

К ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ ГАЗА ПОЛУПРОВОДНИКОМ

В. М. АРУТЮНЯН, Г. С. АГАБАБЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 20 сентября 1996г.)

Показано, что заряджение поверхности полупроводникового сенсора электронами может привести к значительному увеличению десорбции, новому члену в уравнении кинетики и, как следствие, появлению новых закономерностей. Указаны границы применимости теорий Ленгмюра и Генри, а также работы, в которых корневые зависимости поверхностной проводимости сенсора от давления газа наблюдались на опыте.

Силы, возникающие между адсорбатом и твердым телом, могут иметь различную природу[1,2]. При слабом взаимодействии (например, при ван-дер-ваальсовской адсорбции) адсорбированные частицы остаются электрически нейтральными, связь между ними и кристаллической решеткой осуществляется без участия свободных электронов и дырок. Необходимость создания химических полупроводниковых сенсоров для определения концентрации того или иного газа или соответствующих ионов в жидком электролите требует вместе с тем поиска таких систем адсорбат-адсорбент, в которых о степени взаимодействия газа или жидкой среды с полупроводником нужно судить по электрическому "выходу" полупроводникового сенсора (по изменению электрического потенциала или проводимости полупроводника) [3]. Регистрацию соответствующих изменений напряжения или тока можно осуществлять с большой точностью.

Детектируемые газовые молекулы, однако, не должны безвозвратно "связываться" на поверхности полупроводника, они могут уходить с поверхности в газовую фазу. Это означает, что полупроводник должен в каком-то смысле быть "инертной" средой для детектируемого газа, не образовывать с газом сколь-нибудь прочных химических соединений. Вместе с тем свободные носители заряда (электроны и дырки в

полупроводнике) и сорбированные частицы должны образовывать заряженные состояния. Вариантов образования такой "прочной" связи очень много, простейший пример – разложение молекулы водорода при контакте с полупроводником на два протона, связывающих затем два электрона из зоны проводимости полупроводника. Любое такое образование путем делокализации или локализации свободных носителей заряда требует затраты некоторой энергии активации (теплоты адсорбции) E , поэтому, как правило, требуется предварительная активация системы (например, нагрев рабочего тела сенсора). Отметим, что при адсорбции, конечно, необязательна диссоциация газовых молекул, они могут сохранить свою "индивидуальность". Важно лишь, чтобы взаимодействие газа с полупроводником сопровождалось бы образованием таких состояний, которые могут взаимодействовать со свободными электронами и дырками.

Электронная теория адсорбции развивается давно, в этой области имеются большие достижения (см., например, [1,2]). Характерным для этих работ является идеализация поверхности твердого тела (не учтены собственные, т.н. "биографические" поверхностные состояния), не учтена также возможность заряжения слоя адсорбента.

В настоящей работе показано, что заряжение свободными носителями этого слоя при определенных условиях может заметно сказаться на форме изотермы и соответствующего кинетического уравнения адсорбции.

Как известно (см., например, [1,2]), потенциальные кривые адсорбционного взаимодействия могут быть представлены в виде двух зависимостей (рис.1). Кривая 1 соответствует ван-дер-ваальсовской адсорбции, кривая 2 с глубоким минимумом – химической адсорбции. Возможна справа и третья кривая, которая будет соответствовать диссоциированной форме хемосорбции. Этот вариант ниже не будет рассмотрен. Важно, что величина активационного барьера Q между состояниями может быть довольно большой. Обычно считается, что Q зависит от температуры адсорбента и степени заполнения адсорбатом поверхности твердого тела. Если же мы учтем взаимодействие свободных носителей заряда (например, электронов) на поверхности, т.е. то, что захват какого-то числа электронов в этом слое затрудняет захват

последующих электронов из-за взаимного отталкивания, несмотря на наличие еще свободных мест на поверхности, то должно наблюдаться ослабление связи между свободными электронами и адсорбированными частицами. Теплота адсорбции Q уменьшится на некоторую энергию W , и потенциальная кривая изменится (см. кривую 3 на рис.1).

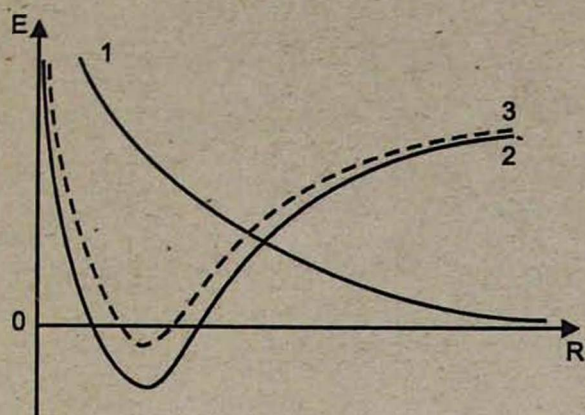


Рис.1. Зависимости энергии взаимодействия от расстояния: 1 – ван-дер-ваальсовская адсорбция; 2 – химическая адсорбция; 3 – диссоциированная адсорбция.

При расчете энергии W будем считать, что поверхность полупроводника имеет круглую форму. Вначале вычислим электрический потенциал адсорбционного слоя с учетом того, что в глубине полупроводника потенциал ϕ по определению равен нулю. В условиях, когда в кольце dS на поверхности сенсора создана плотность поверхностного заряда, на электрон, помещенный в точку m (рис.2), будет действовать поле

$$d\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sigma dS}{R}, \quad (1)$$

где R – расстояние от точки m до кольца. В случае однородного распределения электронов на поверхности и "одноэлектронной" связи, нетрудно убедиться в том, что для сенсора, имеющего радиус A , потенциал ϕ равен

$$\phi = \frac{eN}{2\epsilon_0} A. \quad (2)$$

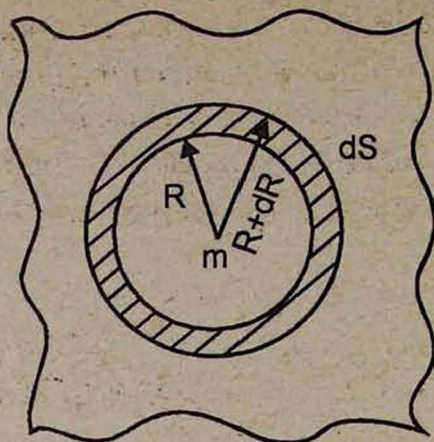


Рис.2. Участок поверхности сенсора с электроном в точке m .

Тогда для энергии W имеем

$$W = \eta N, \quad (3)$$

где

$$\eta = \frac{e^2 A}{2\epsilon_0}, \quad (4)$$

Здесь N – число электронов на единицу поверхности слоя адсорбции, остальные обозначения – обычные.

Если считать, что молекула газа, попавшая на центр адсорбции на поверхности полупроводника, тут же локализует один электрон на один атом или радикал газа, то N характеризует не только число электронов, но и концентрацию газовых молекул, взаимодействующих с полупроводником. С учетом того, что число центров адсорбции N_1 на единице поверхности полупроводника – вполне конкретная и конечная величина, по крайней мере, определяемая размером молекулы, энергия W не превысит значения

$$W_{\max} = \frac{e^2}{2\pi A \epsilon_0} N_1, \quad (5)$$

где N_1 – полное число центров адсорбции в слое. Зависимость W от N вряд ли существенным образом изменится для других геометрических разновидностей формы поверхности сенсора. Однако ясно, что зарядение

электронами (отрицательное) поверхности сенсора ведет к уменьшению энергии активации (теплоты адсорбции) на величину ηN , что равносильно в каком-то смысле уменьшению работы выхода из поверхностного состояния на эту же величину. Естественно предположить, что положительное зарядение приведет к противоположному эффекту — увеличению энергетического барьера.

Рассмотрим в рамках обычной теории кинетику адсорбции в условиях зарядения поверхности "одноэлектронным" газом. Хорошо известно уравнение кинетики [1]

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_i - N) - \beta' N \quad (6)$$

где P — давление газа, а принятые в [1] обозначения не меняются, лишь согласно (3) Q уменьшается на величину $W = \eta N$:

$$\alpha = \frac{\chi S}{(2\pi m_* kT)^{1/2}}, \quad \beta = \beta_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right), \quad \beta' = \beta \exp\left(\frac{W}{kT}\right). \quad (7)$$

В (7) χ — вероятность удерживания молекулы газа на центре адсорбции, S — эффективная поверхность молекулы газа, m_* — масса адсорбированной молекулы, k — константа Больцмана, t — время, T — температура. Уменьшение Q приводит к записи уравнения (6) в виде

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_i - N) - N\beta \exp\left(\frac{W}{kT}\right). \quad (8)$$

Это уравнение свидетельствует о том, что число молекул, уходящих с поверхности полупроводника в газовую фазу, увеличивается в $\exp(W/kT)$ раз по сравнению с обычным случаем, описываемым теорией Ленгмюра. В (6)–(8) оставлены те же обозначения, что и в [1]. Согласно (3)

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_i - N) - N\beta \exp\left(\frac{\eta N}{kT}\right). \quad (9)$$

Это трансцендентное уравнение аналитически решить нельзя. В условиях, когда $\eta N < kT$, экспоненту можно разложить в ряд. Ограничиваясь первыми двумя членами разложения, получим

$$\frac{dN}{dt} = \alpha P(N_i - 1) - N\beta - \frac{\beta N^2 \eta}{kT}. \quad (10)$$

При комнатной температуре для кремниевых сенсоров даже с очень малым диаметром поверхности ($100 \text{ \AA}$) вплоть до очень больших концентраций $N_i \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$, энергия W не превышает $0,9 \text{ эВ}$. Решая уравнение (10) для стационарного случая, получим следующее выражение для изотермы:

$$\Theta = \frac{N_\infty}{N_i} = C(Pb + 1) \left[\sqrt{1 + \frac{2Pb}{C(Pb + 1)^2}} - 1 \right], \quad (11)$$

где

$$C = \frac{kT\epsilon_0}{AN_i e^2}, \quad b = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (12)$$

Если под корнем член рядом с единицей мал, из уравнения (11) нетрудно получить изотермы Ленгмюра и, соответственно, изотермы Генри. При этом вновь достаточно ограничиться двумя членами разложения квадратичного корня в ряд. В случае, когда

$$2Pb > C(Pb + 1)^2, \quad (13)$$

вновь ограничиваясь двумя членами разложения в ряд, получим

$$\Theta_\infty \approx \sqrt{2CPb} - C(Pb + 1). \quad (14)$$

Анализ выражений (11) и (14) показывает, что при $C < 1$ возможна область давлений газа, где изотерма (14) имеет преимущественно корневой характер от давления газа P . Такая зависимость для одноэлектронных систем не объясняется в рамках теорий Ленгмюра и Генри – квадратичная зависимость возможна здесь в условиях, когда молекула диссоциирует на две частицы, каждая из которых занимает свой адсорбционный центр. Этот процесс требует другой записи уравнения (6), да и сама форма соответствующих (11) или (14) уравнений иная (см. [1]).

Численные оценки показывают, что даже при предельных значениях $N_i \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$ величина параметра C меньше единицы вплоть до очень высоких температур. Такие полупроводниковые газовые сенсоры редко работают в условиях столь сильного подогрева рабочего тела [3]. При комнатной температуре и $N_i = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $C \approx 0.016$ закономерность (14)

справедлива при давлениях P , меньших $100\beta/\alpha$. В этом диапазоне давлений теория Ленгмюра для диссоциированных на два атома молекул газа уже не справедлива. На рис.3 показаны изотермы для различных значений C , описываемых уравнением (11). Видно, что с уменьшением C изотерма все больше отклоняется от обычной изотермы Ленгмюра, проявляется новая (корневая) зависимость концентрации, а следовательно, и поверхностной проводимости сенсора от давления газа. Этот случай был проанализирован ранее в [4], там же имеются ссылки на экспериментальные работы, в которых наблюдались корневые зависимости [5-7].

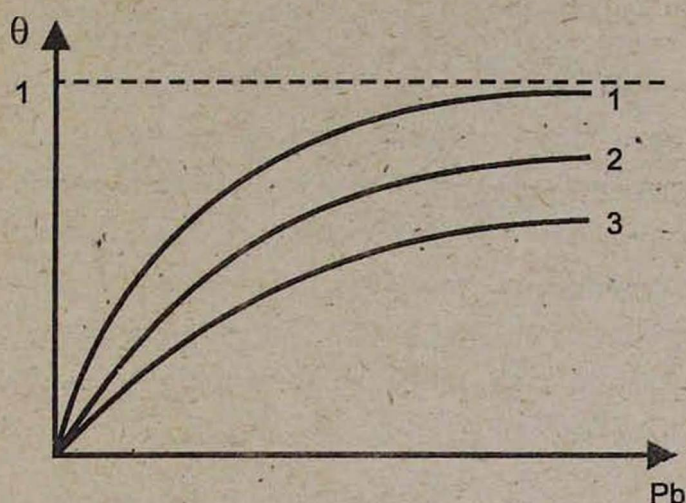


Рис.3. Изотермы для разных значений C : 1 – 1; 2 – 0,1; 3 – 0,01.

Решение уравнения (10) позволяет получить и кинетическое уравнение в виде, отличающемся от ленгмюровского [4]. Нетрудно убедиться, что теперь

$$\Theta(t) = \frac{N(t)}{N_i} = 2 \left(1 + \frac{1}{Pb} \right)^{-1} \left[1 + \operatorname{cth} \frac{\tau t}{2} \sqrt{1 + \frac{2Pb}{C(Pb+1)^2}} \right]^{-1}, \quad (15)$$

где

$$\tau = (\alpha P + \beta) \sqrt{1 + \frac{2Pb}{(Pb+1)^2 C}}. \quad (16)$$

При $C > 1$ выражение (15) сводится к выражению для ленгмюровской кинетики. Графики функции (15) для различных C показаны на рис.4.

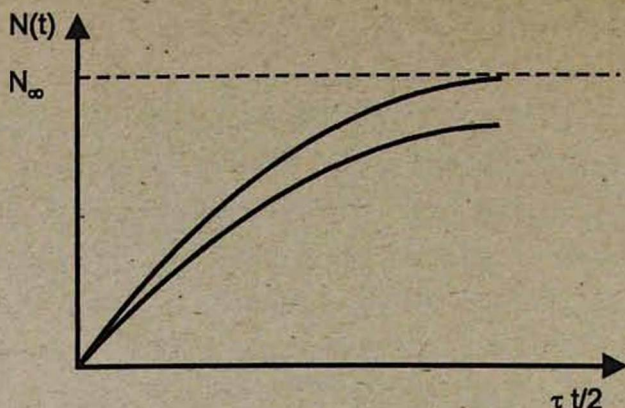


Рис.4. Зависимость N от времени.

В заключение отметим, что реализованное здесь более общее, чем известные, рассмотрение явления адсорбции газа на полупроводник, каждая молекула которого связывает (локализует) только один электрон, в условиях заряжения поверхности показывает возможность появления новых закономерностей и указывает границы применимости известных теорий Ленгмюра и Генри. Новые корневые зависимости концентрации и поверхностной проводимости от давления наблюдались на эксперименте.

Данная работа выполнена в рамках темы 96-907, поддерживаемой Министерством образования и науки РА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Ф.Волькенштейн. Физико-химия поверхности полупроводников, М., Наука, 1973.
2. В.Ф.Киселев, О.В.Крылов. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков", М., Наука, 1978, 256с.
3. В.М.Арутюнян. Химические сенсоры, Ереван, Изд.Лрату, 1992, 50с.
4. В.М.Арутюнян. Микроэлектроника, 20, в.4, 337 (1991).
5. V.M.Aroutiounian. Chemical Sensors, 9, Suppl. B, 197 (1993).
6. V.M.Aroutiounian. In: Eurosensors VII. Budapest, Book of Abstracts, p.123, 1993.
7. А.И.Бутурлин и др. "Газочувствительные датчики на основе металлоксидных полупроводников", Зарубежная электронная техника, 10, 3 (1983).
8. J.W.Gartner. Sensors and actuators, 14, 373 (1989).
9. K.S.Goto. "Solid state electrochemistry and its applications to sensors and electronic devices". Materials Sciences Monographs, 49 (Elsevier, 1988, p.341).

ON THE THEORY OF GAS ADSORPTION ON SEMICONDUCTOR

V.M.AROUTIOUNIAN and G.S.AGHABABIAN

It is shown that a charging of the surface of a semiconductor by electrons can lead to an effective increase of the desorption, to a new term in the kinetic equation, and, as a result, the appearance of new regularities – both in the adsorption isotherm and in the kinetic equation. We point out the range of applications of the Langmuir and Henry theories as well as give references where root dependences of the surface conduction on the pressure are observed in experiment.

ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉՈՒՄ ԳԱԶԻ ԱՂՍՈՐԲՅԱՅԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ.Մ.ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ.Ս.ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կիսահաղորդչային սեմստրի մակերեսի էլեկտրոններով լիցքավորումը կարող է բերել դեսորբցիայի զգալի ավելացմանը, կինետիկայի հավասարումում նոր անդամի և, որպես հետևանք, նոր օրինաչափությունների երևան գալուն: Նշված են Լենգմյուրի և Հենրիի տեսությունների օգտագործման սահմանները, ինչպես նաև այն աշխատանքները, որտեղ մակերևութային հաղորդականության արմատային կախումները զազի ճնշումից նկատվել են փորձում: