

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017
© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 537.5

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ SnO_2 ПЛЕНОК.
2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПОДХОДА
ПРИ РАЗРАБОТКЕ ГАЗОВОСПРИИМЧИВЫХ СЕНСОРОВ**

Л.В. Редель, С.Л. Гафнер

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»
655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90
sgafner@rambler.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.390

Аннотация: Предложена модель газового сенсора на основе нанокристаллических слоев SnO_2 . Основой модели является учет реальной морфологии нанопленки SnO_2 , а также того, что некоторые из составляющих ее наночастиц могут находиться в непроводящем состоянии. Показано, что вероятность этого определяется диаметром наночастицы и степенью ее соединения с остальными частицами. Предположено, что учет перколяционных эффектов может существенно повысить чувствительность газовых сенсоров на основе нанопленок SnO_2 .

Ключевые слова: полупроводники, компьютерное моделирование, нанокомпактированный материал, газовые сенсоры.

1. Введение

Современная индустрия с каждым годом наращивает количество технологических процессов с использованием химических веществ повышенной опасности. Газовые сенсоры способны обнаруживать наличие токсичных или взрывоопасных веществ, что позволяет избежать потенциальных нежелательных последствий для работающих в зоне риска людей [1]. В последние десятилетия в качестве активных элементов для газовых сенсоров стали использовать различные наноматериалы. Так как основой механизма чувствительности являются химические реакции между активной поверхностью сенсора и газовыми молекулами, то наиболее востребованными являются материалы с большим соотношением поверхности к объему и с большой степенью пористости [2-5].

Порошок из наночастиц по своим свойствам является наиболее подходящим кандидатом на эту роль. Важным преимуществом является возможность его технически несложного и недорогого производства. Однако напрямую такой порошок использовать нельзя, так как компоненты сенсора должны быть механически стабильны для создания устойчивого контакта с электродами. Поэтому полученный нанодисперсный порошок спекают, превращая его в высокопористый материал.

Основной существующей здесь проблемой является зависимость сенсорных параметров от морфологии и состава используемого материала. Отметим, что физико-химические объяснения газовой восприимчивости до сих

пор разнятся, но, как правило, изменение электрической проводимости сенсорного материала связывают с захватом электронов абсорбирующей поверхностью. К примеру, переход электронов из зоны проводимости на абсорбирующийся кислород приводит к их уменьшению в полупроводниковой пленке, что повышает сопротивление в канале проводимости [1]. В зависимости от размера частиц и степени их соединения, между ними могут быть или проводящие контакты, или контакты типа барьера Шоттки, которые носители заряда способны преодолеть только посредством термоионной эмиссии [6]. Все это приводит к различному виду взаимосвязи между проводимостью и концентрацией определяемого газа.

2. Перколяционный подход

Систематические изучения связи между размером частиц и их проводимостью при взаимодействии с реагирующим газом были проведены в [7], которым для случая n -проводящих нанокристаллических материалов было показано, что их проводимость в зависимости от концентрации газа сильно увеличивается с уменьшением размера частиц. На основе проведенных далее исследований был сделан вывод о том, что в наноматериале должно наблюдаться большое число проводящих и соединенных между собой каналов. Такой вывод сразу приводит к перколяционной задаче [8, 9] и при таком подходе необходимо учитывать реальное строение структуры, а именно: вид соединения наночастиц, их размер и степень пористости [10, 11]. Некоторое число теоретических работ было посвящено перколяционному подходу для описания смешанных систем из n - и p -проводников [12-14]. Однако во всех проведенных ранее исследованиях считалось, что рассматриваемая система находится выше порога протекания. Количественные расчеты газо-индуцированной проводимости при компьютерном моделировании также были ограничены рассмотрением одного единственного контакта между частицами, который и должен был описывать поведение всего материала в целом [13]. При таком рассмотрении изначально предполагалось, что каждая частица и, следовательно, каждый контакт являются проводящими. Такой подход все же нельзя считать физически корректным, так как реальные системы обладают набором самых разных контактов с различной степенью соединения и различным сечением. При расчете проводимости сети из контактов между частицами необходимо проводить усреднение по проводимости контактов разного вида, что и ведет к перколяционным эффектам.

Будут они наблюдаться или нет, сильно зависит от электронной плотности и размера частиц. Если рассматривать частицы с размерами в

области от 20 до 70 нм, связанные в плотную трехмерную структуру, то в этом случае перколяционные эффекты большой роли не играют, так как все частицы будут проводящими и с большим числом ближайших соседей. Кроме этого часто при построении сенсоров используют пальчиковые электроды, которые по своей конструкции имеют большую ширину (несколько мм) и одновременно очень малое расстояние между собой [15]. Использование таких электродов сильно понижает порог протекания. Он может быть настолько мал, что система, несмотря на малые размеры частиц, приводящие к большому их количеству в изолированном состоянии, будет находиться выше порога перколяции и перколяционный переход становится в принципе невозможен.

3. Проводимость нанопленки SnO₂

Поликристаллические слои состоят из большого числа частиц самой разной величины. Использование различных экспериментальных методик позволяет влиять на виды контакта между частицами с различным диаметром контакта. На основе проведенного моделирования с использованием модели контакта только между двумя частицами можно сделать вывод, что понижение площади контакта между частицами SnO₂ менее 30 нм может существенно улучшить восприимчивость сенсора к опасным газам. Таким образом, расчеты подтверждают предположение об улучшении чувствительности рабочего слоя сенсора при уменьшении используемых частиц или площади контакта между ними.

На основе сокращения площади контакта, заметного изменения сопротивления можно достичь при меньшей концентрации определяемого газа. При размере частиц в 40 нм обеднение данной частицы свободными носителями заряда существенно повышает сопротивление рабочего слоя. Частицы такого размера можно рассматривать как своего рода канал (открытый или закрытый) между частицами большего размера. Показанное при расчетах улучшение чувствительности позволяет сделать некоторые прогнозы по построению более качественных сенсоров. Для этого необходимо использовать при создании рабочего слоя значительную фракцию частиц с размерами от 20 до 40 нм. Сформированные на этой основе каналы будут иметь очень малые размеры и могут легко перейти из изолированного состояния в проводящее состояние даже при небольшой концентрации газа реагента, существенно улучшая показатели такого сенсорного устройства.

Если величина сечения частицы лежит в области удвоенной дебаевской длины, то при определенных обстоятельствах открытый канал может уже и не образоваться (см. рис. 1). В этом случае сопротивление определяется сопротивлением обедненного слоя расположенного

перпендикулярно к оси соединяющей центры обеих частиц. Если размеры частиц менее удвоенной дебаевской длины, то, строго говоря, эффект смещения энергетических зон уже не наблюдается и плотность электронов во всем объеме наночастицы становится равномерной со значением n_d . Химическая абсорбция газа реагента приводит лишь к равномерному увеличению этой плотности.

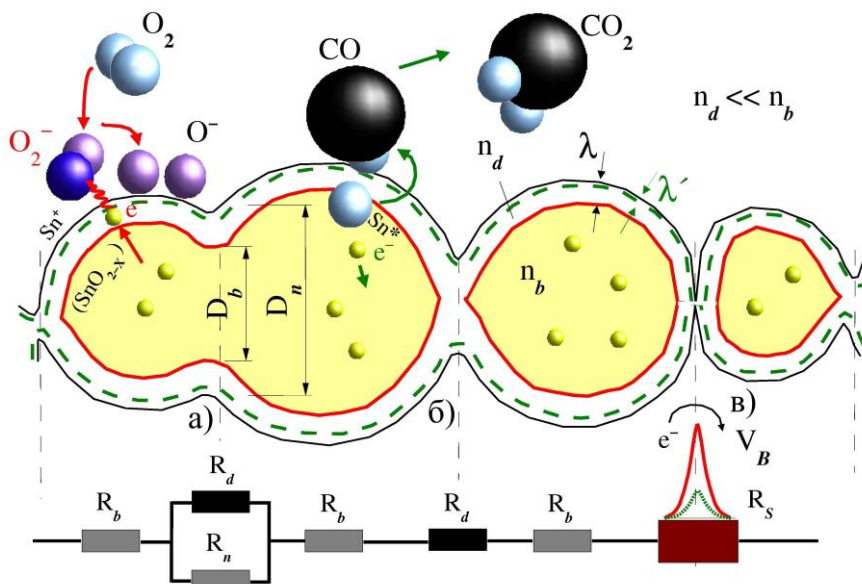


Рис. 1. Возможный вид соединения наночастиц: а) открытый канал; б) закрытый канал; в) двойной контакт Шоттки. На рисунке использованы следующие обозначения: n_b – объемная концентрация электронов, λ – толщина обедненного электронами поверхностного слоя, λ^- – толщина обедненного электронами поверхностного слоя после взаимодействия с газом реагентом, n_d – концентрация электронов в поверхностном слое, D_b – ширина области проводимости соединения частиц, D_n – ширина области проводимости отдельной частицы, R_b – проводящая зона; R_d – непроводящая зона, R_s – зона проводимости контакта Шоттки, R_n – зона проводимости открытого канала, V_B – внешнее напряжение.

На поверхности частицы электроны проводимости захватываются молекулами кислорода, что приводит к их ионизации и локализации на поверхности ($O_2 + 2e^- \rightarrow O_{2(ad)}^-$). Захваченные электроны более не способны участвовать в транспортных процессах и в отдельных случаях вся частица оказывается в таком, обедненном носителями зарядов состоянии, что обозначает ее изолированное состояние [16]. По этой причине сопротивление всей рассматриваемой системы в значительной мере определяется тем, сколько еще проводящих контактов в ней существует. Вероятность встретить частицу в проводящем состоянии сильно зависит от объема частицы и площади поверхности, непосредственно соприкасающейся с окружающей атмосферой. Согласно теории

перколяции в сети из участков с различным значением сопротивления должно существовать некое критическое число проводящих контактов для образования хотя бы единственного, проводящего пути в этой системе. При этом порог протекания будет сильно зависеть от вида кристаллической решетки, ее размерности и координационного числа.

Рис. 2 наглядно показывает перколяционный эффект на двумерной решетке из соединенных металлооксидных частиц. Основой для проводящей сети является наличие геометрического кластера из соединений между частицами соединяющего оба электрода. В чистой, воздушной атмосфере существует так много частиц в изолированном состоянии, так что соединяющий противоположные стороны системы проводящий кластер попросту отсутствует. С увеличением степени абсорбции газа реагента, к примеру CO , электроны из поверхностного слоя высвобождаются и возвращаются в глубь частицы, что может привести к спонтанному переходу частицы из изолированного в проводящее состояние. На основе таких переходов возможен рост общего, проводящего кластера системы (обозначен черным цветом).

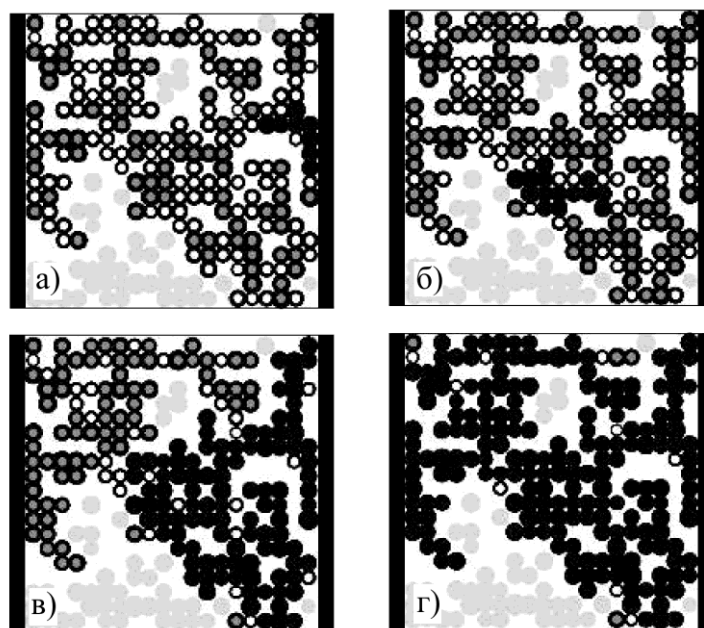


Рис. 2. Система из металлооксидных наночастиц. Черным цветом обозначены соединенные между собой частицы, формирующие общий проводящий кластер; темно-серым – проводящие частицы, относящиеся к изолированному кластеру.

При достижении критического значения степени абсорбции реагирующего газа, образуется соединяющий обе противоположные стороны системы кластер из проводящих наночастиц. С еще большим увеличением степени абсорбции величина проводящего кластера начинает стремительно увеличиваться. Из-за такого возрастания величины проводящего кластера дополнительно к изменению проводимости

отдельных контактов между наночастицами наблюдается значительное изменение проводимости уже всей системы.

4. Заключение

Для создания безопасных производственных процессов и бытовых условий часто необходимо контролировать концентрацию некоторых газов и летучих соединений. Таким образом, имеется большая потребность в системах способных четко определять наличие токсичных, взрывоопасных и других нежелательных газов. В последние годы рынок таких систем значительно вырос, что еще раз подтверждает их индустриальную значимость. Для детектирования газов созданы сенсоры самых разных видов: резисторные, оптические, термические, калориметрические, диэлектрические и т.д. Одним из наиболее широко распространенных типов сенсора является резисторный сенсор на основе металлооксидных соединений. Такие сенсоры отличаются высокой чувствительностью, прочностью, малыми размерами и массой и достаточно просты в производстве. Проведенные ранее исследования показали, что морфология рабочего слоя оказывает значительное воздействие на характеристики сенсора. Уменьшение среднего размера используемых частиц и плотности размещения должны приводить к повышенной чувствительности сенсора из-за увеличения соотношения поверхности к объему. Такой сенсор при концентрации газа ниже пороговой принципиально не может обладать проводимостью и может быть рассмотрен как обычный изолятор. Выше пороговой концентрации на основе перколяционных эффектов проводимость повышается в более значительной степени, чем при отсутствии таких эффектов. Таким образом, сенсор выше порога протекания оказывается более чувствительным, чем сенсор, построенный без перколяционных свойств. Порог протекания, соответствующий критической концентрации определяемого газа, можно контролировать с помощью среднего размера используемых частиц и с помощью степени пористости пленки. Оба данных параметра поддаются изменению и в случае прямых экспериментов.

Предложенные идеи могут быть использованы при проектировании сенсорных устройств нового поколения. Кроме использования идеи порога протекания для отдельных сенсоров имеется также возможность соединения многих сенсорных элементов, возможно даже на одной сенсорной заготовке, параллельно в единую мультисенсорную систему. При этом отдельные элементы должны иметь свой порог перколяции. В качестве сенсорного сигнала будет служить сопротивление отдельных элементов находящихся в проводящем состоянии, которое определяется концентрацией газа реагента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-48-190320).

Библиографический список:

1. Нанотехнологии в электронике / под. ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2015. – Вып. 3. – 476 с.
2. **Gruendler, P.** Chemische sensoren / P. Gruendler. – Berlin: Springer, 2004. – 295 p.
3. Optical chemical sensors / ed. by F. Baldini, A.N. Chester, J. Homola, S. Martellucci. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2006. – 535 p.
4. **Yong, Y.** Ag_7Au_6 cluster as a potential gas sensor for CO , HCN , and NO detection / Y. Yong, C. Li, X. Li et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – I. 13. – P. 7534-7540.
5. **Qin, Y.** Hierarchically porous CuO hollow spheres fabricated via a one-pot template-free method for high-performance gas sensors / Y. Qin, F. Zhang, Y. Chen et al. // Journal of Physical Chemistry C. C. – 2012. – V. 116. – I. 22. – P. 11994-12000.
6. **Dittrich, Th.** Thermal activation of the electronic transport in porous titanium dioxides / Th. Dittrich, J. Weidmann, V.Yu. Timoshenko et al. // Material Science and Engineering B. – 2000. – V. 69-70. – P. 489-493.
7. **Xu, C.** Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements / C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1991. – V. 3. – I. 2. – P. 147-155.
8. **Kohl, D.** Multisensor system for partial pressure ratios of gas species / D. Kohl, J. Kelleter // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1996. – V. 33. – I. 1-3. – P. 134-136.
9. **Göpel, W.** Ultimate limits in the miniaturization of chemical sensors / W. Göpel // Sensors and Actuators A: Physical. – 1996. – V. 56. – I. 1-3. – P. 83-102.
10. **Schierbaum, K.D.** Conductance, work function and catalytic activity of SnO_2 -based gas sensors / K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1991. – V. 3. – I. 3. – P. 205-212.
11. **Göpel, W.** SnO_2 sensors: current status and future prospects / W. Göpel, K.D. Schierbaum // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – V. 26. – I. 1-3. – P. 1-12.
12. **Savage, N.** Composite $n-p$ semiconducting titanium oxides as gas sensors / N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – V. 79. – I. 1. – P. 17-27.
13. **Kosemba, I.** The properties of strongly pressed tin oxide-based gas sensors / I. Kosemba, S. Szafran, J. Rynkowski, T. Paryjczak // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – V. 79. – I. 1. – P. 28-32.
14. **Yoon, D.H.** CO gas sensing properties of $ZnO-CuO$ composite / D.H. Yoon, J.H. Yu, G.M. Choi // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1998. – V. 46. – I. 1. – P. 15-23.
15. **Fleischer, M.** Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors / M. Fleischer, H. Meixner // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1998. – V. 52. – I. 1-2. – P. 179-187.
16. **Williams, D.E.** Microstructure effects on the response of gas-sensitive resistors based on semiconducting oxides / D.E. Williams, K.F.E. Pratt // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2000. – V. 70. – I. 1-3. – P. 214-221.