

Рубашкина Марина Владимировна – e-mail: marubashkina@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; аспирантка.

Смирнов Владимир Александрович – e-mail: vasmirnov@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; доцент.

Цуканова Олеся Геннадиевна – e-mail: azmarrin@mail.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; студентка.

Сюрик Юлия Витальевна – Институт микроструктур, Институт технологии в г. Карлсруэ, e-mail: julia.syurik@kit.edu; Херман-фон-Хельгольц-Платц 1, 76344 Эгенштайн-Леопольдсхафен, Германия; тел.: +4972160824062; к.т.н.

Ageev Oleg Alekseevich – Southern Federal University; e-mail: ageev@sfedu.ru; 2, Shevchenko street, corps. E, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371767; head of Institute of nanotechnologies, electronics and electronic equipment engineering; dr. of eng. sc.; professor.

Ilin Oleg Igorevich – e-mail: oiilin@sfedu.ru; phone: +78634371611; the department of nanotechnologies and microsystems; postgraduate student.

Klimin Viktor Sergeevich – e-mail: kliminvs@sfedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; cand. of eng. sc.; assistant.

Rubashkina Marina Vladimirovna – e-mail: marubashkina@sfedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; postgraduate student.

Smirnov Vladimir Aleksandrovich – e-mail: vasmirnov@sfedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; cand. of eng. sc.; associate professor.

Tsukanova Olesya Gennadievna – e-mail: azmarrin@mail.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; student.

Syurik Julia Vitalievna – Institute of Microstructure Technology (IMT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT); e-mail: julia.syurik@kit.edu; Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; phone: +4972160824062; cand. of eng. sc.

УДК 539.216.2

**Д.И. Чередниченко, Е.Г. Замбург, И.А. Шипулин, Д.А. Голосов,
С.М. Завадский**

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ZnO ДЛЯ УСТРОЙСТВ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ*

Представлены результаты теоретических исследований влияния хемосорбции CO, CO₂, NO₂, CH₄ и H₂ на электрофизические параметры наноразмерных пленок ZnO для разработки газовых сенсоров и мультисенсорных систем на их основе. Получены зависимости толщины пленки от температуры и концентрации газа при условии полного ее обеднения носителями заряда с учетом мономолекулярности заполнения ее поверхности адсорбируемым газом, с использованием изотермы Ленгмюра. Зависимость электропроводности наноразмерных пленок ZnO от температуры и концентрации газа строилась на основе модели Шиффера с учетом процессов рекомбинации носителей заряда на заряженных и нейтральных примесях. Оценка изменения концентрации носителей заряда в присутствии

* Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (Соглашение № 14-08-90010Бел а), БРФФИ в рамках научного проекта № Т14Р-165 и проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 16.1154.2014/К).

газов и определение констант скорости прямой и обратной реакций из теории ударных столкновений, позволило получить зависимость газочувствительности наноразмерных пленок ZnO от температуры и концентрации детектируемых газов. Определены параметры наноразмерных пленок ZnO для селективного детектирования газов.

Хемосорбция; газочувствительность; наноразмерные пленки; ZnO.

D.I. Cherednichenko, E.G. Zamburg, I.A. Shipulin, D.A. Golosov, S.M. Zavadskiy

**MODELING OF INFLUENCE OF CHEMISORPTION
ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF NANOSIZED ZnO FILMS
FOR GAS SENSORS**

This work includes results of theoretical research influence chemisorptions CO, CO₂, NO₂, CH₄ и H₂ on electrical properties of nanoscale ZnO films to design the gas sensors and multisensor system. The dependences of the film thickness on temperature and gas concentration in condition of fuller charge carrier depletion with accounting mono moleculon filling is surface adsorbs gas with utilization isotherm Langmuir are obtained. The dependence of the electro conduction nanoscale ZnO films on film temperature and gas concentration based on Shaffer model with accounting processes of recombination of charge carrier on charged and neutral impurity. Change evaluation of charge carrier concentration with present of gases and determination direction and reverse reaction of rate constant of collision percussion theory, allow to take the dependence of gas sensitivity nanoscale ZnO films on film temperature and gas concentration. The parameters of nanoscale ZnO films for selective detection of gases are defined.

Chemisorption; getcustomername; nanosizedfilm; ZnO.

Введение. Современный этап развития систем автоматического управления и контроля производства и нормы экологической безопасности стимулируют повышенный интерес к разработке газовых сенсоров для мониторинга состава окружающей среды в реальном времени и оповещение о возможности взрыва, пожара или утечки газа. Область применения этих устройств весьма широк от портативных анализаторов газа до газовых систем, используемых на производстве [1, 2].

Большинство работ в области газовой сенсорики связано с разработкой и исследованием газовых сенсоров резистивного типа на основе пленок широкозонных полупроводниковых материалов [3, 4]. Связано это с физико-химическими особенностями таких материалов: высокой адсорбционной способностью к широкому ряду газов, высокой стабильностью и простотой технологии получения оксидных материалов [5, 6].

В резистивных газовых сенсорах газочувствительность зависит от процессов хемосорбции на поверхности пленки, сопровождающихся изменением концентрации носителей заряда в объеме, а также обменом зарядами между адсорбированной молекулой газа и газочувствительным материалом [7]. В результате этих процессов изменяется глубина обедненного носителями заряда слоя, которая влияет на поверхностный заряд, электростатический потенциал и сопротивление пленки. Значения сопротивления пленок при адсорбции различных газов отличаются друг от друга, что позволяет детектировать разные виды газов, но информация о составе газовой фазы оказывается ограниченной из-за малой селективности адсорбционных процессов. Низкая селективность является одной из основных проблем при разработке газовых сенсоров, так как пленки дают одинаковый отклик на различные виды газа при одинаковых условиях детектирования, что может приводить к ложному срабатыванию [4].

Современные исследования в области газовой сенсорики направлены на разработку технологии получения наноразмерных пленок оксидов металлов SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, одним из перспективных которых является ZnO благодаря высокой чувствительности к различным газам, быстрому времени срабатывания и восстановления, и отработанностью технологии получения [6, 8, 9].

Для повышения селективности чувствительных пленок применяются различные методы: модификация поверхности катализаторами и отжигом, использование газодиффузионных барьеров, одновременное измерение нескольких физических параметров пленки, но также исследуются оптимальные значения толщины, рабочей температуры, сопротивления и чувствительности пленки для детектирования CO, CO₂, CH₄, H₂ и NO₂. Такие исследования трудоемки и проводятся преимущественно экспериментальным путем, но теоретические исследования этих параметров от температуры, концентрации газов и других параметров системы газ–твердое тело, позволяют более детально изучить особенности процесса взаимодействия каждого типа газа с поверхностью чувствительной пленки, учитывая процессы адсорбции, десорбции, электронных переходов, диффузии и ряд других эффектов и явлений, протекающих на поверхности и в объеме пленок газочувствительного материала [7]. Целью настоящей работы является моделирование влияния хемосорбции CO, CO₂, CH₄, NO₂ и H₂ на электрофизические свойства наноразмерных пленок ZnO и определение оптимальных параметров газочувствительной пленки.

Методика моделирования. Основным параметром, характеризующим эффективность работы газового сенсора, является газочувствительность. Для обеспечения ее максимальных значений необходимо оптимизировать толщину (L), электрофизические параметры газочувствительной пленки. Теоретические исследования позволяют оценить глубину обеднения (W), величина которой зависит от изменения поверхностного заряда, а также определить оптимальную рабочую температуру сенсора для каждого вида газа и оценить подвижности носителей заряда, величина которой определяет электропроводность пленки. Для оценки газочувствительности пленки воспользуемся выражением [4]:

$$S = \frac{\sigma_{gas} - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{R_0 - R_{gas}}{R_{gas}}, \quad (1)$$

где σ_{gas} и R_{gas} – электрическая проводимость и сопротивление пленки, соответственно при воздействии газа заданной концентрации; σ_0 и R_0 – электрическая проводимость и сопротивление пленки соответственно в воздухе.

Для оценки глубины обеднения пленки предполагаем, что примесь почти ионизирована, изменяется лишь поверхностный заряд и электростатический потенциал, а наибольшее влияние состояния поверхности на электрофизические свойства материала наблюдаются при соблюдении условия $L \geq W$ [10]:

$$W = \frac{Q_s}{e \cdot N} = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot V_s}{N_d \cdot e}}, \quad (2)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость пленки; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; V_s – поверхностный потенциал; N_d – концентрация донорной примеси (для полупроводников n-типа проводимости), e – заряд электрона.

Для оценки изменения значения глубины обеднения необходимо определить распределение поверхностного заряда при адсорбции. Предположим, что на поверхности пленки находится «прочная» форма хемосорбции, которая приводит к увеличению заряда на ней, а взаимодействие с поверхностью происходит исключительно только с положительными (донорными) и нейтральными частицами газовой фазы. Учитывая, что взаимодействующий с поверхностью газ находится в интервале малых концентраций (давлений) для описания процесса адсорбции воспользуемся изотермой Ленгмюра [7], тогда выражение для поверхностного заряда запишется в виде

$$Q_s = \frac{e}{(P+b) \cdot S} \cdot \frac{1 + \exp\left(\frac{E_f - E_d}{k \cdot T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_f - E_d}{k \cdot T}\right)} \cdot P, \quad (3)$$

где

$$b = \frac{\beta}{\alpha \cdot P + \beta} = \frac{v \cdot \exp(-q/k \cdot T)}{\frac{k \cdot S}{\sqrt{2\pi \cdot M \cdot k \cdot T}} \cdot P + v \cdot \exp(-q/k \cdot T)}, \quad (4)$$

Q_s – плотность электрического заряда сосредоточенного на поверхности; M – масса адсорбированной молекулы; S – ее эффективная площадь; k – вероятность того, что газовая молекула, попавшая из газа на адсорбционный центр поверхности, окажется закрепленной на нем; v – вероятность десорбции для адсорбированной молекулы, за единицу времени; q – энергия связи адсорбированной частицы с адсорбционным центром («дифференциальная теплота» адсорбции); P – давление газа.

Предположим, что величины k и v равны 1. Для нахождения V_s необходимо воспользоваться уравнением Пуассона, решая его [7, 11], получим

$$2 \cdot \operatorname{sh} \frac{V_s}{2 \cdot k \cdot T} = -\frac{Q_s}{Q_s^*}, \quad (5)$$

$$Q_s^* = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot k_B \cdot T}{2\pi}} \cdot n^*, \quad (6)$$

где n^* – концентрация основных носителей в пленке. Подставляя (3), (4), (6) в (5) получим выражение для величины V_s :

$$V_s = \ln \left[-\frac{Q_s}{2 \cdot Q_s^*} + \sqrt{1 + \left[\frac{Q_s}{2 \cdot Q_s^*} \right]^2} \right] \cdot 2 \cdot k_B \cdot T. \quad (7)$$

Последнее выражение применяется в случае почти ионизованной примеси [7], когда можно предполагать, что практически вся примесь на донорном уровне обогащена электронами, которые могут взаимодействовать с детектируемым газом. В общем случае выражение (7) представляет собой трансцендентное уравнение относительно V_s . Точность результатов является достаточной, так как представленная методика моделирования учитывает основные физико-химические явления, происходящие при взаимодействии детектируемого газа с поверхностью чувствительной пленки.

Для рассмотрения влияния адсорбции на подвижность носителей заряда в наноразмерных пленках воспользуемся моделью Шриффера [12, 13], в которой рассматривается влияние поверхностного потенциала, наводимого адатомами, на эффективную поверхностную подвижность носителей заряда (μ_a) [12]. Отношение μ_a к подвижности носителей заряда в подложке при отсутствии адатомов (поля) (μ_s) определяется выражением

$$\frac{\mu_a}{\mu_s} = 1 - \exp(\alpha^2) (1 - \operatorname{erf}(\alpha)), \quad (8)$$

где

$$\alpha = \frac{\sqrt{2 \cdot m^* \cdot k \cdot T}}{e \cdot \tau_s \cdot |E_s|}, \quad (9)$$

$$E_s = e \cdot |Z| \cdot \frac{\theta \cdot N_{ML}}{\varepsilon_0} \cdot \varepsilon. \quad (10)$$

Выражение (8) получено в предположении, что электрическое поле у поверхности можно считать постоянным. Такое приближение вполне приемлемо, так как сводится к модели треугольной потенциальной ямы [12].

Для оценки подвижности носителей заряда необходимо рассмотреть процессы рассеивания носителей заряда на ионах примеси и нейтральных атомах. Первый механизм основан на рассеивании на статических дефектах. Потенциал рассеивания ионизованной примеси может быть найден по водородоподобной модели [14]. Из неё следует, что полное сечение рассеивания на кулоновском потенциале расходится и это связано, прежде всего, с относительно большим вкладом рассеи-

вания на малые углы. Поэтому для вычисления дифференциального сечения необходимо воспользоваться борновским приближением, тогда с учетом этого получим следующие выражения для обратного времени релаксации [14]:

$$\frac{1}{\tau} = N_I \cdot \pi \cdot e^4 \cdot (2E)^{-3/2} \cdot m^{*-1/2} \cdot \varepsilon^{-2} \cdot \ln \left(1 + \left(\frac{\varepsilon}{e^2 \cdot \sqrt{N_I}} \right)^2 \right). \quad (11)$$

Затем применяя анализ Фурье для потенциала рассеивания, а также учитывая произвольное распределение рассеивающих центров:

$$\frac{1}{\tau} = N_I \cdot \pi \cdot e^4 \cdot (2E)^{-3/2} \cdot m^{*-1/2} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0^{-2} \cdot \left[\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right], \quad (12)$$

где

$$b = \frac{8 \cdot \pi \cdot m^* \cdot \varepsilon \cdot k_B \cdot T \cdot E}{n' \cdot e^2 \cdot h^2}; \quad n' = n + (n + N_A) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{n + N_A}{N_d} \right). \quad (13)$$

В области температур и концентраций примесей, где применимо борновское приближение, параметр b больше по сравнению с единицей. При усреднении распределения Больцмана член в квадратных скобках, в (12) приблизительно равен $\ln(b) - 1$. Выражения (11)–(13) можно обобщить на случай рассеяния на слое адатомов, тогда обратное время релаксации будет равно

$$\frac{1}{\tau_a} = N_I \cdot \pi \cdot Z^2 \cdot e^4 \cdot (2E)^{-3/2} \cdot m^{*-1/2} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0^{-2} \cdot \left[\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right], \quad (14)$$

где E – энергия носителя, N_I – концентрация ионизированной примеси, ε – диэлектрическая проницаемость пленки.

Второй механизм обусловлен рассеиванием на нейтральных атомах, оно аналогично рассеянию свободных электронов нейтральными атомами водорода. Выражение для времени релаксации на нейтральных атомах может быть получено путем изменения масштаба процесса рассеяния свободных электронов нейтральными атомами водорода и учитывая диэлектрическую постоянную и эффективную массу рассеивающихся атомов:

$$\frac{1}{\tau_s} = 20 \cdot N_I \cdot \hbar^3 \cdot e^{-2} \cdot m^{*-2} \cdot \varepsilon. \quad (15)$$

Уточнение. Описывается рассеяние на чистой поверхности как рассеяние на слое нейтральных атомов, хотя на поверхности оксидов находятся ионы. Отражение электрона происходит, однако, не от отдельного иона, а от значительно большего их числа.

Положим, что результирующее время релаксации τ может быть представлено в виде [14]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\theta}{\tau_a} + \frac{1-\theta}{\tau_s}. \quad (16)$$

В простейшем случае $E = 3k_B T$, так как расчеты ведутся в температурном интервале, который превышает температуру Дебая. Затем подставляя (14)–(15) в (16) получим окончательное выражение для подвижности носителей заряда в виде

$$\mu = \frac{e}{m^*} \cdot \tau. \quad (17)$$

Электропроводность газочувствительного материала при воздействии на него детектируемого газа можно с учетом (17) определить [9]:

$$\Delta G = e \cdot \mu \cdot |Z| \cdot \theta \cdot N_{ML}, \quad (18)$$

где N_{ML} – поверхностная концентрация адатомов в монослое, $N_{ML} \approx N_d$, где N_d – концентрация носителей в объемном материале.

Для оценки газочувствительности пленок предположим, что локализованные на поверхности отрицательные заряды вызывают поляризацию пленки и появление в ней вблизи поверхности слоя положительного заряда, равного по величине отрицательному заряду поверхности [8]. При этом вследствие отталкивания электронов от поверхностных центров O^- возникает потенциальный барьер. Размер

положительно заряженного приповерхностного слоя L зависит от степени экранирования заряда электронами пленки. Эта величина характеризуется длиной экранирования Дебая:

$$L_D = \left[\frac{\varepsilon kT}{q^2 N_d} \right]^{1/2}. \quad (19)$$

Соотношение между толщиной пленки и величиной обедненного слоя является одним из основных факторов, определяющих ее чувствительность.

Рассмотрим случай, когда толщина пленки намного больше длины экранирования Дебая. Для таких пленок справедлива одномерная модель слоя положительного заряда, потенциал с потенциалом поверхности наведенным адатомами. Концентрация электронов проводимости в приповерхностном слое равна [15]:

$$n_s = N_d \exp \left[\frac{-qV_s}{kT} \right]. \quad (20)$$

Ограничимся тем, что энергетический барьер определяется поверхностной концентрацией отрицательно заряженных центров, которая в свою очередь зависит от констант скорости прямой и обратной реакций, происходящих на поверхности пленки:

$$N_0 = L_D N_d \ln \left(\frac{N_d}{n_s} \right)^{1/2} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} p_O n_{s0}^2 \right)^{1/2}, \quad (21)$$

где p_O – парциальное давление кислорода; k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций; n_{s0} – концентрация электронов проводимости на поверхности в отсутствие химически активных восстановителей.

Выражение (21) определяет соотношение между N_0 и n_s на поверхности газочувствительного материала как в чистом воздухе, так и в присутствии детектируемого газа, реагирующего с поверхностными ионами O^- [11]. Тогда с учетом описанных выше предположений выражение для концентрации электронов проводимости в приповерхностном слое в чистом воздухе примет следующий вид:

$$n_{s0} = L_D N_d \left[\ln \left(\frac{N_d}{n_s} \right) / \frac{k_1}{k_{-1}} p_O \right]^{1/2}. \quad (22)$$

В присутствии детектируемого газа:

$$n_{s1} = \left(\frac{k_2 p_{CO_2}}{k_1 p_O} \right)^{1/2} (L_D N_d)^{1/2} \left[\ln \left(\frac{N_d}{n_s} \right) \right]^{1/4}. \quad (23)$$

Как известно, проводимость сенсора пропорциональна поверхностной концентрации электронов проводимости в пленке. Таким образом, газочувствительность S сенсора примет следующий вид:

$$S = \frac{\mu_{gas} \cdot |Z_{gas}| \cdot \theta_{gas} \cdot n_{s1} - \mu_0 \cdot |Z_0| \cdot \theta_0 \cdot n_{s0}}{\mu_0 \cdot |Z_0| \cdot \theta_0 \cdot n_{s0}}, \quad (24)$$

где μ_{gas} и μ_0 – подвижность носителей заряда в присутствии газа и в чистом воздухе соответственно; Z_{gas} и Z_0 – заряд поверхности в присутствии газа и в чистом воздухе соответственно; θ_{gas} и θ_0 – заполняемость поверхности в присутствии газа и в чистом воздухе соответственно.

Для определения константы скорости реакции была рассмотрена теория активных столкновений, в рамках которой предполагается, что столкновение приведет к реакции, если выполняются два условия:

1. Поступательная энергия частиц превышает энергию активации.
2. Частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Первое условие вводит в выражение для константы скорости реакции множитель, который равен доле активных столкновений в общем числе столкновений. Второе условие дает так называемый стерический множитель P – константа, характерная для данной реакции. С учетом этих двух условий было получено выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, которое можно записать в следующем виде:

$$k = N_a P (r_a + r_b)^2 \left(\frac{8\pi R (M_a + M_b)}{M_a M_b} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (25)$$

где N_A – постоянная Авогадро; r_a и r_b – радиусы молекул детектируемого газа; M_a и M_b – молярные массы веществ детектируемого газа.

Подставляя (25) в (22) и (23) и используя (24) была определена чувствительность пленки к воздействию различных газов, учитывая физико-химические особенности этих процессов.

Результаты и их обсуждение. Теоретические исследования электрофизических параметров наноразмерных пленок ZnO позволяют определить оптимальные толщины пленок чувствительного материала при воздействии на них различных газов, а также их оптимальную рабочую температуру, электропроводность, удельное сопротивление, подвижность носителей заряда и газочувствительность. Зависимости глубины обеднения носителями заряда наноразмерной пленки ZnO от температуры и концентрации газов представлена на рис. 1 и 2.

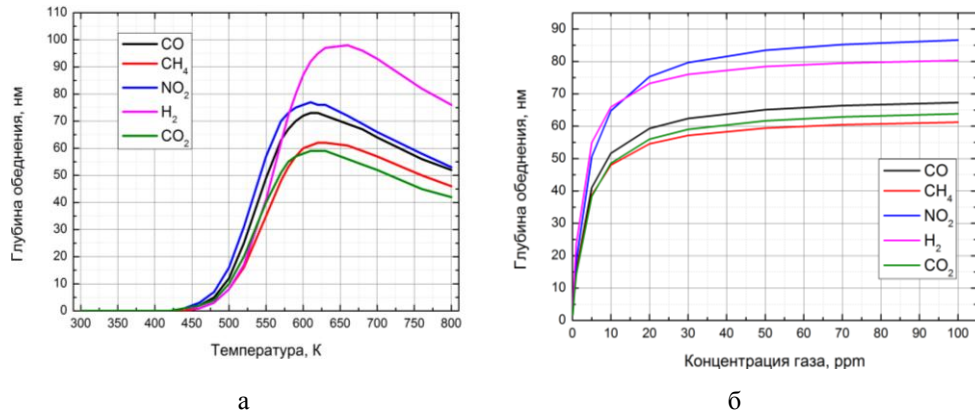


Рис. 1. Зависимость глубины обеднения в пленках ZnO от: а – температуры при концентрации газов 17 ppm; б – концентрации газов: CO; CO₂; CH₄; NO₂; H₂ при температурах 630 K

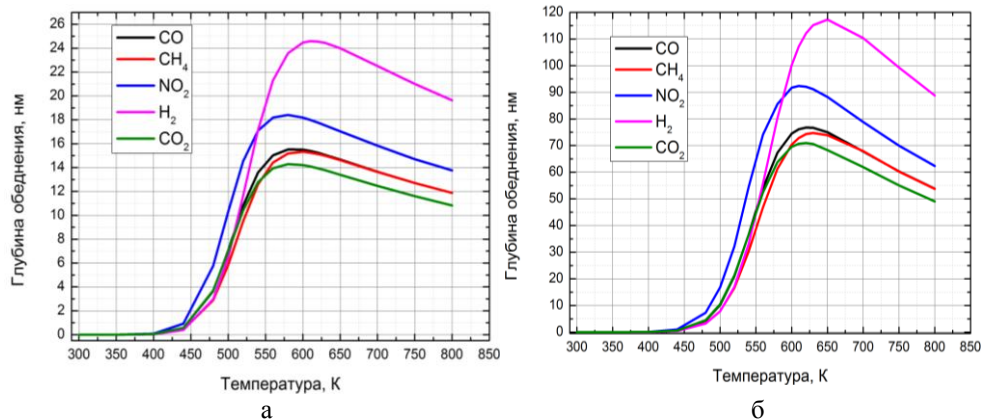


Рис. 2. Зависимость глубины обеднения в пленках ZnO от температуры при адсорбции различных газов концентрацией: а – 0,1 ppm; б – 17ppm

Изменение величины обеднения пленки прямо пропорционально зависит от заполняемости поверхности. Установлено, что при концентрациях газа от 0,1 ppm до 10 ppm максимум значения глубины обеднения составляет от 2 до 3,5 нм для различных видов газа в интервале температур 500–570 К, а с ростом концентрации газа от 17 ppm, максимальные значения глубины обеднения составляют 59–96 нм, при этом интервал температур смещается в область более высоких температур и составляет 570–630 К. Представленная на рис. 2 зависимость глубины обеднения от температуры обусловлена конкурирующими процессами адсорбции и десорбции газа, а также энергетическими процессами взаимодействия электронов молекул газа и пленки.

Описанная методика моделирования процесса переноса и изменения заряда на поверхности газочувствительного материала позволяет провести оценки величины подвижности носителей заряда и электропроводности наноразмерных пленок ZnO при воздействии CO, CO₂, H₂, NO₂, CH₄. Зависимость электропроводности наноразмерных пленок ZnO от температуры при воздействии различных газов представлена на рис. 3.

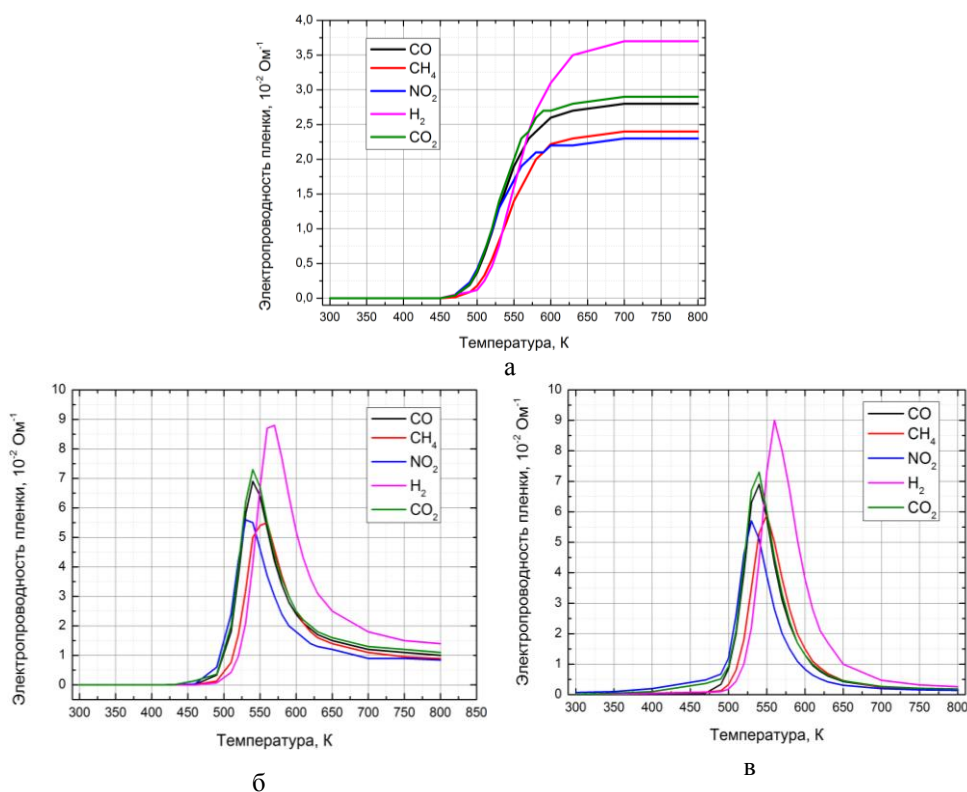


Рис. 3. Зависимость электропроводности пленок ZnO от температуры при воздействии различных газов концентрацией: а – 1 ppm; б – 17 ppm; в – 100 ppm

Установлено, что при концентрации газа больше 5 ppm наблюдаются характерные максимумы. Вид зависимости электропроводности пленок ZnO от температуры при концентрациях газа 17 ppm и 100 ppm подобен зависимости глубины обеднения от температуры, что объясняется процессами адсорбции и десорбции газа. Значения электропроводности с достижением температуры в 580 К не меняются, что связано со сменой типа связи частиц газа, т.е. переходом частиц из «сла-

бой» в «прочную» формы хемосорбции. Максимумы значения электропроводности находятся в интервале 500–550 К при малых концентрациях газа и 570–630 К при высоких концентрациях газа.

Оценка газочувствительности пленки проводилась в предположении монослойного заполнения поверхности адсорбированными частицами и установлении адсорбционного и электрического равновесия на поверхности и в объеме пленки. Зависимость газочувствительности пленок ZnO от температуры представлена на рис. 4.

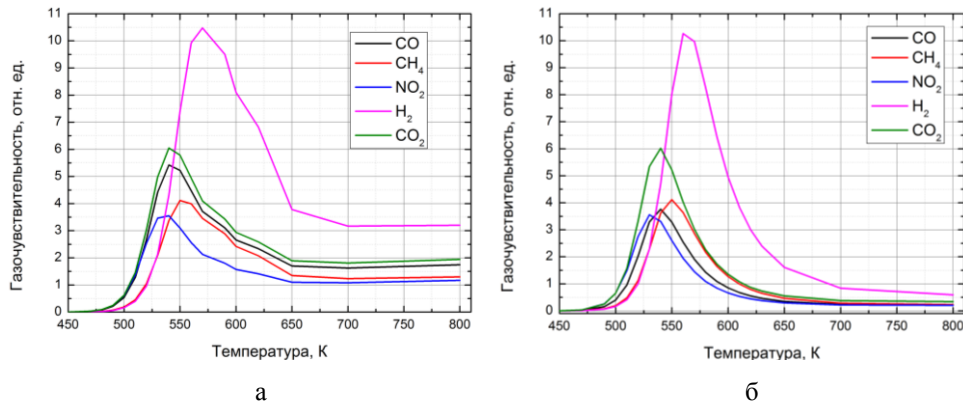


Рис. 4. Зависимость газочувствительности пленок ZnO от температуры при концентрациях газа: а – 17 ppm; б – 50 ppm

Результаты исследований газочувствительности показали, что оптимальные температуры, при которых достигается максимум газочувствительности, находятся в интервале 530–580 К и для CO, CO₂, CH₄, NO₂ и H₂ составляют соответственно 5,5, 6, 4,2, 3,7 и 10,5 отн. ед. Установлено также, что с ростом концентрации детектируемого газа увеличивается газочувствительность наноразмерных пленок ZnO.

Теоретических исследований толщины, электропроводности и газочувствительности наноразмерных пленок ZnO показали, что для оптимизации параметров пленки необходимо зафиксировать температуру на 580 К, которая является оптимальной для наноразмерных пленок ZnO в чувствительном элементе газового сенсора для повышения селективности детектирования (рис. 5).

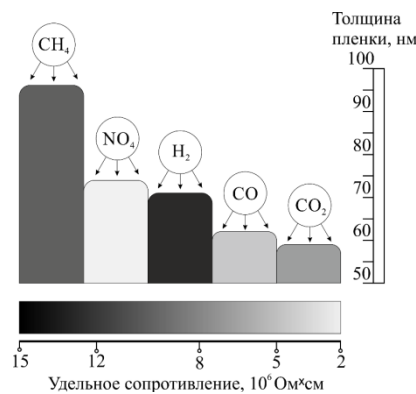


Рис. 5. Схематическое изображение результатов оценки толщины и сопротивления газочувствительной пленки ZnO при постоянной температуре 580 К и концентрации газа 50 ppm

При адсорбции газа на наноразмерной пленке ZnO при температуре 580 К происходит изменение ее сопротивления при обеднении на различную глубину в зависимости от вида газа. Поэтому для селективного детектирования газов оптимальная толщина пленок составляет: 62 нм для CO, 59 нм для CO₂, 74 нм для NO₂, 96 нм для CH₄ и 71 нм для H₂. При этом сопротивление пленок составляет от 2 МОм до 15 МОм, а газочувствительность от 2,8 отн. ед. до 9,3 отн. ед. Сопротивление пленок зависит не только от толщины, но и от физико-химических особенностей как самого газа, так и его взаимодействия с поверхностью чувствительной пленки.

Заключение. В работе проведены теоретические исследования изменения толщины, электропроводности, газочувствительности наноразмерных пленок ZnO от температуры, состава и концентрации газа. Исследованы интервалы рабочей температуры, при которых достигаются максимальные значения глубины обеднения и газочувствительности пленки. Оценены оптимальные значения толщины, электропроводности и газочувствительности пленки при фиксированной температуре.

Для разработки конструкций устройств газовой сенсорики на основе наноразмерных пленок ZnO установлено, что оптимальная рабочая температура составляет 580 К, а толщина пленок для детектирования CO, CO₂, CH₄, H₂, NO₂ должна составлять 62 нм, 59 нм, 96 нм, 71 нм, 74 нм соответственно. При этом электропроводность пленки составила для CO – $7,4 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$, CO₂ – $8,1 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$, CH₄ – $6,3 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$, NO₂ – $6 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$ и H₂ – $9,8 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}$, а газочувствительность к CO – 3 отн.ед, CO₂ – 5 отн.ед, CH₄ – 3,5 отн.ед, NO₂ – 2,8 отн.ед и H₂ – 9,3 отн.ед.

Представленный подход для оценки параметров пленки газочувствительного материала может быть использован при разработке газовых сенсоров, газовых анализаторов, систем контроля и прогнозирования состояния окружающей среды и человека.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра "Нанотехнологии" Южного федерального университета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Агеев О.А., Мамиконова В.М., Петров В.В., Котов В.Н., Негоденко О.Н. Микроэлектронные преобразователи неэлектрических величин: учебное пособие. – Таганрог, 2000.
2. Егоров А.А. Систематика, принципы работы и области применения датчиков // Радиотехника. – 2009. – № 3. – С. 22.
3. Ageev O.A., Gusev E.Y., Zamburg E.G., Vakulov D.E., Vakulov Z.E., Shumov A.V., Ivonin M.N. Nanocrystalline ZnO films grown by PLD for NO₂ and NH₃ sensor // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 475–476. – P. 446–450.
4. Сысоев В.В. Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металлооксидных тонких пленок и наноструктур: Дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2009. – С. 36–38.
5. Коноплев Б.Г., Агеев О.А. Элионные и зондовые нанотехнологии для микро- и наносистемной техники // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2008. – № 12 (89). – С. 165.
6. Агеев О.А., Колосовичев А.С., Михайличенко А.В., Смирнов В.А., Пташник В.В., Солодовник М.С., Федотов А.А., Замбург Е.Г., Климин В.С., Ильин О.И., Громов А.Л., Рукомошкин А.В. Получение наноразмерных структур на основе нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК–9 // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2011. – № 1 (114). – С. 109–116.
7. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводника при хемосорбции. – М.: Наука, 1987. – 431 с.
8. Hsueh T.-J., Hsu C.-L. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Vol. 131. – P. 572–576.

9. *Dostanko A.P., Ageev O.A., Golosov D.A., Zavadski S.M., Zamburg E.G., Vakulov D.E., Vakulov Z.E.* Electrical and optical properties of zinc oxide films deposited by the ion beam sputtering of an oxide target // *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*. – 2014. – Vol. 48, No. 9. – P. 1274-1279.
10. *Yongki Min.* Properties and sensor performance of zinc oxide thin films. PhD dissertation. Yonsei University. Massachusetts Institute of Technology. 2003.
11. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшьева Т.В.* Механизм сенсорного эффекта в кондуктометрических сенсорах на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 80-87.
12. *Аничков Д.Г., Давыдов С.Ю.* Влияние адсорбции на поверхностную подвижность носителей тока в полупроводниковой подложке // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53, Вып. 4. – С. 820-823.
13. *Schrieffer J.R.* Effective carrier mobility in surface-space charge layers // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol. 97, № 3. – P. 641-646.
14. *Blatt F.J.* Theory of mobility of electrons in solids // Academic Press Inc. – 1957. – P. 224.
15. *Barsan N., Weimar U.* Conduction model of metal oxide gas sensors // *J. Electroceramics*. – 2001. – Vol. 7. – P. 143-167.

REFERENCES

1. *Ageev O.A., Mamikonova V.M., Petrov V.V., Kotov V.N., Negodenko O.N.* Mikroelektronnye preobrazovateli neelektricheskikh velichin [Microelectronic transducers non-electrical quantities]: Uchebnoe posobie. Taganrog, 2000.
2. *Egorov A.A.* Sistematika, printsipy raboty i oblasti primeneniya datchikov [Systematics, principles and applications of sensors], *Radioelektronika* [Radio Electronics], 2009, No. 3, pp. 22.
3. *Ageev O.A., Gusev E.Y., Zamburg E.G., Vakulov D.E., Vakulov Z.E., Shumov A.V., Ivonin M.N.* Nanocrystalline ZnO films grown by PLD for NO₂ and NH₃ sensor, *Applied Mechanics and Materials*, 2014, Vol. 475-476, pp. 446-450.
4. *Sysoev V.V.* Mul'tisensornye sistemy raspoznavaniya gazov na osnove metalo-oksidnykh tonkikh plenok i nanostruktur: Dis. ... d-ra tekhn. nauk [The multi-touch recognition system gases based on metal oxide thin films and nanostructures. Dr. eng. sc. diss.]. Moscoov, 2009, pp. 36-38.
5. *Konoplev B.G., Ageev O.A.* Elionnye i zondovye nanotekhnologii dlya mikro- i nanosistemnoy tekhniki [Leonne and probe nanotechnology for micro - and nanosystems technology], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2008, No. 12 (89), pp. 165.
6. *Ageev O.A., Kolomiytsev A.S., Mikhaylichenko A.V., Smirnov V.A., Ptashnik V.V., Solodovnik M.S., Fedotov A.A., Zamburg E.G., Klimin V.S., Il'in O.I., Gromov A.L., Rukomoykin A.V.* Poluchenie nanorazmernykh struktur na osnove nanotekhnologicheskogo kompleksa NANOFAB NTK-9 [Nanoscale structures' production based on modular nanotechnology platform nanofab], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2011, No. 1 (114), pp. 109-116.
7. *Vol'kenshteyn F.F.* Elektronnye protsessy na poverkhnosti poluprovodnika pri khemosorbtsii [Electronic processes at the semiconductor surface by chemisorption]. Moscow: Nauka, 1987, 431 p.
8. *Hsueh T.-J., Hsu C.-L.* Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, B 131, pp. 572-576.
9. *Dostanko A.P., Ageev O.A., Golosov D.A., Zavadski S.M., Zamburg E.G., Vakulov D.E., Vakulov Z.E.* Electrical and optical properties of zinc oxide films deposited by the ion beam sputtering of an oxide target, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2014, Vol. 48, No. 9, pp. 1274-1279.
10. *Yongki Min.* Properties and sensor performance of zinc oxide thin films. PhD dissertation. Yonsei University. Massachusetts Institute of Technology. 2003.

11. Gromov V.F., Gerasimov G.N., Belysheva T.V. Mekhanizm sensorного effekta v konduktometricheskikh sensorakh na osnove dioksida olova dlya detektirovaniya gazov–vosstanoviteley [The mechanism of sensory effect in conductometric sensors based on tin dioxide for detection of gaseous reductants], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva)* [Russian chemical journal (Journal of the Russian chemical society named after. DI Mendeleev)], 2008, Vol. LII, No. 5, pp. 80-87.
12. Anichkov D.G., Davydov S.Yu. Vliyanie adsorbtsii na poverkhnostnuyu podvizhnost' nositeley toka v poluprovodnikovoy podlozhke [The influence of adsorption on the surface mobility of carriers in the semiconductor substrate], *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics], 2011, Vol. 53, Issue 4, pp. 820-823.
13. Schrieffer J.R. Effective carrier mobility in surface–space charge layers, *Phys. Rev.*, 1955, Vol. 97, No. 3, pp. 641-646.
14. Blatt F.J. Theory of mobility of electrons in solids, *Academic Press Inc.*, 1957, pp. 224.
15. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors, *J. Electroceramics*, 2001, Vol. 7, pp. 143-167.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.А. Лаврентьев.

Чередниченко Дмитрий Иванович – Южный федеральный университет; e-mail: kasmahabt@yandex.ru; 347922, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; доцент.

Замбург Евгений Геннадьевич – e-mail: egzamburg@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; м.н.с.

Шипулин Илья Александрович – e-mail: shipuliniliya@gmail.com; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; технолог НОЦ «Нанотехнологии».

Голосов Дмитрий Анатольевич – Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники; e-mail: dmgoosov@gmail.com; 220013, Беларусь, г. Минск, ул. Бровки, 6; кафедра электронной техники и технологии.

Завадский Сергей Михайлович – e-mail: szavad@gmail.com; кафедра электронной техники и технологии.

Cherednychenko Dmitry Ivanovich – Southern Federal University; e-mail: kasmahabt@yandex.ru; 2, Shevchenko street, Taganrog, 347922, Russia; the department of nanotechnology and microsystem engineering; cand. of eng. sc.; associate professor.

Zamburg Evgeniy Genad'evich – e-mail: egzamburg@sfedu.ru; the department of nanotechnology and microsystem engineering; junior research assistant.

Shipulin Iliya Aleksandrovich – e-mail: shipuliniliya@gmail.com; the department of nanotechnology and microsystem engineering; technology of REC «Nanotechnology».

Golosov Dmitriy Anatolyevich – Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics; e-mail: szavad@gmail.com; 6 Eyebrows street, Minsk, 220013, Belarus; the department of electronic engineering and technology.

Zavadskiy Sergey Mikhaylovich – e-mail: dmgoosov@gmail.com; the department of electronic engineering and technology.