

УДК 543.27

Механизмы сенсорного эффекта в кондуктометрических датчиках на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей

В. Ф. Громов, Г. Н. Герасимов, Т. В. Бельшева, Л. И. Трахтенберг

ВЛАДИМИР ФЁДОРОВИЧ ГРОМОВ — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: металл-полимерные нанокомпозиты, химия высокомолекулярных соединений. Тел.(495)916-12-09, E-mail vfgrmov@mail.ru

ГЕНРИХ НИКОЛАЕВИЧ ГЕРАСИМОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: металл-полимерные нанокомпозиты, химия высокомолекулярных соединений. Тел.(495)916-12-09, E-mail gerasimovgen@mail.ru

ТАТЬЯНА ВИТАЛЬЕВНА БЕЛЬШЕВА — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: металл-полимерные нанокомпозиты, металлооксидные полупроводники. Тел.(495)916-12-09, E-mail belyshv@cc.nifhi.ac.ru

ЛЕОНИД ИЗРАЙЛЕВИЧ ТРАХТЕНБЕРГ — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химической физики РАН, заведующий лабораторией межмолекулярных взаимодействий ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: металл-полимерные нанокомпозиты, кинетика химических реакций. Тел. (495)916-12-09, E-mail trakh@cc.nifhi.ac.ru

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИХФИ им. Л.Я. Карпова.

Для детектирования вредных веществ в атмосфере широкое распространение получили кондуктометрические сенсоры, основанные на измерении проводимости чувствительной пленки, нанесенной на поверхность полупроводника или металла, которая изменяется в результате хемосорбции на ней соединений из окружающей среды. Это наиболее простые, надежные и дешевые сенсоры [1—11].

В этом обзоре обсуждаются особенности работы кондуктометрических сенсоров, используемых для детектирования газов-восстановителей.

В настоящее время наиболее широко используются пленочные кондуктометрические сенсоры на основе поликристаллических полупроводниковых оксидов металлов, главным образом, оксида олова SnO_2 . Оксид олова относится к классу электронных полупроводников, проводимость которых обусловлена электронами в свободной зоне полупроводника. Ввиду большой энергетической щели в кристалле SnO_2 (ее ширина по данным различных авторов колеблется от 3,5 до 4 эВ) генерация носителей заряда посредством прямого термического перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости крайне маловероятна.

В кристалле SnO_2 так же, как и в других полупроводниковых металлических оксидах, электроны проводимости генерируются при ионизации кислородных

вакансий (доноры), содержащих локализованные электроны, сравнительно слабо связанные с кристаллической решеткой оксида. Электронные уровни таких доноров расположены вблизи зоны проводимости. Как показано в [12,13], кристаллы SnO_2 содержат кислородные вакансии с различными уровнями энергии в запрещенной зоне полупроводника. «Активные» вакансии, являющиеся источниками электронов проводимости, образуются в ходе термической обработки SnO_2 при температурах выше 500 °С. Можно считать, что в области температур выше 200 °С практически все такие вакансии ионизованы, так что концентрация электронов проводимости в объеме SnO_2 в отсутствие примесных доноров или акцепторов электронов n_v , равна концентрации донорных кислородных вакансий N_d .

Проводимость сенсорной пленки, состоящей из поликристаллических оксидов металла, обусловлена переносом электронов между частицами оксида и определяется концентрацией электронов проводимости n_s на их поверхности. Хемосорбция молекулярного кислорода из воздуха на поверхность оксидных частиц, сопровождающаяся захватом электронов проводимости полупроводника, приводит к уменьшению n_s и резкому снижению проводимости пленки в воздушной среде по сравнению с ее проводимостью в вакууме или в инертном газе. При наличии в воздухе примесей газов-

восстановителей (водород, монооксид углерода, углеводороды и т. п.) проводимость оксидной пленки возрастает в результате химической реакции этих газов с хемосорбированным кислородом, которая вызывает частичное освобождение захваченных электронов и, соответственно, увеличение n_s . Наблюдаемый сенсорный эффект обусловлен каталитической активностью поликристаллических оксидов (в частности, SnO_2) в реакциях окисления газов-восстановителей.

Обнаружена корреляция между каталитической активностью SnO_2 -сенсора в реакции окисления H_2 и CO и эффективностью сенсора [14]. Установлено, что при температурах ниже 250°C отклик сенсора при содержании в воздухе 500 ppm H_2 или CO обычно слишком мал и практически не может быть измерен. Для большинства исследованных в работе [14] сенсоров с различной удельной поверхностью чувствительного слоя максимальная чувствительность к анализируемому газу наблюдалась при температуре около 300°C . Этот результат можно объяснить с учетом того, что частицы кислорода на поверхности сенсора не проявляют достаточную активность при низких температурах, в то время как при высоких температурах часть адсорбированных кислородных частиц может десорбироваться с поверхности. Существует оптимальная температура, при которой сенсор имеет максимальную чувствительность. Вполне понятно, что чувствительность сенсоров по отношению и к CO , и к H_2 зависит от удельной поверхности чувствительного слоя: сенсоры с большей удельной поверхностью обладают более высокой чувствительностью. Так, чувствительность сенсора к H_2 или CO при содержании 500 ppm линейно зависит от удельной поверхности сенсора [14]. Аналогичные результаты получены в [15].

Зависимость сенсорных характеристик тонких пленок SnO_2 при детектировании H_2 и CO в сухом воздухе от толщины пленки в интервале от 80 до 300 нм изучалась в работе [16]. Электрическое сопротивление тонких пленок монотонно уменьшается при увеличении их толщины. Найдено также, что сенсорный отклик на H_2 возрастает подобным образом при уменьшении толщины пленки, в то время как отклик на CO практически не зависит от толщины пленки. Можно полагать, что в данной системе молекулы CO вообще не проникают в глубь пленки, а водород проникает в пленку лишь на

ограниченную глубину. Отсюда следует, что можно приготовить селективные сенсоры на H_2 . Действительно, чувствительность (т.е. соотношение сопротивлений сенсора на воздухе и в присутствии анализируемого газа) пленок толщиной 100 нм на наличие в воздухе 800 ppm водорода при 350°C составляет 700, в то время как при такой же концентрации CO сопротивление сенсора изменяется всего в 100 раз.

Следует иметь в виду, что при получении чувствительного слоя по технологии спекания его удельная поверхность уменьшается, и проникновение газа внутрь пленки затрудняется, что приводит к заметному увеличению времени отклика сенсора [17]. Так, при 350°C , когда наблюдается максимальная чувствительность, время отклика (время, необходимое для достижения 90%-ного эффекта) составляет 40 с для сенсора, полученного спеканием нанокристаллического порошка, и 20 с для сенсора, полученного осаждением наночастиц SnO_2 из водной суспензии на быстро вращающейся подложке. Различие во временах отклика становится еще более ощутимым при 200°C .

Поскольку чувствительность и время отклика сенсора в значительной степени определяются морфологией чувствительного слоя (удельной поверхностью слоя и размером в нем пор), важную роль играет процесс нанесения чувствительного слоя на подложку (см. таблицу) [18]. Для получения таких слоев используются микроили нанокристаллические металлоксидные порошки, изготовленные по золь-гель технологии. Пасты из порошков, смешанных с жидкими наполнителями, наносятся на субстрат путем трафаретной печати с последующей термической обработкой и отверждением полученных слоев [19].

В последнее время получили распространение методы изготовления чувствительного слоя из металлоксидных наночастиц, осажденных на субстрат из суспензии этих частиц в жидкости. После погружения субстрата в такую суспензию на нем остается тонкий слой жидкости с наночастицами, который после термической обработки дает прочный твердый конгломерат соединенных друг с другом наночастиц (см., например, [16]). Используется также нанесение суспензии на вращающуюся с высокой скоростью подложку, где жидкие компоненты суспензии быстро испаряются, оставляя слой наночастиц [17].

Таблица

Способы нанесения пленок SnO_2 [20]

Нанесение из жидкой фазы (паста/суспензия)	Химические методы нанесения из паровой фазы (CVD)	Физические методы нанесения из паровой фазы (PVD)	
		напыление	испарение
Трафаретная печать, капельное нанесение, метод макания, аэрозольное напыление	Термический CVD, плазменно-активированный CVD, лазерно-активированный CVD	Катодное распыление, магнетронное распыление	Под действием молекулярного пучка, термическое испарение, реакционное испарение, ионное покрытие, реакционное ионное покрытие, испарение в электрической дуге, лазерное испарение

Помимо жидкофазных методов широко применяются газофазные методы формирования чувствительных слоев либо путем осаждения на субстрат паров, содержащих металлоксидные кластеры [Physical Vapor Deposition (PVD)], либо в результате реакции осажденных из газовой фазы на субстрат прекурсоров [Chemical Vapor Deposition ((CVD)]. Различные методы газофазного и жидкофазного получения чувствительных слоев представлены в [20].

Пленки, получаемые различными методами, отличаются по толщине и микроструктуре. Согласно [21] тонкие пленки, полученные методами CVD и PVD, имеют компактную структуру, в то время как по жидкофазным методам формируются толстые пористые пленки. Особенно существенно структура чувствительных металлоксидных пленок зависит от метода получения в случае введения в пленки допирующих добавок, которые могут изменять структуру образующихся кристаллитов. Так, состав пленки SnO₂, нанесенный методом трафаретной печати с введением добавки другого оксида, формируется из смеси отдельных кристаллов индивидуальных оксидов, а пленка, получаемая аэрозольным распылением раствора, содержащего прекурсоры обоих оксидов, может состоять из смешанных кристаллов, включающих ионы обоих оксидов.

Взаимодействие компактного и пористого слоев с газами из внешней среды происходит по-разному. Компактная структура тонкой пленки приводит к тому, что для молекул газа-восстановителя доступны только ближайшие к поверхности пленки активные центры, которыми являются адсорбированные кислородные частицы. Вследствие этого чувствительность компактного тонкопленочного сенсора ниже по сравнению с чувствительностью пористой толстой пленки, однако время отклика, которое не зависит от диффузии анализируемого газа внутрь пленки, меньше, чем для толстопленочных сенсоров (у толстопленочных сенсоров время отклика больше из-за малой скорости диффузии газа внутрь пленки). Таким образом, тонкопленочный сенсор может быть «идеальным» в том случае, если его микроструктура воспроизводит микроструктуру толстой пленки, полученной методом трафаретной печати.

Работоспособность кондуктометрических сенсоров зависит также от размера полупроводниковых частиц, образующих чувствительный слой, толщины этого слоя и рабочей температуры сенсора [22, 23]. Как показывает рис. 1, чувствительность SnO₂-сенсора мала и слабо зависит от размера кристаллитов в области более 10 нм. С уменьшением размера кристаллитов чувствительность пленки растет, причем сначала возрастает постепенно и затем резко увеличивается при размере менее 6 нм. Такое изменение чувствительности сенсора, как будет показано ниже, обусловлено изменением электронного состояния нанокристаллитов при уменьшении их размера ниже некоторого предела.

Что касается влияния температуры, то, согласно данным работы [22], в интервале 100—700 °С чувствительность сенсора к водороду сначала возрастает при

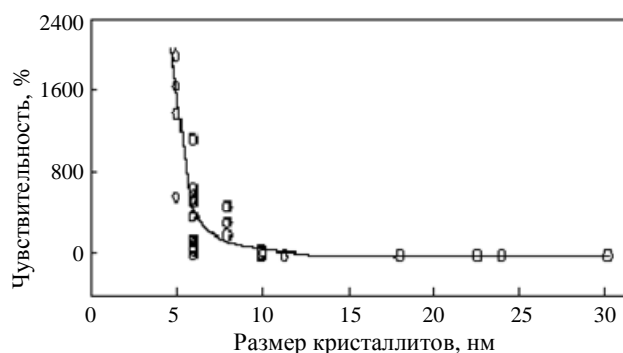


Рис. 1. Зависимость отклика SnO₂-сенсора на водород от размера кристаллитов чувствительного слоя [22]

повышении температуры, достигает максимума при T_m в районе 350 °С, а при дальнейшем повышении температуры уменьшается. При комнатной температуре чувствительность SnO₂-сенсора обычно очень мала, что в первую очередь обусловлено низкой скоростью взаимодействия водорода с присутствующими на поверхности пленки адсорбированными активными кислородными центрами. Повышение температуры до T_m , естественно, приводит к увеличению скорости этой реакции и, следовательно, чувствительности сенсора. Предполагается [22], что уменьшение чувствительности сенсора к водороду при повышении температуры выше T_m связано с увеличением размера наночастиц в результате их термической агрегации. Аналогичная температурная зависимость чувствительности сенсора к водороду, а также к этилену и монооксиду углерода получена в работе [24] (рис. 2). Вместе с тем нанокристаллические SnO₂-пленки, полученные из жидкой фазы золь-гель методом, показывают довольно заметную чувствительность при концентрациях водорода в интервале 1—4% (об.) даже при температурах, близких к комнатной [25].

Особый интерес представляют экспериментальные данные по зависимости чувствительности SnO₂-сенсора от размера частиц и температуры [22—24]. Прежде чем перейти к объяснению этих экспериментальных данных выразим отношение проводимости сенсора в чистом воздухе к его проводимости в присутствии анализируемого газа через параметры чувствительного слоя. Для этого рассмотрим модель сенсора из сферических частиц (рис. 3), основываясь на результатах работ [25, 26]. При рабочих температурах (T) SnO₂-сенсора (250—500 °С) на поверхности частиц SnO₂ происходит диссоциативная хемосорбция молекулярного кислорода с захватом электронов проводимости полупроводника и образованием ионов O⁻, адсорбированных на поверхности частиц [25—29]. Локализованные на поверхности отрицательные заряды вызывают поляризацию частицы и появление в ней вблизи поверхности слоя положительного заряда, равного по величине отрицательному заряду поверхности. При этом вследствие отталкивания электронов проводимости от поверхностных центров O⁻ возникает потенциальный барьер qV_s (V_s — энергия

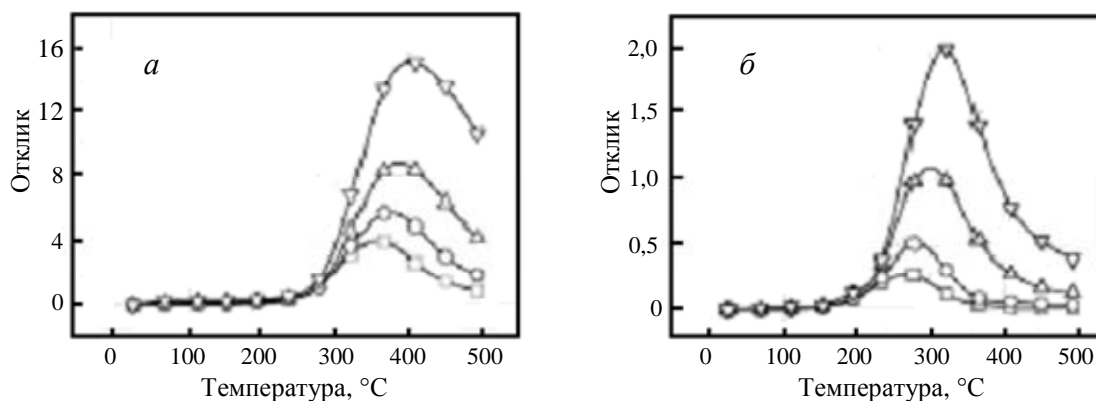


Рис. 2. Зависимость отклика SnO₂-сенсора на водород (а) и монооксид углерода (б) от температуры [24].

Содержание H₂: —○— 100 ppm, —○— 500 ppm, —△— 2500 ppm, —▽— 10000 ppm; содержание CO: —○— 2 ppm, —○— 10ppm, —△— 100 ppm, —▽— 500 ppm

единичного заряда). Размер положительно заряженного приповерхностного слоя L зависит от степени экранирования заряда электронами полупроводника. Эта величина характеризуется длиной экранирования Дебая L_D — характеристическим параметром полупроводника [30]:

$$L_D = (\epsilon kT/q^2 n_v)^{1/2} \quad (1)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость; k — константа Больцмана; q — заряд электрона; n_v — концентрация электронов проводимости в объеме частицы за пределами обедненного электронами приповерхностного слоя. Как отмечалось ранее, в SnO₂ в области температур выше 200 °C n_v равна концентрации донорных кислородных вакансий N_d , которые при таких температурах практически все ионизованы.

Соотношение между размером частицы и величиной L_D является одним из основных факторов, определяющих свойства сенсора, в частности, его чувствительность.

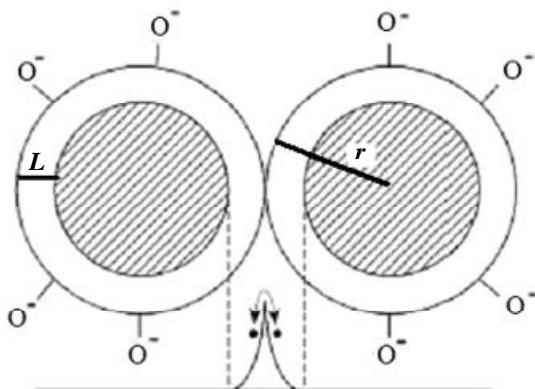


Рис. 3. Схема строения частицы поликристаллического оксида олова SnO₂ [25].

r — радиус частицы. Заштрихованная часть — электрически нейтральное ядро; слой шириной L — положительно заряженная область частицы

Рассмотрим пленку, состоящую из частиц радиусом $r \gg L_D$. Электронная структура такой частицы с поверхностными кислородными центрами схематически показана на рис. 4 [25]. При $r \gg L_D$ справедлива одномерная модель слоя положительного заряда, потенциал которого $qV(x)$ однозначно определяется кратчайшим расстоянием x от точки внутри слоя до его внешней границы. Можно принять, что для такой частицы плотность наведенного положительного заряда $\rho(x)$ равна [25]:

$$\rho(x) = qN_d \text{ при } 0 < x < L$$

$$\rho(x) = 0 \text{ при } r > x > L$$

Уравнение Пуассона, описывающее электростатиче-

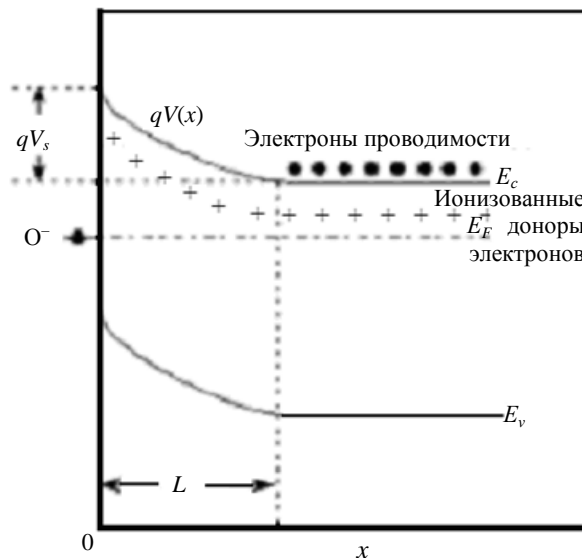


Рис. 4. Электронная структура частицы SnO₂ с поверхностным кислородным центром O⁻ [25].

E_c — дно зоны проводимости; E_F — уровень Ферми; E_v — вершина валентной зоны

ский потенциал $V(x)$, в этом случае дает выражение

$$qV(x) = q^2(N_d/2\epsilon)(x - L)^2 \quad (2)$$

Из соотношения (2) следует, что барьер для выхода электрона проводимости на поверхность и концентрация электронов проводимости в поверхностном слое частицы ($x = 0$) n_s равны:

$$qV_s = q^2N_dL^2/2\epsilon \quad (3)$$

$$n_s = N_d \exp\left[\frac{-qV_s}{kT}\right] \quad (3a)$$

Ширина заряженного слоя L в данной модели определяется как [25]:

$$L = (2\epsilon V_s/qN_d)^{1/2} = L_D(2qV_s/kT)^{1/2} \quad (4)$$

Из формул (3), (3a) и (4) следует:

$$V_s = (L/L_D)^2 2kT/q \quad (5)$$

и

$$n_s = N_d \exp\{- (L/L_D)^2/2\} \quad (6)$$

Как и в работе [25], будем считать, что проводимость поликристаллической пленки меняется пропорционально n_s . Отметим, что для частиц с нейтральным ядром при $r > L$ барьер qV_s отсчитывается от нулевого уровня потенциала, так что V_s является абсолютным значением поверхностного потенциала частицы, которое не зависит от r , а обусловлено только свойствами полупроводника и взаимодействием полупроводниковой частицы с окружающей газовой средой.

Энергетический барьер qV_s определяется поверхностной концентрацией N_0 отрицательно заряженных центров, которыми в оксиде олова, не содержащем акцепторных примесей, являются хемосорбированные атомы кислорода.

В рассматриваемой модели $N_0 = N_dL$, поэтому, учитывая формулу (5), получим следующее выражение для барьера qV_s :

$$qV_s = kT(N_0/L_D N_d)^2$$

С другой стороны, учет (3a) приводит к выражению

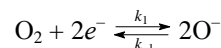
$$qV_s = kT \ln \frac{N_d}{n_s}$$

Отсюда следует

$$N_0 = L_D N_d \ln \left(\frac{N_d}{n_s} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Формула (7) дает соотношение между N_0 и n_s на поверхности SnO_2 как в чистом воздухе, так и в присутствии газов-восстановителей, реагирующих с поверхностными ионами O^- . В отсутствие химически активных восстановителей величина N_0 определяется следующи-

ми процессами, протекающими с участием электронов проводимости на поверхности частицы [25, 28]:



где k_1 — константа скорости диссоциативной хемосорбции кислорода с захватом электронов проводимости; k_{-1} — константа скорости рекомбинации O^- с возвращением электронов в зону проводимости.

В этом случае суммарная скорость изменения поверхностной концентрации заряженных центров равна:

$$\frac{dN_0}{dt} = k_1 p_{\text{O}_2} n_{s0}^2 - k_{-1} N_0^2 \quad (8)$$

В стационарном состоянии, когда $dN_0/dt = 0$, имеем

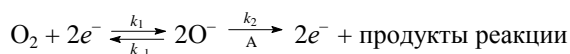
$$N_0 = (K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} n_{s0}^2)^{1/2} \quad (9)$$

где $K_{\text{O}_2} = k_1/k_{-1}$; p_{O_2} — парциальное давление кислорода; n_{s0} — концентрация электронов проводимости на поверхности в отсутствие химически активных восстановителей, реагирующих с O^- .

После подстановки полученного выражения для N_0 в формулу (7) и последующего преобразования получаем:

$$n_{s0} = L_D N_d [\ln(N_D/n_{s0})/K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}]^{1/2} \quad (10)$$

В присутствии газов-восстановителей на поверхности частиц SnO_2 протекают следующие процессы:



где A — газ-восстановитель; k_2 — константа скорости реакции газа с O^- .

Согласно этой схеме стационарное состояние системы описывается уравнением:

$$k_1 p_{\text{O}_2} n_{s1}^2 = k_{-1} N_0^2 + k_2 N_0 p_a \quad (11)$$

где p_a — парциальное давление газа-восстановителя; n_{s1} — поверхностная концентрация электронов проводимости в присутствии восстановителей.

Можно полагать, что в этом случае скорость реакции восстановителя с кислородом ($k_2 N_0 p_a$) гораздо выше скорости десорбции кислорода ($k_{-1} N_0^2$), т.е.

$$\frac{dN_0}{dt} \sim k_1 p_{\text{O}_2} n_{s1}^2 - k_2 N_0 p_a \quad (12)$$

С учетом (7) величину n_{s1} в стационарном состоянии системы ($dN_0/dt = 0$) можно записать следующим образом:

$$n_{s1} = \left(\frac{k_2 p_a}{k_1 p_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} (L_D N_d)^{1/2} \left(\ln \frac{N_d}{n_{s1}} \right)^{1/4} \quad (13)$$

Как указано выше, проводимость поликристаллического сенсора пропорциональна поверхностной концентрации электронов проводимости в частицах. Таким образом, сенсорный отклик S , а именно, отношение

проводимости сенсора в присутствии анализируемого газа к его проводимости в чистом воздухе, определяется отношением n_{s1}/n_{so} . Тогда в соответствии с выше приведенной моделью получаем:

$$S = \left(\frac{k_2 P_a}{k_1 L_D N_d} \right)^{1/2} Y \quad (14)$$

где коэффициент $Y = [\ln(N_d/n_s)]^{1/4} [(\ln(N_d/n_{so}))^{1/2}]$.

Это уравнение справедливо при $r > L$, причем в SnO_2 при 400°C $L \approx 8L_D$ [26]. Поскольку $\ln(N_d/n_s)$ является характеристикой сенсора, работающего в воздушной среде, а $[\ln(N_d/n_s)]^{1/4}$ очень мало меняется при изменении n_{s1} , то эту величину можно считать постоянной. Как следует из формулы (14), сенсорный отклик S , согласно рассматриваемой модели, пропорционален квадратному корню парциального давления анализируемого газа, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [27—29].

Следует отметить, что приведенная выше модель рассматривает сенсорную чувствительность, отнесенную к единице поверхности чувствительного слоя. Поскольку скорости хемосорбции газов и химических реакций зависят от удельной поверхности чувствительного слоя, то, как было указано выше, чувствительность SnO_2 -сенсоров к водороду и CO возрастает пропорционально увеличению удельной поверхности чувствительного слоя. Однако линейная зависимость соблюдается лишь в том случае, если радиус частиц r превышает размер слоя объемного заряда L , наведенного в частице отрицательно заряженными кислородными центрами на поверхности.

При $r \leq L$ следует учитывать также снижение потенциального барьера выхода электрона из объема частицы на ее поверхность с уменьшением размера частицы. Максимальная величина барьера V_s определяется [26] разностью

$$V_s = \Phi(0) - \Phi(s)$$

где $\Phi(0)$, $\Phi(s)$ — потенциал в центре частицы и на ее поверхности, соответственно.

Как отмечалось выше, барьер $\Phi(s)$ обусловлен только свойствами полупроводника и взаимодействием полупроводниковой частицы с окружающей газовой средой и не зависит от ее радиуса. С уменьшением r потенциал $\Phi(0)$ увеличивается и соответственно уменьшается градиент потенциала в объеме частицы [26]. Очевидно, что этот эффект имеет место уже в одномерном слое (см. рис. 4), но особенно сильно проявляется в сферической частице малого размера [26]. Это можно объяснить наличием в такой системе противоположно направленных (к центру) кулоновских сил отталкивания электронов, находящихся в объеме системы, от отрицательных ионов на поверхности.

Расчеты [26, 28] показывают, что в частицах SnO_2 с $r \leq 3L_D$ высота барьера составляет $V_s \leq kT$ при температурах выше 400°C . Это означает, что препятствия для

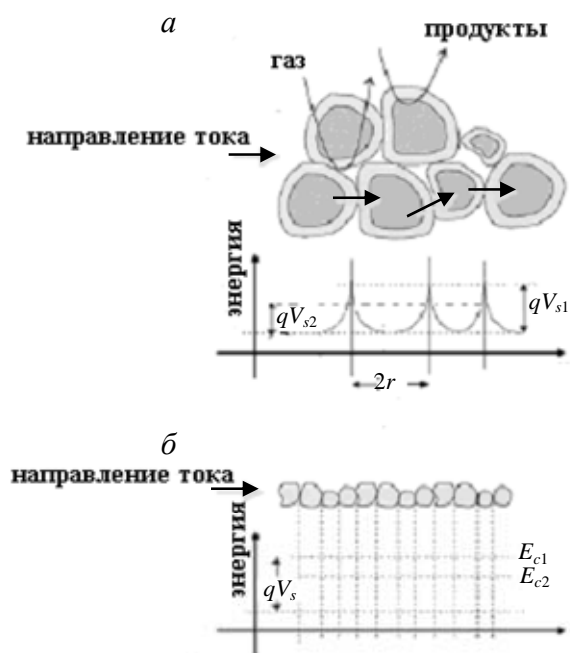


Рис. 5. Структурная схема и энергетическая диаграмма поликристаллического SnO_2 -сенсора [28]:

a — сенсор с крупными зёрнами, $r \gg L_D$; qV_{s1} — барьер переноса электронов с адсорбированными O^- -центрами на воздухе; qV_{s2} — барьер в присутствии газа, реагирующего с O^- -центрами; b — сенсор с малыми частицами, $r \sim 2L_D$; E_{c1} и E_{c2} — уровни зоны проводимости на воздухе и в присутствии анализируемого газа, реагирующего с O^- -центрами

выхода электрона из объема частицы на поверхность исчезают, так что все электроны проводимости могут в равной степени взаимодействовать и связываться с кислородом, адсорбированным на поверхности. Соответственно, ответственная за сенсорный эффект реакция образовавшихся отрицательно заряженных кислородных центров с газом-восстановителем, «освобождающая» электроны проводимости, приводит к равномерному увеличению концентрации таких электронов в объеме частицы.

Рис. 5 демонстрирует различие в механизмах сенсорного отклика между чувствительными слоями, состоящими из больших и малых частиц [28]. Реакция между кислородными центрами и газом-восстановителем в пленке, состоящей из крупных частиц с нейтральным ядром и заряженным приповерхностным слоем ($r > L \approx 8L_D$ [26], см. рис. 3), приводит к уменьшению барьера для переноса электронов между частицами. В пленке же с малыми частицами ($r \sim 2-3L_D$), имеющими гомогенную электронную структуру, эта реакция вызывает увеличение концентрации электронов проводимости равномерно по всему объему пленки и соответственно сдвиг зоны проводимости.

Согласно [25, 26] величина L_D для SnO_2 равна $2,7 \text{ \AA}$. Экспериментальные данные (см. рис. 1) показывают, что значительный рост чувствительности сенсора с

уменьшением радиуса r частиц начинается как раз при $r \sim 3-4 L_D$. Поэтому в рамках рассматриваемой модели представляло интерес получить выражение для сенсорной чувствительности системы малых частиц с гомогенной электронной структурой и определить, как эта система по чувствительности отличается от гетерогенной электронной системы крупных частиц.

В системе малых частиц проводимость пленки определяется концентрацией электронов проводимости в объеме частиц. Обозначим концентрацию таких электронов в объеме частицы радиусом r без хемосорбированного кислорода и с кислородными анионами O^- на поверхности через n_o и n_{so} , соответственно, причем, как и выше, n_o равна концентрации N_d донорных кислородных вакансий. Запишем условие электронейтральности в этой системе

$$4\pi r^2 N_o = \frac{4\pi r^3}{3} (n_o - n_{so})$$

и

$$N_o = (n_o r/3) (1 - \alpha) \quad (15)$$

где $\alpha = n_{so}/n_o$.

Используя уравнение (8) и принимая во внимание, что в соответствии с экспериментальными данными [25, 26] $\alpha \ll 1$, получим при выполнении этого неравенства

$$\alpha \approx \frac{r}{3} \left(\frac{k_{-1}}{k_1 p_{O_2}} \right)^{1/2}$$

В условиях реакции кислородных центров сенсора с газом-восстановителем, полагая, как и ранее, что скорость этой реакции гораздо выше скорости десорбции кислорода, можно показать, что

$$\alpha_1 \approx \left(\frac{k_2 \cdot p_a \cdot r}{k_1 p_{O_2} \cdot 3n_0} \right)^{1/2}$$

где α_1 – отношение концентрации электронов проводимости на поверхности частицы к концентрации этих электронов в ее объеме в присутствии газа-восстановителя.

Это выражение справедливо для $\alpha < \alpha_1 \ll 1$, т.е. при небольших сенсорных эффектах. Данное ограничение не влияет принципиально на выводы, полученные из рассмотрения модели, но упрощает расчет. Сенсорная чувствительность гомогенной электронной системы малых частиц S_1 в этом случае равна

$$S_1 = \alpha_1/\alpha = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{1/2} \left(\frac{3p_a}{rn_0} \right)^{1/2} \quad (16)$$

Изменение чувствительности в результате перехода от гетерогенной электронной системы крупных частиц (рис. 5а) к гомогенной электронной системе малых частиц (рис. 5б) в данной модели характеризуется отношением S_1/S , где S – сенсорная чувствительность для крупных частиц с $r > L \gg L_D$ определяется выражением (14).

Отношение S_1/S равно

$$\frac{S_1}{S} = \frac{1}{Y} \left(\frac{3L_D}{r} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Оценки логарифмического члена $1/Y$ в этом выражении на основе экспериментальных данных [27, 28] показывают, что он практически не зависит от интенсивности сенсорного отклика и равен примерно 2. Соответственно, при $r=2L_D$ отношение S_1/S равно приблизительно 3.

Выполненные расчеты показывают, что простая модель поликристаллического чувствительного слоя [25] позволяет выявить принципиально важный эффект увеличения чувствительности сенсора с уменьшением размера частиц ниже некоторой характеристической величины, когда потенциальный барьер выхода электрона из объема частицы на ее поверхность практически исчезает.

Другой важной особенностью кондуктометрических сенсоров на основе SnO_2 является характерная зависимость чувствительности S сенсора от температуры [24] (см. описание рис. 2). Такая температурная зависимость для S , но с разными значениями T_m , наблюдается при детектировании SnO_2 -сенсором соединений различного химического строения [31], так что она не является особенностью взаимодействия SnO_2 с определенным веществом или определенной группой веществ, а отражает специфику сенсорных откликов. Влияние температуры на величину S для поликристаллических сенсорных пленок SnO_2 объясняется сочетанием двух процессов: ленгмюровской адсорбции анализируемого газа на поверхности SnO_2 и реакции адсорбированных молекул с O^- [24]. Предполагается, что плотность центров N_a ленгмюровской адсорбции газа на поверхности SnO_2 значительно больше поверхностной концентрации N_o отрицательно заряженных ионов O^- . Согласно работам [32, 33], время существования адсорбированной молекулы на поверхности τ_a равно

$$\tau_a = A \exp[E_{des}/kT] \quad (18)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, близкий по порядку величины к частоте колебаний связи молекулы с адсорбционным центром, а E_{des} — энергия связи молекулы газа с адсорбционным центром, определяющая скорость десорбции газа.

Расстояние, на которое диффундирует молекула после попадания на поверхность, составляет в среднем

$$X_a = (2D_a \tau_a)^{1/2}$$

где D_a – коэффициент диффузии.

Характер реакции молекул газа с реакционными центрами O^- определяется отношением X_a/X_m , где X_m — среднее расстояние между O^- на поверхности, равно $(N_o)^{-1/2}$. В зависимости от того, больше или меньше это отношение единицы, реализуется либо кинетический, либо диффузионный режим реакции. Оценка величины X_m для SnO_2 на основании данных, полученных в работах [26, 34], показывает, что X_m составляет около 30 \AA , и в этом случае $X_a/X_m \geq 1$ (кинетический режим). Сенсор-

ный отклик S пропорционален равновесной концентрации адсорбированных молекул газа. Поэтому нетрудно показать, что в ранее полученное выражение (14) вместо k_2 следует ввести

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_2 k_{1a} N_a}{k_{-1a}}$$

где k_{1a} и k_{-1a} — константы скоростей адсорбции и десорбции газа, соответственно, так что $S \sim \left(\frac{k_{\text{эфф}} P_a}{k_1} \right)^{1/2}$.

Так как энергия активации адсорбции газа близка к нулю, то

$$S \sim \{ \exp[(-E_a + E_{O^-} + E_{\text{des}}^a)/kT] \}^{1/2} \quad (19)$$

где E_a , E_{O^-} и E_{des}^a — соответственно энергия активации реакции газа с O^- , рекомбинации O^- с переходом электронов в зону проводимости и десорбции газа.

В рамках рассмотренной модели максимум сенсорного отклика по температуре является следствием неоднородности поверхности, где адсорбционные центры имеют различную энергию связи с молекулами газа. На такой неоднородной поверхности распределение адсорбционных центров чувствительного слоя сенсора по энергиям связей с адсорбатом приводит к тому, что эффективная величина E_{des}^a растет с повышением температуры. В связи с этим при низких температурах в реакции участвуют преимущественно молекулы, слабо связанные с адсорбентом, и $E_a > E_{O^-} + E_{\text{des}}^a$, а с повышением температуры в сенсорную реакцию включаются молекулы, адсорбированные на центрах с более сильной связью между газом и адсорбентом, так что E_a становится меньше значения $E_{O^-} + E_{\text{des}}^a$.

Таким образом, рассмотренные механизмы сенсорного эффекта SnO_2 -пленок, определяющие влияние размера частиц и температуры на их эффективность, способствуют выбору оптимальных условий получения высокоэффективных селективных быстродействующих сенсоров. Это тем более актуально в связи с потребностями водородной энергетики, где разработаны четкие критерии [35], которым должны удовлетворять сенсоры на H_2 , CO , NH_3 и другие газы.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 06-08-00545, 08-03-00029, 08-03-12016-офи) и Федерального агентства по науке и инновациям (контракт 02.513.11.3177).

ЛИТЕРАТУРА

- Handbook of Chemical and Biological Sensors. Eds. R.F. Taylor, J.S. Schultz. Bristol: Inst Phys., 1996.
- Valcarcel M., Luque de Castro M.D. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry; Flow-Through (Bio)-Chemical Sensors 16. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- Sensors. Eds. W. Goepel, J. Hesse, J.N. Zemel. Weinheim: VCH, 1995.
- Buerk D.G. Biosensors Theory and Applications. Lancaster: Technomic, 1993.
- Aizawa M. Biosensors. Tokyo: Japanese Standards Assoc., 1993.
- Bioelectronics: Biosensors and Biochips. Eds. I. Karube, E. Tamiya. Tokyo: Asakura Publishing Co. Ltd., 1994.
- Biosensors: An Introduction. Ed. B.R. Eggins. Chichester: Wiley, 1996.
- An Introduction to Bioanalytical Sensors Techniques in Analytical Chemistry. Ed. A.J. Cunningham. Chichester: Wiley, 1996.
- Frontiers in Biosensors I: Fundamental Aspects. Eds. F.W. Scheller, F. Schubert, J. Fedrowitz. Basel: Birkhaeuser, 1997.
- Gas Sensors Principles, Operation, and Developments. Ed. G. Sberveglieri. Kluwer Dordrecht, 1992.
- Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies: Handbook of sensors and actuators 4. Ed. L.Y. Kupriyanov. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- Cox D.F., Fryberger T.B., Semancik S. Phys. Rev. B, 1988, v. 38, p. 2072—2083.
- Robertson J. Ibid., 1984, v. 30, p. 3520—3522.
- Li G.J., Zhang X.H., Kawi S. Sens. Actuators B, 1999, v. 60, p. 64—70.
- Li G.J., Kawi S. Talanta, 1998, v. 45, p. 759.
- Sakai G., Baik N.S., Miura N., Yamazoe N. Sensors Actuators B, 2001, v. 77, p. 116.
- Baik N.S., Sakai G., Miura N., Yamazoe N. Ibid., 2000, v. 63, p. 74.
- Simon I., Barsan N., Bauer M., Weimar U. Sensors Actuators B., 2001, v. 73, p. 1—6.
- Makagnani P., Dom L., Negrini P. Proc. 13th Eur. Conf. on Solid State Transducers. The Hague, The Netherlands, 12—15 Sept. 1999, p. 817—820.
- Briand D., van der Schoot B. Ibid., p. 703—704.
- Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel, Fresenius W. J. Anal. Chem., 1999, v. 365, p. 287—304.
- Shukla S., Patil S., Kuiry S.C., Ruhman Z., Du T., Ludwig L., Parish C., Seal S. Sens. Actuators B., 2003, v. 96, p. 343—353.
- Ansari S.G., Boroojerdian P., Sainkar S.R., Karekar R.N., Aiyer R.C., Kulkarni S.K. Thin Solid Films, 1997, v. 295, p. 272—276.
- Ahlers S., Muller G., Doll T. Sens. and Actuators B., 2005, v. 107, p. 587—599.
- Yamazoe N., Shimano K. Ibid., 2008, v. 128, p. 566—573.
- Malagu C., Guidi V., Stefancich M., Carrota M.C., Martinelli G. J. Appl. Physics, 2002, v. 91, p. 808—814.
- Schierbaum K.D., Weimar U., Gopel W., Kowalkowski R. Sens. and Actuators B., 1991, v. 3, p. 205—214.
- Barsan N., Weimar U. J. Electroceramics, 2001, v. 7, p. 143—167.
- Windischmann H., Mark P. J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, p. 627—633.
- Бонч-Бруевич В.Л., Калашиков С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977, с. 218.
- Kohl D. J. Phys. D: Appl. Phys., 2001, v. 34, p. R125—R149.
- Song H., Illegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. Thin Solid Films, 2005, v. 476, p. 190—195.
- Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. In: Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces. 2007, v. 34, Thin Films and Nanostructures. Eds L.I. Trakhtenberg, Sh.H. Lin, O.J. Illegbusi. Amsterdam: Acad. Press, Elsevier Inc., p. 581—637.
- Mc Aleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1987, v. 83, p. 1323.
- Sensor needs and requirements for proton exchange membrane fuel cell systems and direct-injection engines. Bulletin US Department of Energy. 2000.