

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЁВ ШИРОКОЗОННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ АДсорбЦИИ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ
ГАЗОВ - ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА**

Н.А. Клычков, Д.В. Курмашева, В.В. Симаков, И.В. Синёв

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского»,
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83
nklychkov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424

Аннотация: В работе представлены результаты исследования отклика сенсоров газа на основе газочувствительных слоёв $Cu:SnO_2$ к парам этанола, ацетона и 2-пропанола. Измерены концентрационные зависимости отклика сенсора в различных температурных режимах для определения оптимальных режимов функционирования. Экспериментально определена температурная зависимость отклика сенсоров к парам анализируемых веществ. Зависимость теоретически обоснована с помощью предложенной математической модели, основанной на рассмотрении процессов переноса носителей заряда через потенциальные барьеры зерен поликристаллической полупроводниковой пленки в среде, содержащей кислород и анализируемый газ - восстановитель. В рамках модели, предполагается наличие для каждого сорта газа на поверхности SnO_2 собственных центров адсорбции. В работе показано, что модель может быть использована для расчета и прогнозирования результатов измерений газочувствительности сенсоров на основе активных слоев поликристаллических полупроводников. Результаты расчетов подтверждают, что такие энергетические параметры как глубина залегания примесного уровня и энергия связи с поверхностью индивидуальны для каждого вещества.

Ключевые слова: детектирование паров органических веществ, полупроводниковый сенсор газа, диоксид олова, температурная зависимость отклика, диссоциативная адсорбция.

1. Введение

Задача улучшения селективности, отклика и снижения рабочей температуры датчиков газа на основе широкозонных полупроводников, (например, ZnO , WO_3 , SnO_2 , TiO_2) и композитов на их основе является открытой и представляет интерес, как для фундаментальных, так и научно-прикладных исследований [1-4]. Активный слой тонкопленочного сенсора состоит, как правило, из поликристаллических зерен с характерными размерами около 10-500 нм. На поверхности зерен происходит адсорбция частиц из газовой фазы на незанятые центры адсорбции в нейтральной и/или заряженной форме. В результате заряженной хемосорбции частиц газа на поверхности материала в его запрещенной зоне индуцируются электронные состояния акцепторного и/или донорного типа. Таким образом, адсорбция газов вызывает перераспределение заряда в полупроводнике. Так, например, адсорбированные на SnO_2 частицы

кислорода захватывают электроны из приповерхностного слоя, что приводит к возникновению приповерхностной области, обедненной основными носителями заряда. Механизм чувствительности к восстанавливающим газам (например, CO , H) в общем случае сводится к окислительно-восстановительным поверхностным реакциям газа восстановителя с ионами кислорода, в результате которых происходит изменение электрохимического потенциала (уровня Ферми) [5-7]. Таким образом, адсорбция частиц из газовой фазы приводит к изменению проводимости пленки.

На уровень отклика сенсоров к каждому конкретному веществу влияет совокупное действие факторов, которые определяются как электронными процессами взаимодействия объема полупроводника с его поверхностью, так и параметрами газовой среды, в которой функционирует сенсор. К объемным параметрам материала относят степень его легирования, глубину залегания донорных и/или акцепторных уровней, а также степень их ионизации. Также к объемным параметрам можно отнести вид материала, от которого зависит ширина запрещенной зоны, диэлектрическая проницаемость, эффективная масса носителей заряда, характеристическая длина экранирования и т.д. Такие параметры, как количество центров адсорбции, геометрия контакта полупроводника с газовой фазой, наличие поверхностных состояний и изгиб энергетических зон относятся к факторам, определяемым состоянием поверхности. К факторам внешней среды, как правило, относят температуру среды, её состав, освещенность, а также каталитическую активность компонентов. Особое влияние на функционирование сенсоров играет уровень влажности [8-10].

Таким образом, для получения сенсоров с контролируемыми параметрами необходимо понимание фундаментальных процессов, происходящих на границе раздела полупроводник – газовая фаза. Ввиду этого, разработка и совершенствование математической модели, описывающей отклик полупроводниковых сенсоров газа, является актуальным и научно обоснованным исследованием.

2. Методика эксперимента и образцы

Образцы пленок изготавливались с помощью реактивного магнетронного распыления смешанной мишени CuO/SnO_2 по технологии, описанной в работе [11]. С помощью лабораторной установки, которая представлена на рис. 1, исследовался отклик сенсоров к парам этанола, 2-пропанола и ацетона. Управление элементами системы установки осуществлено в едином программном комплексе LabVIEW.

Образец помещался в измерительную камеру и прогревался при температуре $400^\circ C$ в течение 10 минут в потоке синтетического воздуха

перед каждым экспериментом для снижения влияния предыстории образца. Затем, нагреватель охлаждался до заданной температуры, а образец выдерживался до достижения стационарного уровня проводимости. Синтетический воздух из генератора (1), поступал в газосмесительную систему и смешивался с насыщенными парами детектируемого вещества в заданных пропорциях. Изменение концентрации паров анализируемых веществ достигалось регулировкой соотношения потоков газов. Суммарный расход газов на протяжении всего эксперимента составлял 100 мл/мин.

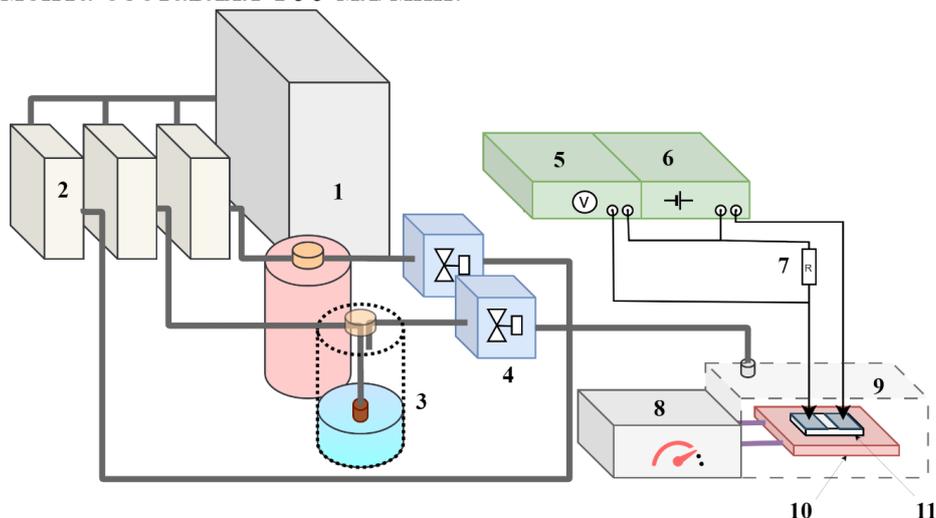


Рис. 1. Многозадачная лабораторная система для исследования электрических характеристик полупроводниковых сенсоров газа. Здесь 1 – ГЧВ-1.2-3.; 2 – MFCs Bronkhorst; 3 – барботеры; 4 – ЭМ клапаны; 5 – DMM Keithley 2000; 6 – PSP 603; 7 – нагрузочное сопротивление; 8 – ПИД регулятор температуры; 9 – измерительная камера; 10 – керамический нагреватель; 11 – сенсор с контактной системой.

Для исследования отклика сенсора пары веществ напускались в камеру до достижения стационарного уровня проводимости пленки. Затем, камера продувалась синтетическим воздухом до восстановления проводимости пленки до первоначального уровня в синтетическом воздухе. Отклик определялся как относительное изменение проводимости пленки:

$$S = (G - G_0) / G_0, \quad (1)$$

где G – проводимость пленки в парах пробы; G_0 – проводимость пленки на воздухе.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментально установлен воспроизводимый отклик сенсоров к исследуемым веществам. На рис. 2 изображена динамика отклика сенсора к парам этанола при 350°C концентрацией 30% от насыщенного пара.

При воздействии всех исследуемых веществ наблюдался рост

проводимости при напуске проб относительно уровня сухого воздуха, что указывает на n-тип отклика. Измерены концентрационные зависимости отклика сенсоров к парам этанола, 2-пропанола и ацетона при 350°C. Экспериментальные данные подтверждены расчетами, выполненными с помощью математической модели, сформулированной на основе работы [12] и представлены на рис. 3 а.

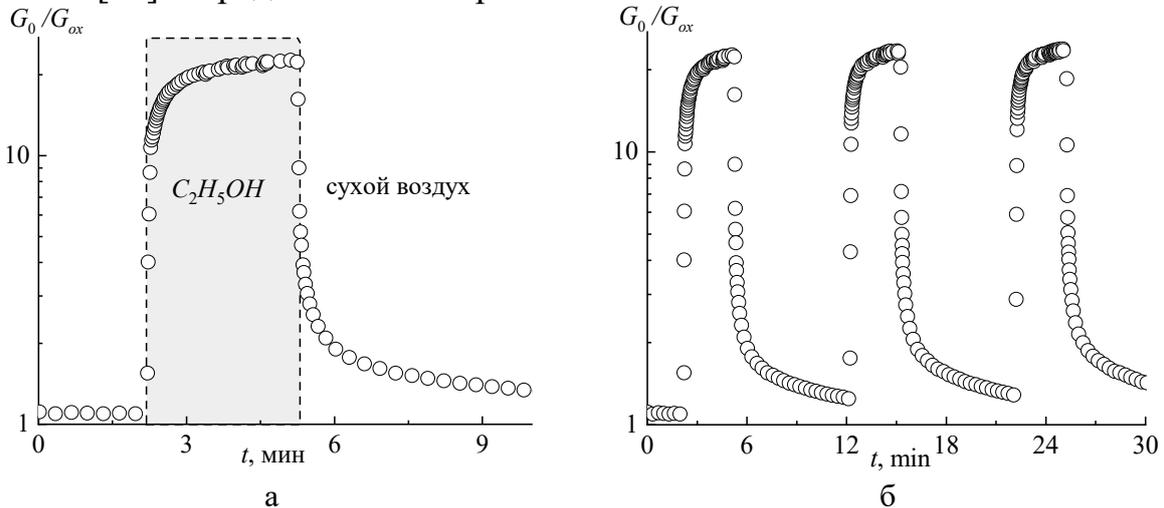


Рис. 2. Динамика отклика сенсора к единичному (а) и последовательному импульсному напуску паров этанола (б) с последующей продувкой камеры сухим воздухом.

В данной работе рассматривалась система, состоящая из двух идентичных, приведенных в контакт зерен SnO_2 . Механизмом переноса заряда предполагалось преодоление электронами потенциального барьера между зернами. Изгиб энергетических зон рассчитывался с помощью численного решения уравнения Пуассона методом Ньютона. Уравнения баланса для частиц кислорода в трех конфигурациях и частиц газ-восстановителя решались итерационно, с помощью метода Гаусса с выбором главного элемента. Предполагалось, что частицы газа адсорбируются на те же центры, что и кислород. Степень заполнения поверхности для каждого типа газа явно выражена из уравнения адсорбционно-десорбционного баланса:

$$\theta_{ox_i} = (1 - \sum_{i \in \Omega} \theta_{ox_i} - \theta_a - \theta_{gas}) \frac{\psi_{ox_i}'}{(1 - f_{a_i})}, \quad (1)$$

$$\theta_{gas} = (1 - \sum_{i \in \Omega} \theta_{ox_i} - \theta_a - \theta_{gas}) \frac{\psi_{gas}}{(1 - f_d)}, \quad (2)$$

где $\theta_{ox_i} = N_i / N_s$ – степень заполнения поверхности молекулярным кислородом i -й конфигурации, N_i – поверхностная плотность адсорбированных частиц, θ_{gas} – степень заполнения поверхности детектируемым газом, N_s – поверхностная плотность центров

адсорбции, $\psi_j = \alpha_j P_j / \nu \exp(-Q_j/k_b T)$ – нормированный на скорость десорбции параметр, α_j, P_j, Q_j – кинетический коэффициент изотермы Ленгмюра, парциальное давление и теплота десорбции j -го вещества соответственно, $k_b T$ – энергия электронов на поверхности полупроводника, ν – характеристическая частота фонона, γ^{-1} – количество центров адсорбции, занимаемых частицей, f_a, f_d – вероятность ионизации акцепторного и донорного уровня соответственно, Ω – множество конфигураций молекулярного кислорода.

Степень заполнения поверхности кислородом в атомарной форме в рамках модели поддерживается за счет диссоциации молекулярного, поэтому

$$A\theta_{\text{ox}_2}^2 = \theta_a^2 + \theta_a\beta, \quad (3)$$

где θ_a – степень заполнения поверхности атомарным кислородом, A, β – коэффициент диссоциации молекулярного кислорода и коэффициент десорбции атомарного кислорода соответственно.

Краевым условием задачи являлась электронейтральность системы контактирующих зерен:

$$2 \cdot \int_V \left(\sum_{i \in \Delta} N_{D_i}^+(x) - n(x) \right) dx = N_s \left(\theta_{\text{gas}} f_d - \sum_{i \in \Omega} \theta_{\text{ox}_i} f_{a_i} - \theta_a f_a \right), \quad (4)$$

где N_D^+ – концентрация ионизованных донорных примесей в зерне, Δ – множество донорных примесей, n – концентрация электронов в зоне проводимости.

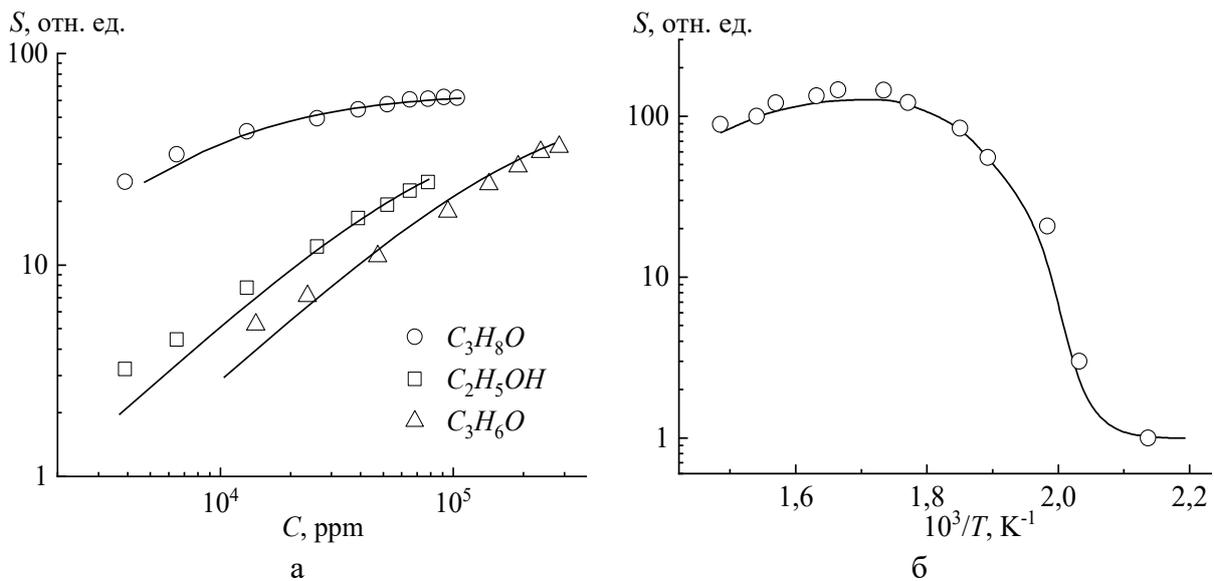


Рис. 3. Экспериментальные и теоретические зависимости: отклика сенсора к парам этанола, 2-пропанола и ацетона при 350°C (а) и отклика к насыщенным парам 2-пропанола от температуры (б).

На рис. 3 б представлена расчетная и экспериментальная температурная зависимость отклика сенсоров к парам 2-пропанола. С ростом температуры наблюдалось увеличение значений отклика к веществам в исследуемом диапазоне концентраций. Анализ вклада компонент показал, что чувствительность сенсора возрастает вместе с увеличением концентрации атомарной формы кислорода.

Для аппроксимации зависимостей, изображенных на рис. 3 а, использовались параметры, характеризующие каждый тип газ-восстановителя (молекулярная масса, парциальное давление, температура) при прочих неизменных параметрах модели. Энергетические параметры газов, такие как энергия связи Q_d и глубина залегания донорных уровней на поверхности E_d подобраны эмпирически и составили $E_d = 0,4, 0,65, 0,45$ эВ, $Q_d = 1,07, 0,94, 0,9$ эВ для этанола, 2-пропанола и ацетона соответственно.

4. Заключение

Изготовлены образцы тонких пленок на основе $SnO_2:CuO$ методом магнетронного распыления. Измерен отклик пленок к парам этанола, 2-пропанола и ацетона различной концентрации, а также температурная зависимость отклика к 2-пропанолу. Экспериментальные данные теоретически объясняются в рамках предложенной математической модели поликристаллических слоёв диоксида олова. Расчеты показали, что исследуемые вещества обладают различной энергией связи с поверхностью. Установлено, что их хемосорбция частиц из газовой фазы приводит к возникновению в запрещенной зоне примесных уровней донорного типа, имеющих различающиеся глубины залегания. Установленное различие энергетических параметров может быть использовано для распознавания веществ с помощью обработки сигналов систем хеморезистивных датчиков.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00134).

Библиографический список:

1. **Dong, Z.M.** Preparation of hollow SnO_2/ZnO cubes for the high-performance detection of VOCs / Z.M. Dong, Q. Xia, H. Ren et al. // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – I. 3. – P. 4650-4658. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.352.
2. **Li, G.** Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO_2 gas sensor / G. Li, H. Zhang, L. Meng et al. // *Science Bulletin*. – 2020. – V. 65. – I. 19. – P. 1650-1658. DOI: 10.1016/j.scib.2020.05.027.
3. **Ambardekar, V.** Understanding on the hydrogen detection of plasma sprayed tin oxide/tungsten oxide (SnO_2/WO_3) sensor / V. Ambardekar, T. Bhowmick, P.P. Bandyopadhyay // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – I. 33. – P. 15120-15131. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.005.
4. **Gan, L.** Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO_2 thin film with porous structure / L. Gan, C. Wu,

- Y. Tan et al. // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – V. 585. – P. 729-733. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.161.
5. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
6. **Liu, J.** Size effect and comprehensive mathematical model for gas-sensing mechanism of SnO₂ thin film gas sensors / J. Liu, J. Lv, H. Xiong, Y. Wang, G. Jin, Z. Zhai, C. Fu, Q. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 898. – Art. № 162875. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162875.
7. **Yamazoe, N.** Receptor function and response of semiconductor gas sensor / N. Yamazoe, K. Shimano // *Journal of Sensors*. – 2009. – V. 2009. – Art. № 875704. – 21 p. DOI: 10.1155/2009/875704.
8. **Korotcenkov, G.** Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors / G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, J.R. Stetter // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – V. 122. – I. 2. – P. 519-526. DOI: 10.1016/j.snb.2006.06.025.
9. **Mamat, M.H.** Heterojunction of SnO₂ nanosheet/arrayed ZnO nanorods for humidity sensing / M.H. Mamat, A.S. Ismail, N. Parimon et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – V. 288. – Art. № 126436. – 16 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126436.
10. **Jiang, B.** Separated detection of ethanol and acetone based on SnO₂-ZnO gas sensor with improved humidity tolerance / B. Jiang, T. Zhou, L. Zhang, J. Yang et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2023. – V. 393. – Art. № 134257. – 14 p. DOI: 10.1016/j.snb.2023.134257.
11. **Корабель, М.Д.** Принципы создания виртуальной мультисенсорной системы для распознавания газовых смесей / М.Д. Корабель, И.В. Синев, Д.А. Шикунови др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 827-835. DOI 10.26456/pcascnn/2020.12.827.
12. **Симаков, В.В.** Неаддитивное влияние паров воды и освещения на проводимость пленки диоксида олова при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синев, С.Б. Вениг // *Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика*. – 2018. – Т. 26. – Вып. 6. – С. 48-58. DOI: 10.18500/0869-6632-2018-26-6-48-58.

References:

1. Dong Z.M., Xia Q., Ren H. et al. Preparation of hollow SnO₂/ZnO cubes for the high-performance detection of VOCs, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 3, pp. 4650-4658. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.352.
2. Li G., Zhang H., Meng L. et al. Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO₂ gas sensor, *Science Bulletin*, 2020, vol. 65, issue 19, p. 1650-1658. DOI: 10.1016/j.scib.2020.05.027.
3. Ambardekar V., Bhowmick T., Bandyopadhyay P.P. Understanding on the hydrogen detection of plasma sprayed tin oxide/tungsten oxide (SnO₂/WO₃) sensor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, issue 33, pp. 15120-15131. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.005.
4. Gan L., Wu C., Tan Y. et al. Oxygen sensing performance of Nb-doped TiO₂ thin film with porous structure, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 585, pp. 729-733. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.161.
5. Simakov V., Voroshilov A., Grebennikov A. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 137, issue 2, pp. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
6. Liu J., Lv J., Xiong H. et al. Size effect and comprehensive mathematical model for gas-sensing mechanism of SnO₂ thin film gas sensors, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 898, art. no. 162875, 9 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162875.
7. Yamazoe N., Shimano K. Receptor function and response of semiconductor gas sensor, *Journal of Sensors*, 2009, vol. 2009, art. 875704, no. 21 p. DOI: 10.1155/2009/875704.
8. Korotcenkov G., Blinov I., Brinzari V., Stetter J.R. Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 122, issue 2, pp. 519-526. DOI: 10.1016/j.snb.2006.06.025.
9. Mamat M.H., Ismail A.S., Parimon N. et al. Heterojunction of SnO₂ nanosheet/arrayed ZnO nanorods for humidity sensing, *Materials Chemistry and Physics*, 2022, vol. 288, art. no. 126436, 16 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126436.
10. Jiang B., Zhou T., Zhang L. et al. Separated detection of ethanol and acetone based on SnO₂-ZnO gas sensor with improved humidity tolerance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, vol. 393, art. no. 134257, 14 p. DOI: 10.1016/j.snb.2023.134257.
11. Korabel M.D., Sinev I.V., Shikunov D.A. et al. Printsipy sozdaniya virtual'noj mul'tisensornoj sistemy dlya raspoznavaniya gazovykh smesej [Principles of creating a virtual multi-sensor system for recognition gas

mixtures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 827-835. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827. (In Russian).

12. Simakov V.V., Sinev I.V., Venig S.B. Neadditivnoe vliyanie parov vody i osveshcheniya na provodimost' plenki dioksida olova pri komnatnoj temperature [Non-additive influence of water vapor and lighting on the conductivity of tin dioxide film at room temperature], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Prikladnaya nelinejnaya dinamika [Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics]*, 2018, vol. 26, issue 6, pp. 48-58. DOI: 10.18500/0869-6632-2018-26-6-48-58. (In Russian).

Original paper

**MATHEMATICAL MODELING THE POLYCRYSTALLINE LAYERS
CONDUCTIVITY OF WIDE-BANDGAP SEMICONDUCTORS DURING ADSORPTION
ON THEIR SURFACE OF GASES-REDUCERS IN THE PRESENCE OF OXYGEN**

N.A. Klychkov, D.V. Kurmasheva, V.V. Simakov, I.V. Sinev

Saratov State University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424

Abstract: The results of the response study of gas sensors based on gas-sensitive layers $Cu:SnO_2$ to ethanol, acetone, and 2-propanol vapors are presented. Sensor response concentration dependencies are measured at different temperatures to determine optimal operating modes. Experimental temperature dependence of the sensors response to the vapors of the analyzed substances are determined. The dependence is theoretically substantiated by a proposed mathematical model based on consideration of the processes of transfer of charge carriers through the potential barrier grains of a polycrystalline semiconductor film in an oxygen-containing medium and the reducing gas to be analyzed. It is assumed that each type of gas on the surface of SnO_2 has its own adsorption centers. The work shows that the model can be used to calculate and predict the gas sensitivity measurements of sensors based on the active layers of polycrystalline semiconductors. The results of the calculations confirm that such energy parameters as the depth of the energy level and the desorption energies are individual for each substance.

Keywords: organic matter vapor detection, semiconductor gas sensor, tin dioxide, temperature response dependency, dissociative adsorption.

Клычков Никита Александрович – аспирант 1-го года обучения, Институт физики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Курмашева Диана Викторовна – студент 1 курса магистратуры кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Nikita A. Klychkov – 1st year postgraduate, Physics Institute, Saratov State University

Diana V. Kurmasheva – 1st year graduate student, Materials Sciences and Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Ilya V. Sinev – Ph. D., Docent, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 02.09.2023; после рецензирования/ revised: 09.10.2023; принята/accepted: 12.10.2023.