

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 537.5

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.002

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ НАНОПЛЕНОК С ГАЗОВЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Юрий Яковлевич Гафнер^{1†}, Дарья Антоновна Рыжкова²

^{1,2} Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, пр. Ленина, 90, 655017, Абакан, Россия

¹ ygafner@khsu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-3057-043X>

² bashkova.daria@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-5165>

Аннотация. Газовые сенсоры, сделанные на основе полупроводниковых металло-оксидов, являются очень привлекательными объектами прикладных исследований из-за возможного производства их даже технологиями микроэлектроники. Так как основой механизма чувствительности являются химические реакции между поверхностью твердого тела и газовыми молекулами, то наиболее востребованными являются материалы с большим соотношением поверхности к объему и с большой степенью пористости, т.е. порошки из наночастиц. Основной существующей здесь проблемой является зависимость сенсорных параметров от морфологии и состава используемого материала. В представленной статье, на примерах ZnO и SnO₂, были исследованы основные особенности проводимости металло-оксидных пленок. Пленки состояли из соединенных между собой наночастиц, проводимость была обусловлена взаимодействием определяемого газа с поверхностью полупроводникового слоя. Показано, что при расчете проводимости сети из контактов между частицами необходимо проводить усреднение по проводимости соединений разного вида, что ведет к перколяционным эффектам. Исходя из имеющихся экспериментальных данных, создана модель, учитывающая широкий спектр распределения размера частиц и их проводимости. На основе моделирования в рамках данной модели можно выяснить, при каких условиях происходит наступление перколяционных эффектов и как они могут повлиять на чувствительность рассматриваемого газового датчика, что может позволить создать концепцию газовых сенсоров нового поколения.

Ключевые слова: полупроводники, компьютерное моделирование, нанокompактированный материал, газовые сенсоры.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20018, <https://rscf.ru/project/22-29-20018/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Для цитирования: Гафнер Ю.Я., Рыжкова Д.А. Основные механизмы взаимодействия металло-оксидных нанопленок с газовыми молекулами // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 4. С. 438–447. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.002.

Original article

MAIN MECHANISMS OF INTERACTION OF METAL-OXIDE NANOFILMS WITH GAS MOLECULES

Yuri Ya. Gafner^{1†}, Daria A. Ryzhkova²

^{1,2} N.F. Katanov Khakas State University, ave. Lenin, 90, 655017, Abakan, Russia

¹ ygafner@khsu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-3057-043X>

² bashkova.daria@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-5165>

Abstract. Gas sensors based on semiconductor metal oxides are very attractive objects of applied research due to their possible production even by microelectronics technologies. Since the basis of the sensitivity mechanism is chemical reactions between the surface of a solid body and gas molecules, the most demanded are materials with a

large surface-to-volume ratio and a high degree of porosity, i.e. nanoparticle powders. The main problem existing here is the dependence of sensory parameters on the morphology and composition of the material used. In the presented article, on the examples of ZnO and SnO₂, the main features of the conductivity of metal oxide films were investigated. The films consisted of interconnected nanoparticles, the conductivity was due to the interaction of the analyzed gas with the surface of the semiconductor layer. It is shown that when calculating the conductivity of a network of contacts between particles, it is necessary to average over the conductivity of compounds of various types, which leads to percolation effects. Based on the available experimental data, a model was created that takes into account a wide range of particle size distribution and their conductivity. On the basis of modeling within the framework of this model, it is possible to find out under what conditions the onset of percolation effects occurs and how they can affect the sensitivity of the considered gas sensor, which can make it possible to create the concept of new generation gas sensors.

Keywords: semiconductors, computer modeling, nanocompacted material, gas sensors.

Acknowledgements: The study was supported by a grant from Russian Science Foundation No. 22-29-20018, <https://rscf.ru/project/22-29-20018/> / with the parity financial support of the Government of the Republic of Khakassia.

For citation: Gafner, Yu. Ya. & Ryzhkova, D. A. (2023). Main mechanisms of interaction of metal-oxide nanofilms with gas molecules. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(4), 438–447. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.04.002.

Введение

Современная индустрия с каждым годом наращивает количество технологических процессов с использованием химических веществ повышенной опасности. Поэтому для бесперебойной работы персонала необходимо минимизировать возможные последствия утечки данных веществ, но для этого, в первую очередь, требуется четкое определение в воздухе предельно допустимой концентрации того или иного опасного вещества. Газовые сенсоры способны обнаруживать наличие токсичных или взрывоопасных веществ, что и позволяет избежать потенциальных нежелательных последствий для работающих в зоне риска людей. Однако разнообразие токсичных веществ, различные условия их определения, технологические аспекты изготовления сенсорного материала и связанные с этим ограничения по эксплуатации делают проблему разработки газового датчика сложной задачей, требующей учета многих факторов.

В настоящее время для определения малых концентраций опасных газов используются достаточно дорогие устройства, которые очень неудобны для массового применения. Поэтому имеется большая потребность в создании простых в производстве газочувствительных сенсоров. Так как основой механизма чувствительности являются химические реакции между поверхностью твердого тела и газовыми молекулами, то наиболее востребованными являются материалы с большим соотношением по-

верхности к объему и с большой степенью пористости, т.е. порошки из наночастиц.

Однако ранее количественные расчеты газо-индуцированной проводимости при компьютерном моделировании были ограничены рассмотрением одного единственного контакта между частицами, который и должен был описывать поведение всего материала в целом. При таком рассмотрении изначально предполагается, что каждая частица и, следовательно, каждый контакт являются проводящими. Такой подход нельзя считать физически корректным, так как реальные системы обладают набором самых разных контактов с различной степенью соединения и различным сечением D . При расчете проводимости сети из контактов между частицами необходимо проводить усреднение по проводимости контактов разного вида, что ведет к перколяционным эффектам.

Такие эффекты тесно связаны с малыми размерами частиц и высокой степенью структурного беспорядка и до сих пор практически не были исследованы. В данной статье будет представлена перколяционная модель нанокристаллического полупроводникового слоя, созданная для изучения влияния структурного беспорядка на обусловленную абсорбцией газа проводимость. Проводимость системы возникает только тогда, когда имеется сплошная цепь из проводящих электрический ток наночастиц. Это приводит к определенной пороговой концентрации определяемого газа, выше которой проводимость системы очень сильно изменяется. Такой подход может быть использован

при разработке концепции сенсоров нового поколения с гораздо более высокой, чем в настоящее время, чувствительностью.

Анализ экспериментальных данных

Все сенсорные материалы, изменяющие свои вольт-амперные характеристики при воздействии на них газов, можно разделить на три типа: одиночные наноструктуры, ориентированные массивы наноструктур и хаотично расположенные массивы наноструктур. Также существующие газовые датчики можно разделить на датчики, основанные на измерении проводимости (кондуктометрические), измерении импеданса и сенсоры, представляющие собой полевые транзисторы. Самыми популярными типами сенсоров являются кондуктометрические [1].

В 1962 году была показана принципиальная возможность использования изменения проводимости оксида цинка в качестве аналитического сигнала для определения содержания в воздухе некоторых газов [2]. Это открытие и стало стартовой точкой для применения оксидов металлов в качестве сенсорных материалов для газовых датчиков. Относительно простая технология формирования такого датчика позволяет исследовать свойства наноматериала на основе полупроводниковой пленки. Наибольшую популярность приобрели газовые сенсоры на основе оксида цинка (32 %) и олова (32 %), также большой процент научных работ приходится на оксиды титана (8 %) и индия (10 %), на все остальные оксиды металлов приходится около 18 % от общего количества исследований в этом направлении [1].

Одним из наиболее распространенных газовых сенсоров сопротивления является так называемый Тагучи сенсор. Такой сенсор представляет собой керамическую заготовку, полученную прессованием и спеканием из некоторого поликристаллического материала, чаще всего полупроводникового метало-оксида типа SnO_2 или ZnO . Основным механизмом изменения проводимости являются реакции захвата электронов, адсорбирующихся на поверхности сенсора при взаимодействии с атмосферным кислородом. То есть на поверхности сенсорного слоя происходит абсорбция кислорода, которая вызывает вытягивание электронов из глубины сенсорного материала, в результате чего на поверхности сенсорного слоя возникают от-

рицательно заряженные ионы кислорода, стабильные при рабочей температуре сенсора.

Переход электронов из зоны проводимости на адсорбирующийся кислород приводит к уменьшению их концентрации в полупроводниковой пленке, что для полупроводников *n*-типа приводит к повышению сопротивления в канале проводимости, из-за чего между полупроводниковыми зернами возникает потенциальный барьер. Поэтому проводимость сенсорного материала оказывается ограниченной степенью абсорбции атомов кислорода. Молекулы определяемого сенсором газа вступают во взаимодействие с ионами кислорода, понижая, таким образом, имеющийся между зернами потенциальный барьер и увеличивая проводимость материала сенсора. Это изменение проводимости в случае рабочих температур сенсора является обратимым и может быть зафиксировано техническими методиками.

При взаимодействии с адсорбированным кислородом некоторые газы участвуют в реакциях окисления, а некоторые – в реакциях восстановления. Так газы NO_2 , NO , N_2O и CO_2 при абсорбции на поверхность оксида металла восстанавливаются, а обратные процессы происходят при окислении H_2S , CO , NH_3 , CH_4 и SO_2 . Электроны через адсорбированный кислород «перетекают» с молекул газа в материал.

Для повышения селективности в настоящее время можно выделить два параллельно развивающихся подхода. Первый заключается в создании гетеропереходов в композитных наноматериалах. Контакт двух и более полупроводников приводит к образованию энергетических ям для носителей проводимости, что ведет к целому ряду эффектов при контакте с атмосферой: изменение потенциалов на границе раздела фаз; разделение носителей заряда; уменьшение энергии активации реакций, протекающих на поверхности. Второй подход заключается в создании гибридных материалов путем смешивания полимерных материалов с оксидами металлов [1]. С одной стороны, неорганические материалы обладают термической и химической стабильностью, с другой стороны, современные технологии органического синтеза позволяют создавать разнообразные мономеры с различными функциональными группами, открывая возможность молекулярного моделирования для создания специфических центров связывания с определяемыми молекулами газа. Далее рассмотрим некоторые характерные осо-

бенности работы газовых сенсоров, построенных с использованием наиболее популярных метало-оксидов.

Характеристики сенсоров на основе наноструктур оксида цинка сильно зависят от технологии получения наноструктур, морфологии поверхности, взаиморасположения и ориентирования наноструктур и температурного режима, при котором производятся измерения. Чувствительность наноструктур оксида цинка была исследована к различным газам, в том числе к водороду, сероводороду, аммиаку, оксидам азота, угарному газу, легколетучим органическим веществам: ксилолу, метанолу, этанолу, различным углеводородам.

В общем случае для газовых датчиков, основанных на наноструктурах оксида цинка, аналитический сигнал возрастает с увеличением концентрации определяемого газа. В зависимости от технологии, полученные наноструктуры могут отличаться размерами и морфологическими параметрами, что в конечном итоге дает значительные изменения аналитических характеристик. Например, меньшие по размеру наноструктуры в итоге дают большую чувствительность системы из-за большого соотношения площади поверхности сенсора к объему исследуемого образца [3]. Влияние морфологии поверхности было продемонстрировано в экспериментах по сглаживанию поверхности путем добавления ПАВ в процессе синтеза наностержней: при уменьшении шероховатости чувствительность к определяемым газам снижалась [4].

На примере этанола и оксида цинка было показано, что чувствительность высокоориентированного массива нанопроволок по сравнению с хаотично расположенным массивом выше [5, 6]. Кроме того, из всех возможных ориентированных массивов наноструктур наилучшей чувствительностью по отношению к этанолу (100 ppm) обладал массив вертикально ориентированных стержней [7], причем эта чувствительность могла быть улучшена путем легирования оксида цинка титаном [8] и детальным подбором температурного режима при котором проводятся измерения [9]. Также стоит отметить, что время отклика наноструктур на воздействие этанола и время регенерации составляют приблизительно 3-4 минуты [10].

Кроме высокой чувствительности по отношению к органическим соединениям, наноструктуры оксида цинка, в частности дендриты, проявляют высокую чувствительность к сероводороду на фоне оксидов азота, аммиака и уг-

ледородов уже при комнатной температуре со скоростью отклика, составляющего несколько десятков секунд [11]. Кроме того, такие наноструктуры могут быть использованы для контроля наличия низких концентраций диоксида азота.

Несмотря на то, что ZnO наноструктуры имеют очень слабую чувствительность к водороду [12], одиночные наностержни и нанопроволоки способны детектировать водород в сухом воздухе. Чувствительность можно повысить, если наноструктуры покрыть или легировать палладием, который катализирует реакцию диссоциации молекулярного водорода [13]. Стоит отметить, что большинство исследований, в которых проводилось изучение чувствительности наноструктур на присутствие водорода, проводилось при комнатной температуре, однако повышение температуры до 385 °C позволяет увеличить чувствительность сенсора до 1% H₂ от состава исследуемого воздуха [14]. В заключение стоит отметить, что с практической точки зрения наноструктуры оксида цинка без дополнительного легирования могут быть эффективно использованы для определения этанола и сероводорода.

Оксид олова наравне с оксидом цинка является самым популярным наноматериалом, который исследуется при разработке газовых датчиков на основе полупроводниковых оксидов металлов. В настоящее время в литературе можно найти исследования отклика наноструктур оксида олова на такие газы, как сероводород, водород, аммиак, этанол, толуол, ацетон, триэтиламин и сжиженный нефтяной газ (СНГ).

Большое количество исследований было направлено на изучение сенсорных свойств разных наноструктур оксида олова для определения этанола. Увеличение селективности к этанолу на фоне остальных газов (метана, угарного газа и водорода) может быть также достигнуто при помощи легирования наноструктур SnO₂ палладием. В этом случае 0,4 %-е легирование палладием позволяет селективно детектировать газ в оптимизированном температурном режиме: при температуре 330 °C легированные наноструктуры детектируют 100 ppm этанола, оставаясь нечувствительными к интерферентным газам, в то время как повышение температуры до 440 °C делает систему чувствительной к метану и водороду не восприимчивой к этанолу [15].

Также как и наноструктуры оксида цинка, наноструктуры оксида олова могут быть использованы для определения сероводорода. Так

датчик на основе нановолокна SnO₂ может детектировать 20 ppm H₂S с временем отклика 2-7 с в интервале температур от 300 °C до 500 °C. Предполагается, что платина повышает сродство поверхности к адсорбции кислорода и выступает в роли катализатора в протекающих реакциях. Нанокольца SnO₂ могут быть использованы для определения водорода при комнатной температуре [16].

Одним из очевидных направлений последующих исследований в области определения водорода является легирование наноструктур SnO₂ палладием или платиной для повышения селективности и чувствительности наноструктур [17]. Стоит отметить, что при исследовании нанопроволок SnO₂ было экспериментально показано, что более длинные нанопроволоки имеют большую чувствительность по сравнению с короткими, а при равных определяющих размерах иерархические структуры предпочтительнее. Нановолокно SnO₂ может быть использовано для детектирования 100 ppm толуола при рабочей температуре 350 °C со временем отклика 1 с и восстановлением системы в течение 5 с [18], а кристаллические наностержни могут быть успешно использованы для определения 10 ppm ацетона и 50 ppm триэтламина [19].

Помимо описанных примеров с легированием наноструктур благородными металлами в литературе имеются и другие успешные примеры улучшения сенсорных характеристик и расширения списка определяемых соединений путем создания композитных наноструктур на основе оксида олова. Подводя итог, можно сказать, что некоторые успехи в использовании наноструктур оксида олова связаны с легированием структур палладием и платиной. В отличие от наноструктур оксида цинка данные структуры обладают более выраженной зависимостью от выбора температурного режима, более того, подбирая правильные температурные режимы, можно достичь селективного определения нескольких газов на основе одних наноструктур.

Адсорбционные процессы

При адсорбции молекулы удерживаются либо электростатическим, либо химическим путем. Отметим, что адсорбция может происходить не только на видимой поверхности газопоглощающего слоя, но и в пустотах пористых пленок, если они оказываются доступными для молекул адсорбентов. Рассмотрим более

подробно оба возможных механизма взаимодействия молекул с кристаллической решеткой.

Физическая адсорбция. Этим термином обозначают слабое электростатическое взаимодействие (энергия связи от 0,1 до 0,5 эВ на частицу) между адсорбентом и атомами адсорбирующей поверхности. Захваченная поверхность молекула поляризуется [20,21] и связывается силами Ван-дер-Ваальса или дипольным взаимодействием [22]. При таком способе взаимодействия сохраняется структура и электронные свойства как атома адсорбента, так и самой поверхности [22].

Взаимодействие между адсорбентом и атомами поверхности твердого тела можно описать простым парным потенциалом, зависящим только от расстояния между молекулами. Отталкивающую часть потенциала можно объяснить принципом Паули, а часть, отвечающую за притяжение - электростатическими силами. То есть мы приходим к классическому потенциалу Леннарда-Джонса

$$E_p = E_{att} + E_{rep} = 4 \cdot E_x \left[-\left(\frac{z}{r}\right)^6 + \left(\frac{z}{r}\right)^{12} \right],$$

где z соответствует расстоянию между частицами при нулевом значении потенциальной энергии, а E_x - один из параметров определяемый экспериментально. Расстояние между молекулами в состоянии устойчивого равновесия составляет $z_0 = 1,12 \cdot z$, при котором значение потенциальной энергии будет минимально и равно $-E_x$. При таком виде потенциала в случае физической адсорбции энергия системы «адсорбент-твердое тело» будет находиться вдали от своего нулевого значения (рис.1).

Отталкивающая часть потенциала предотвращает избыточное приближение адсорбента к поверхности. Состоянию равновесия соответствует минимум потенциальной энергии при расстоянии z_{phys} от поверхности твердого тела. Для отделения адсорбированной таким способом молекулы должна быть затрачена энергия E_{phys} . Физическая адсорбция из-за слабости взаимодействия возникает, главным образом, при низких температурах. Из этого следует, что обусловленная физической адсорбцией степень покрытия поверхности при низких температурах будет высокой, а при высоких температурах соответственно низкой. Физическую адсорбцию можно представить как некое начальное состояние для следующих далее реакций обмена носителями зарядов посредством уже химической адсорбции. Для этого после завершения физической адсорбции должна быть затрачена энергия активации E_{AChem} (рис.1).

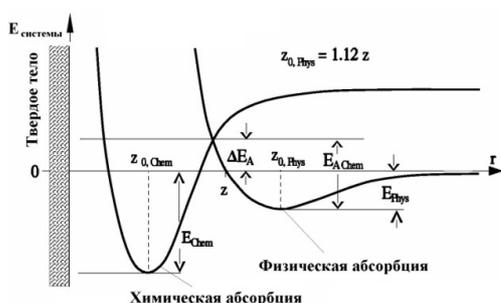


Рис.1. Потенциал Леннарда-Джонса для случаев физической и химической абсорбции [23]

Fig.1. Lennard-Jones potential for cases of physical and chemical absorption [23]

Химическая абсорбция. Более сильная, химическая связь абсорбанта и твердого тела происходит из-за ионной абсорбции или из-за диссоциативной химической абсорбции. Под термином химическая абсорбция понимают взаимодействие между абсорбентом и поверхностью с энергией связи, превышающей 0,5 эВ на частицу. Такое сильное взаимодействие способно вызвать пространственное разупорядочение поверхностных атомов. С одной стороны химическая абсорбция может протекать молекулярно, с другой стороны химическая абсорбция молекул при высоких температурах приводит к их диссоциации на поверхности (диссоциативная химическая абсорбция).

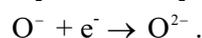
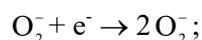
Ковалентная связь образуется, прежде всего, между металлом и абсорбентом, в то время как ионная связь чаще образуется между абсорбентом и изолятором или полупроводником [22]. Известным примером из области сенсорики является химическая абсорбция газореагента, к примеру CO, при которой CO разрушает кристаллическую поверхность тем что поглощает кислород из кристаллической решетки и продукт данной химической реакции CO₂ в конечном итоге отделяется от поверхности.

Ионная абсорбция. Данный вид абсорбции играет наиболее важную роль для производства сенсорных устройств. Прежде всего, в случае металлооксидов происходит обмен зарядами между абсорбентом и твердым телом. При этом состояние абсорбента по отношению к своему свободному состоянию изменяется. В случае такой ионной абсорбции абсорбируемая частица ионизируется в результате перемещения заряда из зоны проводимости или валентной зоны твердого тела к абсорбенту. Связь осуществляется через электростатические силы. В результате таких реакций кислород может быть абсорбирован в различных формах: O₂⁻, O⁻ или

O²⁻, причем ион O²⁻ является очень нестабильным, так как для своего образования требует относительно более высокого поверхностного потенциала Маделунга (*Madelung*) [20]. Ионная абсорбция осуществляется в том случае, если энергетические уровни поверхности SnO₂ лежат ниже первоначального уровня Ферми, что и позволяет протекать реакции обмена носителями заряда.

Механизм работы газовых сенсоров на основе оксидов металлов

Основным механизмом изменения проводимости являются реакции захвата электронов, адсорбирующихся на поверхности сенсора при взаимодействии с атмосферным кислородом. То есть на поверхности сенсорного слоя происходит абсорбция кислорода, которая вызывает вытягивание электронов из глубины сенсорного материала, в результате чего на поверхности сенсорного слоя возникают отрицательно заряженные ионы кислорода, стабильные при рабочей температуре сенсора. Протекающий процесс можно описать уравнениями:

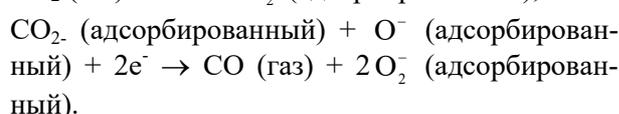
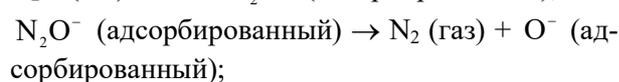
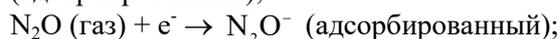
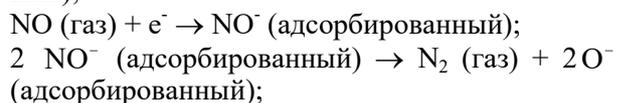
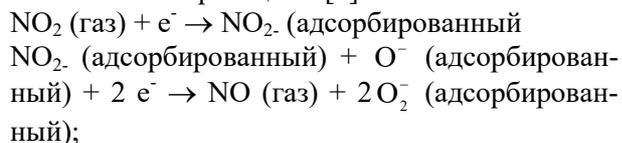


Переход электронов из зоны проводимости на адсорбирующийся кислород приводит к уменьшению их концентрации в полупроводниковой пленке, что для полупроводников *n*-типа приводит к повышению сопротивления в канале проводимости, из-за чего между полупроводниковыми зернами возникает потенциальный барьер. Поэтому проводимость сенсорного материала оказывается ограниченной степенью абсорбции атомов кислорода.

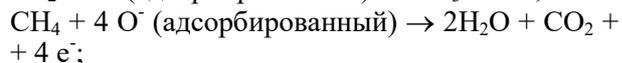
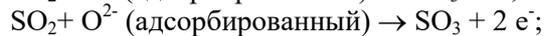
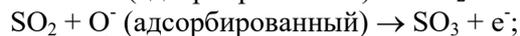
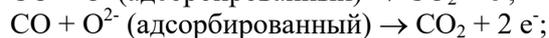
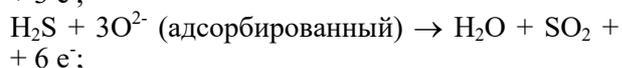
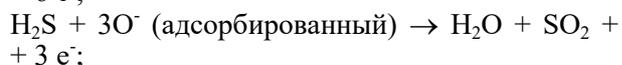
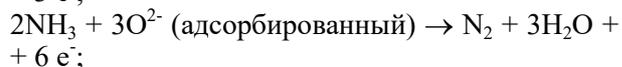
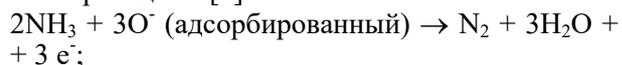
Молекулы определяемого сенсором газа вступают во взаимодействие с ионами кислорода, понижая, таким образом, имеющийся между зернами потенциальный барьер и увеличивая проводимость материала сенсора. Это изменение проводимости в случае рабочих температур сенсора является обратимым.

Такие газовые сенсоры являются прочными и относительно дешевыми, но их характеристики все же изменяются с течением времени. Еще раз отметим, что ионы кислорода стабильны только при повышенных температурах и, таким образом, интервал рабочих температур газового сенсора полностью определяется процессами адсорбции и десорбции ионов кислорода на поверхности.

Газы NO_2 , NO , N_2O и CO_2 при адсорбции на поверхность оксида металла восстанавливаются согласно реакциям [1]:



Обратные процессы происходят при окислении H_2S , CO , NH_3 , CH_4 и SO_2 . Электроны через адсорбированный кислород «перетекают» с молекул газа в материал согласно приведенным ниже реакциям [1]:



Помимо сенсоров на основе SnO_2 в литературе были проанализированы и другие металлооксиды такие как Fe_2O_3 , TiO_2 и смешанные оксиды, к примеру, феррит бисмута BiFeO_3 . Посредством сенсоров на их основе оказалось возможным определение в атмосфере таких газов как водород, метан, монооксид углерода, этанол, сероводород и т.д.

Описание модели

При исследовании задачи по созданию концепции газовых сенсоров с более высокой, чем в настоящее время, чувствительностью, использован подход, основанный на методе Монте-Карло. Такой подход позволяет в явном виде изучить сенсорные свойства полупровод-

никовых (метало-оксидных) пленок нанометрового размера. Пленки создаются в виде густой сети соединенных метало-оксидных нанокластеров на подложке, при этом электрическая проводимость отдельных наночастиц пленки (рис.2) зависит от концентрации поглощенных газовых молекул определенного сорта (взрывоопасных или токсичных газов) и может представлять как открытый, так и закрытый канал.

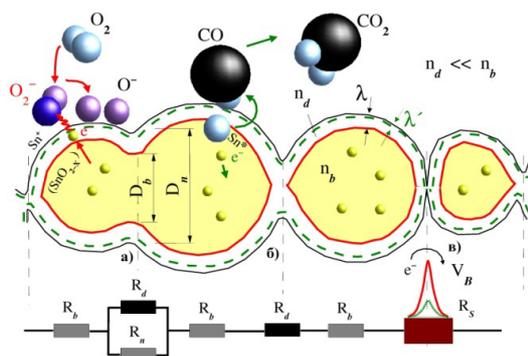


Рис.2. Возможный вид соединения наночастиц: а) открытый канал; б) закрытый канал; в) двойной контакт Шоттки [24]

Fig.2. Possible type of connection of nanoparticles: а) open channel; б) closed channel; в) Schottky double contact [24]

Для изучения электропроводности численно моделируются процессы абсорбции молекул токсичных или взрывоопасных газов и в рамках перколяционной теории изучается зависимость электрической проводимости пленок от величины поглощения, что дает возможность более точного контроля концентрации газов.

Приведем некоторые элементы создания планарной модели такого газо-чувствительного слоя. Исходя из типичного внешнего вида соединения между частицами (экспериментальные данные), на первом этапе рассчитывается распределение проводимости. Для этого $N \times N$ шаров с сечением D размещаются на прямоугольной решетке с параметром a . При этом D и a выбираются таким образом, чтобы степень их перекрытия составляла заданную при моделировании величину (экспериментальные данные). Затем диаметры шаров изменяют, согласно логарифмическому распределению, и их центры смещают в произвольно выбранном направлении на случайную величину, выбранную из некоторого интервала. На основе созданного таким образом геометрического распределения наночастиц рассчитывается характерное распределение проводимости соединяющих частицы каналов.

Параллельно к оси соединения частиц разбивается на n стержней. Стержни образуются

посредством вложенных коаксиальных цилиндров с постоянной площадью сечения. Полученные полые цилиндры в зависимости от вида соединения (открытый или закрытый канал) проходят через области с различной плотностью свободных носителей заряда.

Сопротивление одного стержня далее рассчитывается на основе усреднения по различным его участкам, при этом длина выбранного участка определяется точкой пересечения обедненной носителями области с данным полым цилиндром. Рассчитанное таким образом сопротивление усредняется по всем стержням и определяет общую проводимость контакта, зависящую от локальной морфологии (сечения частицы, степени соединения) и толщины обедненной электронами зоны.

При стержневом методе учитывается то, что обедненный электронами поверхностный слой играет существенную роль только в месте непосредственного контакта частиц. С учетом этого при высоком значении концентрации определяемого газа чувствительность сенсора выходит на уровень насыщения. Ансамбль вычисленных на основе стержневого метода проводимости контактов дает распределение проводимости для системы соединенных между собой наночастиц с определенным средним диаметром и при определенной степени абсорбции реагирующего газа.

На следующем шаге моделирования формируется общая прямоугольная решетка, на которой с некоторой фиксированной вероятностью размещаются связи. Каждая связь имитирует переход между двумя соединенными частицами и, исходя из этого, концы соединения рассматриваются как центры этих частиц. Из полученного предварительно распределения частиц по размеру случайным образом выбирается одно из значений и закрепляется за данной точкой модельной решетки.

Далее вычисляется вероятность того, будет ли данное соединение проводящим. Соединение будет считаться проводящим, если обе соединенные наночастицы находятся в проводящем состоянии. На основе такой методики образуется сеть из сопротивлений, которую можно описать как решетку из связей с проводимостью. Такая проводимость учитывает:

- а) изменения локальной проводимости отдельно взятого перехода между частицами;
- б) возможность того, что связь может быть прервана из-за полного захвата свободных носителей заряда.

Далее полученная сеть проверяется на наличие бесконечного кластера, так как только в этом случае возможен перенос заряда от одного электрода к другому.

Для имитирования обусловленной газом проводимости используется тот факт, что проводимость и диффузия связаны соотношением Нернста-Эйнштейна. При проведении моделирования используется принцип случайного перемещения (*Random Walker*), при котором каждый электрон совершает полностью независимые перемещения между узлами решетки с вероятностью соответствующей нормированной проводимости связи. Для того чтобы вероятность перемещения лежала в диапазоне от 0 до 1, проводимость отдельной связи нормируется к максимальному возможному значению проводимости в системе. Для минимизации граничных эффектов при движении электронов используются периодические граничные условия.

Заключение

В работе были исследованы различные механизмы абсорбции, влияющие на сенсорные свойства газо-чувствительного метало-оксидного нанокристаллического слоя. В таких материалах наблюдается изменение электрической проводимости в случае контакта с поверхностью слоя некоторого газа реагента, что делает их прямыми кандидатами для использования в сенсорных устройствах. Построенные на этом принципе элементы находят применение в самых разных отраслях промышленности, где оказывается необходимым детектирование токсичных или взрывоопасных газов. При большом спросе со стороны промышленности на материалы такого сорта необходимо, прежде всего, достаточно точно определять самые малые концентрации опасных газов.

В настоящее время для определения таких малых концентраций используются достаточно дорогие и громоздкие устройства, такие как газовые хроматографы, которые очень неудобны для массового применения. Поэтому имеется большая потребность в оптимизации простых в производстве нанокристаллических полупроводниковых пленок по отношению их чувствительности к газам определенного рода. Проводимость соединения между наночастицами напрямую зависит от толщины поверхностного слоя λ . С уменьшением размера используемых частиц можно ожидать повышение восприимчивости сенсора, и именно на этом эффекте основан принцип действия газо-чувствительного сенсора нового поколения.

Список литературы

1. Нанотехнологии в электронике. Под редакцией Ю.А. Чаплыгина. Москва: Техносфера, 2015. 476 с.
2. Seiyama T. et. al. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films

- // *Analytical Chemistry*. 1962. V. 34, N 11. P. 1502–1503.
3. Simon I., Savitsky A., Mülhaupt R., Pankov V.I. and Janiak Ch. Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/WO₃ nanocomposite – a promising candidate for gas sensing // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 343–353.
 4. Chen X., Leishman M., Bagnall D., Nasiri N. Nanostructured Gas Sensors: From Air Quality and Environmental Monitoring to Healthcare and Medical Applications // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 1927.
 5. Chowdhury N.K., Bhowmik B. Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms // *Nanoscale Adv.* 2021. V. 3. P. 73–93.
 6. Bhati V.S., Hojamberdiev M., Kumar M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review // *Energy Reports*. 2020. V. 6. P. 46–62.
 7. Arafat M.M. et al. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review // *Sensors*. 2012. V. 12, N 6. P. 7207–7258.
 8. Hsu C.L. et al. Vertical Ti doped ZnO nanorods based on ethanol gas sensor prepared on glass by furnace system with hotwire assistance // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. V. 192. P. 550–557.
 9. Tian X., Cui X., Lai T., Ren J., Yang Zh., Xiao M., Wang B., Xiao X., Wang Y. Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review // *Nano Materials Science*. 2021. V. 5. P. 11.
 10. Wang Ch.-N., Li Y.-L., Gong F.-L., Zhang Y.-H., Fang Sh.-M., Zhang H.-L. Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor // *Chemical Records*. 2020. V. 20, N 12. P. 1553–1567.
 11. Nasiri N., Clarke Ch. Nanostructured Gas Sensors for Medical and Health Applications: Low to High Dimensional Materials // *Biosensors*. 2019. V. 9. P. 43.
 12. Agarwal S., Rai P., Gatell E.N., Llobet E., Güell F., Kumar M., Awasthi K. Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. V. 292. P. 24–31.
 13. Kashif M. et al. Sol-gel synthesis of Pd doped ZnO nanorods for room temperature hydrogen sensing applications // *Ceramics International*. 2013. V. 39, N 6. P. 6461–6466.
 14. Guan W., Tang N., He K., Hu X., Li M., Li K. Gas-Sensing Performances of Metal Oxide Nanostructures for Detecting Dissolved Gases: A Mini Review // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 76.
 15. Choi J.K. et al. Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO₂ hollow nanofibers // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2010. V. 150, N 1. P. 191–199.
 16. Fields L.L. et al. Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88, N 26. P. 263102–263102-3.
 17. Jeong S.H. et al. Hydrogen sensing under ambient conditions using SnO₂ nanowires: synergistic effect of Pd/Sn codeposition // *Nano letters*. 2013. V. 13, N 12. P. 5938–3043.
 18. Qi Q. et al. Synthesis and toluene sensing properties of SnO₂ nanofibers // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009. V. 137, N 2. P. 471–475.
 19. Wang D., Chu X., Gong M. Gas-sensing properties of sensors based on single crystalline SnO₂ nanorods prepared by a simple molten-salt method // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006. V. 117, N 1. P. 183–187.
 20. Madou M.J., Morrison S.R. Chemical sensing with solid state devices. London: Academic Press, 1989. 284 p.
 21. Grate J.W., Abraham M.H. Solubility interaction and the design of chemically selective sorbent coating for chemical sensors and arrays // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1991. V. 3. Iss. 2. P. 85–111.
 22. Henzler M., Göpel W. Oberflächenphysik des Festkörpers. Stuttgart: Teubner, 1991. 316 p.
 23. Storm U. Entwicklung eines multifunktionalen gassensorsubstrates zur optimierung der fasspezifität. Bremen: Logos Verlag, 2001. 138 p.
 24. Редель Л.В. Модель газового сенсора на основе нанопленки SnO₂ // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2017. Т. 14, № 2. С. 226–235.

Информация об авторах

Ю. Я. Гафнер – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

Д. А. Рыжкова – аспирант, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

References

1. Chaplygin, Yu. A. (2015). *Nanotechnologies in electronics*. Moscow: Technosphere. P. 476. (In Russ.).
2. Seiyama, T. et al. (1962). A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34(11), 1502–1503.
3. Simon, I., Savitsky, A., Mülhaupt, R., Pankov, V.I. & Janiak, Ch. (2021). Nickel nanopar-

- title-decorated reduced graphene oxide/WO₃ nanocomposite – a promising candidate for gas sensing. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 12, 343–353.
4. Chen, X., Leishman, M., Bagnall, D. & Nasiri, N. (2021). Nanostructured Gas Sensors: From Air Quality and Environmental Monitoring to Healthcare and Medical Applications. *Nanomaterials*, 11, 1927.
5. Chowdhury, N. K. & Bhowmik, B. (2021). Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms. *Nanoscale Adv.*, 3, 73–93.
6. Bhati, V. S., Hojamberdiev, M. & Kumar, M. (2020). Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports.*, 6, 46–62.
7. Arafat, M. M. et al. (2012). Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. *Sensors*, 12(6), 7207–7258.
8. Hsu, C. L. et al. (2014). Vertical Ti doped ZnO nanorods based on ethanol gas sensor prepared on glass by furnace system with hotwire assistance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 550–557.
9. Tian X., Cui X., Lai T., Ren J., Yang Zh., Xiao M., Wang B., Xiao X. & Wang Y. (2021). Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. *Nano Materials Science*, 5, 11.
10. Wang, Ch.-N., Li, Y.-L., Gong, F.-L., Zhang, Y.-H., Fang, Sh.-M. & Zhang, H.-L. (2020). Advances in Doped ZnO Nanostructures for Gas Sensor. *Chemical Records*, 20(12), 1553–1567.
11. Nasiri, N. & Clarke, Ch. (2019). Nanostructured Gas Sensors for Medical and Health Applications: Low to High Dimensional Materials. *Biosensors*, 9, 43.
12. Agarwal, S., Rai, P., Gatell, E. N., Llobet, E., Güell, F., Kumar, M. & Awasthi, K. (2019). Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 292, 24–31.
13. Kashif, M. et al. (2013). Sol-gel synthesis of Pd doped ZnO nanorods for room temperature hydrogen sensing applications. *Ceramics International*, 39(6), 6461–6466.
14. Guan, W., Tang, N., He, K., Hu, X., Li, M. & Li, K. (2020). Gas-Sensing Performances of Metal Oxide Nanostructures for Detecting Dissolved Gases: A Mini Review. *Front. Chem.*, 8, 76.
15. Choi, J. K. et al. (2010). Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO₂ hollow nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150(1), 191–199.
16. Fields, L. L. et al. (2006). Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt. *Applied Physics Letters*, 88(26), 263102–263102-3.
17. Jeong, S. H. et al. (2013). Hydrogen sensing under ambient conditions using SnO₂ nanowires: synergetic effect of Pd/Sn codeposition. *Nano letters*, 13(12), 5938–3043.
18. Qi, Q. et al. (2009). Synthesis and toluene sensing properties of SnO₂ nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(2), 471–475.
19. Wang, D., Chu, X. & Gong, M. (2006). Gas-sensing properties of sensors based on single crystalline SnO₂ nanorods prepared by a simple molten-salt method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 117(1), 183–187.
20. Madou, M. J. & Morrison, S. R. (1989). Chemical sensing with solid state devices. London: Academic Press. P. 284.
21. Grate, J. W. & Abraham, M. H. (1991). Solubility interaction and the design of chemically selective sorbent coating for chemical sensors and arrays. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3(2), 85–111.
22. Henzler, M. & Göpel, W. (1991). Oberflächenphysik des Festkörpers. Stuttgart: Teubner. P. 316.
23. Storm, U. (2001). Entwicklung eines multifunktionalen gassensorsubstrates zur optimierung der fassselektivität. Bremen: Logos Verlag. P. 138.
24. Redel, L. V. (2017). Gas sensor model based on SnO₂ nanofilm. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 14(2), 226–235. (In Russ.).

Information about the authors

Yu. Ya. Gafner – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

D. A. Ryzhkova – Postgraduate Student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 25.09.2023; одобрена после рецензирования 12.10.2023; принята к публикации 25.10.2023.

The article was received by the editorial board on 25 Sept. 23; approved after reviewing 12 Oct. 23; accepted for publication 25 Oct. 23.