УДК 621.315.592:537.312

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА К ПАРАМ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

А.Ю. Ляшков.
Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара.

Results over of design of sensitiveness of conductivity of the ceramic system are brought on the basis of oxide of zinc to the pairs of ethyl spirit. Use in the model of ideas about a presence on the surface of ZnO simultaneously two forms of the ionized oxygen - molecular O_2^- and atomic O^- allows adequately to describe the experimentally looked after difficult dependences of size of response on time. Design results well comport with experimental data.

Keywords: *mathematical design, gas sensetivity, touch-control, oxide of zinc, ethanol, adsorption.*

Введение

Задача изучения и использования газочувствительных свойств металлоксидных керамических структур является одним из актуальных направлений современной физики и электроники поверхности твердого тела.

Математическое моделирование как исследовательский метод успешно применяется в современной физике, химии и других естественных науках. С его помощью решаются задачи, зачастую невыполнимые другими средствами. В качестве конкретных направлений моделирования молекулярно-электронных явлений, протекающих в газочувствительных сенсорах при детектировании активных газов можно выделить следующие: 1) количественная проверка адекватности принятых представлений о механизмах газовой чувствительности конкретных материалов; 2) получение численных оценок физических параметров указанных процессов; 3) прогнозирование возможности оптимизации исследуемого сенсорного материала.

1. Постановка задачи

Задачей работы являлась проверка адекватности представлений о взаимодействии паров этилового спирта с молекулярной и атомарной формами кислорода хемосорбированного на поверхности оксида цинка.

Расчеты выполнены в программном пакете SMath Studio.

2. Основной материал и результаты

2.1. Расчет параметров слоя хемосорбированного кислорода

Ширина запрещенной зоны оксида цинка (E_g) 3,2 эВ (при T = 300 K) [1]. На основании этого ZnO должен был бы являться диэлектриком. Однако, материал не является стехиометрическим и содержит большое количество атомов межузельного цинка и вакансий кислорода, которые образуют донорные уровни в запрещенной зоне. Их общая концентрация (N_d) – 10^{16} – 10^{19} см$^{-3}$ [1-2]. Расчеты показывают, что в интервале температур до 1000 K оксид цинка можно считать примесным полупроводником n-типа.

Известно [3-4], что высота энергетического барьера (Y) между кристаллитами нелегированного оксида цинка составляет 0,2-0,3 эВ. Прежде всего энергетический барьер обусловлен слоем хемосорбированного в заряженной форме кислорода, обладающего большим сродством к электрону [1]. Доадсорбционный барьер (Y_o), вызванный обрывом электронных связей на краю кристалла полупроводника (состояния Шотки и Шокли) сравнительно невелик – 0,01 эВ [1]. Зная высоту энергетического барьера можем вычислить концентрацию хемосорбированного в заряженной форме кислорода (No_2), который этот барьер и обуславливает [1]:

$$No_2 = \sqrt{2} \cdot n \cdot L_d \cdot \left(\sqrt{e^{\frac{-Y}{k \cdot T}} + \frac{Y}{k \cdot T} - 1} - \sqrt{e^{\frac{-Y_o}{k \cdot T}} + \frac{Y_o}{k \cdot T} - 1} \right), \quad (1)$$

где n – концентрация носителей заряда (n ù N_d), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $L_d = \sqrt{\frac{£ \cdot £_o \cdot k \cdot T}{e^2 \cdot n}}$ – длина экранирования Дебая (ε – относительная диэлектрическая проницаемость *ZnO*, $£_o$ – электрическая постоянная, e – заряд электрона). С ростом температуры число ионов кислорода увеличивается (рис. 1, кривая 1).

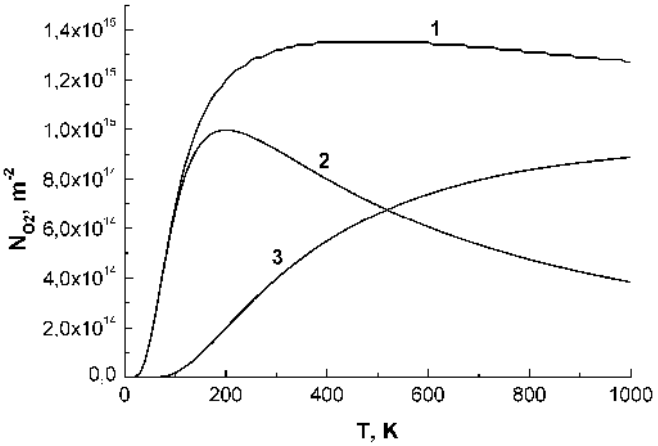

Рис. 1. Температурная зависимость поверхностной концентрации хемосорбированного в заряженной форме кислорода на поверхности ZnO: 1 – суммарно; 2 – O_2^-; 3 – O^- ($N_d = 10^{16}$ см$^{-3}$, Y = 0,25 эВ)

Исходя из размера молекулы кислорода ~ $3{,}6 \cdot 10^{-10}$ м [5], покрытие поверхности ZnO хемосорбированным в заряженной форме кислородом при $No_2 = 10^{16}$ м$^{-2}$ составляет ~ 0,10%, то есть значительно меньше одного монослоя. Полученный результат согласуется с пределом Вейца [1; 6].

На поверхности ZnO заряженный кислород может одновременно находиться в виде ионов O_2^- и O^- [1; 6-7]. Ионизированные атомы значительно более активны, чем молекулы, что отражается на кинетике процесса взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью оксида. Чем выше температура, тем больше ионов O^- и меньше O_2^-. При комнатной температуре ионов O^- около 8% [1]. При 473 К и давлении 1 мм.рт.ст. количество O^- и O_2^- одинаково. Также отмечается увеличение соотношения O_2^-/O^- с ростом давления [6]. Температура перехода от молекулярной к преимущественно атомарной форме адсорбции оценивается в 470 К при атмосферном давлении [8]. Более детальная информация о количестве хемосорбированного в заряженной форме кислорода различных форм при различной температуре и атмосферном давлении в литературе отсутствует. Для корректного рассмотрения процессов взаимодействия адсорбата с реальной поверхностью полупроводникового материала необходимы данные о концентрации различных ионов кислорода.

Можно записать, что общее число ионов кислорода $No_2 = No_2^- + No^-$, где No_2^- и No^- – количество хемосорбированых O_2^- и O^- соответственно. Для перехода заряженных молекул в атомы необходима некоторая энергия ионизации: $No^- = No_2 \cdot e^{-\frac{E_{ion}}{k \cdot T}}$, где E_{ion} – энергия ионизации перехода хемосорбированных ионов O_2^- в O^- (не следует путать с аналогичной величиной для свободных ионов газа). Принимая E_{ion} *(0,031 эВ)*, таким образом, чтобы рассчитанные величины согласовались с вышеизложенными экспериментальными данными, получим чис-

ленные оценки количества различных ионов кислорода на поверхности ZnO в зависимости от температуры (рис. 1, кривая 2, 3).

2.2. Расчет кинетики взаимодействия паров спиртов с ионами кислорода

Адсорбированные на поверхности оксида цинка молекулы этанола могут вступать в реакцию «мягкого» окисления с хемосорбированными ионами кислорода с образованием ацетальдегида и воды [8-12]:

$$2C_2H_5OH + O_2^- \text{ ì } 2CH_3CHO + 2H_2O + e^-; \quad (2)$$

$$C_2H_5OH + O^- \text{ ì } CH_3CHO + H_2O + e^-, \quad (3)$$

где e^- – электрон, освобождаемый в результате реакции и участвующий в дальнейшем в процессах электропроводности керамики.

Принимая в качестве основных реакции идущей на поверхности оксида цинка и непосредственно влияющей на электропроводность полупроводника (2-3), приходим следующей трактовке уравнения применяемого при описании кинетики процессов протекающих на поверхности сенсора [1]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = a \cdot P_a^{¥} \cdot (No_2 - N(t)) \cdot e^{\frac{-Eas}{k \cdot T}} - b \cdot N(t) \cdot e^{\frac{-Eds}{k \cdot T}}, \quad (4)$$

где $N(t)$ – количество молекул спирта адросбированных на поверхности и вступивших в реакции (2-3), t – время, No_2 – количество адсорбированного в заряженной форме кислорода, P_a – парциальное давление паров спирта, E_{as} – энергия активации реакции (2 либо 3), E_{ds} – энергия активации обратного процесса, т.е. адсорбции ионов O_2 на ZnO, а b ¥ – const. Отклик сенсора определялся как $(\pm\text{-}\pm_o)\backslash\pm_o$, где ± – электропроводность сенсора в среде содержащей пары спирта, $\pm_o$ – электропроводность на воздухе. При расчете электропроводности использовалось известное соотношение: $\sigma \sim e^{-\frac{Y}{k \cdot T}}$ [13-14].

Принимая во внимание количество ионов O_2^- и O^-, и решая для них два независимых уравнения (4), можем получить временную зависимость отклика, хорошо коррелирующую с экспериментальными результатами (рис. 2). Атомарный кислород при этом отвечает за быстрый начальный рост отклика, молекулярный – за медленный. Данный подход, по сравнению с [15], позволяет более корректно смоделировать наблюдаемые экспериментальные зависимости.

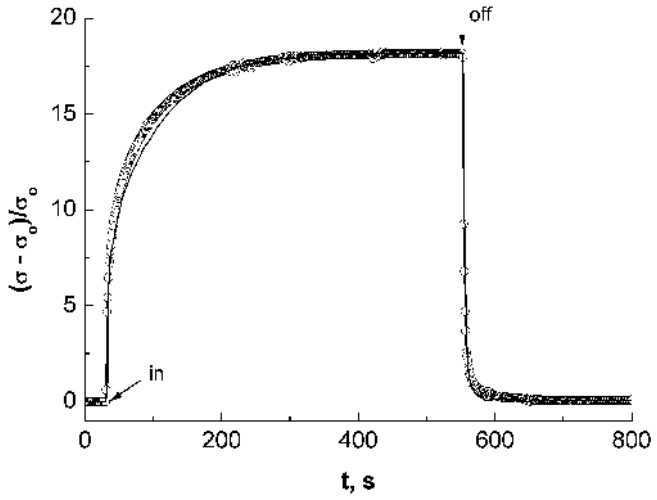

Рис. 2. Кинетическая зависимость отклика образца керамики ZnO в парах этилового спирта (T = 690 K, P_a = 106 Па); сплошная линия – расчетные данные, точки – экспериментальные данные

Аналогично, решая уравнение (4), получаем кинетику отклика при отсутствии в среде паров спирта (рис. 4). Однако, при этом, первый член уравнения отвечает за концентрацию ионов кислорода (вместо P_a – давление кислорода) адсорбирующихся на поверхности ZnO, второй – десорбирующихся.

2.3. Зависимость электропроводности от концентрации адсорбата

Варьируя давление паров этилового спирта при некоторой выбранной температуре и определив время детектирования в 550 с., на основании кинетических зависимостей можем получить изотерму отклика *((±-±$_o$)/±$_o$)* (рис. 3). Она спрямляется в двойных логарифмических координатах и может быть описана уравнением аналогичным изотерме Фрейндлиха: *(±-±$_o$)/±$_o$* ¼ $P_a^{¥}$ [1; 16-17]. Постоянная γ определяется на основании экспериментальных данных (нашем случае ¥ = *0,7*).

Экспериментальную зависимость описываемую изотермой Фрейндлиха поясняют экспоненциальным разбросом энергии адсорбции мест адсорбции на поверхности газочувствительного материала [1]. Отклонение от зависимости *(±-±$_o$)/±$_o$* ¼ $P_a^{¥}$ при высоких парциальных давлениях вызвано покрытием поверхности адсорбатом близким к максимально возможному при данных условиях. Результаты моделирования достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Выводы

Результаты моделирования достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Применение соотношения позволяющего рассчитать концентрацию хемосорбированных ионов кислорода исходя из высоты межкристаллитных потенциальных барьеров уменьшает количество подбираемых параметров модели и делает полученные результаты более достоверными.

Использование в модели представлений о наличии на поверхности ZnO одновременно двух форм ионизированного кислорода – молекулярного O_2^- и атомарного O^- позволяет адекватно описать экспериментально наблюдаемые сложные зависимости величины отклика от времени.

Концентрация хемосорбированных ионов кислорода на поверхности ZnO при температуре 690 К согласно расчетам составляет $1{,}3\cdot10^{15}$ м$^{-2}$ и согласуется с пределом Вейца.

Оценка энергии активации диссоциации молекулярной формы ионизированного кислорода адсорбированного на поверхности оксида цинка существенно ниже ее значения для свободного кислорода.

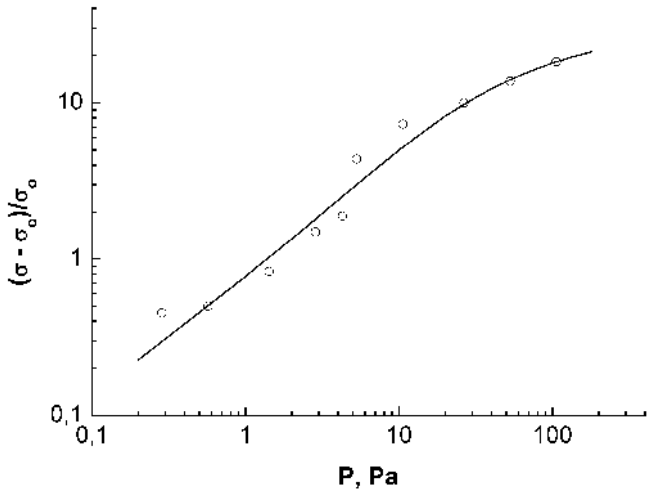

Рис. 3. Изотерма отклика образца керамики ZnO в парах этилового спирта (T = 690 K); сплошная линия – расчетные данные, точки – экспериментальные данные

ЛІТЕРАТУРА:

1. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях [И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. А. Завьялов]. – М. : Наука, 1991. – 327 с.

2. Gupta, T. K. Application of zinc oxide varistors / T. K. Gupta // Journal of American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73, № 7. – P. 1817–1840.

3. Валеев Х. С. Нелинейные металлоксидные полупроводники / Х. С. Валеев, В. Б. Квасков. – М. : Энергоиздат, 1983. – 160 с.

4. Lyashkov, A. Yu. ZnO–Ag ceramics for ethanol sensors / A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur, J. A. Aguilar-Martinez, A. B. Glot, et al. // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 2323-2330.

5. Немчин, А. Ф. Новые технологические эффекты тепломассопереноса при использовании кавитации / А. Ф. Немчин // Пром. теплотехника. – 1997. – Т. 19, №. 6. – С. 39-47.

6. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М. : Мир, 1980. – 488 с.

7. Мікроелектронні сенсори фізичних величин : т. 2. (під ред. З. Ю. Готра). – Львів : Ліга-Прес, 2003. — 595 с.

8. Prajapati, C. S. Alcohol-sensing characteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films / C. S. Prajapati, P. P. Sahay // Sensors and Actuators B. – 2011. – Vol. 160. – P. 1043-1049.

9. Navale, S. C. Investigations on Ru doped ZnO: Strain calculations and gas sensing study / S. C. Navale, V. Ravi, I. S. Mulla // Sensors and Actuators B. – 2009. – Vol. 139. – P. 466-470.

10. Hsueh, T.-J. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles / T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu // Sensors and Actuators B. – 2008. – Vol. 131. – P. 572-576.

11. Singh, P. / Pulse-like highly selective gas sensors based on ZnO nanostructures synthesized by a chemical route: Effect of in doping and Pd loading / P. Singh, V. N. Singh, K. Jain, T. D. Senguttuvan // Sensors and Actuators B. – 2012. – Vol. 166-167. – P. 678-684.

12. Pandya, H. J. Integration of ZnO nanostructures with MEMS for ethanol sensor / H. J. Pandya, S. Chandra, A. L. Vyas // Sensors and Actuators B. – 2012. – Vol. 161. – P. 923-928.

13. Оксидні керамічні варистори / [О. Б. Глот, О. І. Івон, О. С. Тонкошкур, І. М. Черненко]. – Дніпропетровськ : ДДУ, 1998. – 140 с.

14. Дулов, А. А. Возможности метода электропроводности в исследованиях катализаторов / А. А. Дулов, Л. А. Абрамова // Итоги науки и техники.– 1984. – Т. 12. – С. 144-194. – (Серия: Кинетика и катализ.

15. Ляшков, О. Ю. Аналіз газочутливих ефектів в керамічних системах на основі оксиду цинку / О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур, І. В. Гомілко // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2006. – № 1. – P. 3-7.

16. Lyashkov, A. Yu. Gas sensing properties of WO_3-based ceramics to ethanol vapors / A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur, V. O. Makarov // Sensors and Actuators B. – 2010. – Vol. 148. – P. 1-5.

17. Muk, Ng S. Molecularly imprinted polymers as optical sensing receptors: Correlationbetween analytical signals and binding isotherms / Ng S. Muk, R. Narayanaswamy // Analytica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 703. – P. 226-233.

Отримано редакцією 20.04.2013 р.

Ляшков Олексій Юрійович, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіоелектроніки Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара.