

02;03;11

## Адсорбция молекул кислорода и окиси углерода на диоксиде олова

© С.Ю. Давыдов,<sup>1,2</sup> В.А. Мошников,<sup>2</sup> А.А. Федотов<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 13 мая 2005 г.)

В рамках предложенной ранее модели [3] адсорбция газов на полупроводниковых оксидах рассматривается влияние кислорода и углекислого газа на поверхностную проводимость SnO<sub>2</sub>. Проведен расчет изменения работы выхода адсорбционной системы.

PACS: 34.20.Mq

Адсорбционные свойства полупроводниковых металлических оксидов (ПМО) исследованы еще достаточно слабо [1,2]. Главной причиной такого положения является нестехиометричность поверхности оксидов из-за наличия кислородных вакансий, что затрудняет сопоставления данных различных авторов. Наиболее интересными адсорбатами являются газы, так как металлические оксиды являются основными материалами для создания полупроводниковых газовых сенсоров. В работе [3] нами был предложен подход к описанию изменения работы выхода  $\Delta\phi$  и поверхностной проводимости  $\Delta\sigma$  при адсорбции газов на ПМО. При этом удалось довольно успешно описать влияние на  $\Delta\phi$  и  $\Delta\sigma$  адсорбции атомов водорода и молекул кислорода на поверхностях ZnO(10 $\bar{1}$ 0) и TiO<sub>2</sub>(110). В настоящей работе та же модель будет использована для случая адсорбции кислорода и углекислого газа на SnO<sub>2</sub>, экспериментально исследованной в работах [4–6].

Диоксид олова представляет собой широкозонный (прямозонный) полупроводник с шириной запрещенной зоны  $E_g = 3.54\text{--}3.97\text{ eV}$  [7,8]. Широкая валентная зона ( $\sim 10\text{ eV}$ ) сформирована  $2p$ -состояниями кислорода; дно зоны проводимости —  $5s$ -состояниями олова. Практически всегда присутствующие в SnO<sub>2</sub> кислородные вакансии создают  $n$ -тип проводимости.

Обратимся сначала к адсорбции углекислого кислорода, исследовавшейся в работе [4] для нанокристаллических образцов SnO<sub>2</sub> и в [5] — для тонких пленок SnO<sub>2</sub>, легированных галлием. По данным [5], при температурах от комнатной до 350°C кислород адсорбируется в виде ионов ( $O_2$ )<sup>-</sup>,  $O^-$  и  $O^{2-}$ . При этом электроны из подложки переходят на кислород, что вызывает изгиб зон вверх ( $\sim 0.2\text{ eV}$  [4]) и увеличение сопротивления приповерхностной области [5]. Кислород, таким образом, выступает как акцептор. Его заряд  $Z = -n$ , где  $n$  — число заполнения уровня сродства кислорода к электрону, которое может быть определено из следующего выражения (см. [3]):

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

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

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 адсорбированных частиц;  $\Gamma$  — полуширина квазиуровня изолированного адатома; степень покрытия  $\Theta = N/N_{ML}$ , где  $N(N_{ML})$  — концентрация частиц в адсорбированном слое (монослое).

Теперь рассмотрим адсорбцию углекислого газа. Как показывают результаты работы [6], при адсорбции CO сопротивление приповерхностной области убывает. Это означает, что электроны с молекул углекислого газа переходят в подложку. Будем полагать, что на адсорбцию работает один электрон молекулы углекислого газа. Тогда заряд иона  $Z = 1 - n$ , где  $n$  — число заполнения состояния, первоначально содержавшего один электрон (уровень, соответствующий энергии ионизации CO), может быть вычислен из следующего выражения (см. [3]):

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

Изменение работы выхода адсорбционной системы  $\Delta\phi$  определяется как (см. [3])

$$\Delta\phi(\Theta) = -\Phi\Theta Z, \quad \Phi = 4\pi e^2 N_{ML} \lambda. \quad (3)$$

Чем выше значение  $Z$ , тем больше электронов перешло с подложки на адсорбированные частицы ( $Z = -n < 0$ ) или с адсорбированных частиц в подложку ( $Z = 1 - n > 0$ ).

Положим

$$\frac{dR}{d\Theta} = ZR, \quad (4)$$

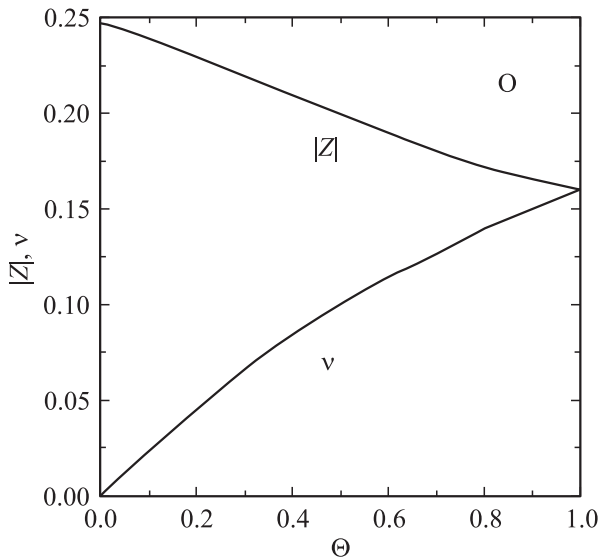
где  $R$  — сопротивление приповерхностной области SnO<sub>2</sub>, обогащенной обедненной электронами. Решением уравнения (3) является выражение

$$R = R_0 \exp(\Theta Z), \quad (5)$$

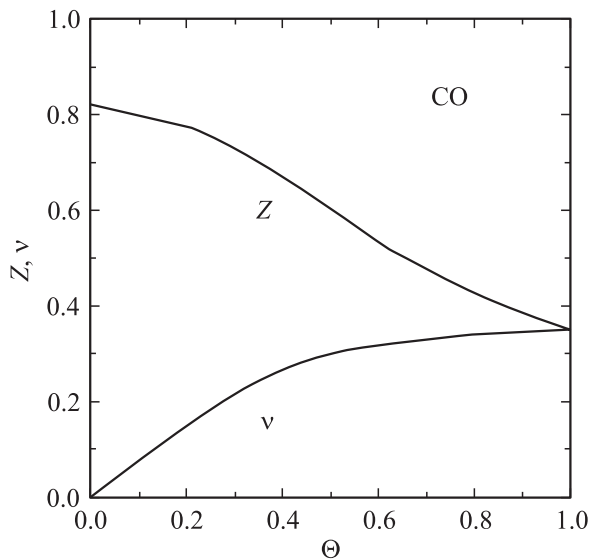
которое, будучи линеаризованным, дает

$$\frac{\Delta R}{R_0} \approx \Theta Z, \quad (6)$$

где  $\Delta R = R - R_0$ .



**Рис. 1.** Зависимость заряда ионов кислорода  $|Z|$  и относительной работы выхода  $v = |\Delta\phi|/\Phi$  от степени покрытия  $\Theta$  поверхности  $\text{SnO}_2$ .



**Рис. 2.** То же, что на рис. 1, но для молекул CO.

Определим параметры модели, исходя из экспериментальных данных по изменению сопротивления приповерхностной области  $\text{SnO}_2$  при адсорбции кислорода (см. [5], рис. 3,  $T = 150^\circ\text{C}$ ) и углекислого газа (см. [6], рис. 1 для прямого хода первого цикла — верхняя кривая). Отметим, что по данным [5], кислород при  $T = 150^\circ\text{C}$  находится в состоянии  $\text{O}^-$ . Для кислорода полагаем, что одному монослою (1 ML) соответствует парциальное давление кислорода  $P$ , равное 133.3 Па. Для определения параметров будем использовать аппроксимационную зависимость  $R(P)$  ([5], рис. 3,  $T = 150^\circ\text{C}$ ); тогда получим  $\Delta R/R_0 \approx 0.16$  и  $0.20$  для 1 ML и 0.5 ML соответственно (мы полагаем, что давление газа прямо

пропорционально степени покрытия). С учетом соотношений (6), (1) и (2) получим  $\Omega/\Gamma \approx 1.02$  и  $\xi/\Gamma \approx 4.98$ .

Для адсорбции углекислого газа за 1 ML принимаем  $P = 3.6 \text{ Torr}$  [6]. Для определения параметров используются экспериментальные точки, соответствующие давлениям 3.6 и 1 Torr ( $P = 1 \text{ Torr}$  соответствует покрытию  $\Theta \approx 0.28$ ); тогда получим  $\Omega/\Gamma \approx 1.19$ ,  $\xi/\Gamma \approx 2.265$ . Результаты расчета зависимости величины заряда адсорбированного атома (молекулы)  $|Z|$  и относительного изменения работы выхода  $v = |\Delta\phi|/\Phi$  адсорбционной системы от степени покрытия приведены на рис. 1 и 2 для кислорода и углекислого газа соответственно. Зависимости представляются типичными для электроотрицательной ( $Z < 0$ ,  $\Delta\phi > 0$ ) и электроположительной ( $Z > 0$ ,  $\Delta\phi < 0$ ) адсорбции. К сожалению, соответствующие экспериментальные данные по зависимости  $\Delta\phi(\Theta)$  нам неизвестны.

Для грубой оценки величины  $\Delta\phi_{ML} \equiv \Delta\phi(\Theta = 1)$  положим  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  и  $N_{ML} = 0.01 \text{ \AA}^{-2}$  (см. [3]), тогда имеем  $\Delta\phi_{ML} \approx 0.3$  и  $0.6 \text{ eV}$ , что представляется вполне разумным.

Таким образом, модель, предложенная в [3] для описания адсорбции водорода и кислорода на  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ , приводит к разумным результатам и в настоящем случае.

Металлооксиды являются традиционными материалами для газочувствительных покрытий датчиков экологического контроля. Механизмы коадсорбции в этих материалах сложны. Восстанавливающиеся сенсоры работают в атмосфере кислорода, когда сам кислород является газом сенсбилизатором, а детектируемый газ — восстановителем. В работе рассматривается индивидуальное влияние кислорода и углекислого газа на поверхностную проводимость  $\text{SnO}_2$ . Взаимодействие этих газов между собой и роль катализаторов будут рассмотрены в последующих публикациях.

## Список литературы

- [1] *Henrich V.E., Cox P.A.* The surface science of metal oxides (Cambridge University Press, 1994).
- [2] *Freund H.-J., Kuhlbeck H., Staemmler V.* // Rep. Prog. Phys. 1996. Vol. 59. N 3. P. 283.
- [3] *Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Федотов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 17. С. 39.
- [4] *Maffei T.G.G., Owen G.T., Penny M.W., Starke T.K.H., Clark S.A., Ferkel H., Wilks S.P.* // Surf. Sci. 2002. V. 520. N 1. P. 29.
- [5] *Tiburcio-Silver A., Sanchez-Juarez A.* // Mater. Sci. Engineer. B. 2004. V. 110. N 1. P. 268.
- [6] *Tiburcio-Silver A., Sanchez-Juarez A.* // Sensors and Actuators B. 2004. V. 102. N 1. P. 174.
- [7] Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).
- [8] *Cox P.A., Egdell R.G., Harding C., Patterson W.R., Tavener P.J.* // Surf. Sci. 1982. V. 123. N 1. P. 179.