



Гомопереходы ZnO/ZnO-Me для чувствительных элементов потенциометрических газовых сенсоров

И. А. Аверин

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

И. А. Пронин

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

А. А. Карманов

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

Аннотация. Предложен новый тип газовых сенсоров с чувствительными элементами на основе гомопереходов ZnO/ZnO-Me (Me – Cu, Fe), полученными с помощью золь-гель технологии. Исследованы температурные и концентрационные зависимости газочувствительности таких гомопереходов к парам этилового спирта. Рассмотрены модели, описывающие их сенсорный отклик к газам-восстановителям (парам этанола), основанные на возникновении эффекта Зеебека и пьезоэлектрического эффекта в гомопереходах.

Ключевые слова: золь-гель технология, газовые сенсоры, чувствительные элементы, гомопереходы ZnO/ZnO-Me (Me – Cu, Fe).

Введение

В настоящее время актуальной задачей является разработка высокочувствительных и селективных газовых сенсоров, работающих при температурах близких к комнатным и, как следствие, имеющих низкое энергопотребление. Известны хеморезистивные, потенциометрические, амперометрические, термоэлектрические, волоконно-оптические биохимические газовые сенсоры, сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса и т.д. [1]. Однако все они имеют ряд существенных недостатков, сильно ограничивающих их область практического применения.

Традиционные методы улучшения газочувствительности [2] связаны с контролем размера и формы нанокристаллитов, использованием 1D, полых, пористых, иерархически организованных материалов, контролем толщины, фазового состава нанопленок чувствительных элементов, внедрением модификаторов и каталитических добавок. Также имеются инженерные подходы улучшения газочувствительности: световая активация, преконденсация, импульсный режим работы сенсора. Тем не менее, несмотря на значительные усилия по улучшению сенсорных свойств материалов, традиционные подходы не смогут обеспечить высокую чувствительность сенсоров на их основе. Также интенсивно развивается технология резистивных сенсоров на основе композитов «изолирующий полимер – проводник» (металл, фуллерены, карбон, нанотрубки) [3, 4]. Они получали сенсорный ответ на уровне 100 000 и больше. Тем не менее главная проблема этих сенсоров – это низкая воспроизводимость и достаточно узкий диапазон концентраций, который можно определить. Особую актуальность в настоящее время приобретают термоэлектрические газовые сенсоры.

В данной работе предложен новый тип потенциометрических газовых сенсоров на основе гомопереходов ZnO/ZnO-Me, полученных золь-гель методом, в основе которых лежат эффекты Зеебека и пьезоэлектрический эффект.

1. Экспериментальная часть

Синтез пленок ZnO, ZnO-Cu и ZnO-Fe для гомопереходов (рис. 1) осуществлялся золь-гель методом. Использовались следующие прекурсоры: дигидрат ацетата цинка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

2-метоксиэтанол; 2-аминоэтанол; нонагидрат нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или дигидрат ацетата меди $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в значимости от требуемого состава (при приготовлении пленок ZnO последние реагенты не вводились). Все прекурсоры смешивались в круглодонной колбе и перемешивались в течение 15 мин при комнатной температуре. Дальнейшее перемешивание производилось в течение 60 мин с помощью магнитной мешалки при температуре 60 °С. После процессов перемешивания золь созрел в течение 24 ч при комнатной температуре (рис. 1).

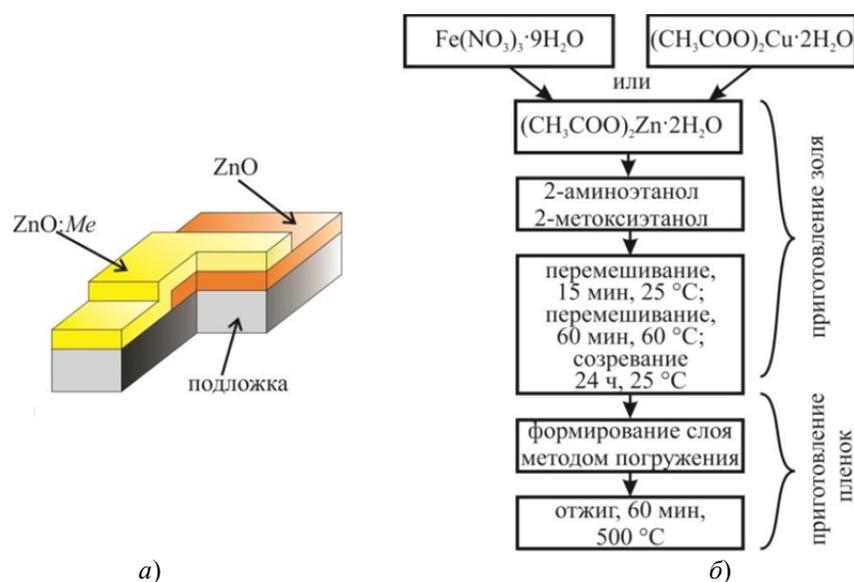


Рис. 1. Структура образцов и методика их получения

Процесс получения гомопереходов $\text{ZnO}/\text{ZnO-Me}$, где Me – Fe, Cu происходил в два этапа: формирование нижнего слоя чистого оксида цинка и формирование верхнего слоя оксида цинка, легированного металлами. Все слои получены методом погружения в золь (*dip-coating*). При формировании нижнего слоя подложка погружалась на 2/3 длины в золь и просушивалась при 80 °С в течение 30 мин. Этот этап повторялся три раза для формирования необходимой толщины пленки. В дальнейшем производился отжиг полученной структуры при температуре 500 °С в течение 60 мин. Формирование верхней пленки состава ZnO-Me проводилось аналогичным методом, причем погружение подложки в золь происходило с другой стороны и слои формировались двумя и тремя погружениями для каждого состава.

Фазовый состав и размер кристаллитов пленок был исследован с помощью рентгеновского фазового анализа на рентгеновском дифрактометре *D8 Advance (Bruker, США)* с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения (длина волны 1.5406 Å) в диапазоне 2θ от 20° до 80°.

Исследование морфоструктуры поверхности полученных пленок производилось на атомно-силовом микроскопе *NTEGRA Thermo (NT-MDT, Россия, г. Зеленоград)* в контактном, полуконтактном и бесконтактном режимах и на растровом электронном микроскопе *JSM 5510 (JEOL, Япония)*.

2. Модели газочувствительности

Исследование газочувствительных характеристик и электрических параметров разработанных сенсоров проводилось путем измерения электродвижущей силы (эдс) на воздухе и в присутствии газа-анализатора. Для этого к верхнему и нижнему слою прижимались медные контакты (рис. 1,а), образец помещался в трубную печь, разогретую до требуемой температуры, через которую проходил поток паров этанола заданной концентрации. Медные провода от контактов выносились из печи и прикреплялись к контактам вольтметра при комнатной температуре. Вклад в возникновение ЭДС на гомопереходе $\text{ZnO}/\text{ZnO-Me}$ вносит ряд механизмов, основные из которых – эффект Зеебека и пьезоэлектрический эффект.

На рис. 2 схематически показана структура виртуальной термопары, возникающей при разогреве трубной печи. В этом случае интерфейс гомоперехода играет роль спая. Тогда выражение для возникающей за счет эффекта Зеебека разности потенциалов ΔU примет вид [5]

$$\Delta U = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T, \quad (1)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты Зеебека нижнего и верхнего слоев соответственно; ΔT – перепад температур.

Коэффициенты Зеебека для электронного α_n и дырочного α_p полупроводников запишем следующим образом:

$$\alpha_n = -\frac{k_b}{q} \left(r + 2 - \ln \left(\frac{nh^3}{2(2\pi m_n k_b T)^{3/2}} \right) \right), \quad \alpha_p = \frac{k_b}{q} \left(r + 2 - \ln \left(\frac{ph^3}{2(2\pi m_p k_b T)^{3/2}} \right) \right), \quad (2)$$

где q – заряд электрона; r – фактор рассеяния; h – постоянная Планка; k_b – константа Больцмана; n, p – концентрации электронов и дырок соответственно; m_n, m_p – эффективные массы электронов и дырок соответственно.

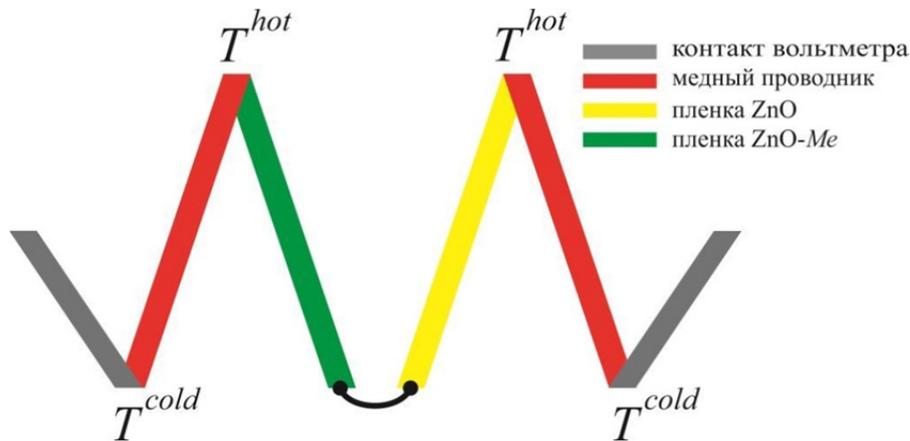


Рис. 2. Схема структуры виртуальной термопары

Чтобы упростить расчеты, будем моделировать систему ZnO/ZnO-Fe, поскольку железо является донорной примесью в оксиде цинка [6]. В этом случае согласно (2) коэффициенты Зеебека верхнего и нижнего слоев будет одного и того же знака, что существенно упростит задачу расчета разности потенциалов. В этом случае, считая, что α_i слабо зависит от температуры, перепишем уравнение (1) в виде

$$\Delta U = \frac{k_b}{q} \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \Delta T. \quad (3)$$

Таким образом, чтобы рассчитать изменение разности потенциалов при воздействии на образец газов, необходимо найти функциональные зависимости $n_1, n_2 = f(p')$, где p' – парциальное давление газа-анализатора. Для расчета сделаем ряд приближений [7]:

- изменение концентрации электронов в нижнем слое n_1 из-за его изоляции пренебрежимо мало;
- верхний слой ZnO-Me представляет собой сплошной тонкий слой;
- толщина верхнего слоя намного меньше длины экранирования Дебая, т.е. применимо приближение плоских зон.

Условие адсорбционного равновесия в случае, когда адсорбция не сопровождается диссоциацией, имеет вид [8]

$$\gamma P(N^* - N) = v^0 N^0 \exp \left(-\frac{q^0}{k_b T} \right) + v^+ N^+ \exp \left(-\frac{q^+}{k_b T} \right) + v^- N^- \exp \left(-\frac{q^-}{k_b T} \right), \quad (4)$$

где γ – кинетический коэффициент Лэнгмюра; P – давление; N^* – поверхностная концентрация адсорбционных центров; N – поверхностная концентрация всех сортов адсорбированных молекул; v^0, v^\pm – вероятности десорбции частиц в нейтральной, положительно и отрицательно заряженных формах; N^0, N^\pm – поверхностные концентрации соответствующих форм адсорбированных молекул; q^0, q^\pm – дифференциальная теплота адсорбции соответствующих форм. Однако равновесие с газовой фазой в случае невырожденного полупроводника поддерживается исключительно за счет «слабой», нейтральной формы хемосорбированных частиц, т.е. уравнение (4) можно переписать в виде

$$\gamma P(N^* - N) = v^0 N^0 \exp\left(-\frac{q^0}{k_b T}\right). \quad (5)$$

Вводя обозначение $P'_i = \frac{P_i}{\gamma v^i \exp\left(-\frac{q^i}{k_b T}\right)}$ – парциальные нормированные давления, перепишем

условия адсорбционного равновесия (5) для кислорода (газ-окислитель) и этанола (газ-восстановитель), при условии, что газ-окислитель, хемосорбируясь, забирает электрон у полупроводника и заряжается отрицательно, а газ-восстановитель отдает электрон в зону проводимости полупроводника и заряжается положительно:

$$\begin{cases} p_{gr}(N^* - N_{gr} - N_{go}) = N_{gr} - N_{gr}^+ = N_{gr}^0, \\ p_{go}(N^* - N_{gr} - N_{go}) = N_{go} - N_{go}^- = N_{go}^0, \end{cases} \quad (6)$$

где p_{gr}, p_{go} – парциальные нормированные давления этанола и кислорода соответственно; N_{gr}, N_{go} – поверхностная концентрация адсорбированных (заряженных и нейтральных) этанола и кислорода соответственно; N_{gr}^+, N_{go}^- – поверхностная концентрация заряженных форм этанола и кислорода соответственно; N_{gr}^0, N_{go}^0 – поверхностная концентрация нейтральных форм этанола и кислорода соответственно. Следует отметить, что система (6) справедлива при условии, что не происходит прямых реакций между кислородом и этанолом, а кислород существует на поверхности только в форме O^- . Вероятность того, что частица останется нейтральной на поверхности полупроводника, описывается статистикой Ферми – Дирака [9]:

$$N_{gr}^0 = N_{gr} \frac{\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_D + E_F}{k_b T}\right)}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_D + E_F}{k_b T}\right)}, \quad (7)$$

$$N_{go}^0 = N_{go} \frac{2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_b T}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_b T}\right)}, \quad (8)$$

где E_D, E_A – энергии ионизации донорного и акцепторного уровней соответственно; E_F – энергия Ферми полупроводника. Для дальнейшего анализа перейдем к отсчету энергии от дна зоны проводимости. В этом случае можно переписать (7, 8) в виде

$$N_{go}^0 = 2N_{go} \frac{N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_A}{kT}\right)}{n} \left(1 + 2 \frac{N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_A}{kT}\right)}{n}\right)^{-1}; \quad (9)$$

$$N_{gr}^0 = 2N_{gr} \frac{n}{N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{kT}\right)} \left(1 + 2 \frac{n}{N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{kT}\right)}\right)^{-1}, \quad (10)$$

где N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости полупроводника. Подставляя уравнения (9), (10) в (6), приходим к окончательному виду условий адсорбционного равновесия.

Для расчета зависимости $n = f(p_{gr})$ при постоянном давлении кислорода p_{gr} , помимо (6), необходимо еще одно уравнение, чтобы исключить члены N_{go} и N_{gr} [10]. Для этого введем уравнение электронейтральности

$$nV + N_{go}^- S = N_D V + N_{gr}^+ S, \quad (11)$$

где V , S – объем и площадь пленки соответственно; N_D – концентрация донорной примеси в полупроводнике (катионы Fe^{3+} и вакансии в подрешетке кислорода). Разделив обе части уравнения (11) на S , получим его окончательный вариант

$$hV + N_{go}^- = N_D h + N_{gr}^+ \tag{12}$$

где h – толщина пленки.

Таким образом, объединяя (6) и (12), находим искомую зависимость

$$p_{gr} = \frac{1 - p_{go} n^2 + \varphi_2 n + \varphi_3}{\varphi_1 \varphi_4 n^2 + \varphi_5 n + \varphi_5} n, \tag{13}$$

где φ_i – постоянные коэффициенты, зависящие от свойств полупроводника, его биографии и свойств адсорбируемых газов.

В рамках разработанной модели рассчитаны типичные концентрационные зависимости разности потенциалов при различных соотношениях концентрации электронов в верхнем и нижнем слое на воздухе. Константы, необходимые для расчета φ_i , взяты из [11, 12] (рис. 3).

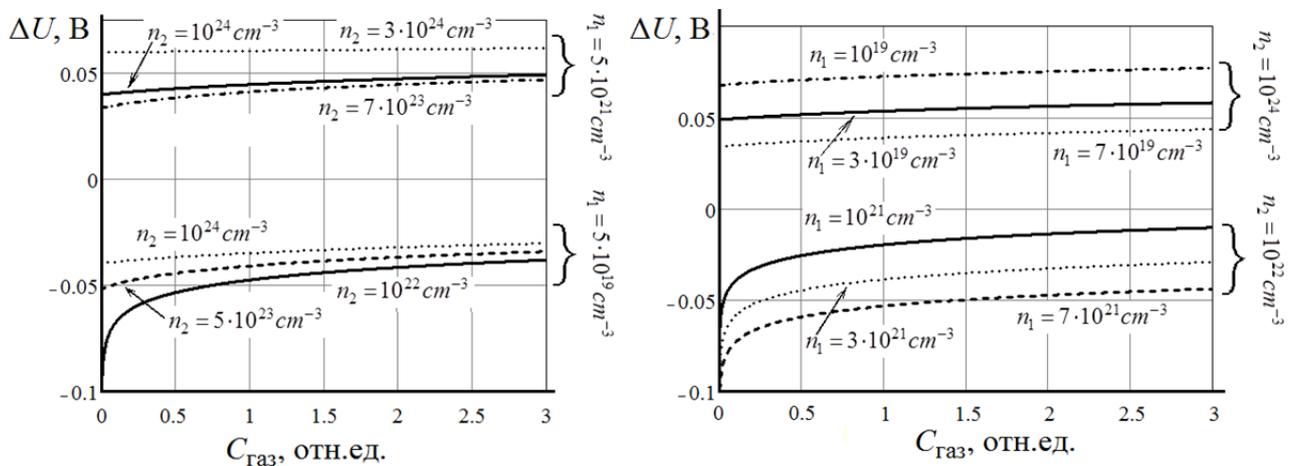


Рис. 3. Результаты моделирования концентрационной зависимости газочувствительности

Пьезоэлектрический эффект может вносить существенный вклад в возникающую ЭДС, которая может превосходить компоненту разности потенциалов, возникшую вследствие эффекта Зеебека. Связан он с различными коэффициентами линейного расширения α' ориентированных пленок и подложки. Используемые подложки Rubalit® 710 представляют собой поликристаллический оксид алюминия Al_2O_3 , $\alpha' = 8,36 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (600 K), для пленок ZnO, ориентированных в направлении [001] $\alpha' = 5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (600 K). При нагреве структуры подложка за счет расширения будет деформировать пленку (также возможен случай, когда в изначально сжатой пленке при небольшом нагреве снимаются механические напряжения, а при дальнейшем росте температуры будут возникать новые, связанные с растяжением, – рис. 4), что приведет к поляризации и возникновению пьезопотенциала и встроенного электрического поля [13, 14]. В случае, если входное сопротивление вольтметра достаточно велико, то ток утечки будет пренебрежимо мал и релаксация электрического напряжения будет происходить длительное время.

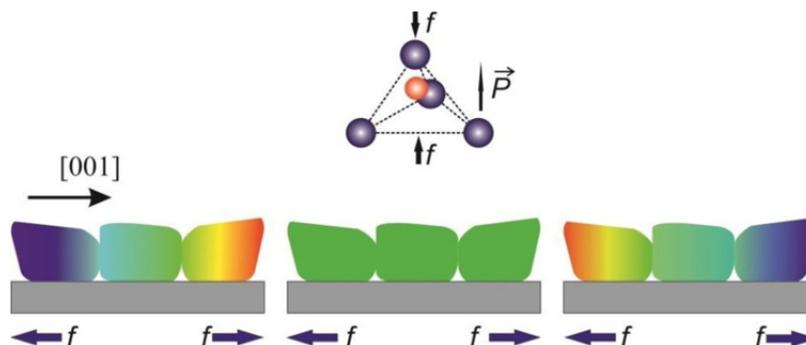


Рис. 4. Возникновение пьезоэлектрического эффекта в ориентированных пленках оксида цинка

Свободные носители заряда, имеющиеся в оксиде цинка, перераспределяются в объеме материала, экранируя возникшее поле, что приводит к снижению возникшей разности потенциалов. Процессы адсорбции-десорбции приводят к изменению концентрации носителей заряда в полупроводнике, что изменяет суммарную ЭДС и делает возможным детектировать газы-анализаторы [15].

Следует отметить, что данный механизм газочувствительности возможен только в ориентированных пленках, поскольку в этом случае не происходит компенсации ЭДС от различных зерен.

3. Результаты и обсуждения

Рельеф поверхности пленок исследовался двумя методами: атомно-силовой микроскопией (АСМ) и растровой электронной микроскопией (РЭМ). На рис. 5 представлено типичное РЭМ-изображение поверхности пленки ZnO без модификации катионами металлов. Анализ изображений показывает, что во всех случаях пленки имеют в своей структуре трехмерные ветви с типичным диаметром 1–2 мкм. Ветви, по всей видимости, сформированы на этапе созревания золь в процессе кластер-кластерной агрегации и образуют перколяционный стягивающий кластер [16].

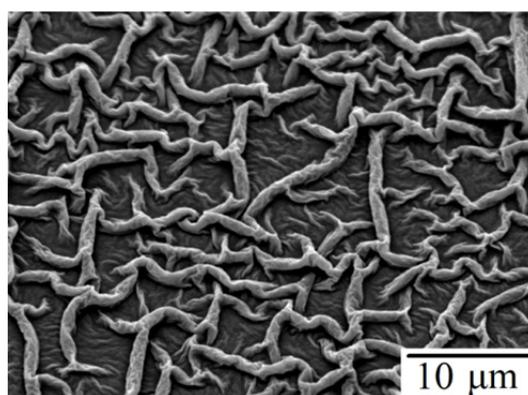


Рис. 5. Типичная морфология поверхности пленок нелегированного оксида цинка

На рис. 6 представлены изображения пленок ZnO-Me, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. Видно, что в целом их структура сходна со структурой нелегированных пленок оксида цинка. Следует отметить, что пленки состава ZnO-Fe наиболее сильно отличаются от пленок ZnO, а образцы ZnO-Cu наиболее близки. Этот факт можно объяснить различием в радиусах катионов Zn^{2+} (74 Å), Cu^{2+} (73 Å), Fe^{3+} (68 Å) [17, 18]. Ионы меди, как и ионы железа, вытесняют катионы цинка из подрешетки, образуя твердый раствор замещения. В случае катионов Cu^{2+} , радиус которых практически идентичен радиусу Zn^{2+} , искажения кристаллической решетки и механические напряжения минимальны, что позволяет формировать структуру, близкую к нелегированным пленкам ZnO. В случае образцов ZnO-Fe катионы Fe^{3+} на 8 % меньше катионов цинка, что приводит к существенному изменению периода идентичности и возникновению механических напряжений, что приводит к отличию в морфологии и возникновению «измятой» поверхности.

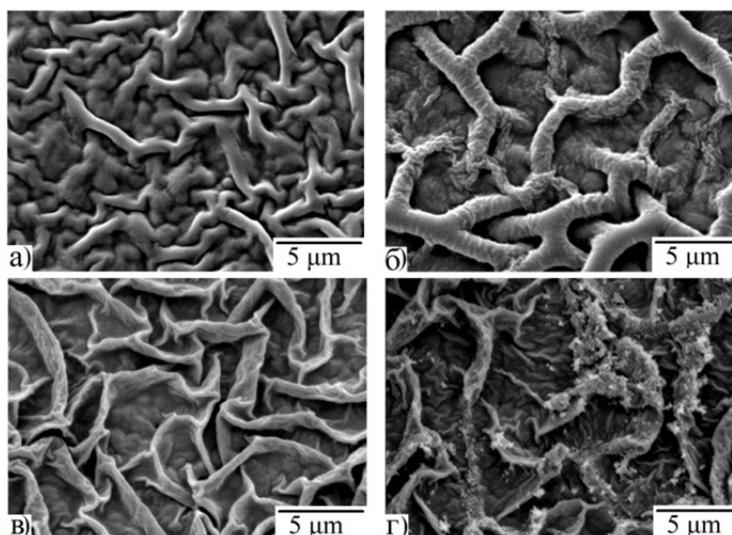


Рис. 6. Морфологии поверхности пленок ZnO-Me, сформированных двумя и тремя погружениями в золь: а – ZnO-Cu, 2 погружения; б – ZnO-Cu, 3 погружения; в – ZnO-Fe, 2 погружения; г – ZnO-Fe, 3 погружения

Дополнительные исследования структуры пленок были проведены с помощью атомно-силовой микроскопии. Типичные АСМ-изображения представлены на рис. 7. Используя данный метод, было установлено, что трехмерные ветви, образующие пленки ZnO-Me, являются не сплошными и состоят из агрегатов квазисферической формы, характерных для ранних этапов процесса гидролитической поликонденсации пленкообразующих золь.

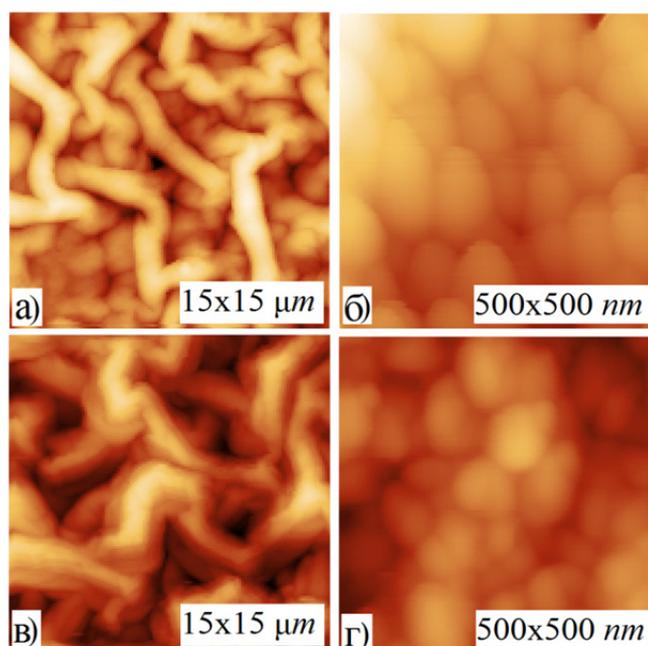


Рис. 7. АСМ изображения поверхности пленок ZnO-Me: а, б – ZnO-Cu, 3 погружения; в, г – ZnO-Fe, 3 погружения

На рис. 8 представлены температурные зависимости разности потенциалов образцов ZnO/ZnO-Me на воздухе и при воздействии паров этанола концентрацией 1000 ppm.

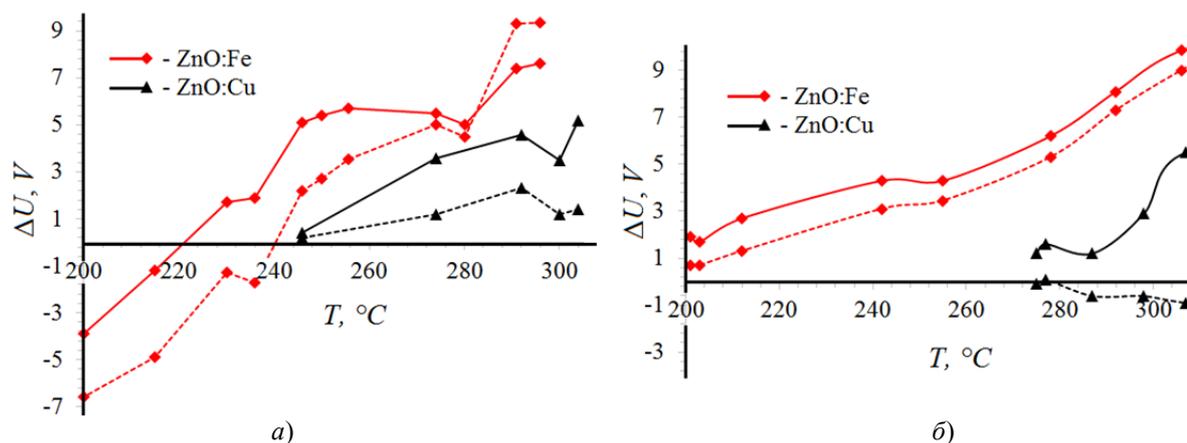


Рис. 8. Температурные зависимости ЭДС для образцов, верхний слой которых сформирован двумя и тремя погружениями: а – два погружения; б – три погружения (пунктирные линии – зависимости на воздухе; сплошные линии – зависимости при действии 1000 ppm этанола)

Согласно уравнению (1), если пренебрегать разностью потенциалов, возникающей за счет пьезоэлектрического эффекта, значение ΔU будет зависеть от соотношения коэффициентов Зеебека верхнего и нижнего слоев. В случае, когда оба этих слоя являются полупроводниками n -типа, то $\alpha_1, \alpha_2 < 0$. Тогда положительное значение ΔU возможно только при условии $|\alpha_2| > |\alpha_1|$ и, следовательно, согласно уравнению (3) $n_2 < n_1$. При обратном соотношении между концентрациями электронов в слоях $\Delta U < 0$.

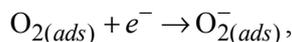
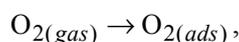
Рассмотрим температурную зависимость разности потенциалов для образцов ZnO/ZnO-Fe [19]. На рис. 8,а представлена зависимость $\Delta U = f(T)$ для образца, верхний слой которого сформирован двумя погружениями в золь. При нагреве образца происходят следующие процессы:

- увеличение концентрации носителей заряда за счет ионизации примесных уровней; в пленке ZnO-Fe основными донорами электронов являются ионизированные вакансии в подрешетке кислорода и катионы Fe^{3+} в подрешетке цинка;

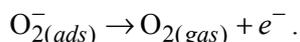
- хемосорбция кислорода в различных формах, сопровождающаяся захватом свободных электронов из зоны проводимости полупроводника;

- взаимный переход различных заряженных форм кислорода на поверхности, также сопровождающийся захватом или освобождением свободных электронов, например, [20]: $O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O_{2^-(ads)}$; $O_{2^-(ads)} + e^- \rightarrow O_{2^{2-}(ads)}$; $O_{2^{2-}(ads)} \rightarrow 2O^-(ads)$; $2O^-(ads) \rightarrow O_{2(gas)} + 2e^-$ и др.

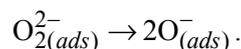
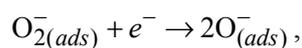
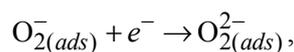
Как видно, полученная зависимость на воздухе при низких температурах имеет отрицательное значение, а при $T > 220$ °C – положительное. Это связано со следующими процессами: при комнатной температуре концентрация электронов в верхнем слое n_2 превышает концентрацию n_1 в нижнем, поскольку, во-первых, железо является донорной примесью в ZnO, а также увеличивает концентрацию собственных электрически активных дефектов, основные из которых – кислородные вакансии, за счет деформации решетки. Следовательно, согласно (3) значение ЭДС будет отрицательным. При росте температуры начинаются процессы хемосорбции кислорода



сопровождающиеся захватом электронов, преимущественно, из верхнего слоя, поскольку нижний на $\frac{2}{3}$ изолирован. Эти процессы начнут обеднять верхний слой электронами и при температуре 220 °C выполняется условие $\alpha_1 = \alpha_2$. При дальнейшем увеличении температуры происходит рост значения ЭДС, который, однако, замедляется и даже сменяется падением. По всей видимости, это связано с процессами десорбции заряженного кислорода и возвращением электронов в зону проводимости:



При температуре 280 °C падение значения ЭДС сменяется ее ростом, что связано с процессами диссоциации и переходом заряженных форм кислорода, приводящими к еще большему обеднению верхнего слоя электронами [21]:



Поведение температурной зависимости тех же образцов, но при воздействии на них 1000 ppm паров этанола повторяет зависимость на воздухе, только аддитивно смещается по оси напряжений вверх. Это связано с двумя основными причинами:

– этанол, являясь газом-восстановителем, хемосорбируется на поверхности полупроводника, увеличивая концентрацию электронов;

– этанол взаимодействует с хемосорбированным на поверхности пленки кислородом, что также приводит к возвращению электронов в зону проводимости.

В случае образца ZnO/ZnO-Fe, верхний слой которого сформирован тремя погружениями, зависимость $\Delta U = f(T)$ всегда положительна в диапазоне исследуемых температур (рис. 8,б). По всей видимости, это связано с существенным уменьшением концентрации вакансий в подрешетке кислорода, что совместно с акцепторными свойствами хемосорбированного кислорода приводит в конечном счете к выполнению условия $n_2 < n_1$. Уменьшение концентрации дефектов при формировании третьего погружения, по всей видимости, связано с тем, что подложкой для него становится второй слой, отличающийся пористостью и развитой поверхностью. Подробнее об эффекте улучшения кристаллической структуры ZnO при использовании пористых подложек изложено в [22]. При температуре около 260 °C происходит излом функций $\Delta U = f(T)$ из-за смены преимущественного типа хемосорбированных форм кислорода. Поведение серии образцов при воздействии на них паров этанола аналогично образцам, верхний слой которых сформирован двумя погружениями в золь.

Температурная зависимость разности потенциалов для образцов ZnO/ZnO-Cu, верхний слой которых сформирован двумя погружениями в золь (рис. 8,а), аналогична таким же образцам состава ZnO/ZnO-Fe, за исключением того, что во всем диапазоне температур $\Delta U > 0$. Связано это с невозможностью достижения условия $n_2 > n_1$ для пленок *n*-типа. Все остальные процессы, протекающие с ростом температуры, аналогичны рассмотренным ранее.

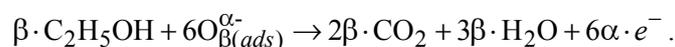
Зависимость $\Delta U = f(T)$ для образцов ZnO/ZnO-Cu, верхний слой которого сформирован тремя погружениями в золь (рис. 8,б), на воздухе существенно отличается от всех остальных. Улучшение кристалличности верхнего слоя, связанное с формированием третьего слоя на развитой структуре, и уменьшение концентрации вакансий в подрешетке кислорода приводит, вероятно, к инверсии типа основных носителей заряда, поскольку медь, занимая позиции цинка в кристаллической решетке, является акцептором электронов. Для *p*-полупроводника согласно уравнению (2) коэффициент Зеебека – величина положительная, что приводит к отрицательным значениям возникающей разности потенциалов согласно уравнению (3).

При действии на образцы этанола в концентрации 1000 ppm за счет возврата электронов в зону проводимости происходит смена типа основных носителей заряда и значения разности потенциалов снова становятся положительными.

На рис. 9 представлена концентрационная зависимость разности потенциалов для исследованных серий образцов. Для образцов ZnO/ZnO-Fe измерения проводились при температуре 250 °C, для образцов ZnO/ZnO-Cu – при 300 °C. Во всех случаях с ростом концентрации этанола значения ΔU становятся более положительными, что соответствует представлениям об увеличении концентрации электронов в верхнем слое сенсоров. Этанол может взаимодействовать с хемосорбированным кислородом, причем продуктом конверсии может являться как этаналь, который образуется при неполном окислении по схеме



так и углекислый газ и вода [23]



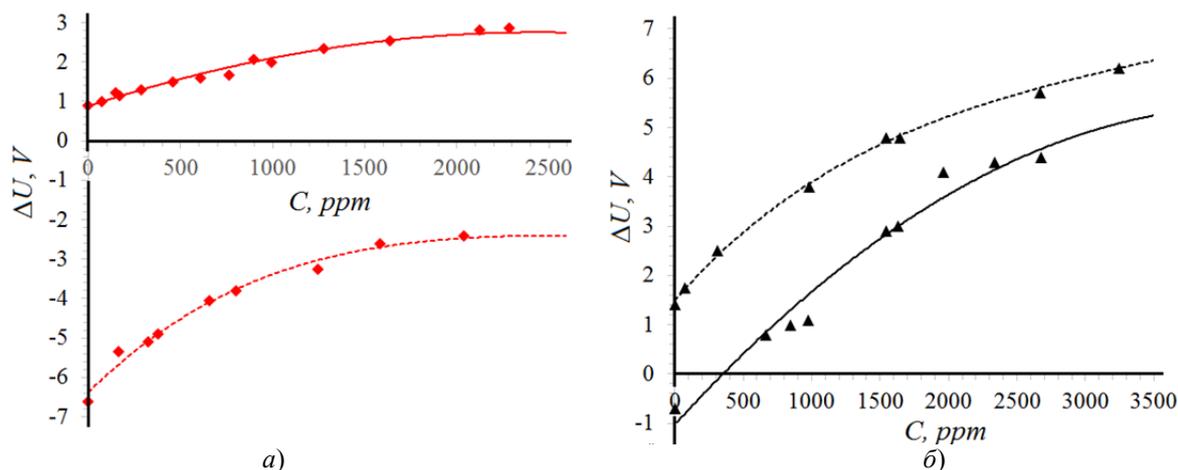


Рис. 9. Концентрационная зависимость разности потенциалов гомопереходов при действии этанола: а – ZnO/ZnO-Fe; б – ZnO/ZnO-Cu (сплошная линия – три погружения; пунктирная линия – два погружения)

В целом концентрационные зависимости разности потенциалов промоделированы ранее, причем разработанная модель верно отражает характер зависимостей при известном соотношении концентрации легирующих примесей и собственных электрически активных дефектов (см. рис. 8).

На рис. 10 представлена температурная зависимость газочувствительности образцов S , рассчитанная по формуле

$$S = \left| \frac{\Delta U_{gas} - \Delta U_{air}}{\Delta U_{air}} \right| \cdot 100\%,$$

где ΔU_{gas} , ΔU_{air} – разности потенциалов в парах этанола и на воздухе соответственно. Расчет выполнен на основе данных, представленных на рис. 8. Видно, что все образцы имеют схожий характер зависимости $S(T)$ в исследуемом диапазоне температур, за исключением ZnO/ZnO-Fe, верхний слой которого сформован тремя погружениями в золь. При малых температурах, когда возможна регистрация возникающей ЭДС, происходит возрастание чувствительности до некоторого максимума, после которого происходит снижение. При достижении некоторой температуры функция газочувствительности испытывает минимум и возрастает до второго максимума, после чего снова уменьшается.

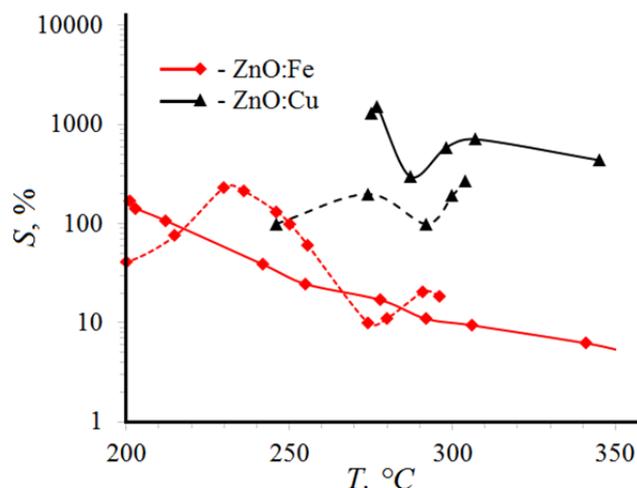


Рис. 10. Температурная зависимость газочувствительности (сплошная линия – три погружения; пунктирная линия – два погружения)

В случае образцов ZnO/ZnO-Fe, верхний слой которых сформирован тремя погружениями, зависимость его чувствительности к этанолу экспоненциально спадает в исследуемом диапазоне температур. Все физические процессы, приводящие к полученным зависимостям, рассмотрены ранее.

Заключение

Таким образом, в результате проведенной работы получены следующие результаты:

- разработан новый тип потенциометрических газовых сенсоров на основе гомопереходов ZnO/ZnO-Me, где Me – Cu, Fe;
- разработана модель газочувствительности гомопереходов, проанализирован вклад эффекта Зеебека и пьезоэлектрического эффекта в возникающую разность потенциалов;
- проведено исследование морфологии поверхности пленок на основе оксида цинка; исследован фазовый состав пленок;
- исследованы газочувствительные свойства полученных гомопереходов к этанолу в диапазоне температур 200 – 350 °С при концентрациях 50 – 3500 ppm.

Список литературы

1. Haiyan, Song. A comparative study of porous ZnO nanostructures synthesized from different zinc salts as gas sensor materials / Haiyan Song, Heng Yang, Xicheng Ma // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 578. – P. 272–278.
2. Korotcenkov, G. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey) / G. Korotcenkov, B. K. Cho // Sensors and Actuators B. – 2013. – Vol. 188. – P. 709–728.
3. Miyata, T. High sensitivity chlorine gas sensors using Cu-phthalocyanine thin films / T. Miyata, S. Kawaguchi, M. Ishii, T. Minami // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 425. – P. 255–259.
4. High-sensitivity NO₂ gas sensors based on power-like and tube-like ZnO nanomaterials / M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, G. Guo // Sensors and Actuators B. – 2011. – Vol. 157. – P. 565–574.
5. Пронин, И. А. Чувствительность переходов ZnO-ZnO:Fe к парам этанола / И. А. Пронин, И. А. Аверин, Д. Ц. Димитров, В. А. Мошников // Датчики и системы. – 2013. – № 6. – С. 60–63.
6. Lyons, John L. Theory and Modeling of Oxide Semiconductors / John L. Lyons, Anderson Janotti, Chris G., Van de Walle // Semiconductors and Semimetals. – 2013. – Vol. 88, Chapter One. – P. 1–37.
7. Исследование чувствительности к этанолу переходов ZnO – ZnO:Fe на основе тонких наноструктурированных пленок, полученных с помощью золь-гель-технологии / И. А. Пронин, И. А. Аверин, Д. Ц. Димитров, Л. К. Крастева, К. И. Папазова, А. С. Чаначев // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 3. – С. 6–10.
8. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф. Волькенштейн. – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 432 с.
9. Тауц, Я. Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках / Я. Тауц. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1962. – 254 с.
10. Kissine, V. V. Effect of oxygen adsorption on the conductivity of thin SnO₂ films / V. V. Kissine, V. V. Sysoev, S. A. Voroshilov, V. V. Simakov // Semiconductors. – 2000. – Vol. 34, Is. 3. – P. 308–311.
11. Woll, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces / Christof Woll // Progress in Surface Science. – 2007. – Vol. 82. – P. 55–120.
12. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications. Hardcover / ed. by Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton. – 2006. – 22 November.
13. Zhong Lin Wang Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo-phototronics / Zhong Lin Wang // Nano Today. – 2010. – Vol. 5. – P. 540–552.
14. Jian Shi. Band Structure Engineering at Heterojunction Interfaces via the Piezotronic Effect / Jian Shi, Matthew B. Starr, Xudong Wang // Adv. Mater. – 2012 – Vol. 24. – P. 4683–4691.
15. Core-Shell In₂O₃/ZnO Nanoarray Nanogenerator as a Self-Powered Active Gas Sensor with High H₂S Sensitivity and Selectivity at Room Temperature / Weili Zang, Yuxin Nie, Dan Zhu, Ping Deng, Lili Xing, Xinyu Xue // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – P. 9209–9216.
16. Pronin, I. A. Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method SiO₂-Me_xO_y nanocomposites / I. A. Pronin, M. V. Goryacheva // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 235. – P. 835 – 840.
17. Goktas, A. Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method / A. Goktas, I. H. Mutlu, Y. Yamada // Superlattices and Microstructures. – 2013. – Vol. 57. – P. 139–149.
18. Shenghong Yang. Spectroscopic ellipsometry studies of sol-gel-derived Cu-doped ZnO thin films / Shenghong Yang, Yueli Zhang, Dang Mo // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 571. – P. 605 – 608.
19. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films / I. A. Pronin, D. Tz. Dimitrov, L. K. Krasteva, K. I. Papazova, I. A. Averin, A. S. Chanachev, A. S. Bojinova, A. Ts. Georgieva, N. D. Yakushova, V. A. Moshnikov // Sensors and Actuators A: Physical. – 2014. – Vol. 206. – P. 88 – 96.

20. Аверин, И. А. Анализ влияния направленного легирования газочувствительного диоксида олова на формы и концентрацию адсорбированного кислорода / И. А. Аверин, В. А. Мошников, И. А. Пронин // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 8. – С. 31 – 34.
21. Averin, I. A. The Volt-Ampere Characteristics of Resistive Gas Sensors in Multisensor Implementation: Distinctive Features / I. A. Averin, I. A. Pronin, N. D. Yakushova, M. V. Goryacheva // Automation and Remote Control. – 2014. – Vol. 75. – № 11. – P. 2034 – 2040.
22. The effects of porous silicon on the crystalline properties of ZnO thin films / Hong Caia, Honglie Shen, Yugang Yin, Linfeng Lu, Jiancang Shen, Zhengxia Tang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – Vol. 70. – P. 967–971.
23. Румянцева, М. Н. Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова : автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Румянцева М. Н. – М., 2009. – 46 с.

Аверин, И. А.

Гомопереходы ZnO/ZnO-Me для чувствительных элементов потенциометрических газовых сенсоров / И. А. Аверин, И. А. Пронин, А. А. Карманов // Инжиниринг и технологии. – 2016. – Vol. 1(1). – DOI 10.21685/2587-7704-2016-1-1-6