

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 SnO₂ ПЛЕНОК.

3. АНАЛИЗ ВОСПРИИМЧИВОСТИ SnO₂ СЕНСОРА

К УГАРНОМУ ГАЗУ

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/2017.9.397

Аннотация: В представленной работе исследована проводимость метало-оксидной пленки, состоящей из соединенных между собой наночастиц SnO₂, обусловленная взаимодействием определяемого газа (CO) с поверхностью полупроводникового слоя. Было выяснено, при каких условиях возможно наступление перколяционных эффектов и как они могут повлиять на чувствительность рассматриваемого газового датчика. Сделан вывод о том, что порог перколяции можно контролировать посредством параметров поддающихся прямому контролю.

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

1. Введение

Одной из наиболее важных практических областей применения наночастиц является создание на их основе различных сенсорных устройств. Именно в данном направлении в ближайшие годы ожидается основной технологический прорыв, что обусловлено исключительно подходящими для этого топологическими свойствами наночастиц. Хорошо известно, что сенсоры могут преобразовывать различные физические, биологические или химические воздействия в электрические сигналы. Чуть более 50 лет назад было открыто, что абсорбция газа полупроводниковой поверхностью приводит к изменению электрической проводимости полупроводников. Это явление стало основой для технического производства различных газо-чувствительных сенсоров, которые служат, к примеру, для индикации токсичных или взрывоопасных газов [1].

Оксид олова наравне с оксидом цинка является сейчас одним из самых популярных наноматериалов, который исследуется при разработке газовых датчиков на основе полупроводниковых оксидов металлов [2-5]. Подводя краткий итог анализу литературы, можно констатировать, что основные успехи в использовании наноструктур оксида олова связаны с определением оксида углерода, этанола, сероводорода, аммиака и некоторых других легколетучих органических соединений. Типичные протекающие в этих случаях реакции будут рассмотрены на примере оксида углерода.

Оксид углерода (CO) является ядовитым бесцветным газом, не имеющим запаха и способным к воспламенению. Оксид углерода воздействует на человека своей способностью связываться с гемоглобином. Уже концентрация в 0,006 % (двукратное превышение нормы) вызывает пониженную трудоспособность, слабость и головную боль. Также часто наблюдаются несчастные случаи на производстве связанном с различного рода процессами горения. Все это требует создания недорогих и эффективных систем способных реагировать на опасную концентрацию CO в воздухе.

2. Результаты моделирования

Исследуем компьютерную модель при различной вероятности p_b заполнения связей на двумерной решетке 100×100 частиц, что соответствует разной степени пористости рабочего слоя SnO_2 . Также в качестве одного из основных изменяемых параметров будет использован средний размер \bar{D}_p составляющих данный слой наночастиц. Все вычисления будут проведены при различной концентрации определяемого моделируемым сенсором газа, как функции плотности его абсорбции на поверхности N_r , начиная от случая чистой воздушной атмосферы ($N_r = 0$), до конечного состояния 100 % газовой атмосферы ($N_r = N_r^{(0)} = 3,5 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$). В качестве газа реагента рассматривается оксид углерода CO , для которого зависимость степени абсорбции на проводимость носит более простой характер, чем для оксидов азота.

Анализ экспериментальных данных показал, что в реально существующих системах (см. рис. 1) размер частиц распределен согласно логарифмическому закону [6]. Из-за ионной абсорбции кислорода электроны проводимости оказываются локализованными на поверхности частицы и уже не способны к переносу электрического заряда. С увеличением концентрации определяемого газа (CO), т.е. с увеличением N_r , такие захваченные электроны высвобождаются и перемещаются вглубь наночастицы, увеличивая число свободных носителей заряда. С изменением N_r изменяется также число доступных позиций в бесконечном кластере, что одновременно с изменением числа электронов участвующих в случайном движении, приводит к значительным колебаниям числа переносчиков заряда $N(N_r)$ на бесконечном кластере.

Рис. 2 показывает определяемую реагирующим газом проводимость как функцию степени покрытия поверхности N_r химически абсорбируемым газом. Для частиц достаточно большого размера и

большой плотности размещения ($p_b = 1,0$) заметно лишь незначительное увеличение проводимости с ростом N_r . Изменение проводимости здесь определяется слабым изменением проводимости связей между частицами, так как все соединения оказываются проводящими даже при $N_r = 0$. Только при очень малых размерах частиц или большой степени пористости нанопленки перколяционные эффекты начинают проявляться в значительной степени.

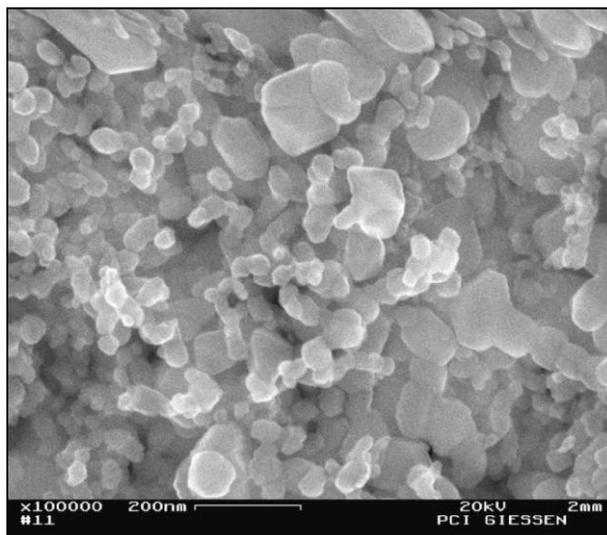


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности SnO_2 при увеличении в 100000 раз. Данные предоставлены группой Prof. Dr. D. Kohl (Universität Giessen, Germany).

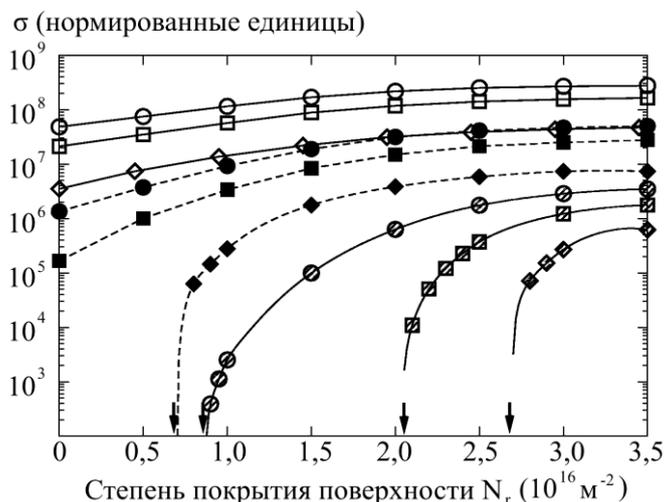


Рис. 2. Изменение проводимости SnO_2 с ростом степени абсорбции угарного газа N_r . $\bar{D}_p = 50$ нм (открытые символы), $\bar{D}_p = 30$ нм (заполненные символы), $\bar{D}_p = 12$ нм (штрихованные символы), $p_b = 0,6$ (соответствует символ \diamond), $p_b = 0,8$ (соответствует символ \square), $p_b = 1,0$ (соответствует символ \circ), где p_b обозначает вероятность наличия проводящей связи между соседними частицами. Стрелкой показан порог протекания.

Основным условием принципиального нахождения системы из наночастиц в проводящем состоянии является $p_b > p_{b,c} = 0,59$. Исходя из этого, максимальная степень пористости пленки составляла $p_b = 0,6$. В системе, состоящей преимущественно из очень малых наночастиц, перколяционные эффекты играют наиболее существенную роль. Так при $\bar{D}_p = 12$ нм и $p_b = 1,0$ уже степень покрытия поверхности оксидом углерода $N_r = 0,86 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ является критической. То есть при такой концентрации CO в системе из соединенных между собой наночастиц формируется, по крайней мере, один проводящий канал между электродами сенсора определяющий, таким образом, порог детектирования газа. Должна быть достигнута определенная концентрация газа, прежде чем измерительные приборы будут в состоянии определить возникающее изменение проводимости полупроводниковой пленки. Выше порога детектирования заметно сильное изменение проводимости. Такое повышение зависит от степени пористости системы и порога детектирования. Чем выше является порог, тем более заметным будет и изменение проводимости.

В случае перколяционных эффектов в изменение проводимости вносят вклад два основных механизма: а) сильное изменение локальной проводимости в месте контакта частиц; б) образование дополнительных проводящих каналов.

На рис. 3 приведена зависимость между средним размером моделируемых частиц и критической степенью абсорбации CO , соответствующей порогу протекания системы. Порог протекания также как и на рис. 2 обозначен стрелочкой. Из приведенного рисунка можно сделать вывод о том, что чем меньше средний размер частицы или чем более пористой является структура, тем более высокой должна быть концентрация газа в атмосфере для достижения срабатывания сенсорного устройства на основе диоксида олова. Существование порога протекания обозначает, прежде всего, существование ограничения на определяемую степень концентрации газа. Такой сенсор при концентрации газа ниже пороговой принципиально не может обладать проводимостью и может быть рассмотрен как обычный изолятор [7]. 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.

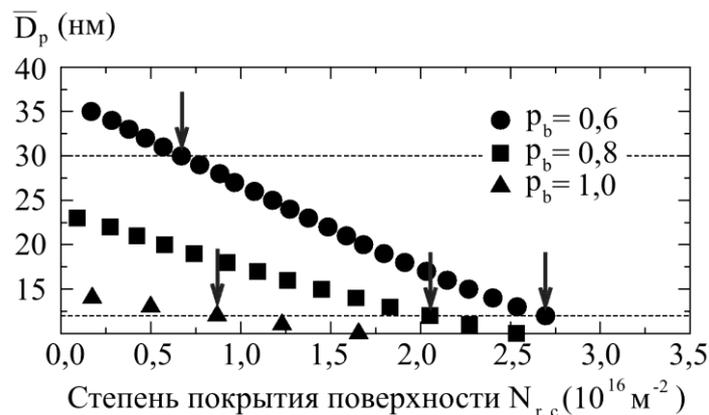


Рис. 3. Средний размер частиц \bar{D}_p при котором происходит формирование проводящего канала при критической степени абсорбции угарного газа $N_{r,c}$. Показаны случаи $p_b = 0,6$, $p_b = 0,8$, $p_b = 1,0$. Стрелкой показан порог протекания из рис. 2.

Порог перколяции сильно зависит от размерности сети соединенных частиц, от типа решетки и от среднего координационного числа частиц определяющего степень соединения (спекания) частиц между собой. Исходя из этого, была рассчитана критическая степень покрытия $N_{r,c}$ определяемого газа для трехмерной сети. При расчете использовалась ГПУ решетка с координационным числом 12 и как в случае двухмерной сети оба конца имеющейся связи рассматривались как центры соединенных частиц. При этом система была заполнена связями с такой плотностью (степенью пористости), чтобы было достигнуто реальное координационное число для системы из частично связанных между собой наночастиц. Такое реальное значение координационного число может быть получено при рассмотрении морфологии слоя с помощью электронного микроскопа. При таких экспериментах было показано, что отдельно взятая частица в большинстве случаев соединена лишь с тремя или четырьмя соседями.

Из-за трехмерности сформированной при моделировании структуры получаемый порог протекания должен быть значительно ниже. Это означает, что должны быть использованы еще более мелкие по сравнению с двухмерным случаем наночастицы для достижения видимого перколяционного эффекта. На рис. 4 показана критическая концентрация газа в зависимости от среднего размера использованных частиц при различном среднем координационном числе, лежащим в интервале от 3 до 4. Можно отчетливо видеть, что с большей степенью соединения частиц (большим координационным числом), критическая концентрация $N_{r,c}$ существенно понижается. К примеру, трехмерная система со средним координационным числом 3,6 и средним размером частицы в 10 нм уже в

случае чистой воздушной атмосферы ($N_r = 0$) находится выше порога протекания.

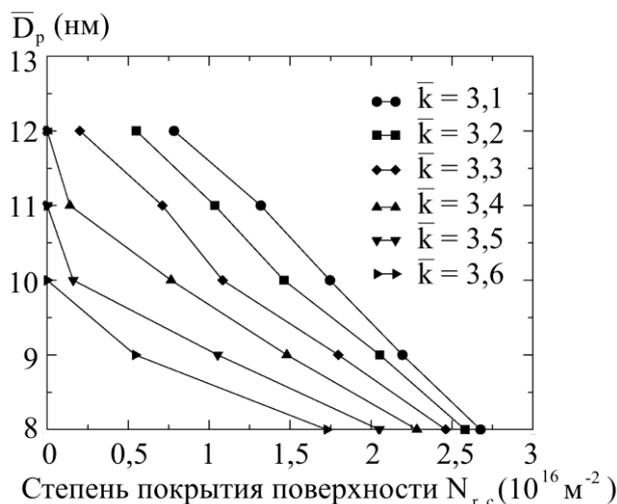


Рис. 4. Критическая концентрация $N_{r,c}$ для трехмерной ГПУ системы с большой степенью пористости (k – координационное число).

Однако частицы столь малого размера очень сложно подготовить технически, так что систему с наличием перколяционных эффектов технологически более выгодно изготавливать в виде тонкой квазидвухмерной пленки. Такая структура может быть получена с использованием в качестве основы больших частиц с малой температурой плавления (SiO_2 или Al_2O_3) на которых наносится слой газовосприимчивых частиц образующих практически двухмерную пористую сеть.

3. Заключение

В данной работе была исследована проводимость метало-оксидной пленки SnO_2 обусловленная взаимодействием определяемого газа (CO) с поверхностью данного слоя. Исходя из имеющихся экспериментальных данных, была создана модель, учитывающая широкий спектр распределения размера частиц и их проводимости. Далее в рамках данной модели было выяснено, при каких условиях возможно наступление перколяционных эффектов и был сделан вывод, что эффекты такого рода в газо-чувствительных метало-оксидных пленках определяются в первую очередь размерами используемых частиц. В частицах с размером менее критического из-за ионной абсорбции кислорода на поверхности все свободные носители заряда оказываются захваченными, так что частица полностью будет находиться в изолированном состоянии. С ростом концентрации определяемого газа вследствие его химической абсорбции захваченные ранее кислородом электроны высвобождаются, что приводит

к росту числа наночастиц в проводящем состоянии. В зависимости от среднего размера частиц, плотности их размещения и размерности рабочего слоя сенсора перколяционные эффекты начинают проявляться при различной концентрации газа реагента. Системы, состоящие из частиц достаточно большого размера ($> 30-50$ нм), таких перколяционных свойств не проявляют, показывая только лишь слабую сенсорную чувствительность на определяемый газ, так как в этом случае проводимость системы изменяется очень слабо. Порог перколяции означает, прежде всего, предельную концентрацию газа, которую способен распознать сенсор. Выше этого порога проводимость рабочего слоя повышается стремительно до нескольких десятков раз и достигает насыщения при очень значительной газовой концентрации. Порог детектирования или порог перколяции можно контролировать посредством параметров поддающихся прямому контролю. Это может быть средний размер применяемых частиц, плотность их размещения (координационное число) и размерность рабочего слоя. Таким способом могут быть реализованы сенсоры, чувствительность которых будет значительно превышать чувствительность имеющихся в настоящее время сенсорных устройств.

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. **Ying, Z.** SnO_2 nanowhiskers and their ethanol sensing characteristics / Z. Ying, Q. Wan, Z.T. Song, S.L. Feng // Nanotechnology. – 2004. – V. 5. – № 11. – P. 1682-1684.
3. **Shi, S.** Ultrahigh ethanol response of SnO_2 nanorods at low working temperature arising from La_2O_3 loading / S. Shi, Y. Liu, Y. Chen et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 140. – I. 2. – P. 426-431.
4. **Fields, L.L.** Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt / L.L. Fields, J.P. Zhang, Y. Cheng, P. Xiong // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – I. 26. – P. 263102-1-263102-3.
5. **Thong, L.V.** On-chip fabrication of SnO_2 -nanowire gas sensor: The effect of growth time on sensor performance / L.V. Thong, N.D. Hoa, D.T.T. Le et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V. 146. – I. 1. – P. 361-367.
6. **Jin, Z.** Application of nano-crystalline porous tin oxide thin film for CO sensing / Z. Jin, H.-J. Zhou, Z.-L. Jin et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1998. – V. 52. – I. 1-2. – P. 188-192.
7. **van Vliet, C.M.** Responsivity and noise in illustrative solid-state chemical sensors / C.M. van Vliet // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – V. 24. – I. 1-3. – P. 6-16.