

УДК 546.841-31, 546.682-31

## Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности

М. Н. Румянцева, Е. А. Макеева, А. М. Гаськов

*МАРИНА НИКОЛАЕВНА РУМЯНЦЕВА — кандидат химических наук, доцент лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: нанокристаллические полупроводниковые материалы для газовых сенсоров.*

*ЕКАТЕРИНА АНАТОЛЬЕВНА МАКЕЕВА — аспирант Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: нанокристаллические полупроводниковые материалы для газовых сенсоров.*

*АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ ГАСЬКОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: полупроводниковые материалы.*

*119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, тел. +7(495)939-54-71, E-mail roum@inorg.chem.msu.ru*

### Введение

Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров основан на зависимости электропроводности чувствительного слоя сенсоров от содержания газов в окружающей среде. Впервые эффект изменения проводимости полупроводников при адсорбции на их поверхности различных молекул из газовой фазы наблюдали Бреттейн и Бардин в 1953 году и Хейланд в 1954 году. Этот эффект был успешно использован для детектирования газов с помощью полупроводниковых сенсоров на основе ZnO [1, 2]. В настоящее время наибольшее практическое применение в качестве чувствительного материала для газовых сенсоров резистивного типа находят нанокристаллические оксиды SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [3, 4].

Сигнал газового сенсора резистивного типа представляет собой интегральную величину, которая отвечает содержанию в атмосфере различных газов — как окислителей, так и восстановителей. Процесс взаимодействия сенсорного материала с газовой фазой включает следующие основные стадии: адсорбцию, химические реакции на поверхности, взаимную диффузию компонентов в объеме кристаллитов полупроводникового материала и десорбцию продуктов реакции. Хемосорбция и реакции на поверхности полупроводникового оксида приводят к изменению концентрации носителей заряда в приповерхностном слое полупроводника. Преобразование химического сигнала (изменение концентрации носителей заряда в приповерхностном слое) в интегральную проводимость чувствительного материала

обеспечивается транспортом носителей заряда. Микроструктура чувствительного слоя (размер частиц, наличие и размер межкристаллитных перемычек, диаметр и объем пор, удельная площадь поверхности) оказывает влияние как на процессы, протекающие на поверхности, так и на транспорт носителей заряда. Наибольшую чувствительность электрофизических свойств и реакционной способности полупроводниковых оксидных материалов к изменению параметров микроструктуры их поверхности следует ожидать для нанокристаллических оксидов.

Кислород, который всегда присутствует в воздухе в высокой переменной концентрации, ~20,5% (об.), адсорбируется на поверхности полупроводникового оксида и, с одной стороны, определяет величину барьера Шоттки на границах кристаллических зерен, а с другой — является участником реакций, протекающих на их поверхности [5—7]. Зависимость сигнала сенсора от парциального давления детектируемого газа в общем случае выражается степенной функцией, причем преобладающий тип частиц хемосорбированного кислорода оказывает влияние на величину степенного коэффициента [6]. Таким образом, параметры, описывающие взаимодействие материала сенсора с кислородом, являются исключительно важными для разработки высокочувствительных газовых сенсоров.

Исследованию взаимодействия SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кислородом посвящено большое количество экспериментальных работ и модельных расчетов (см., например, [6—11]). Однако, несмотря на то, что экспериментальные

данные получены для различных типов материалов (монокристаллов [12], поликристаллических образцов — пористых пленок [7], порошков [13], прессованной керамики [14], а также квазиодномерных структур [15, 16]), в публикациях отсутствует анализ влияния микроструктуры нанокристаллических материалов на параметры хемосорбции кислорода на их поверхности.

В настоящей работе рассматриваются корреляции между микроструктурой и параметрами хемосорбции кислорода на поверхности нанокристаллических SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Систематические исследования электрофизических свойств полупроводниковых оксидов в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе позволили определить преобладающий тип частиц хемосорбированного кислорода в температурном интервале 200—400 °С, соответствующем диапазону рабочих температур газовых сенсоров резистивного типа. Энергия активации хемосорбции кислорода оценена из температурных зависимостей константы скорости изменения электропроводности материалов.

#### Хемосорбция кислорода на поверхности полупроводниковых оксидов *n*-типа проводимости

Оксиды олова(IV) и индия(III) являются широкозонными полупроводниками *n*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 3,6 и 3,1 эВ, соответственно [17, 18]. Тип проводимости SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяется отклонением их состава от стехиометрии, а именно дефицитом кислорода. Величина максимального отклонения состава от стехиометрии  $\delta$  в SnO<sub>2- $\delta$</sub>  зависит от температуры и изменяется в интервале 10<sup>-3</sup>—10<sup>-2</sup>% (ат.), при этом основными дефектами в SnO<sub>2</sub> являются двукратно ионизованные вакансии кислорода V<sub>O</sub><sup>2+</sup> [19]. Оксид In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет значительно более дефектную структуру, нежели SnO<sub>2</sub> и характеризуется большим отклонением количественного состава от стехиометрии [20]. Согласно данным спектроскопии ЭПР [21, 22], отклонение от стехиометрии состава In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлено также присутствием катионов In<sub>In</sub><sup>2+</sup> и однократно заряженных вакансий кислорода V<sub>O</sub><sup>+</sup>.

Равновесие между кислородом в газовой фазе и дефектами решетки SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рамках квазихимических представлений может быть представлено уравнениями:

$$O_O = V_O^+ + e^- + \frac{1}{2} O_{2(\text{газ})} \quad (1)$$

$$O_O = V_O^{2+} + 2e^- + \frac{1}{2} O_{2(\text{газ})} \quad (2)$$

Константа равновесия процесса (2) может быть записана как

$$K_O = \frac{p_{O_2}^{1/2} \cdot [V_O^{2+}] \cdot n^2}{a(O_O)} \quad (3)$$

где  $n$  — концентрация электронов;  $[V_O^{2+}]$  — концентрация двукратно ионизованных вакансий кислорода;  $a(O_O)$  — термодинамическая активность кислорода в SnO<sub>2</sub>.

В том случае, когда основными дефектами являются двукратно ионизованные вакансии кислорода, условие электронейтральности можно представить так:

$$n = 2[V_O^{2+}] \quad (4)$$

Так как значения  $\delta$  малы, термодинамическую активность кислорода в SnO<sub>2</sub> можно считать постоянной в широком интервале температур. При этом концентрация кислородных вакансий и электронная проводимость будут пропорциональны  $p_{O_2}^{-1/6}$  [9]:

$$n = (2 \cdot K_O \cdot a(O_O))^{1/3} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \quad (5)$$

В температурном интервале 100—500 °С, соответствующем диапазону рабочих температур газовых сенсоров резистивного типа, давление насыщенного пара кислорода над твердыми SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет ~10<sup>-28</sup> и ~10<sup>-23</sup> атм, соответственно [23], поэтому для нанокристаллических материалов проводимость на воздухе определяется не концентрацией кислородных вакансий в структуре оксида, а наличием различных форм адсорбированного кислорода на поверхности кристаллических зерен. В максимальной степени этот эффект проявляется в нанокристаллических системах, для которых вклад поверхности в электрические свойства материалов оказывается наиболее значимым.

Адсорбция кислорода из газовой фазы приводит к образованию поверхностного акцепторного уровня в полупроводниках *n*-типа проводимости [24]. Вакансии кислорода определяют положение уровня Ферми кристаллов SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Часть вакансий, расположенная вблизи поверхности, может захватывать кислород из окружающей атмосферы, при этом концентрация свободных вакансий в приповерхностном слое и, следовательно, концентрация свободных носителей заряда снижается по сравнению с объемом кристалла [25]. Таким образом, в условиях адсорбции кислорода поверхность кристалла полупроводника *n*-типа проводимости имеет обедненный электронами слой, концентрация электронов в котором меньше, чем в объеме. Протяженность этого слоя  $L$  определяется дебаевской длиной экранирования в данном материале  $L_D$  [26] и высотой поверхностного барьера Шоттки  $V_S$  [27]

$$L = L_D \frac{qV_S}{k_B T} \quad (6)$$

где  $q$  — заряд электрона;  $k_B$  — константа Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Дебаевская длина экранирования в данном материале определяется уравнением

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{q^2 n_b}} \quad (7)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $n_b$  — концентрация носителей заряда в объеме кристалла. Для моно-

кристаллического SnO<sub>2</sub> рассчитанные величины  $L_D$  и измеренные концентрации носителей заряда  $n_b$  в интервале температур 400—700 К обобщены в работах [6, 28].

В указанном температурном интервале взаимодействия кислорода воздуха с поверхностью полупроводниковых оксидов  $n$ -типа проводимости приводит к образованию молекулярных и атомных хемосорбированных форм кислорода O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>. При этом возможны следующие способы координации кислорода на поверхности (110) кристалла SnO<sub>2</sub> [7, 10].

При молекулярной адсорбции:

— концевая координация молекулы кислорода на поверхностных атомах олова, имеющих пять атомов кислорода в ближайшей координационной сфере Sn<sub>5c</sub><sup>4+</sup>;

— мостиковая координация молекулы кислорода на восстановленных поверхностных атомах олова, имеющих четыре атома кислорода в ближайшей координационной сфере Sn<sub>4c</sub><sup>2+</sup>.

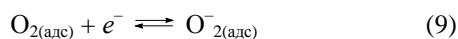
При диссоциативной адсорбции:

— заполнение мостиковых кислородных вакансий между Sn<sub>4c</sub><sup>2+</sup>;

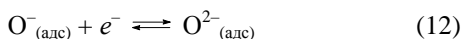
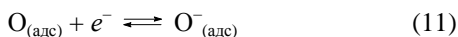
— координация атома кислорода на Sn<sub>5c</sub><sup>4+</sup>.

Локализация электронов на адсорбированных частицах кислорода приводит к образованию различных хемосорбированных форм:

при молекулярной адсорбции:



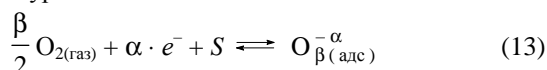
при диссоциативной адсорбции:



Предполагается [29], что ионы O<sup>-</sup> остаются на поверхности, а O<sup>2-</sup> проникают в кристаллическую решетку SnO<sub>2</sub>. В работе [29] предложена энергетическая диаграмма для различных молекул и ионов кислорода в газовой фазе, на поверхности и в кристаллической решетке SnO<sub>2</sub>. Показано, что ионы O<sup>2-</sup>, встроившиеся в кристаллическую решетку, наиболее стабильны, однако энергетические барьеры перехода из одного состояния в другое приводят к тому, что в разных температурных интервалах преобладающими могут быть различные формы хемосорбированного кислорода.

В обзорах [7, 10], где обобщены данные, полученные методами термопрограммируемой десорбции кислорода, ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, показано, что при температурах ниже 150 °С преобладают молекулярные ионы кислорода O<sub>2</sub><sup>-</sup>, а выше этой температуры — атомные ионы O<sup>-</sup> и O<sup>2-</sup>.

В общем виде процесс хемосорбции кислорода можно описать уравнением:



где O<sub>2(газ)</sub> — молекула кислорода в газовой фазе; e<sup>-</sup> — электрон, который может достичь поверхности, т.е. обладающий достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью; концентрацию таких электронов обозначим как  $n_S$ ;  $n_S = [e^-]$ ; S — свободный поверхностный центр для хемосорбции кислорода; O<sub>β(адс)</sub><sup>-α</sup> — хемосорбированная частица кислорода; α = 1 и 2 для однократно и двукратно заряженных частиц кислорода, соответственно; β = 1 и 2 для атомных и молекулярных форм кислорода, соответственно.

На начальном этапе адсорбции в отсутствие заряда на поверхности кристаллита оксида лимитирующим является химический фактор, т.е. энергия активации адсорбции кислорода из газовой фазы (реакция 8) и диссоциации молекулы O<sub>2</sub> (реакция 10). С возникновением поверхностного заряда ограничение вносит создаваемый зарядом потенциальный барьер, который препятствует движению электронов к поверхности (электронный фактор). Энергия активации десорбции не меняется в ходе процесса, если поверхность достаточно велика, чтобы исключить взаимодействие между адсорбированными частицами.

Используя закон действующих масс, для процесса (13) запишем:

$$k_{\text{адс}} \cdot [S_i] \cdot n_S^\alpha \cdot p_{O_2}^{\beta/2} = k_{\text{дес}} \cdot [O_{\beta(\text{адс})}^{-\alpha}] \quad (14)$$

где [S<sub>i</sub>] — общая концентрация доступных для адсорбции кислорода мест на поверхности оксида (занятых и свободных); константы  $k_{\text{адс}}$  и  $k_{\text{дес}}$  включают энергии активации процессов адсорбции и десорбции, соответственно.

Определяя степень заполнения поверхности хемосорбированным кислородом θ

$$\theta = \frac{[O_{\beta(\text{адс})}^{-\alpha}]}{[S_i]} \quad (15)$$

и учитывая, что концентрация всех возможных мест для адсорбции постоянна

$$[S_i] = [S] + [O_{\beta(\text{адс})}^{-\alpha}] \quad (16)$$

можно записать:

$$(1 - \theta) \cdot k_{\text{адс}} \cdot n_S^\alpha \cdot p_{O_2}^{\beta/2} = k_{\text{дес}} \cdot \theta \quad (17)$$

Уравнение (17) показывает связь между степенью заполнения поверхности хемосорбированным кислородом и концентрацией электронов  $n_S$  с энергией, обеспечивающей достижение ими поверхности. Уравнение (17) не является достаточным для нахождения связи между  $n_S$  и концентрацией кислорода в газовой фазе  $p_{O_2}$ , поскольку степень заполнения поверхности θ и  $n_S$  взаимосвязаны. Показано [6], что для SnO<sub>2</sub> с размером кристаллитов  $d \leq 50$  нм в температурном интервале

$T < 450^\circ\text{C}$  реализуется случай «плоских зон», при этом степень покрытия описывается выражением:

$$\theta = \frac{n_b \cdot r}{2 \cdot \alpha \cdot [S_r]} \cdot \left(1 - \frac{n_s}{n_b}\right) \quad (18)$$

где  $r$  — радиус цилиндрического проводника, образованного в результате спекания кристаллитов малого размера.

Согласно ограничению Вейца [24], при равновесной ионной сорбции степень покрытия заряженными частицами не может превышать  $10^{-3}$ . Таким образом,  $\frac{\theta}{1-\theta} \approx \theta$  и уравнение (17) может быть преобразовано к виду

$$n_s^\alpha = \frac{k_{\text{дес}}}{k_{\text{адс}}} \cdot \theta \cdot p_{\text{O}_2}^{-\beta/2} \quad (19)$$

Далее, учитывая (18), находим

$$n_s^\alpha = \frac{k_{\text{дес}}}{k_{\text{адс}}} \cdot \frac{n_b \cdot r}{2 \cdot [S_r]} \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \left(1 - \frac{n_s}{n_b}\right) \cdot p_{\text{O}_2}^{-\beta/2} \quad (20)$$

Полагая, что

$$\frac{k_{\text{дес}}}{k_{\text{адс}}} \cdot \frac{n_b \cdot r}{2 \cdot [S_r]} = \text{const}$$

для данного образца при постоянной температуре и подставляя значения  $\alpha$  и  $\beta$ , отвечающие различным формам хемосорбированного кислорода, можно получить зависимости концентрации электронов  $n_s$  в поверхностном слое кристалла полупроводникового оксида от парциального давления кислорода в газовой фазе:

преобладающая форма хемосорбированного кислорода

уравнение

$$\text{O}_2^- \quad \lg n_s = \text{const}' + \lg \left(1 - \frac{n_s}{n_b}\right) - \lg p_{\text{O}_2} \quad (21)$$

$$\text{O}^- \quad \lg n_s = \text{const}' + \lg \left(1 - \frac{n_s}{n_b}\right) - \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2} \quad (22)$$

$$\text{O}^{2-} \quad \lg n_s = \text{const}' + \lg \frac{1}{2} + \lg \left(1 - \frac{n_s}{n_b}\right) - \frac{1}{4} \lg p_{\text{O}_2} \quad (23)$$

От уравнений (21) — (23) нетрудно перейти к зависимости проводимости полупроводниковых оксидов от парциального давления кислорода в газовой фазе.

В общем случае электропроводность  $G$  полупроводника  $n$ -типа проводимости описывается выражением

$$G = \text{const} \cdot q \cdot \mu \cdot n \quad (24)$$

где  $\text{const}$  отвечает геометрии полупроводника;  $\mu$  — подвижность электронов;  $n$  — концентрация электронов.

Показано [6], что в случае, когда сенсорный элемент представляет собой пористый слой — толстую пленку,

образованную кристаллитами малого размера, электропроводность элемента пропорциональна  $n_s$ :

$$G \propto n_s \quad (25)$$

Тогда уравнения (21) — (23) могут быть преобразованы к виду:

преобладающая форма хемосорбированного кислорода

уравнение

$$\text{O}_2^- \quad \lg G = \text{const}'' + \lg \left(1 - \frac{G}{G_0}\right) - \lg p_{\text{O}_2} \quad (26)$$

$$\text{O}^- \quad \lg G = \text{const}'' + \lg \left(1 - \frac{G}{G_0}\right) - \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2} \quad (27)$$

$$\text{O}^{2-} \quad \lg G = \text{const}'' + \lg \frac{1}{2} + \lg \left(1 - \frac{G}{G_0}\right) - \frac{1}{4} \lg p_{\text{O}_2} \quad (28)$$

В данном случае величина  $G$  — проводимость материала при заданном парциальном давлении кислорода;  $G_0$  — проводимость материала при  $p_{\text{O}_2} \rightarrow 0$ .

Таким образом, приняв величину  $G_0$  равной проводимости материала в аргоне (в отсутствие кислорода), можно экспериментально определить значение  $\lg(1 - G/G_0)$  для любой величины  $p_{\text{O}_2}$ , т.е. найти зависимость проводимости полупроводникового оксида от парциального давления кислорода в газовой среде. Если экспериментальные зависимости проводимости от парциального давления кислорода, выраженные в координатах

$$[\lg G - \lg(1 - G/G_0)] - \lg p_{\text{O}_2},$$

имеют линейный вид, то можно оценить, какая из форм хемосорбированного кислорода будет преобладающей.

В настоящей работе проведена оценка преобладающей формы хемосорбированного кислорода в зависимости от температуры и размеров кристаллических зерен  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Нанокристаллические оксиды  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  получали методом химического осаждения из растворов с последующей термической обработкой [30—32]. Микроструктуру образцов исследовали методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота [30, 32]. Условия синтеза, фазовый состав, размер кристаллических зерен  $d$  и удельная площадь поверхности образцов представлены в табл. 1.

Взаимодействие синтезированных оксидов с кислородом исследовали путем измерения электропроводности оксидных пленок, находящихся в контакте с газовой смесью. Для получения пленок пасту из синтезированных порошков  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  наносили на микроэлектронный чип с платиновыми контактами и платиновым нагревателем на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для удаления связующего (раствор терпинеола в этаноле) полученные плен-

Условия синтеза и свойства образцов SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образец	T <sub>отжига</sub> , °C	Фазовый состав	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Объем пор V, см <sup>3</sup> /г	Размер кристаллита d, нм
Sn300	300	SnO <sub>2</sub>	109	0,058	4
Sn500	500	SnO <sub>2</sub>	22	0,062	14
Sn700	700	SnO <sub>2</sub>	10	0,072	28
Sn1000	1000	SnO <sub>2</sub>	4	0,038	43
In350	350	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36		13
In550	550	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			19
In750	750	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			26
In1000	1000	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			55

ки подвергали отжигу при 500 °C в течение 2,5 ч. Пленку помещали в автоматизированную ячейку и через нее пропускали газовую смесь с заданным содержанием кислорода (смесь воздуха и аргона). Скорость потока газовой смеси поддерживалась постоянной на уровне 100 ± 0,5 мл/мин. Электропроводность пленки измеряли в режиме постоянного тока при стабилизированном напряжении. Условия исследования хемосорбции кислорода на поверхности пленок SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: температурный интервал 200—400 °C, парциальное давление кислорода 0,005—0,2 атм.

Для всех исследованных образцов наблюдается уменьшение электропроводности с ростом парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 1).

Все полученные зависимости электропроводности образцов SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от парциального давления кислорода в координатах, отвечающих уравнениям (26)—(28), имеют линейный вид (рис. 2). По тангенсу угла наклона прямой можно определить коэффициент *m* в уравнении

$$[\lg G - \lg(1 - G/G_0)] = \text{const}2 - m(\lg p_{O_2}) \quad (29)$$

и по нему оценить преобладающую форму хемосорбированного кислорода. Так, значения *m* = 1, 0,5 и 0,25 свидетельствуют о том, что преобладающей формой является O<sup>-</sup><sub>2(адс)</sub>, O<sup>-</sup><sub>(адс)</sub> и O<sup>2-</sup><sub>(адс)</sub>, соответственно.

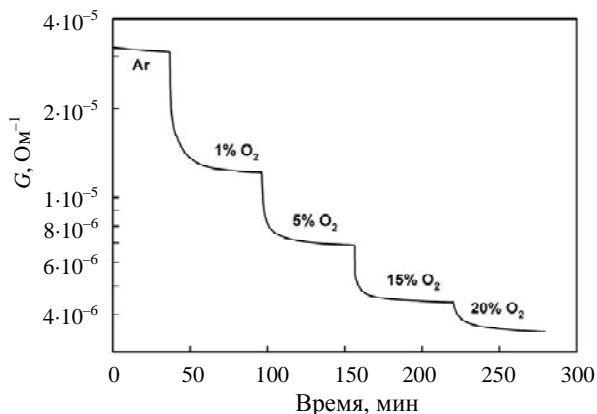


Рис. 1. Изменение электропроводности образца In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d = 13 нм) при ступенчатом увеличении содержания кислорода в газовой фазе (T = 400 °C)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при температуре 200 °C хемосорбция кислорода происходит преимущественно с образованием молекулярной формы O<sup>-</sup><sub>2(адс)</sub> (m ≈ 1). Повышение температуры приводит к росту доли атомной формы O<sup>-</sup><sub>(адс)</sub>, на что указывает уменьшение величины *m*. С увеличением размеров кристаллитов этот эффект становится более значительным. Вклад атомной формы O<sup>2-</sup><sub>(адс)</sub> (m < 0,5) наблюдается только для образца In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с максимальным размером кристаллитов (55 нм) при T ≥ 350 °C.

Таким образом, для нанокристаллических полупроводниковых оксидов SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соотношение количества различных хемосорбированных форм кислорода определяется не только температурой, но и размером кристаллитов. При фиксированной температуре с ростом размера кристаллитов увеличивается доля атомных форм хемосорбированного кислорода, образующихся в результате диссоциативной адсорбции, реакции (10)—(12). Несмотря на то, что радиус кристаллита *r* входит в уравнение (20), коэффициент *m* в уравнении (29) не зависит от значения *r*. Для объяснения наблюдаемых закономерностей необходимо привлечение дополнительных экспериментальных данных, позволяющих оценить энергию активации хемосорбции кислорода на поверхности материалов с различной микроструктурой. Такая информация может быть получена из анализа

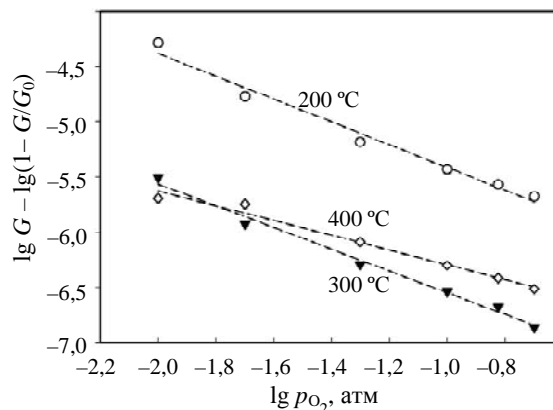


Рис. 2. Зависимость электропроводности образца SnO<sub>2</sub> (d = 14 нм) от парциального давления кислорода в координатах, отвечающих уравнениям (26)—(28)

кинетики взаимодействия исследуемых материалов с кислородом.

### Кинетика взаимодействия нанокристаллического SnO<sub>2</sub> с кислородом

Скорость взаимодействия нанокристаллического диоксида олова с кислородом может определяться как собственно скоростью реакций на поверхности SnO<sub>2</sub>, так и диффузией кислорода в поликристаллическом образце, поэтому наиболее корректным описанием данного взаимодействия является диффузионно-реакционная модель [33], рассматривающая процесс одномерной диффузии по порам образца и хемосорбцию на поверхности наноразмерных кристаллитов.

Для анализа экспериментальных кинетических зависимостей электропроводности используют нормированную величину  $G'$  [34]. Она связана с нормированной концентрацией свободных адсорбционных центров на поверхности диоксида олова  $c'$ :

$$G' = \frac{G - G_\infty}{G_0 - G_\infty} = \frac{\int_x^{x_0} (c - c_\infty) dx}{\int_x^{x_0} (c_0 - c_\infty) dx} = \frac{1}{x_0} \int_0^x c' dx \quad (30)$$

где  $G$  — электропроводность в данный момент времени;  $c_0$  и  $G_0$  — соответственно концентрация свободных адсорбционных центров и электропроводность материала в начальный момент времени, в отсутствие кислорода;  $c_\infty$  и  $G_\infty$  — аналогичные величины, соответствующие стационарному состоянию материала в атмосфере воздуха;  $x_0$  — толщина проводящего слоя.

Если лимитирующей стадией является одномерная диффузия кислорода, нормированную величину электропроводности можно представить в виде [34, 35]:

$$G' \propto \exp\left(\frac{-\pi^2 D_x t}{4x_0^2}\right) = \exp(-k_x t) \quad (31)$$

где  $D_x$  — коэффициент диффузии кислорода в пленке в направлении  $x$ ;  $k_x$  — коэффициент, характеризующий скорость диффузии и зависящий от толщины пленки.

Решение находится в виде экспоненциально-тригонометрического ряда. С учетом того, что используется приближение первым членом ряда, ошибка составляет 10, 15 и 25% для  $G' = 0,8, 0,85$  и  $0,9$ , соответственно. Таким образом, при  $G' \leq 0,85$  данное приближение в рамках рассматриваемой модели можно считать достаточно надежным.

Важно отметить, что если лимитирующей является стадия диффузии, параметры микроструктуры оксидной пленки (размеры кристаллитов, агломератов и пор) играют заметную роль [36]. Так, рост доли площади поверхности образца, приходящейся на поры, а также степени их извилистости может приводить к снижению скорости взаимодействия диоксида олова с кислородом.

Показано [37], что при хемосорбции кислорода каждая из реакций (8) — (12) характеризуется константой

скорости первого порядка  $k_i$ . В реальных условиях сорбции кислорода нормированная концентрация свободных адсорбционных центров  $c'$  определяется линейной комбинацией скоростей отдельных стадий [38]:

$$c' = c'_1 \exp(-k_1 t) \pm \dots \pm c'_i \exp(-k_i t) \quad (32)$$

Если одна из реакций является лимитирующей, то величины  $c'$  и  $G'$  изменяются во времени экспоненциально:

$$c'_i(t) = \exp(-k_i t) \quad (33)$$

$$G'_i \propto \exp(-k_i t) \quad (34)$$

Таким образом, и в случае диффузии, и в случае хемосорбции наблюдается экспоненциальная зависимость проводимости полупроводникового оксида  $G'$  от времени:

$$G'_i \propto \exp(-k_{\text{эфф}} t) \quad (35)$$

где  $k_{\text{эфф}}$  — эффективная константа скорости, соответствующая изменению приведенной электропроводности материала; значение  $k_{\text{эфф}}$  можно оценить из экспериментальной зависимости величины  $G'$  от времени.

Фундаментальной характеристикой взаимодействия кислорода с SnO<sub>2</sub> является эффективная энергия активации, отражающая характер температурной зависимости эффективной константы скорости реакции [36]:

$$k_{\text{эфф}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{эфф}}}{RT}\right) \quad (36)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Следует отметить, что энергия  $E_{\text{эфф}}$ , как и  $k_{\text{эфф}}$ , является обобщенной характеристикой взаимодействия SnO<sub>2</sub> с кислородом, она представляет собой комбинацию истинных значений  $E_{a_i}$  отдельных стадий процесса и равна одной из них, если данная стадия является лимитирующей.

При исследовании кинетики взаимодействия SnO<sub>2</sub> с кислородом измеряли электропроводность образца по мере выдерживания его на воздухе. Измерения проводили после предварительного отжига образца диоксида в аргоне в течение 14 ч при фиксированной температуре в интервале 200—400 °С. На полученных кинетических зависимостях  $\ln G'$  (рис. 3) можно выделить два участка — для малых и больших времен наблюдения, каждый из которых хорошо аппроксимируется прямой. Первый из них отвечает процессам, протекающим на поверхности кристаллита диоксида олова [39], второй — химической диффузии кислорода в объем кристаллита [40]. По тангенсу угла наклона первого линейного участка рассчитаны значения эффективных констант скорости для SnO<sub>2</sub> с различной микроструктурой.

Значения  $k_{\text{эфф}}$ , полученные при одной температуре измерений, имеют локальный минимум, соответствующий максимальному объему пор в образцах (см. табл. 1), что указывает на то, что в скорость взаимодействия SnO<sub>2</sub> с кислородом вносит вклад диффузия по порам образца.

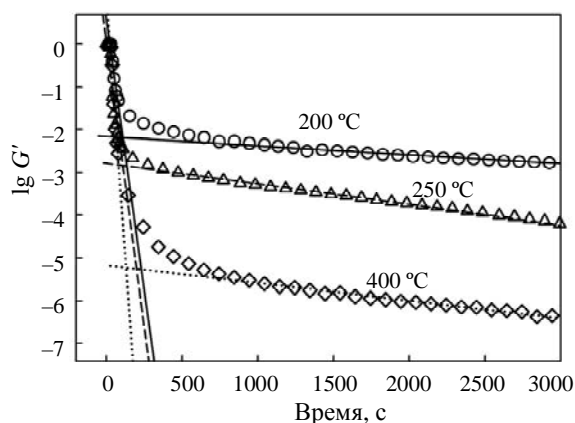


Рис. 3. Зависимость  $\lg G'$  от времени для образца  $\text{SnO}_2$  ( $d = 28$  нм) при различных температурах измерения

Следовательно, необходимо учитывать, что эффективная энергия активации взаимодействия диоксида олова с кислородом может быть снижена до двух раз по сравнению с  $E_{\text{эфф}}$  вне диффузионного режима [36].

Температурные зависимости эффективных констант скорости взаимодействия  $\text{SnO}_2$  с кислородом линеаризуются в полулогарифмических координатах уравнения Аррениуса. По тангенсу угла наклона каждой из полученных зависимостей определены значения эффективных энергий активации реакции диоксида олова с кислородом. Результаты расчета с учетом диффузионного торможения представлены в табл. 2. Эффективная энергия активации взаимодействия  $\text{SnO}_2$  с кислородом изменяется в интервале 14—34 кДж/моль и уменьшается с ростом размеров кристаллитов  $\text{SnO}_2$ . Полученные результаты согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными и расчетными оценками энергии активации для процессов молекулярной адсорбции кислорода и диссоциации  $\text{O}_{2(\text{адс})}^-$  на поверхности диоксида олова [37, 38, 41].

Уменьшение эффективной энергии активации взаимодействия  $\text{SnO}_2$  с кислородом с ростом размеров кристаллитов может быть обусловлено изменением дефектного состава поверхности кристаллических зерен. Можно предположить, что на поверхности образца  $\text{SnO}_2$  с малым размером кристаллитов, полученного в условиях низкотемпературного отжига (300—500 °С), существуют различные центры, в том числе с высокой энергией адсорбции. Уменьшение дефектности и фасетирование поверхности кристаллитов  $\text{SnO}_2$  большого размера,

Таблица 2

Энергия активации взаимодействия образцов $\text{SnO}_2$ с кислородом	
$d(\text{SnO}_2)$ , нм	$E_{\text{эфф}}$ , кДж/моль
4	$34,4 \pm 3,6$
14	$25,6 \pm 5,4$
28	$14,8 \pm 2,8$
43	$13,8 \pm 5,0$

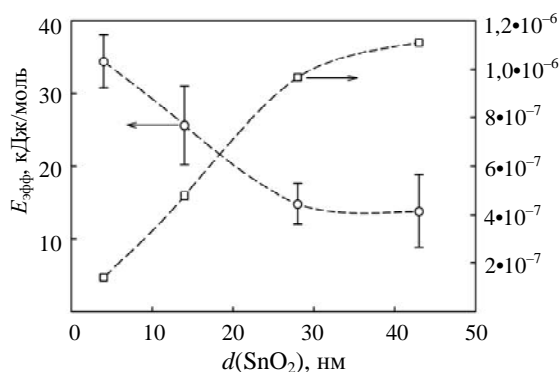
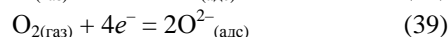
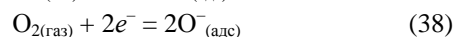
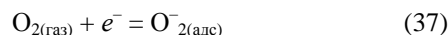


Рис. 4. Изменение эффективной энергии активации взаимодействия  $\text{SnO}_2$  с кислородом и степени заполнения его поверхности хемосорбированным кислородом с ростом размеров кристаллитов  $\text{SnO}_2$

полученных при отжиге в условиях 700—1000 °С, приводит к исчезновению таких центров и снижению энергии активации хемосорбции [24, 30, 42]. Следствием этого является увеличение степени заполнения поверхности хемосорбированным кислородом  $\theta$  (рис. 4), которая может быть оценена по уравнению (18) в предположении  $n_s/n_b = G_{\infty}/G_0$  на основании уравнения (25).

Для анализа вклада электронного фактора необходимо рассмотреть суммарно процессы образования различных форм хемосорбированного кислорода, которые могут быть записаны в виде:



Очевидно, что для реализации процессов (38) и (39) необходима более высокая концентрация электронов  $n_s$ , обладающих достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью, чем для процесса (37). Значение  $n_s$  нельзя определить непосредственно из имеющихся экспериментальных данных. В качестве эквивалентного параметра может быть использована величина  $n_s/n_b = G_{\infty}/G_0$ , поскольку  $n_b = \text{const}$  при фиксированной температуре.

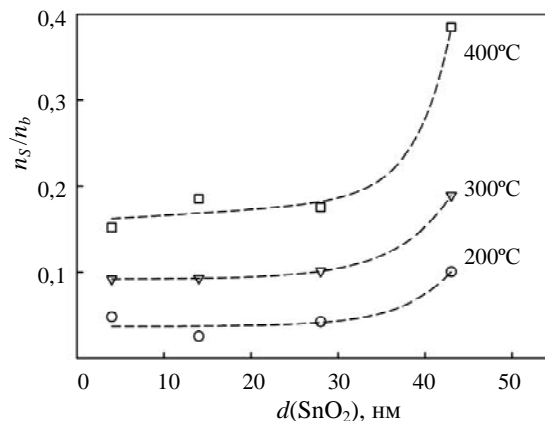


Рис. 5. Изменение величины  $n_s/n_b$  в зависимости от размеров кристаллитов  $\text{SnO}_2$  при различных температурах

Рис. 5 демонстрирует изменение значения  $n_s/n_b$  в зависимости от размеров кристаллитов SnO<sub>2</sub> при различных температурах. С ростом кристаллитов наблюдается увеличение  $n_s/n_b$ , т.е. увеличение  $n_s$ . В результате становятся более вероятными процессы (38) и (39).

### Заключение

Анализ совокупности полученных данных позволяет заключить, что размер кристаллических зерен нанокристаллических полупроводниковых оксидов влияет на хемосорбцию кислорода на их поверхности, причем механизм реализуется как через химический, так и через электронный фактор. С ростом размеров кристаллитов SnO<sub>2</sub>, с одной стороны, уменьшается эффективная энергия активации взаимодействия SnO<sub>2</sub> с кислородом, а с другой – увеличивается концентрация электронов, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью. Это приводит к увеличению степени заполнения поверхности хемосорбированным кислородом и увеличению доли атомных форм O<sub>(алс)</sub><sup>-</sup>, O<sub>(алс)</sub><sup>2-</sup>. Таким образом, впервые показано, что температура не является единственным параметром, определяющим преобладающий тип частиц кислорода, хемосорбированного на поверхности полупроводниковых оксидов.

Изменение преобладающего типа частиц хемосорбированного кислорода приводит к изменению заряда поверхности и, следовательно, реакционной способности полупроводникового оксида при взаимодействии с газами-восстановителями (донорами электронов) и газами-окислителями (акцепторами электронов). Это в свою очередь определяет величину сенсорного сигнала при детектировании различных газов. Таким образом, управление микроструктурой полупроводникового сенсорного материала позволяет стимулировать взаимодействие его с определяемым газом и предоставляет дополнительные возможности для увеличения селективности полупроводниковых газовых сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-03-32395 и № 06-03-39001) и Международного научно-технического центра (проект МНТЦ № 3424).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Seyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani N. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 1502—1503.
2. US Patent № 3,631,436, 1971.
3. Yamazoe N. Sensors and Actuators B, 2005, v. 108, p. 2—14.
4. Bârsan N., Koziej D., Weimar U. Ibid., 2007, v. 121, p. 18—35.
5. Bârsan N., Schweizer-Berberich M., Göpel W. Fresenius J. Anal. Chem., 1999, v. 365, p. 287—304.
6. Bârsan N., Weimar U. J. Electroceram., 2001, v. 7, p. 143—167.
7. Sahm T., Gurlo A., Bârsan N., Weimar U. Sens. Actuators B, 2006, v. 118, p. 78—83.
8. Batzill M., Diebold U. Prog. Surf. Sci., 2005, v. 79, p. 47—154.
9. Maier J., Göpel W. J. Solid State Chem., 1988, v. 72, p. 293—302.
10. Gurlo A. Chem. Phys. Chem., 2006, v. 7, p. 2041—2052.
11. Korotchenkov G. Sensors and Actuators B, 2005, v. 107, p. 209.
12. Jarzebski Z.M., Marton J.P. J. Electrochem. Soc., 1976, v. 123, p. 299C—310C.
13. Mizokawa Y., Nakamura S. Jpn. J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 779.
14. Tournier G., Pijolat C. Sensors and Actuators B, 1999, v. 61, p. 43.
15. Arnold M.S., Avouris P., Pan Z.W., Wang Z.L. J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, p. 659—663.
16. Kalinin S.V., Shin J., Jesse S., e.a. J. Appl. Phys., 2005, v. 98, p. 044503(1)—044503(8).
17. Cox D.F., Hoflund G.B. Surf. Sci., 1985, v. 151, p. 202—220.
18. Кофстад Ф. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М: Мир, 1975.
19. Mizusaki J., Koinuma H., Shimoyama J.I., Kawasaki M., Fueki K. J. Solid State Chem., 1990, v. 8, p. 443—450.
20. Korotchenkov G., Cerneavski A., Brinzari V., Vasiliev A., Ivanov M., Cornet A., Morante J., Cabot A., Arbiol J. Sensors and Actuators B, 2004, v. 99, p. 297—303.
21. Ивановская М.И., Богданов П.А., Гурло А.Ч., Ивашкевич Л.С. Неорган. матер., 1998, т. 34, с. 329—334.
22. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G. Sensors and Actuators B, 2000, v. 68, p. 344—350.
23. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997, 544 с.
24. Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980, 488 с.
25. Zemel J.N. Thin Solid Films, 1988, v. 163, p. 189—202.
26. Mizsei J. Sensors and Actuators B, 1995, v. 23, p. 173—176.
27. Williams D.E. Conduction and gas response of semiconductor gas sensors. In Solid state gas sensors. Ed. P.T. Mosely, B.C. Tofield. Bristol and Philadelphia, Alan Higer, 1987.
28. Bârsan N. Sensors and Actuators B, 1994, v. 17, p. 241—246.
29. Kohl D. Sensors and Actuators, 1989, v. 18, p. 71—113.
30. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Rosman N., Pagnier T., Morante J.R. Chem. Mater., 2005, v. 17, p. 893—901.
31. Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Dorofeev S.G., Potashnikova Y.M., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Mendeleev Commun., 2004, v. 14, p. 167—169.
32. Румянцева М.Н., Иванов В.К., Шаповров А.С., Рудый Ю.М., Ющенко В.В., Arbiol J., Гасков А.М. Ж. неорган. химии, 2008, т. 53 (в печати)
33. Gardner J.W. Semicond. Sci. Technol., 1989, v. 4, p. 345—350.
34. Safonova O.V., Rumyantseva M.N., Labeau M., Gaskov A.M. J. Mater. Chem., 1998, v. 8, p. 1577—1581.
35. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия, 1960.
36. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. М.: Высшая школа, 1995, 319 с.
37. Pulkkinen U., Rantala T.T., Rantala T.S., Lantto V. J. Mol. Catal. A, 2001, v. 166, p. 15—21.
38. Korotchenkov G., Blinov I., Brinzari V., Stetter J.R. Sensors and Actuators B, 2007, v. 122, p. 519—526.
39. Brinzari V., Korotchenkov G., Dmitriev S. Ibid., 1999, v. 61, p. 143.
40. Kamp B., Merkle R., Lauck R., Maier J. J. Solid State Chem., 2005, v. 178, p. 3027—3039.
41. Korotchenkov G., Brinzari V., Golovanov V., Blinov Y. Sensors and Actuators B, 2004, v. 98, p. 41—45.
42. Dieguez A., Romano-Rodriguez A., Morante J.R., Kappler J., Bârsan N., Göpel W. Ibid., 1999, v. 60, p. 125—137.