

03;11

## Адсорбция газов на полупроводниковых оксидах: изменение работы выхода

© С.Ю. Давыдов, В.А. Мошников, А.А. Федотов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
С.-Петербургский государственный электротехнический университет

Поступило в Редакцию 19 марта 2004 г.

В рамках простой модели рассчитано изменение работы выхода при адсорбции атомов водорода и молекул кислорода на поверхностях ZnO (10 $\bar{1}$ 0) и TiO<sub>2</sub> (110). Также рассчитано изменение заряда адсорбированных частиц и оценено изменение поверхностной проводимости подложек, вызванное адсорбцией.

1. В отличие от соединений IV–IV и III–V поверхностные свойства металлических оксидов (таких, например, как ZnO, NiO, SnO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, являющихся широкозонными полупроводниками) экспериментально изучены сравнительно слабо, хотя, несомненно, представляют большой интерес с технологической точки зрения [1,2]. Сложность исследования оксидов состоит, прежде всего, в том, что из-за высокой дефектности структуры трудно изготовить образцы с воспроизводимым составом и свойствами: поверхности с очевидным одинаковым составом, но созданные слегка различными способами, могут обладать резко различными свойствами [1]. Вторым усложняющим исследование обстоятельством является высокая адсорбционная способность оксидных поверхностей. С точки зрения теории дело обстоит не лучше: какой-либо единый подход к изучению полупроводниковых оксидов отсутствует, не ясны до конца и механизмы адсорбции.

В настоящей работе мы рассмотрим адсорбцию частиц (H и O<sub>2</sub>) на поверхностях ZnO (10 $\bar{1}$ 0) и TiO<sub>2</sub> (110), так как для данных адсорбционных систем измерена зависимость изменения работы выхода  $\Delta\phi$  от времени экспозиции газов  $t$  [1,3]. Наличие зависимости  $\Delta\phi(t)$ , которую при определенных предположениях можно пересчитать в  $\Delta\phi(\Theta)$ , где  $\Theta$  — степень покрытия поверхности адсорбированными частицами, позволяет использовать модельный подход к проблеме. Задача представляет интерес и с прикладной точки зрения, так как оксиды цинка и титана являются перспективными материалами для газовых сенсоров.

2. Для расчета изменения работы выхода воспользуемся упрощенным вариантом модели, предложенной ранее для адсорбции щелочных металлов на полупроводниках [4], в том числе и на  $\text{TiO}_2$  (110) [5,6]. В этой модели учитывается как взаимодействие адсорбированной частицы с подложкой, вызывающее переход заряда с частицы на подложку или с подложки на частицу, так и диполь-дипольное отталкивание частиц в адсорбированном слое.

Исходя из того обстоятельства, что атом водорода при адсорбции на  $\text{ZnO}$  (10 $\bar{1}$ 0) и  $\text{TiO}_2$  (110) является донором, т.е. электрон с  $1s$ -орбитали переходит на подложку, выражение для заряда адатома  $Z = 1 - n$  ( $n$  — число заполнения  $1s$ -орбитали) может быть представлено в виде

$$Z(\Theta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \operatorname{arctg} \frac{\Omega - \xi \Theta^{3/2} Z(\Theta)}{\Gamma}, \quad (1)$$

$$\xi = 2e^2 \lambda^2 N_{ML}^{3/2} A.$$

Здесь  $\Omega$  — энергия квазиуровня адатома относительно уровня Ферми подложки;  $\xi$  — константа диполь-дипольного отталкивания адатомов;  $2\lambda$  — плечо поверхностного диполя;  $A \sim 10$  — безразмерный коэффициент, слабо зависящий от геометрии решетки адатомов;  $\Gamma$  — полуширина квазиуровня изолированного адатома;  $\Theta = N/N_{ML}$ , где  $N(N_{ML})$  — концентрация частиц в слое (монослой).

В случае адсорбции молекулы кислорода электроны с подложки переходят на антисвязывающую (разрыхляющую)  $\pi_{2p}^*$  орбиталь. При этом заряд адмолекулы  $Z = -n$ , где  $n$  — число электронов, перешедших с подложки на  $\pi_{2p}^*$ , которое может быть вычислено по формуле

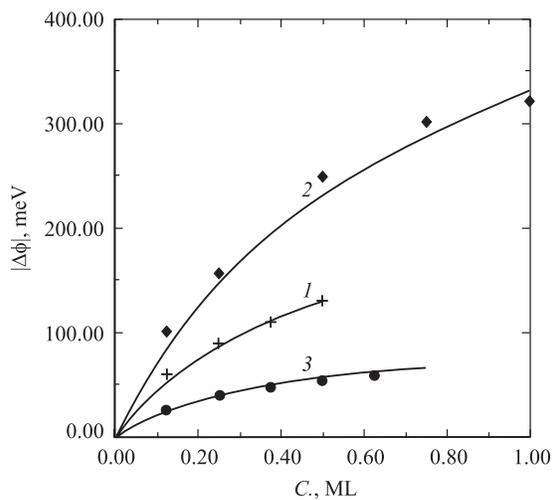
$$n(\Theta) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\Omega + \xi \Theta^{3/2} n}{\Gamma}. \quad (2)$$

Изменение работы выхода адсорбционной системы  $\Delta\phi(\Theta)$  имеет вид

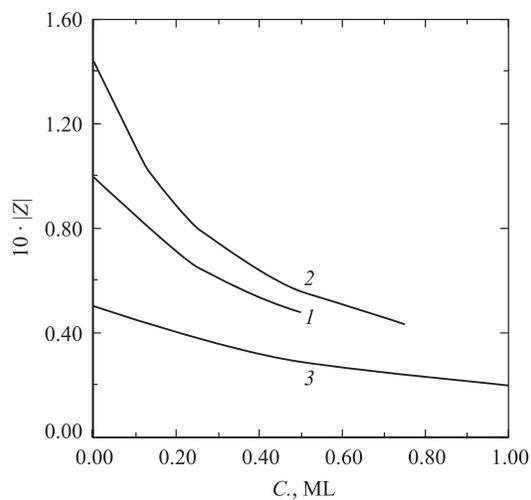
$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z, \quad (3)$$

$$\Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda.$$

В отличие от работ [4–6] мы для простоты не учитываем размытие квазиуровня адчастицы в зону за счет прямого и косвенного обменов. Мы также не пытаемся вычислять энергию квазиуровня  $\Omega$  исходя из



**Рис. 1.** Зависимость величины работы выхода  $|\Delta\phi|$  от степени покрытия  $\Theta$  поверхностей  $\text{ZnO}$  (1010) (1 и 2) и  $\text{TiO}_2$  (110) (3) атомами водорода (1) и молекулами кислорода (2 и 3). (ML — монослой).



**Рис. 2.** Зависимость величины заряда  $|Z|$  адсорбированных частиц от степени покрытия  $\Theta$ . Обозначения те же, что на рис. 1.

Параметры задачи. Значения  $\Phi$ ,  $\xi$  и  $\Gamma$  даны в eV,  $N_{ML}$  — в  $\text{\AA}^{-2}$ .

Система	$\Phi$	$\xi$	$\Gamma$	$N_{ML}$	$\Omega/\Gamma$
H/ZnO	5.33	1.03	0.005	0.059	-3.08
O <sub>2</sub> /ZnO	16.00	10.64	0.025	0.044	6.31
O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	2.00	1.33	0.0075	0.011	2.04

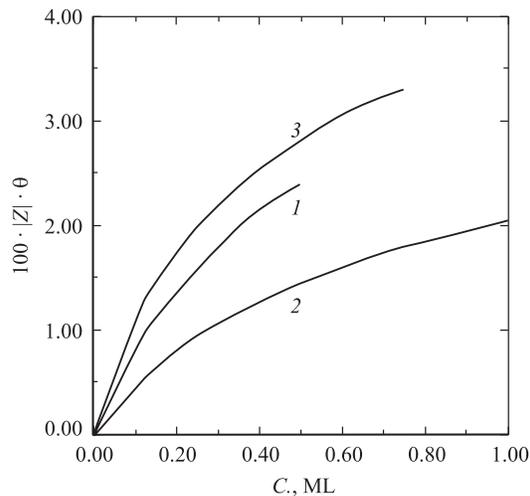
энергии ионизации атома водорода и сродства к электрону молекулы кислорода, а рассматриваем значение  $\Omega$  как параметр задачи.

**3.** Рассмотрим адсорбцию водорода на поверхности ZnO (10 $\bar{1}$ 0). По данным [1,3], при низких давлениях молекулы H<sub>2</sub> практически не адсорбируются.<sup>1</sup> При высоких давлениях молекулы водорода диссоциируют и атомарный водород выступает на поверхности оксида цинка в качестве донора, обретая при этом положительный заряд и понижая работу выхода системы ( $\Delta\phi(\Theta) < 0$ ). Для описания приведенной в [1,3] зависимости  $\Delta\phi(t)$  ( $t$  — время выдержки поверхности в атмосфере водорода, или время экспозиции) необходимо сопоставить  $t$  и степень покрытия  $\Theta$ . Исходя из вида зависимости  $\Delta\phi(t)$ , не достигающей насыщения при конечном времени экспозиции  $t^* = 1200$  s, сопоставим этому значению времени степень покрытия  $\Theta = 0.5$ . Полагая, что на поверхностную ячейку с размерами  $a_0 = 3.25$  и  $c_0 = 5.207$   $\text{\AA}$  приходится один атом H, получим  $N_{ML} = 0.059$   $\text{\AA}^{-2}$ . Теперь определим из эксперимента значение  $(d\Delta\phi/d\Theta)_{\Theta \rightarrow 0} = -\Phi Z_0$ , где  $Z_0 \equiv Z(0)$  есть заряд изолированного адатома. Выбирая „разумные“ значения  $\Phi$  и  $Z_0$  и принимая  $\lambda = 1$   $\text{\AA}$ , по вышеприведенным формулам определим остальные параметры задачи (см. таблицу)<sup>2</sup>. Результаты расчета  $|\Delta\phi(\Theta)|$  представлены на рис. 1 (кривая 1) в сопоставлении с данными эксперимента. Согласие следует признать хорошим. Изменение заряда адатома водорода представлено на рис. 2 (кривая 1). В соответствии с общими результатами теории [7–9] заряд адатома с ростом концентрации убывает вследствие диполь-дипольной деполяризации.

**4.** Теперь перейдем к рассмотрению адсорбции молекул кислорода на поверхностях ZnO (10 $\bar{1}$ 0) и TiO<sub>2</sub> (110). По современным представлениям при комнатных и более высоких температурах молекула O<sub>2</sub>

<sup>1</sup> Во всех наших работах под адсорбцией понимается хемосорбция, т.е. возникновение специфической химической связи между атомом (молекулой) и подложкой, но не физическая адсорбция, определяемая силами Ван-дер-Ваальса.

<sup>2</sup> Выбор параметров задачи неоднозначен, и критерием правильности выбора является согласие расчетных значений изменения работы выхода с данными эксперимента.



**Рис. 3.** Зависимость произведения  $|Z(\Theta)| \cdot \Theta$ , пропорционального изменению поверхностной проводимости  $\Delta\sigma$ . Обозначения те же, что на рис. 1.

выступает как акцептор, заряжаясь при этом отрицательно и увеличивая работу выхода системы ( $\Delta\phi(\Theta) > 0$ ). Параметры задачи приведены в таблице. При этом полагали  $\lambda = 2 \text{ \AA}$ . Отметим, что при адсорбции  $O_2$  для монослойной концентрации  $N_{ML}$  приходится выбирать меньшее значение, чем в случае адсорбции атомов водорода, что, по-видимому, свидетельствует о существенной роли кислородных вакансий, являющихся адсорбционными центрами [1–3]. Таким образом, в случае оксидов под  $N_{ML}$  в нашей модели следует понимать число адсорбционных центров на поверхности подложки.

Результаты расчета  $\Delta\phi(\Theta)$  для системы  $O_2/ZnO(10\bar{1}0)$  представлены на рис. 1 (кривая 2). Кривая 3 того же рисунка иллюстрирует изменение работы выхода при адсорбции  $O_2$  на поверхности  $TiO_2(110)$  (см. соответствующие значения параметров в таблице). В последнем случае модель практически точно описывает экспериментальную ситуацию, но и для оксида цинка согласие расчета и опыта вполне удовлетворительно. Соответствующие изменения величины зарядов  $O_2$  представлены на рис. 2.

**5.** Перейдем к обсуждению полученных результатов. Во-первых, расчеты показывают, что переход заряда между адсорбированной частицей

и подложкой весьма мал. То же наблюдается и для адсорбции газов на металлах [9]. В силу этого полуширина квазиуровня адатома Г много меньше, чем при адсорбции щелочных металлов на полупроводниках [4–6]. Не ясно, однако, почему экспериментальные данные по  $\Delta\phi(\Theta)$  при адсорбции кислорода на оксидах цинка и титана различаются почти на порядок. Именно поэтому для системы  $O_2/ZnO(10\bar{1}0)$  нам пришлось выбрать большие значения параметров  $\Phi$  и  $\xi$ , соответствующих по порядку величины адсорбции щелочных металлов. По-видимому, здесь проявляется роль дефектов, что приводит к ситуации, описанной в п. 1.

В соответствии с тем, что водород передает электроны подложке, а кислород их отбирает, поверхностная проводимость оксидов  $\sigma$  в первом случае увеличивается, а во втором уменьшается. Именно эта реакция системы и используется в полупроводниковых газовых сенсорах резистивного типа. На рис. 3 представлена зависимость произведения  $|Z(\Theta)| \cdot \Theta$ , пропорциональная изменению поверхностной проводимости  $\Delta\sigma$ . Результаты расчета качественно вполне адекватно отражают экспериментальную ситуацию (см. [1,3]).

В заключение следует отметить, что, насколько известно авторам, расчет изменения работы выхода системы газ/оксид выполнен впервые.

## Список литературы

- [1] *Henrich V.E., Cox P.A.* The surface science of metal oxides (Cambridge University Press, 1994).
- [2] *Freund H.-J., Kühlenbeck H., Staemmler V.* // Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. N 3. P. 283.
- [3] *Göpel W.* // Prog. Surf. Sci. 1985. V. 20. P. 9.
- [4] *Давыдов С.Ю., Павлык А.В.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 7. С. 831.
- [5] *Давыдов С.Ю., Носков И.В.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 20. С. 1.
- [6] *Давыдов С.Ю., Носков И.В.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 11. С. 137.
- [7] *Давыдов С.Ю.* // Поверхность. 1991. В. 8. С. 17.
- [8] *Браун О.М., Медведев В.К.* // УФН. 1989. Т. 157. В. 4. С. 631.
- [9] *Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федорус А.Г.* // УФН. 1977. Т. 122. В. 1. С. 125.