

STUDIUL INTERACȚIUNII SUPRAFETEI In_2O_3 CU MEDIUL GAZOS¹V. Brînzari, ¹M. Ivanov, ¹G. Corotcencov, ²I. Damaschin¹Universitatea Tehnică a Moldovei²Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei

INTRODUCERE

Cercetările în domeniul utilizării senzorilor de gaze sunt actuale ca niciodată, deoarece ele prezintă interes major în soluționarea diverselor probleme legate de mediul ambiant, asupra căruia factorul uman exercită presiuni tot mai mari.

De menționat, că funcționarea senzorilor peliculari conductometrici cu chemosorbție, obținuți în baza oxizilor de metal, nu poate fi concepută fără efectuarea unui studiu al proceselor și mecanismelor de adsorbție a principalelor gaze, care reacționează cu suprafața de contact a senzorilor. În lista acestor gaze este inclus oxigenul și derivatele lui (de exemplu ozonul), cât și monoxidul de carbon (CO). Moleculele de apă din atmosferă, de asemenea, afectează mult conductibilitatea electrică a peliculei, fapt confirmat prin diverse experimente. O problemă primordială, care încă n-a fost soluționată, prezintă determinarea pozițiilor nivelelor energetice în banda de interdicție a semiconductorului oxidului de metal, nivele formate de particulele adsorbite chimic de suprafața peliculei de oxid. Cunoașterea acestor nivele ar permite o estimare a potențialului electrostatic de suprafață al peliculei, conductibilității electrice, cât și a altor caracteristici legate de dinamica interacțiunii suprafeței sensorului cu mediul ambiant gazos. Având în vedere importanța acestor parametri pentru explicarea sensibilității la gaze, au fost realizate o serie de experimente, din care fac parte metoda fotoconductibilității (inclusiv măsurători ale caracteristicilor spectrale) precum și metoda spectrometrică de înregistrare directă a nivelelor energetice ale electronilor prin excitație cu radiație sincrotronă – metode eficiente și directe.

1. METODOLOGIA EXPERIMENTELOR

Măsurătorile fotoconductibilității (FC) au fost realizate prin utilizarea metodicilor tradiționale de înregistrare a semnalului variabil, obținut în rezultatul modulării radiației excitante cu frecvența de 38 Hz. În calitate de sursă de excitație a fost folosită lampa cu xenon de 250 W, intensitatea luminii căreia a fost calibrată energetic în tot domeniul spectral. A fost impusă condiția ca constantele de timp ale semnalului variabil a FC să

fie cu mult mai mici decât timpul înregistrării spectrului.

Spectrele fotoelectronilor au fost înregistrate cu ajutorul complexului experimental (fig.1), în care este inclus sincrotronul de generația IV „Material Science Beam Line” din Trieste (Italia). Spectrele fotoelectronilor proveniți din banda de valență și nivelele de energie In^{4d} și O^{2s} au fost înregistrate pentru valoarea energiei radiației excitante de 49 și 150 eV cu rezoluție completă (fotoni + analizator) de 100 și 150 meV respectiv. Atașarea la scara energiilor și rezoluția completă au fost calibrate după energia Fermi a plăcuței de Au.

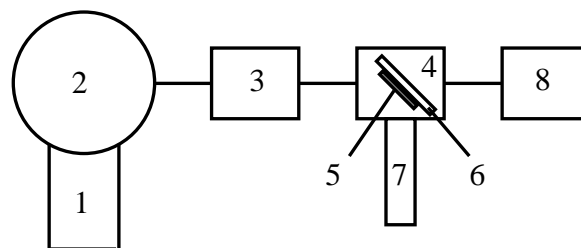


Figura 1. Schema instalației experimentale pentru înregistrarea spectrelor fotoelectronilor prin excitație cu radiație sincrotronă: 1-sursă de electroni de energie înaltă, 2- sincrotron, 3- monocromator pentru selectarea energiilor radiației excitante de 49 și 150 eV, 4- cameră cu vid ultraînalt, 5- probă, 6- dispozitiv pentru tratament termic, 7- sursă de ioni de Ar, 8- analizator de energie a fotoelectronilor.

Probele studiate au fost supuse unei expoziții de 100 L (1L prezintă 10^{-6} Tor.sec.) în condiții de vid supraînalt (UHV), utilizând gazele de O_2 , CO pure spectral, și vapori de H_2O .

Prepararea și curățarea preliminară a suprafețelor probelor au fost executate prin bombardament cu ioni de argon (Ar^+) și tratament termic ulterior la 500°C în condiții de UHV.

2. FOTORĂSPUNSUL PELICULELOR DE In_2O_3 ȘI ROLUL EFECTELOR LA INTERFAȚA DE CONTACT

Studiul experimental al fotosensibilității, precum și al caracteristicilor tranzitorii și spectrale ale FC peliculelor nanostructurate și epitaxiale de

In_2O_3 , a fost efectuat în vecinătatea marginii fundamentale a benzii de absorbție. Cercetările au arătat că există o corelație strictă între proprietățile de fotoconducție a peliculelor nanocristaline și stările energetice induse de O_2 și O_3 în rezultatul adsorbției chimice a acestor gaze. Stările energetice de la interfața de contact prezintă așa numitele stări lente de suprafață.

Experimentele au demonstrat că rezultate reproductibile ale fotorăspunsului pot fi obținute în intervalul de temperaturi 250-400°C în atmosferă de gaze oxidante (O_2 și O_3) sau reducătoare (H_2). În cadrul cercetărilor proceselor cinetice a fost stabilită originea efectelor de FC și de conductibilitate electrică (CE) a peliculelor la o modificare graduală a parametrilor mediului oxidant.

În ciclul de experimente, în care energia fotonilor radiației excitante depășește marginea benzii de absorbție, au fost studiate caracteristicile staționare și tranzitorii ale FC și CE în atmosferă oxidantă (presiuni parțiale ale O_2 și O_3). Studiul cineticii proceselor FC și CE a demonstrat că aceste procese sunt identice.

A fost studiat fotorăspunsul peliculelor nanostructurate din măsurători spectrale ale fotocurentului, fotorăspuns atribuit stărilor energetice situate în banda de interdicție a In_2O_3 , induse de oxigenul adsorbit chimic de suprafața peliculei (fig.2). Poziția maximumului distribuției acestor stări se află cu aproximativ 0,5 eV mai jos de marginea benzii de conducție.

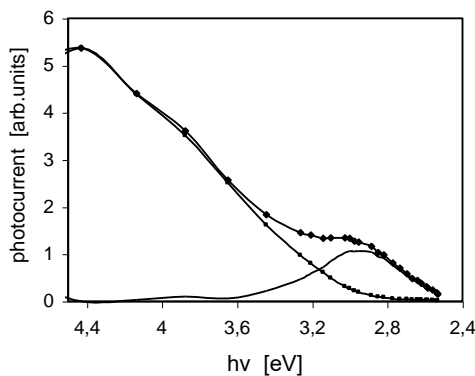


Figura 2. Caracteristicile spectrale normalizate ale fotocurentului peliculelor de In_2O_3 , înregistrate în semnal variabil la $T=250^\circ\text{C}$: 1- în aer, 2- în O_3 cu presiunea parțială de 1 ppm (1 particulă la 10^6 particule de aer), 3- spectrul de diferență. Normalizarea simbolizează raportarea relativă în maximum a spectrelor.

Ținând cont de stările lente de suprafață, noțiune introdusă anterior, a fost propus modelul cineticii FC, care a permis să estimăm timpul de viață a fotoelectronilor, care constituie o mărime de ordinul 1s, și constantele de timp a procesului de generare (20 s) și relaxare (100 s) a fotorăspunsului.

Diagrama energetică a interfeței de contact și balanța cinetică a particulelor, responsabilă de modelul fenomenologic, sunt prezentate în fig.3. În cadrul acestui model poate fi propusă o interpretare a efectului de amplificare internă a fotocurentului la distanțe considerabile (câțiva mm) între contactele de curent depuse pe probă, cât și a neliniarității fotorăspunsului în dependență de intensitatea radiației excitante. A fost demonstrat că, din mai multe puncte de vedere, mecanismul conductivității de suprafață este similar cu cel conductometric al sensibilității la gaze. Este cunoscut faptul, că anume aceste mecanisme sunt controlate de procesele cauzate de stările electronice induse în banda de energii și procesele de adsorbție și desorbție a oxigenului [1]. Ca urmare, caracteristicile de timp, de coordonate, de fotorăspuns a FC de suprafață se deosebesc substanțial de cele ale FC volumetrică.

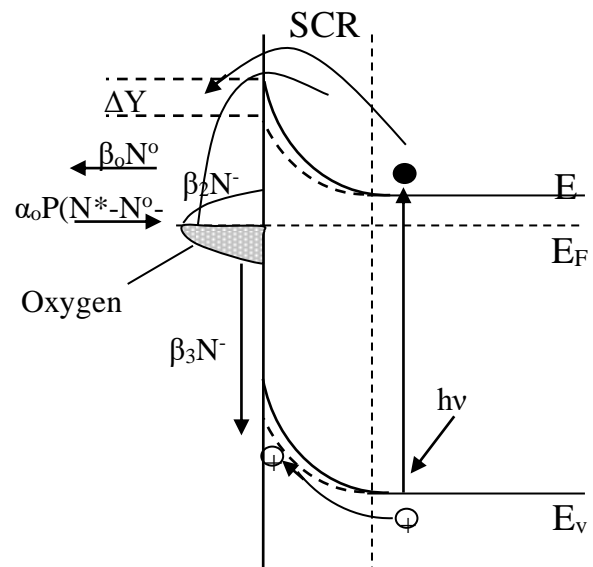


Figura 3. Diagrama schematică a echilibrului purtătorilor de sarcină în domeniul din vecinătatea suprafeței, generați de radiația cu energia fotonilor ce depășește marginea benzii fundamentale de absorbție. Este prezentată schema tranzițiilor adsorbție/desorbție ($\alpha_0 P(N^*-N^0-N^0-)/\beta_0 N^0$), încărcare/descărcare ($\beta_1 N^0/\beta_2 N^-$), recombinarea stărilor de suprafață ale O_2 cu golurile ($\beta_3 N^-$). Generarea purtătorilor de sarcină se consideră volumetrică. Partea hașurată prezintă stările O_2 completate cu electroni. SCR – regiunea sarcinilor spațiale.

Un rol principal în transportul purtătorilor de sarcină îl joacă barierele intergranulare [2,3]. În cazul discutat particularitățile de transport de sarcină în lanțul de cristaliți cu bariere de potențial la joncțiuni sunt determinate și de conductivitatea unipolară, fapt care determină valori mari a lungimii de difuzie a purtătorilor de sarcină de neechilibru a fotorăspunsului.

Stările de suprafață cvasiaceptoare ale O_2 , cele mai des întâlnite în mulțimea de stări de suprafață, sunt unele din cele mai active atât în fenomene fizice, cât și în cele chimice, care însoțesc pe cele de suprafață. Rolul lor în procesele electronice este important nu numai pentru oxizii de metal, dar și pentru orice semiconductor cu regiunile de interfață, care nu sunt cvasiizolate, adică în care nu are loc fixarea nivelului Fermi. Prin urmare, în cadrul modelului propus concepția de stări lente de suprafață capătă un conținut concret.

3. STUDIUL EMISIEI DE FOTOELECTRONI DIN PELICULE NANOSTRUCTURATE DE In_2O_3 PRIN APLICAREA RADIAȚIEI SINCROTRONE

Experimentele de studiu al emisiei de fotoelectroni, utilizând domeniul ultraviolet al radiației sincrotrone, au fost realizate pe probe peliculare epitaxiale de In_2O_3 cu orientarea cristalografică (111), monocristalitatea cărora a fost determinată prin metoda microscopiei atomare de putere, difracției de electroni lenți, cât și a celor rapizi reflectați. Energia radiației excitante, de proveniență sincrotronă, constituia valori 49 și 150 eV.

Spectrele emisiei de fotoelectroni în regiunea benzilor de valență și de interdicție au fost înregistrate după expuneri separate în atmosferă de O_2 , CO și vapori de apă (100 L) la temperaturi diferite de activare a probelor, care corespund temperaturilor de lucru (160-450°C) ale senzorilor chemorezistivi. Au fost depistate modificări considerabile ale fotorăspunsului pentru toate tipurile de expoziție.

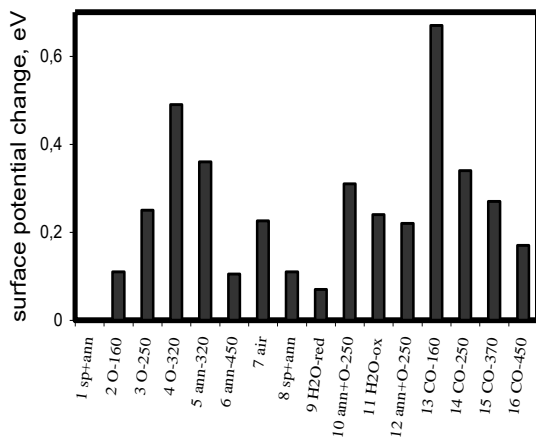


Figura 4. Dependența potențialului de suprafață de metoda de tratare a suprafeței în condiții de UHV (pozițiile 1-16).

Valoarea $\Delta\phi_s$ a fost estimată din relația $\Delta\phi_s = 3.27 - BE_{VB}$ (eV), unde BE_{VB} corespunde marginii

benzii de valență pentru tratamentul respectiv, iar 3.27 eV - poziției aceleiași margini pentru suprafața bombardată cu ioni de Ar (sp^+) și tratată termic (ann, starea 1). O_2 , H_2O și CO corespund tratamentului termic în oxigen, vapori de apă și monoxid de carbon la temperaturile indicate în figură. Deplasările regulamentare ale marginii benzii de valență în raport cu energia Fermi, la expoziții în gaze pentru două tipuri de tratament a suprafeței probei (restabilită și parțial oxidată), au fost interpretate ca variații ale potențialului electrostatic de suprafață (fig.4).

Tratamentul în oxigen la 320°C duce la curbarea benzilor energetice „în sus” cu 0.5 eV, iar tratamentul în vapori de apă, indiferent de valoarea temperaturii de activare, duce la diminuarea curbării benzilor, dar cu o schimbare relativ mică (<0.1 eV). Proprietățile reducătoare ale monoxidului de carbon (CO) au fost observate numai la temperaturi ridicate ($T > 370^\circ\text{C}$). În domeniul de temperaturi 160-250°C a fost depistată o comportare anomală „oxidantă” a monoxidului de carbon, care s-a manifestat prin curbare a benzilor energetice „în sus” cu aproximativ 0.7 eV (la $T=160^\circ\text{C}$). Efectele de oxidare și reducere a gazelor la interacțiunea cu suprafața (111) a oxidului In_2O_3 au fost însoțite de diminuare (reacție de oxidare), sau majorare (reacție de reducere) a fotorăspunsului de pe așa numitele stări de defecte din banda de interdicție în vecinătatea benzii de valență. Concomitent au fost înregistrate creșteri ale fotorăspunsului (emisiei de fotoelectroni) în domeniul benzii de interdicție cu maximum de 0.4 eV (indus de O_2) și de 1.0 eV (indus de CO) la interacțiunea suprafeței probelor cu O_2 (la 160°C) și CO (la 250°C) respectiv.

Rezultatele experimentale ale emisiei de fotoelectroni demonstrează elocvent existența stărilor electronice în interiorul benzii de interdicție cu maximum în apropierea valorilor de energie 0.4 și 1.0 eV (fig.5,6), care pot fi interpretate ca nivele

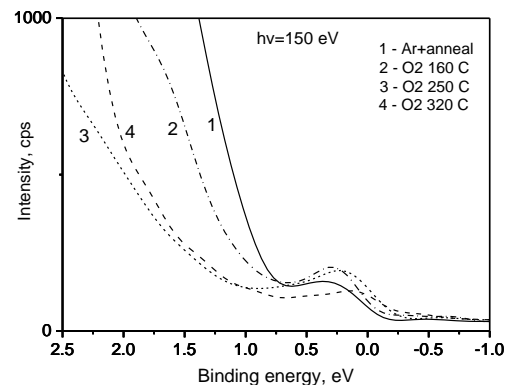


Figura 5. Spectrele fotoelectronilor pentru suprafața (111) în apropiere de nivelul Fermi după expunere în O_2 la diverse temperaturi ale probei.

energetice cvasiaceptoare a stărilor de chemosorbție a O_2 și CO respectiv. Aceste stări sunt

caracterizate prin temperaturi de activare destul de ridicate a formării lor, temperaturi ce corespund domeniului de lucru al senzorilor de gaze chemorezistiv

Intervalul 0-2.5 eV corespunde stărilor electronice în interiorul benzii de interdicție. Marginea benzii de valență corespunde valorii ~ 3.3 eV; cps – numărul de înregistrări ale electronilor pe secundă.

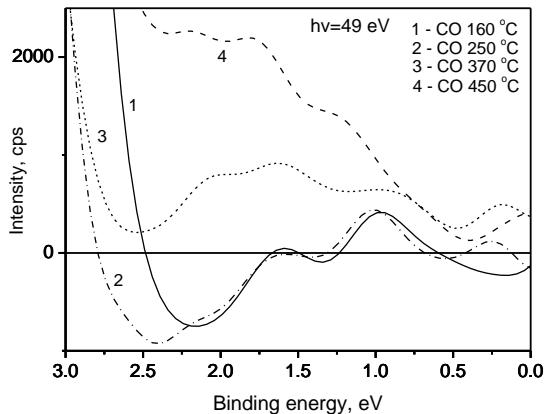


Figura 6. Spectrele fotoelectronilor în apropierea nivelului Fermi după expunere în monoxid de carbon la diverse temperaturi. Intervalul 0-3 eV corespunde stărilor electronice în interiorul benzii de interdicție. Marginea benzii de valență corespunde valorii de ~ 3.3 eV.

Noi nu dispunem de date bibliografice în problema abordată despre o înregistrare directă prin metode de spectroscopie a nivelelor energetice ale oxigenului și monoxidului de carbon, situate în regiunea limitrofă a suprafeței probelor de In_2O_3 , nivele care sunt responsabile de modificarea conductibilității electrice a materialului. Această concluzie este confirmată de modificările depistate ale potențialului electrostatic de suprafață (0.3 eV pentru oxigen și 0.7 eV pentru CO), ca urmare a adsorbției acestor gaze.

Banda de valență în întreg intervalul 3-12 eV manifestă schimbări considerabile ale fotoemisiilor de electroni concomitent cu tabloul complicat al acestor modificări la interacțiunea cu vaporii de H_2O și monoxidul de carbon. A fost propus modelul diagramei energetice a regiunii limitrofe suprafeței, care contribuie în mod favorabil la interpretarea unor date experimentale cunoscute din surse bibliografice [4], și celor ale noastre, referitor la poziția marginii benzii de valență față de nivelul energetic Fermi.

Datele experimentale referitor la interacțiunea cu CO a suprafeței probelor de In_2O_3 cu orientarea (111), care confirmă adsorbția pe această față cristalografică, explică comportarea anomală a acestui tip de gaz, descoperită de noi anterior, în răspunsul conductivității peliculelor nanocristaline de In_2O_3 [5]. Această comportare cvasiacceptoare a

fost observată anume în intervalul de temperaturi joase ($<300^\circ\text{C}$). Experimente similare de adsorbție a oxigenului și monoxidului de carbon pe probe de In_2O_3 cu orientare cristalografică (100) n-au descoperit urme de prezență a acestei adsorbții. Acest fapt demonstrează elocvent, că adsorbția este selectivă și depinde integral de orientarea cristalografică a suprafeței probelor.

4. CONCLUZII

- Fotorăspunsul și efectele cinetice ale peliculelor nanostructurate de In_2O_3 la acțiunea gazelor oxidante (O_2 și O_3) și reducătoare (H_2), au demonstrat că procesele FC și CE au una și aceeași origine.

- A fost propusă diagrama energetică și balanța cinetică a particulelor a regiunii limitrofe a suprafeței In_2O_3 , folosind noțiunea de stări de suprafață lente.

- A fost demonstrat rolul primordial al stărilor de suprafață cvasiacceptoare ale oxigenului în explicarea fenomenelor fizice de suprafață, cât și ale celor chimice.

- Au fost studiate procesele de emisie de fotoelectroni în regiunea benzilor de valență și de interdicție la expuneri în gaze de oxigen, CO și vapori de apă.

- În dependență de tratamentul termic al probelor de In_2O_3 a fost constatată existența unor modificări considerabile ale benzilor energetice.

- În experimente de adsorbție a fost demonstrat, că la diferite temperaturi de activare a probelor selectivitatea adsorbției se află în dependență de orientarea cristalografică a suprafeței.

Bibliografie

1. **M.Takeuchi, K.Inoue, S.Ozawa, H.Nagasaka.** *Photoconductive Properties of Ultrafine Indium Oxide Particle Layers*, *Appl.Surf.Sci.* 33/34, 1988, p.905-912.
2. **J.E.Houston, E.E.Kohnke.** *Photoelectronic Analysis of Imperfections in Grown Stannic Oxide Single Crystals*, *J.Appl.Phys.* 36, No.12, 1965, p.3931-3938.
3. **R.L.Petriz.** *Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films*, *Phys. Rev.* 104, No.6, 1956, p.1508-1513.
4. **S.P.Harvey, T.O.Mason, Y.Gassenbauer, R.Schafranek, A.Klein.** *Surface versus Bulk Electronic Defect Structures of Transparent Conducting Oxides: 1.Indium Oxide and ITO*, *J.Phys. D: Appl.Phys.* 39, 2006, p.3959-3967.
5. **V.Brinzari, G.Korotcenkov, V.Matolin.** *Synchrotron Radiation Photoemission Study of Indium Oxide Surface Prepared by Pyrolysis Method*, *Appl.Surf.Sci.* 243, 1-4, 2005, p.335-344.