ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

УДК 541.128.3

В.И. ГАМАН

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕТАЛЛООКСИДНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

Представлены аналитические выражения, описывающие зависимости поверхностной плотности адсорбированных ионов кислорода и изгиба энергетических зон в приповерхностной области металлооксидного полупроводника от концентрации кислорода, которые учитывают не только процесс адсорбции нейтральных частиц газа, но и их перезарядку за счет захвата электрона из зоны проводимости. Показано, что теплота адсорбции ионов кислорода равна сумме теплоты адсорбции нейтральной частицы и энергетического зазора между уровнем Ферми и уровнем иона кислорода на поверхности полупроводника.

В период установления адсорбционного равновесия аналитическое выражение, описывающее зависимость изгиба энергетических зон от времени, может быть получено только для случая малых изменений концентрации кислорода в газовой смеси.

Ключевые слова: металлооксидный полупроводник, поверхностный потенциал, хемосорбция, теплота адсорбции, поверхностная плотность ионов кислорода.

Введение

В работах [1, 2] показано, что характеристики сенсоров водорода на основе тонких поликристаллических пленок диоксида олова существенно зависят от поверхностного потенциала ϕ_s . В свою очередь, значение ϕ_s зависит от поверхностной плотности адсорбированных ионов кислорода (O_2^-, O_1^-) и уровня влажности газовой смеси, в которой находится сенсор. Подробный анализ зависимости ϕ_s от абсолютной влажности воздуха представлен в вышеупомянутых работах. Не менее важной задачей является установление функциональной зависимости ϕ_s от концентрации кислорода в газовой смеси, в которой работает сенсор. Решение поставленной задачи позволит белее корректно проводить анализ временных, температурных и концентрационных зависимостей характеристик сенсоров восстановительных и окислительных газов.

В данном сообщении в соответствии с поставленной задачей дан подробный анализ процесса адсорбции ионов кислорода на поверхность полупроводника и представлено решение кинетического уравнения, описывающего этот процесс. Получены аналитические выражения, связывающие поверхностный потенциал с концентрацией кислорода в сухой газовой смеси.

1. Зависимость поверхностного потенциала от плотности адсорбированных ионов кислорода

Влияние адсорбции кислорода на поверхностный потенциал рассмотрим на примере диоксида олова, поликристаллические пленки которого широко используются для изготовления газовых сенсоров резистивного типа. Из многочисленных публикаций известно, что хемосорбированные на поверхности SnO_2 атомы и молекулы кислорода при наличии «прочной» связи являются отрицательно заряженными ионами O^- и O_2^- [3]. За счет адсорбции ионов кислорода на поверхности диоксида олова появляются электронные поверхностные состояния (ПС) акцепторного типа, глубокие энергетические уровни которых располагаются в верхней половине запрещенной зоны.

Наличием ПС, возникающих за счет собственных дефектов поверхности SnO_2 , в первом приближении можно пренебречь. Установлено, что в контакте металл — ионный полупроводник высота потенциального барьера Φ_6 обычно сильно зависит от природы нанесенного металла. Высота барьера увеличивается с ростом электроотрицательности металла $X_{\rm M}$ по линейному закону [4, 5]. Производную $d\Phi_6/dX_{\rm M}=S_0$ можно назвать степенью влияния химической природы металла на свойства поверхности полупроводника. В свою очередь, S_0 зависит от разности электроотрица-

76 В.И. Гаман

тельностей компонент полупроводника ΔX . При переходе от ковалентных полупроводников к ионным S_0 резко увеличивается. Например, для GaAs $\Delta X=0,4$ и $S_0\cong 0,1$, а для SnO₂ $\Delta X=1,68$ и $S_0=1$ [4, 5]. Таким же значением S_0 характеризуются и другие ионные полупроводники.

Таким образом, для ковалентных полупроводников (Ge, Si, GaAs), которые имеют высокую плотность ПС, параметр $S_0 \approx 0.1$, что указывает на слабую зависимость Φ_6 от $X_{\rm M}$ (или от работы выхода металла). Напротив, для ионных полупроводников $S_0 = 1$ и Φ_6 существенно зависит от работы выхода металла. Этот факт свидетельствует о том, что роль ПС в определении Φ_6 для ионных полупроводников значительно меньше, чем для ковалентных.

Отрицательный заряд ионов кислорода на поверхности SnO_2 вызывает изгиб энергетических зон вверх (рис. 1).

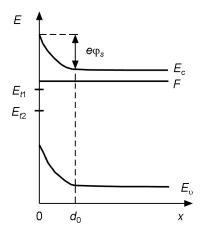


Рис. 1. Энергетическая диаграмма приповерхностной области металлооксидного полупроводника

В приповерхностном слое формируется область пространственного заряда (ОПЗ), обедненная основными носителями заряда — электронами. На рис. 1 приняты следующие обозначения: E — энергия электрона; $E_{\rm c}$, $E_{\rm v}$ — энергетические уровни дна зоны проводимости и потолка валентной зоны; E_{t1} и E_{t2} — энергетические уровни акцепторных ПС, возникающих при хемосорбции молекул и атомов кислорода соответственно; $e\phi_s$ — изгиб энергетических зон; e — заряд электрона; d_0 — ширина ОПЗ. Энергия десорбции с поверхности ${\rm SnO_2}$ для адсорбированных атомов кислорода составляет 1,7–2,0 эВ, а для молекул — 0,42–1,12 эВ [6], поэтому $E_{\rm c}$ — E_{t2} > $E_{\rm c}$ — E_{t1} . Отметим также, что энергетические уровни E_{t1} и E_{t2} могут быть размыты за счет неполной эквивалентности центров адсорбции для атомов и молекул кислорода.

Плотность отрицательного заряда, создаваемого на поверхности сенсора, находящегося в атмосфере сухой газовой смеси, содержащей кислород (например, $N_2 + O_2$), можно описать следующей формулой:

$$Q_i = -eN_i, (1)$$

где N_i — число ионов кислорода на 1 см² поверхности SnO2. Для установления связи между N_i и изгибом энергетических зон $e\varphi_s$ воспользуемся тем, что плотность отрицательного заряда Q_i должна равняться поверхностной плотности положительного заряда ионов доноров $Q_{\rm d}$ в ОПЗ. Если в ОПЗ реализован режим обеднения, то при $e\varphi_s > kT$ [7]

$$Q_d = \frac{kT\varepsilon_r\varepsilon_0}{eL_D} \sqrt{\frac{N_d}{n_i} \left(\frac{e\varphi_s}{kT} - 1\right)},$$
 (2)

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \ \Phi/\text{м}$ — электрическая постоянная; $L_{\rm D} = \sqrt{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT / \left(2e^2 n_i\right)}$ — длина Дебая для собственного полупроводника; ε_r — относительная диэлектрическая проницаемость полупровод-

ника; $N_{\rm d}$ — концентрация донорной примеси; n_i — концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Используя равенство $|Q_i| = Q_d$, получим

$$e\varphi_s = \frac{\left(eN_i\right)^2}{2N_{\rm d}\varepsilon_r\varepsilon_0} + kT \ . \tag{3}$$

При $\varepsilon_r = 13$ и $N_{\rm d} = 10^{18}\,{\rm cm}^{-3}$ коэффициент при N_i^2 $\omega_{\rm d} = 6,95\cdot 10^{-26}\,{\rm эB\cdot cm}^4$. Ширина ОПЗ, находящейся в режиме обеднения, имеет вид [7]

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \left(e\varphi_s - kT\right)}{e^2 N_d}} \,. \tag{4}$$

В случае режима сильного обеднения $e\varphi_s >> kT$ и в формулах (3) и (4) kT можно пренебречь.

Из выражений (3) и (4) следует, что заметное влияние на величину $e\varphi_s$ и d_0 адсорбция кислорода может оказать при $æ_dN_i^2 \ge kT$. Для одной из возможных рабочих температур газовых сенсоров на основе ${\rm SnO_2}\ T=723\ {\rm K}\ {\rm in}\ N_{\rm d}=10^{18}\ {\rm cm}^{-3}\ \ \varpi_dN_i^2=kT$ при $N_i=9,44\cdot10^{11}\ {\rm cm}^{-2}$.

2. Зависимость поверхностного потенциала от концентрации кислорода в газовой смеси

Зависимости N_i и $e\phi_s$ от концентрации кислорода $n_{\rm O_2}$ можно найти, решая кинетическое уравнение для процесса адсорбции ионов ${\rm O_2^-}$ и ${\rm O^-}$ на полупроводник. Для частиц газа, которые не меняют свое зарядовое состояние в результате адсорбции, кинетическое уравнение имеет следующий вид [3, 8]:

$$\frac{dN_{\rm ag}}{dt} = \alpha \exp\left(-\frac{E_{\rm a}}{kT}\right) n_{\rm r} \left(N_{\rm u} - N_{\rm ag}\right) - \nu \exp\left(-\frac{E_{\rm g}}{kT}\right) N_{\rm ag}, \tag{5}$$

где $\alpha = K_0 S_{\rm M} \sqrt{kT/(2\pi M)}$; K_0 — вероятность неактивированной адсорбции; $S_{\rm M}$ — эффективная площадь поперечного сечения адсорбированной частицы; M — масса частицы; $E_{\rm a}$ — энергия активации процесса адсорбции; $n_{\rm r}$ — концентрация газа; $N_{\rm q}$ — поверхностная плотность адсорбированных частиц; $E_{\rm g}$ — энергия активации процесса десорбции; $\nu \exp\left[-E_{\rm g}/(kT)\right]$ — вероятность десорбции адсорбированной частицы в единицу времени; ν — частота собственных колебаний адсорбированной частицы.

Решение уравнения (5) можно записать в виде

$$N_{\rm a,\mu}(t) = \frac{N_{\rm L}\eta n_{\rm r}}{1 + \eta n_{\rm r}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rm a}}\right) \right],\tag{6}$$

где

$$\eta = \frac{\alpha}{v} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{7}$$

— параметр теории, который пропорционален отношению вероятности адсорбции частицы газа на полупроводник к вероятности ее десорбции; $\Delta E = E_{_{\rm J}} - E_{_{\rm a}}$ — теплота адсорбции или энергия связи адсорбированной частицы газа с адсорбционным центром;

$$\tau_{\rm a} = \frac{\exp\left[E_{\rm g}/(kT)\right]}{v(1+\eta n_{\rm p})} \tag{8}$$

- время релаксации процесса адсорбции.

Так как молекулы и атомы кислорода при адсорбции на поверхность полупроводника в виде ионов меняют свое зарядовое состояние, то необходимо установить, какие поправки следует внести в уравнение (5), чтобы его решение описывало зависимость N_i от t. Прежде всего рассмот-

78 В.И. Гаман

рим возможность влияния процесса перезарядки адсорбированных частиц кислорода на временную зависимость N_i . Для этого используем кинетическое уравнение, описывающее перезарядку ПС. В широкозонном полупроводнике взаимодействием уровней E_{ti} с валентной зоной можно пренебречь, а кинетическое уравнение для электронов имеет следующий вид [7]:

$$\frac{dn_t}{dt} = c_n n_s \left(1 - f_t \right) - c_n n_1 f_t \,, \tag{9}$$

где n_t — число электронов, захваченных на ПС на единице площади поверхности полупроводника; $c_n = \gamma_n \overline{\upsilon}_n N_t$; γ_n — сечение захвата электрона на ПС; $\overline{\upsilon}_n$ — средняя тепловая скорость электронов; N_t — поверхностная плотность ПС; $n_s = n_0 \exp \left[e \phi_s / (kT) \right]$ — концентрация электронов на поверхности полупроводника; $f_t = n_t / N_t$ — неравновесная функция распределения электронов по энергетическим уровням ПС; $n_1 = N_c \exp \left[- (E_c - E_{tt}) / (kT) \right]$.

Решая уравнение (9) при начальном условии $n_t(0) = 0$, получим [7]

$$n_t(t) = N_t f_{t0} \left[1 - \exp(-t/\tau_t) \right], \tag{10}$$

где

$$f_{t0}\left(E_{ti}\right) = \frac{1}{\exp\left[\left(E_{ti} - F\right)_{s} / (kT)\right] + 1} \tag{11}$$

– равновесная функция распределения электронов по локальным энергетическим уровням ПС;

$$(E_{ti} - F)_s = -\left[(F - E_{ti})_{\text{n.3}} - e\varphi_s \right]$$
(12)

— энергетический зазор между уровнями E_{ti} и уровнем Ферми на поверхности полупроводника; $\left(F-E_{ti}\right)_{13}$ — тот же зазор при плоских зонах;

$$\tau_t = f_{t0} / (\gamma_n \overline{\nu}_n n_s) \tag{13}$$

– время релаксации процесса перезарядки ПС.

Проведем оценку времени релаксации τ_t при T=723 К. При такой высокой температуре влиянием адсорбции паров воды на величину $e\phi_s$ можно пренебречь [2]. Для всех значений $e\phi_s$, при которых уровни E_{ti} находятся ниже уровня Ферми на поверхности полупроводника F_s и выполняется неравенство $(F-E_{ti})_s \geq 3kT$, $f_{t0} \cong 1$. Так как при адсорбции ионов кислорода у поверхности полупроводника возникает изгиб энергетических зон вверх, то $\phi_s < 0$ и $n_s = n_0 \exp\left[-e\left|\phi_s\right|/(kT)\right]$. По данным работы [2] для пленки SnO_2 , находящейся в комнатной атмосфере при абсолютной влажности 5,4 г/м 3 , $e\phi_s = 0$,445 эВ.

Величина γ_n для уровней E_{ti} неизвестна, поэтому оценку τ_t проведем для $n_0=10^{17}$ см $^{-3}$ и двух возможных значений сечения захвата 10^{-14} и 10^{-18} см 2 . Подставляя указанные значения параметров в формулу (13), получим $\tau_t=8,4\cdot10^{-8}$ с для первой величины γ_n и $\tau_t=8,4\cdot10^{-4}$ с – для второй, что на много порядков меньше времени релаксации $\tau_a \ge 1$ с процесса адсорбции частиц кислорода на поверхность SnO_2 [6]. При $n_0=10^{18}$ см $^{-3}$ τ_t будет иметь на порядок меньшие значения.

Из вышеизложенного следует, что после начала процесса адсорбции при $t >> \tau_t$ n_t достигает стационарного значения. Если каждая адсорбированная частица кислорода создает одно моноэнергетическое и однозарядное ПС, то в соответствии с выражением (10) при $t >> \tau_t$ $n_t = N_t f_{t0} = N_{\rm ag} f_{t0} = N_i$. Для всех значений плотности ионов и $e \phi_s$, при которых $\left(F - E_{ti}\right)_s \geq 3kT$, $f_{t0} \cong 1$ и $N_i \cong N_{\rm ag}$. Практически все адсорбированные частицы кислорода будут находиться в заряженном состоянии.

В соответствии с выражением (12) максимально возможное значение изгиба энергетических зон, при котором можно считать $f_{t0} \cong 1$, $e\phi_{sm} = (F - E_{ti})_{11.3} - 3kT$. При T > 500 K на поверхность

SnO₂ в основном адсорбируется атомарный кислород [6]. Глубину залегания энергетического уровня E_{t2} можно оценить, используя выражение $E_{\rm c}-E_{t2}=\left(E_{\rm c}-F\right)+e\varphi_{\rm sm}+3kT$. Учитывая высокую концентрацию кислорода в воздухе (до 20 %), будем считать, что при $T=723~{\rm K}$ $e\varphi_{\rm s}=e\varphi_{\rm sm}=0.445~{\rm sB}$ [2]. Тогда при $N_{\rm d}=10^{17}~{\rm cm}^{-3}~E_{\rm c}-F=0.3~{\rm sB}$, а $E_{\rm c}-E_{t2}=0.93~{\rm sB}$. При $N_{\rm d}=10^{18}~{\rm cm}^{-3}~E_{\rm c}-F=0.16~{\rm sB}$, а $E_{\rm c}-E_{t2}\cong0.8~{\rm sB}$. Для вычисления $E_{\rm c}-F=kT\ln\left(N_{\rm c}/N_{\rm d}\right)$, где $N_{\rm c}=2\left(2\pi m_{nd}^*\right)^{3/2}/h^3$, использовалось значение $m_{nd}^*=0.274m_0$ [1] (m_0 — масса свободного электрона, h — постоянная Планка).

Из формулы (3) следует, что максимально возможная плотность ионов кислорода $N_{i\mathrm{M}} = \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 N_\mathrm{d} \left(e \phi_\mathrm{SM} - kT\right) / e^2} \ .$ Отсюда будем иметь при $N_\mathrm{d} = 10^{17}$ см $^{-3}$ $N_{i\mathrm{M}} = 7,4\cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, а при $N_\mathrm{d} = 10^{18}$ см $^{-2}$ $N_{i\mathrm{M}} = 2,3\cdot 10^{12}$ см $^{-2}$.

Таким образом, в интервале возможных значений $e\varphi_s$ в уравнении (5) $N_{\rm ag}$ можно заменить на N_i . Однако при этом необходимо учесть, что процесс адсорбции иона кислорода состоит из двух последовательных событий: адсорбции нейтрального атома или молекулы и захвата электрона из зоны проводимости полупроводника. Отсюда следует, что вероятность адсорбции иона равна произведению вероятностей этих событий. С учетом этого в уравнении (5) вероятность адсорбции нейтральной частицы $K_0 \exp\left[-E_a/kT\right]$ нужно умножить на вероятность заполнения электроном уровня E_{ti} , которая описывается функцией $f_{t0}\left(E_{ti}\right)$.

Процесс десорбции иона также состоит из двух последовательных событий: термоэмиссии электрона с уровня E_{ti} в зону проводимости и десорбции нейтральной частицы. Следовательно, в уравнении (5) вероятность десорбции нейтральной частицы $\operatorname{vexp} \left[-E_{\pi}/(kT) \right]$ необходимо домножить на вероятность того, что уровень E_{ti} не занят электроном, которая равна $1-f_{t0}\left(E_{ti}\right)$. В итоге будем иметь дифференциальное уравнение, в котором коэффициенты при N_i зависят от времени, так как f_{t0} является функцией от $e\varphi_s$, и, следовательно, $N_i(t)$.

В стационарном случае ($dN_i/dt=0$) решение уравнения (5) с учетом поправок можно записать в той же форме, что и для частиц, не меняющих зарядовое состояние:

$$N_i = \frac{N_{\rm II} \eta_0 n_{\rm O_2}}{1 + \eta_0 n_{\rm O_2}} \,, \tag{14}$$

где

$$\eta_0 = \left(\frac{\alpha}{\nu}\right) \exp\left(\frac{E_{\pi} - E_{a}}{kT}\right) \frac{f_{t0}}{1 - f_{t0}}.$$
 (15)

Подставляя выражение для $\,f_{t0}\,,\,{\rm c}\,$ учетом (12) получим

$$\eta_0 = \left(\frac{\alpha}{\nu}\right) \exp\left(\frac{\Delta E_0}{kT}\right),\tag{16}$$

где

$$\Delta E_0 = E_{\rm g} - E_{\rm a} + (F - E_{ti})_{\rm II.3} - e\varphi_s. \tag{17}$$

Из выражения (17) видно, что теплота адсорбции иона кислорода равна сумме теплоты адсорбции нейтральной частицы $E_{\rm д}-E_{\rm a}$ и энергетического зазора между F и E_{ti} на поверхности полупроводника. В соответствии с выражениями (3), (14) – (17) ΔE_0 и η_0 должны уменьшаться по мере повышения концентрации кислорода в газовой смеси.

Подставляя выражение для η_0 в (14), а (14) в (3), получим уравнение

$$e\varphi_{s} = \frac{\left\{eN_{\Pi}\eta_{0}(0)\exp\left[-e\varphi_{s}/(kT)\right]n_{O_{2}}\right\}^{2}}{2N_{d}\varepsilon_{r}\varepsilon_{0}\left\{1+\eta_{0}(0)\exp\left[-e\varphi_{s}/(kT)\right]n_{O_{2}}\right\}^{2}}+kT, \qquad (18)$$

80 В.И. Гаман

где $\eta_0(0)$ – значение η_0 при $e\varphi_s=0$. Решение этого уравнения при известных значениях входящих в него параметров ($N_{\rm u}$, $\eta_0(0)$, $N_{\rm d}$, ε_r) и будет описывать зависимость изгиба энергетических зон от концентрации кислорода.

Зависимость $e\varphi_s$ от n_{02} в явном виде можно получить, используя экспериментальные данные, полученные при исследовании закономерностей адсорбции другого окислительного газа — диоксида азота. Для процесса адсорбции диоксида азота на поверхность пленки WO₃ при $e\varphi_s >> kT$ выполняется равенство $\eta_N n_{NO_2} \cong K_0 n_{NO_2}^m$, где K_0 — константа; n_{NO_2} — концентрация NO₂ в воздухе; m=0,7—0,77 [9]. Механизм хемосорбции атомов кислорода и молекул NO₂ на поверхность полупроводника одинаков. Поэтому можно считать, что при адсорбции кислорода выполняется аналогичное равенство

$$\eta_0(0) \exp\left[-\frac{e\varphi_s}{kT}\right] n_{\mathcal{O}_2} \cong K_0 n_{\mathcal{O}_2}^m, \tag{19}$$

где

$$K_0 = \eta_0(0) \exp\left(-\frac{e\varphi_s}{kT}\right) n_{O_2}^{(1-m)}.$$
 (20)

Отсюда видно, что K_0 может быть константой, если уменьшение $\exp\left[-e\phi_s/(kT)\right]$ при повышении концентрации кислорода компенсируется ростом $n_{\rm O_2}^{(1-m)}$.

Подставляя формулу (19) в (18) и пренебрегая kT, получим

$$e\varphi_s \cong \frac{\left(eN_{ii}K_0n_{O_2}^m\right)^2}{2N_{d}\varepsilon_r\varepsilon_0\left(1+K_0n_{O_2}^m\right)^2}.$$
(21)

Таким образом, в соответствии с выражениями (20) и (21) в случае сильного обеднения ОПЗ сенсора электронами зависимость $e\varphi_s$ от концентрации окислительного газа должна быть слабой.

Теперь обсудим возможность решения уравнения (5) с учетом внесенных поправок в нестационарном случае. Рассмотрим переходный процесс установления адсорбционного равновесия после мгновенного появления кислорода в газовой смеси. Для малых концентраций кислорода, при которых стационарное значение плотности ионов $N_i << \sqrt{2N_{\rm d}\varepsilon_r\varepsilon_0kT/e^2}$, в любой момент времени $e\phi_s \cong kT$, а $f_{t0} \cong {\rm const}$. В этом случае решение кинетического уравнения можно представить в следующем виде:

$$N_{i}(t) = \frac{N_{ii}\eta_{0}n_{O_{2}}}{1 + \eta_{0}n_{O_{2}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{a}}\right) \right], \tag{22}$$

где

$$\tau_{\rm a} = \frac{\exp[E_{\rm A}/(kT)]}{\nu(1+\eta_0 n_{\rm O_2})(1-f_{t0})}.$$
 (23)

При $(F - E_{ti})_s \ge 3kT$ $1 - f_{t0} \cong \exp\left[-(F - E_{ti})_s/(kT)\right]$ и

$$\tau_{\rm a} = \frac{\exp\left[E_{\rm H0}/(kT)\right]}{\nu\left(1+\eta_0 n_{\rm O_2}\right)},\tag{24}$$

где

$$E_{\pi 0} \cong E_{\pi} + \left(F - E_{ti}\right)_{s}. \tag{25}$$

Если начальное значение изгиба энергетических зон, задаваемое адсорбированными ионами кислорода, велико [$e\phi_s(0)>>kT$], то временную зависимость N_i можно изучать, подавая в измерительную камеру малые порции этого газа. При малом изменении изгиба энергетических зон в

результате адсорбции дополнительной порции кислорода, при котором выполняется неравенство $\Delta(e\varphi_s)$ << $e\varphi_s(0)$, зависимость ΔN_i от t будет описываться выражениями (22) – (25). Таким же образом можно исследовать кинетику адсорбции других окислительных и восстановительных газов.

Заключение

При рассмотрении процесса адсорбции окислительного газа на поверхность металлооксидного полупроводника наличием собственных ПС акцепторного типа можно пренебречь. Поэтому плотность отрицательного заряда на поверхности полупроводника описывается формулой (1).

Удельная теплота адсорбции ионов окислительного газа больше значения этого параметра для нейтральных частиц на величину энергетического зазора между уровнем Ферми и уровнем ПС адсорбированных ионов (см. формулу (17)). Эта разница обусловлена тем, что в процессе хемосорбции частица окислительного газа захватывает электрон из зоны проводимости полупроводника, а ее десорбция сопровождается термоэмиссией электрона в зону проводимости.

В общем случае зависимость изгиба энергетических зон $e\varphi_s$ в ОПЗ полупроводника от концентрации кислорода описывается решением уравнения (18). В случае сильного обеднения электронами в ОПЗ зависимость $e\varphi_s$ от концентрации кислорода или другого окислительного газа может быть представлена в явном виде (см. формулу (21)). Сравнительно слабая зависимость $e\varphi_s$ от n_{O_2} обусловлена тем, что по мере увеличения изгиба энергетических зон уменьшается η_0 .

Аналитическое решение кинетического уравнения для адсорбции в нестационарном случае можно получить только при малых изменениях начального значения поверхностного потенциала [$\Delta \phi_s << e \phi_s(0)$] за период установления адсорбционного равновесия. В этом случае зависимость поверхностной плотности дополнительных ионов окислительного газа от времени имеет следующий вид: $N_i(t) = N_i \left[1 - \exp\left(-t/\tau_a\right) \right]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Γ а м а н $\ \ B$. И . // Изв. вузов. Физика. 2008. № 4. С. 84–98.
- 2. Гаман В.И., Анисимов О.В., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. 2008. № 8. С. 50–56.
- 3. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- 4. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы, теория и экспреримент. М.: Энергоатомиздат, 1987. 280 с.
- 5. 3 и С. М. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 1. 453 с.
- 6. Korotcenkov G., Brinzari V., Golovanov V., et al. // Sensors and Actuators. B. 2004. V. 98. P. 41–45.
- 7. Гаман В.И. Физика полупроводниковых приборов. Томск: Изд-во НТЛ, 2000. 426 с.
- 8. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. Полупроводниковые сенсоры в физикохимических исследованиях. – М.: Наука, 1991. – 327 с.
- 9. Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 3. С. 383—389.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия E-mail: gaman@elefot.tsu.ru Поступила в редакцию 29.07.11.