

В. Г. Зарапин, ст. преподаватель; И. М. Жарский, профессор

**ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК SnO_x,
ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ОЛОВА**

The subject of investigation are thin semiconductor SnO_x films received by thermal oxidation. The influence of gas environments on electrical conductivity of films were investigated by a static way by measurement of kinetic and equilibrium isotherm of adsorption of threemethylamine, alcohol, sulphuretted hydrogen and ammonia. The communication between a type isotherm of adsorption, chemical nature of gas and temperature is shown.

Полупроводниковые пленки из органических и неорганических материалов в современной электронной технике широко используются в качестве проводящих покрытий, для создания гетероконтактов, фотоэлементов и т. д., а также в качестве чувствительных элементов сенсоров – электронных преобразователей химических величин, благодаря высокой чувствительности их электрических свойств к адсорбции. Однако большинство современных преобразователей сенсорного типа отличаются низкой селективностью, проблему которой обычно решают эмпирическим подбором типа полупроводникового сорбента, легирующей добавки и рабочей температуры. Однако такой подход не всегда позволяет достичь поставленных целей и тем более получить универсальные критерии для такого выбора. Вторым методом решения проблемы селективности является использование устройств, называемых «электронными носами» и представляющих собой матрицы сенсорных элементов. Селективности в этом случае добиваются специальными алгоритмами распознавания сигналов, но этот подход приводит к существенному усложнению считывающего и обрабатывающего оборудования и к необходимости «обучения» такого устройства.

Исследования кинетики изменений электрофизических свойств пленок SnO_x, о структурных и электрофизических свойствах которых сообщалось ранее [1, 2], при адсорбции газов на их поверхности позволяют выявить общие закономерности поведения этих пленок как материала для чувствительных элементов химических сенсоров [3, 4] и определить возможности для селективного распознавания адсорбирующихся газов.

Скорость адсорбции газовых частиц на поверхности твердого тела описывается уравнением вида

$$\frac{d\theta}{dt} = A \cdot P \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) - B \cdot \theta \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (1)$$

где θ – степень заполнения поверхности, определяемая как $\theta = N/N^*$; $N(t)$ – количество адсорбированных к моменту времени t частиц; N^* – количество мест адсорбции; E_A и E_D – энергии активации адсорбции и десорбции; P – давление в газовой фазе; A и B – константы.

В рамках теории Ленгмюра уравнение (1) после интегрирования имеет вид:

$$N(t) = \frac{N^* \cdot P}{P+b} \cdot (1 - \exp(-K \cdot t)), \quad (2)$$

где

$$K = \frac{K_0 \cdot S \cdot P}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) + \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right);$$

$$b = \frac{\nu}{K_0 \cdot S} \cdot \sqrt{2\pi m k T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A - E_D}{kT}\right);$$

где m – масса частицы; S – площадь поверхности, занимаемая одной частицей; ν – частота колебаний частицы; $K_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$ – коэффициент прилипания.

В случае малых значений времени выражение (2) принимает вид:

$$N(t) = \frac{K_0 \cdot S}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \cdot P \cdot t. \quad (3)$$

Кроме кинетического уравнения Ленгмюра адсорбционное взаимодействие может подчиняться кинетической изотерме Рогинского – Еловича – Зельдовича

$$N(t) = A + B \cdot \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \quad (4)$$

и кинетической изотерме Бенхема – Барта

$$N(t) = A \cdot t^n - B, \quad (5)$$

где A , B , n и t_0 – константы, зависящие от природы поверхности твердого тела и природы адсорбирующихся частиц.

Поскольку для полученных термическим окислением пленок SnO_x характерно избыточное содержание кислорода на поверхности [1], а их проводимость лимитируется высокими межгранульными барьерами [2], то, видимо, их чувствительность к адсорбции будет особенно высока к газам-восстановителям. Эти газы при адсорбции могут взаимодействовать с кислородом поверхности пленки, что будет приводить к возрастанию проводимости пленок за счет снижения количества центров локализации электронов и уменьшения высоты межзеренных барьеров. В качестве таких газов могут выступать как органические (например, тримети-

ламин, пары этанола), так и неорганические (сероводород, аммиак) вещества.

При исследованиях адсорбционного взаимодействия нами измерялось относительное изменение проводимости пленки в присутствии газа. Этот параметр наиболее часто используется в качестве выходного сигнала в полупроводниковых сенсорах [5].

Кривые относительного изменения проводимости ($S = \sigma_{\text{газ}}/\sigma_{\text{воздух}}$) пленок SnO_x при адсорбции триметиламина при различных температурах пленок показывают, что при возвращении пленки в исходную воздушную атмосферу ее электрические свойства полностью восстанавливаются, т. е. наблюдается полная обратимость адсорбционного отклика. Чувствительность пленок к адсорбции триметиламина сильно зависит от температуры, т. е. изменения проводимости при воздействии постоянной концентрации триметиламина возрастают при повышении температуры от 200 до 300°C, а затем снижаются. Результаты показывают, что скорость изменения проводимости пленки также зависит от температуры, но в меньшей степени. Так, если при температурах 200–250°C время достижения 90%-ного значения отклика (обычно это время срабатывания сенсора) составляет 180–160 секунд, то при 300–350°C оно уменьшается до 100–80 секунд.

Для определения типа кинетической изотермы, удовлетворяющей экспериментальным данным, необходимо аппроксимировать кинетические кривые адсорбционных откликов уравнениями (2), (4) и (5). Поскольку относительное изменение проводимости пропорционально количеству адсорбированных на поверхности пленки частиц, в этих уравнениях величину $N(t)$ можно заменить значением S для соответствующего момента времени t .

В координатах $\ln(1 - S(t)/S_{\text{max}}) - t$ (где S_{max} — относительное изменение проводимости пленки при достижении равновесия) кинетическая изотерма Ленгмюра представляет собой прямую линию.

Уравнение кинетической изотермы Рогинского — Еловича — Зельдовича для интерпретации экспериментальных результатов лучше всего использовать в дифференциальном виде:

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot \exp(-B \cdot N). \quad (6)$$

Следовательно, экспериментальные данные, представленные после численного дифференцирования в координатах $\ln(dS/dt) - S$, также являются прямолинейными зависимостями. Однако из-за того, что количество экспериментальных точек ограничено, корректно произвести операцию численного дифференцирования не всегда удается. В случае, когда $t \gg t_0$, согласно уравнению (4), величина $S(t)$ должна

быть прямо пропорциональна $\ln t$. Поэтому линейная зависимость экспериментальных данных в координатах $S(t) - \ln t$ должна подтверждать применимость кинетической изотермы Рогинского — Еловича — Зельдовича для процесса изменения электропроводности пленок при адсорбции газа.

Уравнение кинетической изотермы Бенхема — Барта для аппроксимации экспериментальных результатов также лучше всего использовать в дифференциальном виде:

$$\frac{dN}{dt} = t^{n-1} \quad (7)$$

и экспериментальные данные представлять в координатах $\ln(dS/dt) - \ln t$. Однако, как и в случае уравнения (6), нельзя корректно произвести операцию численного дифференцирования. Поэтому в некотором приближении линейность экспериментальной кривой в координатах $\ln S(t) - \ln t$ может служить подтверждением применимости кинетической изотермы Бенхема — Барта для процесса изменения электропроводности пленок при адсорбции газа.

Результаты аппроксимации полученных кинетических кривых рассмотренными кинетическими изотермами показали, что кинетические кривые откликов пленок SnO_x в координатах $\ln(1 - S(t)/S_{\text{max}}) - t$, соответствующих уравнению (2), не линеаризуются полностью. Некоторая линейность зависимостей наблюдается лишь в области промежуточных значений времени: 50–250 секунд для температур 200°C и 250°C; 20–100 секунд для температур 300°C и 350°C. Из этого можно сделать вывод о том, что кинетическая изотерма Ленгмюра может быть пригодна лишь для описания переходной части откликов пленок между быстрой начальной стадией и медленной стадией, характеризующей приближение системы к равновесию.

Кинетические кривые откликов пленок SnO_x на триметиламин в координатах $S - \ln t$, соответствующих уравнению (4), приобретают практически линейный вид. Исключение составляют лишь начальные стадии адсорбционных откликов (до 10–12 секунд) для температур 300°C и 350°C. Кинетические же кривые для температур 200°C и 250°C являются линейными практически во всем диапазоне и лишь начальные участки имеют незначительное отклонение от линейности. Из этого можно сделать вывод о том, что кинетическая изотерма Рогинского — Еловича — Зельдовича может быть применима к описанию экспериментальных кинетических кривых, особенно в области приближения системы к равновесию.

Кинетические кривые адсорбционных откликов в логарифмических координатах, соответствующих уравнению (5), также достаточно хорошо линеаризуются. Для зависимостей, из-

меренных при температурах 200°C и 250°C проявляется нелинейность начальных участков. Таким образом, можно заключить, что кинетическая изотерма Бенхема – Барта также может быть использована для описания экспериментальных зависимостей в области приближения системы к равновесию.

Плохое соответствие начальных участков кинетических кривых уравнениям (2), (4) и (5) может быть связано либо с двухстадийностью протекающих процессов, либо с применимостью для описания этих стадий уравнения (3), согласно которому начальная стадия кинетической кривой адсорбции может подчиняться линейной изотерме. Однако достоверно подтвердить это сложно ввиду малого количества экспериментальных точек для этих стадий. Следует отметить также, что кинетические изотермы Рогинского – Еловича – Зельдовича и Бенхема – Барта не учитывают десорбционных процессов, в отличие от изотермы Ленгмюра. Нелинейность же областей адсорбционных откликов при приближении системы к равновесию в координатах уравнения (2) может свидетельствовать о незначительности вклада процессов десорбции в общую кинетическую кривую.

Кинетические кривые относительного изменения проводимости пленок SnO_x при адсорбции паров этанола при различных температурах пленок показывают, что чувствительность пленок к адсорбции этанола, как и в случае триметиламина, также сильно зависит от температуры. Максимум чувствительности проявляется при 275°C. Наблюдается также полная обратимость сигнала при возвращении пленки в исходную воздушную атмосферу. Однако кратность изменения проводимости пленок при воздействии на них паров этанола примерно в 10 раз меньше, чем при воздействии триметиламина такой же концентрации. Это может быть обусловлено различием молекулярного строения газов. Видимо, одна молекула триметиламина, имеющая три СН₃-группы, способна провзаимодействовать с большим количеством поверхностного кислорода, чем молекула этанола. Это может быть связано либо с диссоциацией молекулы при адсорбции на четыре «осколка», либо с ее окислением поверхностным кислородом, либо с более высокой плотностью заполнения триметиламином поверхности пленки при адсорбции.

Однако скорость изменения проводимости пленок (время отклика) при воздействии этанола значительно выше. Время достижения 90%-ного значения отклика на пары этанола составляет 20–40 секунд, что примерно в 6 раз меньше, чем на триметиламин. На наш взгляд, это может объясняться отсутствием какой-либо лимитирующей стадии при адсорбции этанола. В случае триметиламина такой стадией, напри-

мер, может быть диссоциация молекул триметиламина. Кроме того, адсорбция паров этанола может также характеризоваться более низким значением энергии активации, чем адсорбция триметиламина.

Результаты аппроксимации полученных кинетических кривых адсорбции паров этанола на поверхности пленок SnO_x показали, что кинетические кривые откликов пленок в координатах уравнения (2) не линеаризуются. Следовательно, кинетическая изотерма Ленгмюра не может быть пригодна для описания экспериментальных кинетических зависимостей.

Кинетические изотермы Рогинского – Еловича – Зельдовича и Бенхема – Барта для адсорбции этанола, как и в случае триметиламина, хорошо аппроксимируют экспериментальные результаты, т. е. кинетические кривые относительного изменения проводимости пленок SnO_x линеаризуются в координатах уравнений (4) и (5). Причем все зависимости имеют излом, разделяющий начальную и завершающую стадии процесса. Для температур 250°C и 275°C начальная стадия составляет примерно 20 секунд, а для температуры 300°C – 11 секунд. Следует отметить, что участки начальных стадий кинетических кривых адсорбции этанола также хорошо линеаризуются, как и стадии, иллюстрирующие приближение к равновесному состоянию. Для кинетических кривых адсорбции триметиламина такого не наблюдалось. Видимо, в данном случае имеет место двухстадийность адсорбционного взаимодействия, причем обе стадии могут быть хорошо аппроксимированы уравнениями (4) и (5), но с различными значениями констант в этих уравнениях. Двухстадийность адсорбции может быть связана либо с различиями в протекании процессов на поверхности и в объеме пленки, либо с наличием двух типов сорбционных центров, например, ионов O²⁻ и O⁻ [6–8].

Кинетические кривые относительного изменения проводимости пленок SnO_x при адсорбции на их поверхности сероводорода показывают, что чувствительность пленок к сероводороду также имеет ярко выраженную зависимость от температуры, причем максимум чувствительности наблюдается при 200°C, что значительно ниже, чем в случае газов органических веществ. Кроме того, по сравнению с органическими газами существенно возросло время достижения адсорбционных откликов. Видимо, в связи с низкой температурой, кинетические процессы адсорбционных откликов протекают значительно медленнее. Это подтверждается тем, что при температурах 100°C и 150°C 90%-ное значение полного отклика достигается более чем за 20 минут, при 200°C это время сокращается до 10 минут, а при температуре 250°C скорость адсорбционного взаимо-

действия возрастает очень значительно и 90%-ное значение отклика достигается менее чем за 2 минуты. Примерно столько же времени занимают процессы десорбции при возвращении пленок в воздушную атмосферу.

Результаты аппроксимации кинетических кривых откликов пленок SnO_x на сероводород показали, что кинетические кривые в координатах уравнения (2) для температур 100°C и 200°C имеют одинаковую форму и в интервале времени 50–450 секунд отклика практически линейны. Кинетическая кривая, полученная при 250°C, не имеет линейных участков. Следовательно, кинетическая изотерма Ленгмюра может быть пригодна для описания переходной части адсорбционных откликов между быстрой начальной и медленной завершающей стадиями при низких температурах пленок. Начальные стадии откликов могут подчиняться линейной изотерме (3).

Кинетические изотермы Рогинского – Еловича – Зельдовича и Бенхема – Барта значительно лучше аппроксимируют полученные данные, т. е. в координатах уравнений (4) и (5) практически все кинетические кривые представляют собой прямые линии с изломом в области 100 секунд. Только кривые, измеренные при 150°C и 200°C, в логарифмических координатах уравнения (5) не имеют излома. Следовательно, для аппроксимации откликов при этих температурах лучше всего использовать кинетическую изотерму Бенхема – Барта. Наличие излома связано с протеканием двух процессов, имеющих различные скорости. Быстрым процессом может являться сорбция сероводорода на поверхности пленки, а медленным процессом, например, диффузия сорбированных частиц в объем пленки. Для более низких температур такая двухстадийность может не проявляться, так как процесс сорбции протекает значительно медленнее и его скорость сопоставима со скоростью диффузии.

Кинетические кривые адсорбционных откликов пленок SnO_x на аммиак показывают, что в отличие от сероводорода значительная чувствительность к адсорбции наблюдается при более высоких температурах: максимум чувствительности приходится на температуру 275°C, как и в случае воздействия паров этанола. В отличие от сероводорода, скорость адсорбции аммиака на поверхности пленок SnO_x существенно выше и соизмерима со скоростью адсорбции этанола, т. е. 90%-ные значения откликов достигаются за 15–25 секунд. Однако кратность (S) изменений проводимости пленок практически такая же, как и при воздействии сероводорода.

Результаты аппроксимации полученных кинетических кривых откликов пленок кинетическими изотермами показали, что система коор-

динат $\ln(1-S(t)/S_{\max}) - t$, соответствующая уравнению (2), хорошо линеаризует экспериментальные кривые, следовательно, для описания кинетики адсорбционного взаимодействия пленок SnO_x с аммиаком хорошо подходит кинетическая изотерма Ленгмюра. Можно отметить, что начальных стадий, которые могли бы соответствовать линейной изотерме (3), не наблюдается. Пригодность изотермы Ленгмюра для описания экспериментальных данных подтверждается еще и тем, что в координатах $S - \ln t$ и $\ln S - \ln t$ кривые адсорбционных откликов имеют выраженную нелинейность.

Таким образом, явных различий между взаимодействием пленок SnO_x с газами органической и с газами неорганической природы не выявлено. Тем не менее чувствительность ко всем исследованным газам у пленок зависит от температуры, т. е. при определенной температуре имеется максимум чувствительности. Наличие такого максимума может объясняться следующим образом. При повышении температуры возрастает количество адсорбирующихся частиц за счет увеличения коэффициента прилипания, т. е. газовым частицам легче преодолеть энергетический барьер в виде энергии активации адсорбции. Однако с увеличением температуры возрастает и частота колебаний адсорбированной частицы и, следовательно, снижается время ее пребывания на поверхности пленки, т. е. увеличивается десорбция. При некоторой критической температуре процессы адсорбции компенсируются процессами десорбции, а при дальнейшем повышении температуры процессы десорбции начинают превалировать. Это проявляется в характерной зависимости чувствительности пленок к газам от температуры.

Возникновение неленгмюровских закономерностей, проявившихся при анализе экспериментальных данных, может являться следствием нарушения тех или иных постулатов, заложенных в основу теории Ленгмюра. Причиной этого, вероятно, являются и неоднородность поверхности пленок, и взаимодействия в адслоях, и увеличение энергии активации адсорбции с увеличением степени заполнения поверхности, и неоднородность адсорбционных мест по энергии активации.

Как следует из полученных результатов, кинетика адсорбционного взаимодействия пленок SnO_x с газами определяется не только природой пары адсорбент-адсорбат, но также и температурой системы. Это касается не только возрастания скорости процесса адсорбции, но и изменения характера взаимодействия, т. е. изменения кинетической изотермы, описывающей процесс.

В практическом плане результаты исследований кинетических изотерм адсорбции и под-

бор аппроксимирующих уравнений с соответствующими характерными коэффициентами могут быть использованы для распознавания типа газа, адсорбирующегося на поверхности пленки. Таким образом, информация о кинетике адсорбционного взаимодействия может позволить, при подборе кинетического уравнения, соответствующего полученной зависимости, осуществить качественное детектирование газов, а величина адсорбционного отклика – количественное.

Исследования равновесных изотерм адсорбции газов в широких диапазонах концентраций на поверхности пленок SnO_x показали, что взаимодействие пленок с органическими газами подчиняется изотерме Фрейндлиха, а взаимодействие с неорганическими газами может подчиняться изотермам Фрумкина, Генри, Ленгмюра. Такое характерное поведение, по видимому, обусловлено возможной диссоциацией органических газов при адсорбции, что приводит к существенной неоднородности распределения адсорбционных мест для различных типов осколков по энергиям. В случае адсорбции неорганических газов даже при диссоциации молекул влияние такого распределения не существенно, поэтому реализуются изотермы, описывающие однородную адсорбцию. Кроме того, установлено, что значения коэффициентов в уравнениях равновесных изотерм сильно зависят от температуры системы, а в случае совпадения типа изотерм и от химической природы газа. Это может быть обусловлено количественными параметрами адсорбционных процессов: степенью заполнения поверхности и количественным взаимодействием адсорбирующегося газа с кислородом поверхности пленок SnO_x .

Литература

1. Исследование процессов термического окисления тонких оловянных пленок / В. Г. Зарапин, В. Г. Лугин, А. В. Березняцкий, И. М. Жарский // Вести НАНБ. Сер. хим. – 1999. – № 3. – С. 15–20.
2. Зарапин В. Г., Жарский И. М. Электрофизические свойства пленок SnO_x , полученных термическим окислением олова // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2003. – Вып. XI. – С. 142–153.
3. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. С. Завьянов. – М.: Наука, 1991. – 327 с.
4. Бельков В. К., Бекман И. Н. Дифференциальная кинетика сорбционно-десорбционных процессов в микрогетерогенных средах // Журн. физ. хим. – 1996. – Т. 70, № 6. – С. 1108–1113.
5. Electrode effect on gas sensing properties of nanocrystalline SnO_2 gas sensors / M. Schweizer-Berberich, N. Barsan, U. Weimar et. al. // Proc. of 11-th Europ. Conf. on Solid Stat. Transducers «Eurosensors XI». Warsaw, Poland, 1997. – Vol. 3. – P. 1377–1380.
6. Спиридонов К. Н., Крылов О. В. Формы адсорбционного кислорода на поверхности окисных катализаторов // Проблемы кинетики и катализа. – 1975. – Т. 24. – С. 7–49.
7. Maksimovich N. Relationship between electrical conductivity of metal oxide sensor and catalytic conversion of substances // Sens. And Act. – 1993. – Vol. 13–14. – P. 600–601.
8. Sensing mechanism of SnO_2 thin films gas sensors / H. Ohnishi, H. Sasaki, T. Matsumoto, M. Ippommatsu // Techn. Dig. of the 4-th Int. Meet. on Chem. Sens. – Tokyo, Japan. – 1992. – P. 774–775.