближении как "электронный газ", запишем с учетом реакции (1б) выражение для изменения концентрации электронов проводимости, применяя закон действующих масс:

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

где $[e^-]$ — концентрация электронов проводимости полупроводника; $[(Me^+)_{с}]$ — концентрация сверхстехиометрических ионизованных атомов металла; $[(A)_{фа}]$ — концентрация физически адсорбированных частиц аналита; $[(BA)_{ха}]$ — концентрация поверхностного химического соединения поверхностной вакансии с аналитом; k_1 и k_2 — константы

скорости адсорбции и десорбции соответственно по уравнению (16).

В рамках рассматриваемой модели можно допустить следующее:

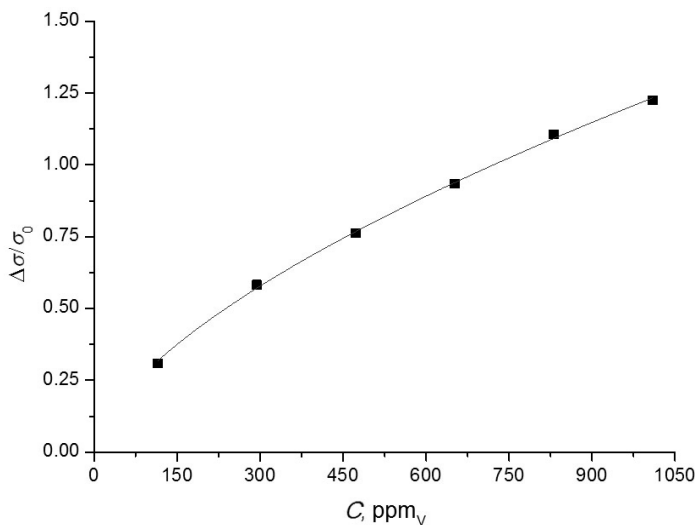
1. $[(Me^+)_{с}] = [e^-]$ — текущую проводимость полупроводника определяют обобществленные электроны с примесных донорных уровней, образованных как сверхстехиометрическими ионами, так и хемосорбированными частицами.

2. $[(BA)_{ха}] = [e^-] - [e_0^-]$, где $[e^-]$ и $[e_0^-]$ — текущая и начальная концентрации электронов зоны проводимости полупроводника соответственно. Стабилизация молекулы донорной примеси вблизи адсорбционного центра с передачей электрона в электронную систему полупроводника приводит к образованию стойкого при данной температуре поверхностного химического соединения.

3. В равновесных условиях в области малых давлений и концентраций выполняется линейное соотношение $[(A)_{фа}] = \Gamma [(A)_{об}]$, где Γ — константа. Слой из физически адсорбированных молекул удерживается на поверхности слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, при этом равновесие устанавливается практически мгновенно.

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

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



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

$$\frac{dx}{x^2 - (\beta + 1)x} = \frac{k_1\Gamma[(A)_{об}]}{\beta} dt, \quad (4)$$

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

Решая уравнение (4), получаем выражение для проводимости газочувствительной пленки при адсорбции на ее поверхности газа-восстановителя:

$$x(t) = \frac{\beta + 1}{\beta e^{-k_1\Gamma[(A)_{об}](1+1/\beta)t} + 1}. \quad (5)$$

При $t \rightarrow \infty$ из выражения (5) получаем стационарное значение электропроводности x_∞ :

$$x_\infty = \beta + 1. \quad (6)$$

Представленная математическая модель описывает адсорбцию газов-восстановителей на поверхности металлооксидных полупроводников при стационарной температуре (при ступенчатой подаче газовой смеси), величина $a = (\sigma_\infty - \sigma_0) / \sigma_0$ пропорциональна концентрации аналита в газовой фазе $[(A)_{об}]$.

Рис. Концентрационная зависимость относительного сигнала полупроводникового сенсора SnO₂ при подаче ацетона

В силу разных причин (в частности, взаимодействие с кислородом, адсорбирующимся на поверхности полупроводника [3], наличие дополнительных адсорбционных центров, созданных легированием исходного металлоксидного материала [9]) на практике часто наблюдается степенная зависимость безразмерной величины изменения проводимости $a = \beta^n$. На рис. приведена концентрационная зависимость относительного изменения проводимости сенсора SnO₂, легированного медью, при детектировании паров ацетона, содержащихся в атмосферном воздухе, при температуре датчика ~450 °С. Концентрации ацетона задавались в диапазоне от 100 до 1100 ppm_v. Аппроксимация полученной зависимости степенной функцией дает значение показателя степени $n = 0.625$.

В заключение можно отметить, что аппроксимация полученных данных линейной функцией, согласно полученной формуле, также допустима, поскольку в этом случае значение коэффициента детерминации превышает 0.98.

Примечание

В предыдущей нашей работе [5] в ее полиграфическом варианте допущена опечатка: формула (2) должна иметь выражение

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

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. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 317 с.
3. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 112 с.

4. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 345 с.
5. Казаков С.А., Гревцев М.А., Джагацпанян И.Э., Волчек А.О. Кинетика проводимости полупроводниковых металлоксидных пленок n-типа при хемосорбции газов-окислителей (краткое сообщение) // Научное приборостроение. 2024. Т. 34, № 1. С. 26–29. URL: <http://iairas.ru/mag/2024/abst1.php#abst3>
6. Гаськов А.М., Румянцева М.Н., Васильев Р.Б., Чижов А.С. Способ изготовления материала газового сенсора для детектирования монооксида углерода CO без нагревания. Патент РФ № RU 2544272C2, 17.06.2013. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2544272C2/ru>
7. Seiyama T., Kagawa S. Study on a detector for gaseous components using semiconductive thin films // Analytical Chemistry. 1966. Vol. 38, no. 8. P. 1069–1073. DOI: 10.1021/ac60240a031
8. Heiland G. Homogeneous semiconducting gas sensors // Sensors and Actuators. 1981. Vol. 2. P. 343–361. DOI: 10.1016/0250-6874(81)80055-8
9. Дуйкова М.В., Шконда С.Э., Казаков С.А., Гревцев М.А. Изготовление и исследование металлоксидных полупроводниковых газовых сенсоров на аммиак // Научное приборостроение. 2020. Т. 30, № 4. С. 52–62. URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst4.php#abst6>

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 11.03.2024

KINETICS OF CONDUCTIVITY OF n-TYPE SEMICONDUCTOR METAL OXIDE FILMS DURING CHEMOSORPTION OF REDUCING 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 examines the kinetics of adsorption of reducing gases on the surface of metal oxide semiconductor gas-sensitive films of n-type conductivity. It is shown that their sensitivity is, to a first approximation, proportional to the concentration of the detected impurity. This work is a continuation of a previously published study that examined the chemisorption of oxidizing gases on the surface of an n-type semiconductor.

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

REFERENCES

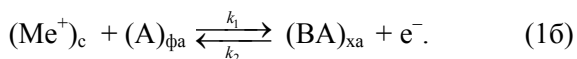
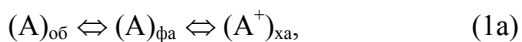
1. Myasnikov I.A., Sukharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu., Zav'yalov S.A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-khimicheskikh issledovaniyakh* [Semiconductor sensors in physicochemical research]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 327 p. (In Russ.).
2. Kiselev V.F., Krylov O.V. *Adsorbtsionnye protsessy na poverkhnosti poluprovodnikov i dielektrikov* [Adsorption processes on the surface of semiconductors and dielectrics]. Moscow, Nauka Publ., 1978. 317 p. (In Russ.).
3. Gaman V.I. *Fizika poluprovodnikovyykh gazovykh sensorov* [Physics of semiconductor gas sensors]. Tomsk, NTL Publ., 2012. 112 p. (In Russ.).
4. Vol'kenshtein F.F. *Ehlektronnye protsessy na poverkhnosti poluprovodnikov pri khemosorbtsii* [Electronic processes on the surface of semiconductors during chemisorption]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 345 p. (In Russ.).
5. Kazakov S.A., Grevtsev M.A., Jagatspanyan I.E., Volchek A.O. [Kinetics of conductivity of n-type semiconductor metal oxide films during chemisorption of oxidizing gases (short message)]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2024, vol. 34, no. 1, pp. 26–29. URL: <http://iairas.ru/mag/2024/abst1.php#abst3> (In Russ.).
6. Gas'kov A.M., Rumyantseva M.N., Vasil'ev R.B., Chizhov A.S. *Sposob izgotovleniya materiala gazovogo sensora dlya detektirovaniya monooksida ugleroda CO bez nagrevaniya*. Patent RF no. RU 2544272C2 [Method of manufacturing gas sensor material for detection of carbon monoxide CO without heating]. 17.06.2013. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2544272C2/ru> (In Russ.).
7. Seiyama T., Kagawa S. Study on a detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 1966, vol. 38, no. 8, pp. 1069–1073. DOI: 10.1021/ac60240a031
8. Heiland G. Homogeneous semiconducting gas sensors. *Sensors and Actuators*, 1981, vol. 2, pp. 343–361. DOI: 10.1016/0250-6874(81)80055-8
9. Duykova M.V., Shkonda S.E., Kazakov S.A., Grevtsev M.A. [Manufacturing and research of metal oxide semiconductor gas sensors for ammonia]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 4, pp. 52–62. DOI: 10.18358/np-30-4-i5262 (In Russ.).

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

Article received by the editorial office on 11.03.2024

Currently, semiconductor gas sensors are widely used in practice. The operating principle of such sensors is based on a change in electrical conductivity during the adsorption of particles from the gas phase on them [1–4]. The most widely used semiconductor oxides as working elements of gas sensors are ZnO, SnO₂ and TiO₂. This is due to their compliance with the general requirements for materials for this purpose: chemical resistance, thermal resistance, and mechanical strength. This work is a continuation of the study [5], which considers the chemisorption of oxidizing gases on the surface of an n-type semiconductor. In this regard, the generality of the approach is preserved when considering the mechanism of adsorption of reducing gases.

It is generally accepted [6–8] that the effect of reducing gases is a chemical reaction with adsorbed oxygen, followed by the formation of reaction products desorbed from the surface. In this case, the electron that was previously localized on oxygen returns to the conduction band. In [7, 8], the donor effect is also associated with the adsorption of gas molecules on the surface of the film, followed by ionization, i.e., the transfer of electrons into the volume of the film. One way or another, the chemisorption of donor gas molecules on the surface of a metal oxide semiconductor proceeds through an intermediate stage of physical adsorption, when the particle is held on the surface by weak interaction forces. On the surface of the semiconductor film at a certain temperature, the processes of physical and chemical adsorption of analyte particles (A)_{o6}, sequentially occur, according to equation (1a). The limiting stage of the chemisorption process is the electron transition to the electronic system of the semiconductor. The concentration of carriers in the material changes from the initial one, which is actually determined by the content of superstoichiometric ionized metal atoms (Me⁺)_c, to the equilibrium one during the formation of the chemical compound (BA)_{xa} from vacancies on the surface and physically adsorbed particles of analyte (A)_{pha}. Generally, it is described by equation (16).



According to [4], there is a sufficient number of free electrons in n-type metal oxide semiconductors. Considering them to a first approximation as an "electron gas", we write, taking into account the reaction (16), an expression for changing the concentration of conduction electrons, applying the law of mass action:

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

where $[e^-]$ is the concentration of conduction electrons in semiconductor; $[(Me^+)_{c}]$ is the concentration of superstoichiometric ionized metal atoms; $[(A)_{pha}]$ is the concentration of physically adsorbed analyte particles; $[(BA)_{xa}]$ is the concentration of the surface chemical compound of the surface vacancy with the analyte; k_1 and k_2 are the rate constants of adsorption and desorption, respectively, according to equation (16).

Within the framework of the model under consideration, the following can be assumed:

1. $[(Me^+)_{c}] = [e^-]$ is the current conductivity of the semiconductor which is determined by the shared electrons from impurity donor levels formed by both superstoichiometric ions and chemisorbed particles.

2. $[(BA)_{xa}] = [e^-] - [e^-_0]$, where $[e^-]$ and $[e^-_0]$ are the current and initial electron concentrations of the conduction band of the semiconductor, respectively. Stabilization of a donor impurity molecule near an adsorption center with electron transfer into the electronic system of a semiconductor leads to the formation of a surface chemical compound that is stable at a given temperature.

3. The linear relation $[(A)_{pha}] = \Gamma [(A)_{o6}]$, where Γ is a constant, is satisfied under equilibrium conditions in the region of low pressures and concentrations. A layer of physically adsorbed molecules is held on the surface by weak van der Waals interactions, and equilibrium is established almost instantly.

Let e and μ be the charge and mobility of the charge carriers of the semiconductor, respectively. Let's multiply all parts of equation (2) by $e\mu$, after which we make replacements according to the conditions: $[(Me^+)_{c}] = [e^-]$; $[(A)_{pha}] = \Gamma [(A)_{o6}]$; $[(BA)_{xa}] = [e^-] - [e^-_0]$. As a result, we get:

$$\begin{aligned} \frac{d[e^-]e\mu}{dt} = \\ = k_2 ([e^-] - [e^-_0]) [e^-] e\mu - k_1 [e^-] \Gamma [(A)_{o6}] e\mu. \end{aligned} \quad (3)$$

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

$$\frac{dx}{x^2 - (\beta + 1)x} = \frac{k_1 \Gamma [(A)_{o6}]}{\beta} dt, \quad (4)$$

$$\text{where } \beta = \frac{k_1 \Gamma [(A)_{o6}] e\mu}{k_2}.$$

Solving equation (4), we obtain an expression for the conductivity of a gas-sensitive film upon adsorption of a reducing gas on its surface:

$$x(t) = \frac{\beta + 1}{\beta e^{-k_1 t [(A)_{06}]^{(1+1/\beta)t}} + 1}. \quad (5)$$

As $t \rightarrow \infty$, from expression (5) we obtain the stationary value of electrical conductivity x_∞ :

$$x_\infty = \beta + 1. \quad (6)$$

The presented mathematical model describes the adsorption of reducing gases on the surface of metal oxide semiconductors at a stationary temperature (with a stepwise supply of a gas mixture), the value of $a = (\sigma_\infty - \sigma_0) / \sigma_0$ is proportional to the concentration of the analyte in the gas phase $[(A)_{06}]$.

For various reasons (in particular, interaction with oxygen adsorbed on the surface of the semiconductor [3], the presence of additional adsorption centers created by doping the initial metal oxide material [9]) in practice, a power-law dependence of the dimensionless change in conductivity $a = \beta^n$ is often ob-

served. Fig. shows the concentration dependence of the relative change in the conductivity of a SnO₂ sensor doped with copper when detecting acetone vapor contained in atmospheric air at a sensor temperature of ~450 °C. Acetone concentrations were set in the range of 100 to 1100 ppm_v. An approximation of the obtained dependence by a power function gives the value of the exponent $n = 0.625$.

Fig. Concentration dependence of the relative signal of the SnO₂ semiconductor sensor when acetone is supplied

In conclusion, it can be noted that approximation of the obtained data by a linear function, according to the obtained formula, is also acceptable, since in this case the value of the coefficient of determination exceeds 0.98.