

## **АНАЛИЗ АБСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПАКТИРОВАННОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА**

Ю.Я. Гафнер, Д.А. Рыжкова

*ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»*

*655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, пр. Ленина, 90*

*ygafter@khsu.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.395

**Аннотация:** Хорошо известно, что абсорбция газа полупроводниковой поверхностью приводит к изменению ее электрической проводимости. Это явление стало основой для технического производства различных газочувствительных сенсоров. Вблизи поверхности частицы из-за абсорбции и последующей ионизации молекул кислорода образуются поверхностная зона, обедненная свободными носителями заряда. Толщина этой зоны сопоставима с Дебаевской длиной и зависит от давления кислорода на поверхность частицы. В зависимости от размера частиц и степени их соединения, между ними могут быть или проводящие контакты, или контакты типа барьера Шоттки. Все это приводит к различному виду взаимосвязи между проводимостью и концентрацией определяемого газа. Так как основой 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. наночастицы. В представленной работе рассмотрены основные возможные механизмы абсорбции газовых молекул компактированными наночастицами и проведен их анализ.

*Ключевые слова:* абсорбция, полупроводники, нанокompактированный материал, газовые сенсоры, моделирование.

### **1. Введение**

Одной из наиболее важных практических областей применения наночастиц является создание на их основе различных сенсорных устройств. Именно в данном направлении в ближайшие годы ожидается основной технологический прорыв, что обусловлено исключительно подходящими для этого топологическими свойствами наночастиц. Как известно, сенсоры преобразуют различные физические, биологические или химические воздействия в электрические сигналы. В 60-х годах XX века было открыто, что абсорбция газа полупроводниковой поверхностью приводит к изменению электрической проводимости полупроводника [1]. Это явление стало основой для технического производства различных газочувствительных сенсоров. Такие сенсоры служат, к примеру, для индикации токсичных или взрывоопасных газов. Так как основой механизма чувствительности служат, в конечном итоге, химические реакции между поверхностью твердого тела и газовыми молекулами [2-7], то наиболее востребованными являются материалы с большим соотношением поверхности к объему и с большой степенью пористости (наночастицы).

Порошок из наночастиц по своим свойствам является наиболее

подходящим кандидатом на эту роль. Кроме того, важным преимуществом является возможность его технически несложного и не дорогого производства. Однако напрямую такой порошок использовать нельзя, так как компоненты сенсора должны быть механически стабильны для создания устойчивого контакта с электродами. Поэтому полученный нанодисперсный порошок спекают при относительно высокой температуре, превращая его в высокопористый материал. При этом материал рассматривается как некая сеть, обладающая сопротивлением, причем сопротивления на отдельных участках могут очень сильно различаться. В такой сети, из соединенных между собой наночастиц, используют значительные колебания проводимости на границе частицы для получения наиболее сильного изменения ее электропроводности с изменением концентрации реагирующего газа [7].

Вблизи поверхности частицы из-за абсорбции и последующей ионизации молекул кислорода образуется поверхностная зона, обедненная свободными носителями заряда. Толщина этой зоны сопоставима с Дебаевской длиной и зависит от давления кислорода на поверхность частицы. В зависимости от размера частиц и степени их соединения, между ними могут быть или проводящие контакты [8], или контакты типа барьера Шоттки [9-13]. Все это приводит к различному виду взаимосвязи между проводимостью и концентрацией определяемого газа [14].

## **2. Абсорбционные процессы**

При абсорбции молекулы удерживаются либо электростатическим, либо химическим путем. Отметим, что абсорбция может происходить не только на видимой поверхности газовосприимчивого слоя, но и в пустотах пористых пленок, если они оказываются доступными для молекул абсорбантов. Рассмотрим более подробно оба возможных механизма взаимодействия молекул с кристаллической решеткой.

*Физическая абсорбция.* Этим термином обозначают слабое электростатическое взаимодействие (энергия связи от 0,1 до 0,5 эВ на частицу) между абсорбантом и атомами абсорбирующей поверхности. Захваченная поверхностью молекула поляризуется [2, 5] и связывается силами Ван-дер-Вальса или дипольным взаимодействием [4]. При таком способе взаимодействия сохраняется структура и электронные свойства как атома абсорбанта, так и самой поверхности [4].

Взаимодействие между абсорбантом 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:

$$E_p = E_{att} + E_{rep} = 4 \cdot E_x \left[ -\left(\frac{z}{r}\right)^6 + \left(\frac{z}{r}\right)^{12} \right], \quad (1)$$

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 будут минимально и равно  $-E_x$ . При таком виде потенциала в случае физической абсорбции энергия системы «абсорбент-твердое тело» будет находиться вдали от своего нулевого значения (см. рис. 1).

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

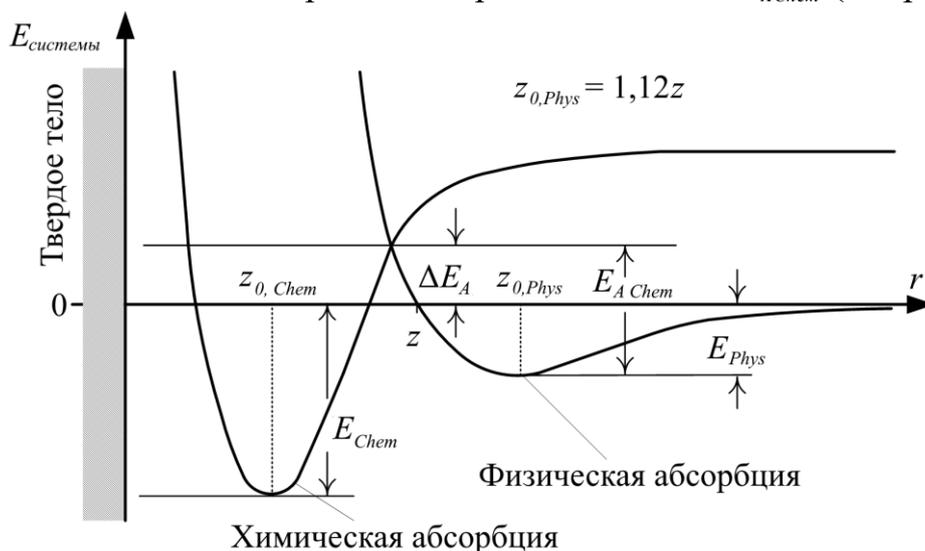


Рис. 1. Потенциал Леннарда-Джонса для случаев физической и химической абсорбции [15].

*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 абсорбантом 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 на молекулярном уровне, 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 абсорбантом, в то время как ионная связь чаще образуется между абсорбантом и изолятором или полупроводником [4]. Известным примером из области сенсорики является химическая абсорбция газа-реагента, к примеру,  $CO$ , при которой  $CO$  разрушает кристаллическую поверхность тем, что поглощает кислород из кристаллической решетки и продукт данной химической реакции  $CO_2$  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 абсорбантом и твердым телом. При этом состояние абсорбанта 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 абсорбанту. Связь осуществляется через электростатические силы. В результате таких реакций кислород может быть абсорбирован в различных формах:  $O_2^-$ ,  $O^-$  или  $O^{2-}$  причем ион  $O^{2-}$  является очень нестабильным, так как для своего образования требует относительно более высокого поверхностного потенциала Маделунга (Madelung) [2]. Ионная абсорбция осуществляется в том случае, если энергетические уровни поверхности лежат ниже первоначального уровня Ферми, что и позволяет реакции обмена носителями заряда.

*Реакции на поверхности.* Реакции на поверхности протекают, прежде всего, как абсорбционные процессы, т.е. как реакции между реагирующим газом и атомами полупроводниковой поверхности. Кроме этого возможны и реакции между абсорбируемыми частицами. К примеру, молекулы абсорбируемого кислорода могут диссоциировать на поверхности и захватывать свободные носители заряда. При ионной абсорбции молекула кислорода захватывает один из электронов проводимости и ионизируется



где через  $S$  обозначена возможная абсорбционная позиция на поверхности твердого тела. Возможна так же и обратная реакция диссорбирования кислорода, так что через некоторое время наступает равновесное состояние, зависящее от парциального давления кислорода. Ионно-абсорбированный кислород в состоянии захватить еще один электрон и диссоциировать до ионного  $O^-$  состояния ( $O_2^- + S + e^- \leftrightarrow 2O^-$ ). Диссоциированный кислород в дальнейшем может захватить еще электроны и в конечном итоге занять место в кристаллической решетке



Определяемый сенсором газ ( $R$ ), такой как  $CO$ , может, как реагировать с абсорбированным кислородом, так и растворять кристаллическую решетку, забирая из нее кислород. При этом электроны индуцируются в кристалл и плотность электронов проводимости возрастает. Здесь возможны следующие реакции:



Атомы и молекулы из газовой среды находятся в постоянном контакте с поверхностью сенсора. При рассмотрении состояния сенсорной поверхности исходят из ее равновесного состояния, которое достижимо при времени процесса  $t \rightarrow \infty$ . Число абсорбированных молекул определяется числом молекул в окружающей атмосфере, которое напрямую связано с парциальным давлением газа и температурой. Так называемые абсорбционные изотермы представляют собой связь между степенью поверхностного покрытия неким газом  $\Theta$  и его парциальным давлением  $p$  [4]. Имеется много возможных подходов для описания данной связи. В изотермах Генри (Henry) связь носит линейный характер  $\Theta = k \cdot p$ , где  $k$  – типичная константа абсорбции. Изотермы такого вида наблюдаются экспериментально при малом давлении.

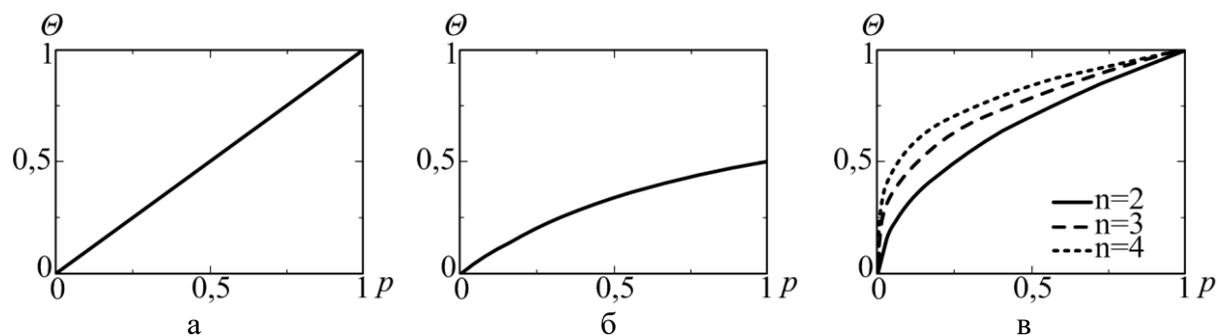


Рис. 2. Абсорбционные изотермы. Зависимость степени покрытия поверхности  $\Theta$  в зависимости от парциального давления (в атм.): а) Генри; б) Ленгмюра; в) Фройндлиха.

Изотерма Ленгмюра (Langmuir) является дальнейшим развитием изотерм Генри, которая учитывает конечное число возможных

абсорбционных мест, приводящие к состоянию насыщения. Для малого парциального давления изотерма Ленгмюра так же имеет линейный характер. При ее построении исходят из того, что скорость абсорбции определяется как  $d\Theta/dt = k \cdot (1 - \Theta) \cdot p$ , где  $k$  также константа абсорбции.

Для скорости обратного, диссорбционного процесса учитывают следующее выражение  $-d\Theta/dt = k' \cdot \Theta$  с константой диссорбции  $k'$ . Использование двух указанных выражений с учетом константы равновесного состояния  $K = k/k'$  приводит к конечной форме изотермы Ленгмюра:

$$\Theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}. \quad (5)$$

Найденную эмпирическим путем изотерму Фройндлиха (Freundlich) можно рассматривать как результат объединения множества изотерм Ленгмюра:

$$\Theta = k \cdot p^{1/n}, \quad (6)$$

где параметры  $k$  и  $n$  подгоняются к экспериментальным данным. Изотерма Фройндлиха при малом давлении так же носит линейный характер, но с ростом парциального давления выходит на насыщение. Изотермы данного типа используют, в основном, для описания среднего давления.

Кроме этих основных типов абсорбционных изотерм существует множество других, которые учитывают, к примеру, взаимодействие между абсорбантами, двумерное движение абсорбантов на поверхности, многократную ионизацию и некоторые другие особенности.

### **3. Заключение**

В данной работе были исследованы различные механизмы абсорбции, влияющие на сенсорные свойства газо-чувствительного металло-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  $\lambda$ . С уменьшением размера используемых частиц можно ожидать повышение восприимчивости сенсора, и именно на этом эффекте основан принцип действия газо-чувствительного сенсора нового поколения.

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

#### Библиографический список:

1. **Seiyama, T.** A new detector for gaseous components using semiconductive thin films / T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani // *Analytical Chemistry*. – 1962. – V. 34. – I. 11. – P. 1502-1503. DOI: 10.1021/ac60191a001.
2. **Madou, M.J.** Chemical sensing with solid state devices / M.J. Madou, S.R. Morrison. – London: Academic Press, 1989. – 556 p.
3. **Guan, W.** Gas-sensing performances of metal oxide nanostructures for detecting dissolved gases: a mini review / W. Guan, N. Tang, K. He, X. Hu, M. Li, K. Li // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – V. 8. – Art.№76. – 5 p. DOI: 10.3389/fchem.2020.00076.
4. **Henzler, M.** Oberflächenphysik des Festkörpers / M. Henzler, W. Göpel // In book series: Teubner Studienbücher Physik. – Stuttgart: Teubner, 1991. – 645 p.
5. **Grate, J.W.** Solubility interaction and the design of chemically selective sorbent coating for chemical sensors and arrays / J.W. Grate, M.H. Abraham // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1991. – V. 3. – I. 2. – P. 85-111. DOI: 10.1016/0925-4005(91)80202-U.
6. **Kohl, D.** Function and applications of gas sensors / D. Kohl // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2001. – V. 34. – № 19. – P. R125-R149. DOI: 10.1088/0022-3727/34/19/201.
7. **Simon, I.** Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/WO<sub>3</sub> nanocomposite – a promising candidate for gas sensing / I. Simon, A. Savitsky, R. Mülhaupt, V. Pankov, C. Janiak // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2021. – V. 12. – P. 343-353. – DOI: 10.3762/BJNANO.12.28.
8. **Редель, Л.В.** Компьютерный анализ сенсорных свойств наноструктурированных SnO<sub>2</sub> пленок. 3. Анализ восприимчивости SnO<sub>2</sub> сенсора к угарному газу / Л. В. Редель, С. Л. Гафнер // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 397-403. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.397.
9. **Lantto, V.** Computer simulation of the surface energy barrier of oxidic semiconductors with mobile donors / V. Lantto, T.S. Rantala // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1994. – V. 19. – I. 1-3. – P. 711-715. DOI: 10.1016/0925-4005(93)01219-T.
10. **Chowdhury, N.K.** Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms / N.K. Chowdhury, B. Bhowmik // *Nanoscale Advances*. – 2021. – V. 3. – I. 1. – P. 73-93. DOI: 10.1039/D0NA00552E.
11. **Rantala, T.S.** Effects of mobile donors on potential distribution in grain contacts of sintered ceramic semiconductors / T.S. Rantala, V. Lantto, T.T. Rantala // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 79. – I. 12. – P. 9206-9212. DOI: 10.1063/1.362593.
12. **Rantala, T.S.** Some effects of mobile donors on electron trapping at semiconductor surfaces / T.S. Rantala, V. Lantto // *Surface Science*. – 1996. – V. 352-354. – P.765-770. DOI: 10.1016/0039-6028(95)01225-7.
13. **Rantala, T.S.** Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide / T.S. Rantala, V. Lantto, T.T. Rantala // *Sensors and Actuators*. – 1998. – V. 47. – I. 1-3. – P. 59-64. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00007-0.
14. **Göpel, W.** Ultimate limits in the miniaturization of chemical sensors / W. Göpel // *Sensors and Actuators*. – 1996. – V. 56. – I. 1-2. – P. 83-102. DOI: 10.1016/0924-4247(96)01287-3.
15. **Storm, U.** Entwicklung eines multifunktionalen Gassensorsubstrates zur Optimierung der Gasselektivität / U. Storm.–Berlin: Logos Verlag, 2001. – 137 p.

**References:**

1. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, *Analytical Chemistry*, 1962, vol. 34, issue 11, pp. 1502-1503. DOI: 10.1021/ac60191a001.
2. Madou M.J., Morrison S.R. *Chemical sensing with solid state devices*. London: Academic Press, 1989, 556 p.
3. 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, *Frontiers in Chemistry*, 2020, vol. 8, art.no. 76, 5 p. DOI: 10.3389/fchem.2020.00076.
4. Henzler M., Göpel W. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher Physik. Stuttgart: Teubner, 1991, 645 p.
5. 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, vol. 3, issue 2, pp. 85-111. DOI: 10.1016/0925-4005(91)80202-U.
6. Kohl D. Function and applications of gas sensors, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, no. 19, pp. R125-R149. DOI: 10.1088/0022-3727/34/19/201.
7. Simon I., Savitsky A., Mülhaupt R., Pankov V., Janiak C. Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/WO<sub>3</sub> nanocomposite – a promising candidate for gas sensing, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2021, vol. 12, pp. 343-353. – DOI: 10.3762/BJNANO.12.28.
8. Redel L.V., Gafner S.L. Komp'yuternyj analiz sensoryh svojstv nanostrukturirovannyh SnO<sub>2</sub> plenok. 3. Analiz vospriimchivosti SnO<sub>2</sub> sensora k ugarnomu gazu [Computer analysis of the sensory properties of nanostructured SnO<sub>2</sub> films. Analysis of SnO<sub>2</sub> sensor susceptibility to carbon monoxide], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 397-403. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.397 (In Russian).
9. Lantto V., Rantala T.S. Computer simulation of the surface energy barrier of oxidic semiconductors with mobile donors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1994, vol. 19, issue 1-3, pp. 711-715. DOI: 10.1016/0925-4005(93)01219-T
10. Chowdhury N.K., Bhowmik B. Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms, *Nanoscale Advances*, 2021, vol. 3, issue 1, pp. 73-93. DOI: 10.1039/D0NA00552E
11. Rantala T.S., Lantto V., Rantala T.T. Effects of mobile donors on potential distribution in grain contacts of sintered ceramic semiconductors, *Journal of Applied Physics*, 1996, vol. 79, issue 12, pp. 9206-9212. DOI: 10.1063/1.362593.
12. Rantala T.S., Lantto V. Some effects of mobile donors on electron trapping at semiconductor surfaces, *Surface Science*, 1996, vol. 352-354, pp. 765-770. DOI: 10.1016/0039-6028(95)01225-7.
13. Rantala T.S., Lantto V., Rantala T.T. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide, *Sensors and Actuators*, 1998, vol. 47, issue 1-3, pp. 59-64. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00007-0.
14. Göpel W. Ultimate limits in the miniaturization of chemical sensors, *Sensors and Actuators*, 1996, vol. 56, issue 1-2, pp. 83-102. DOI: 10.1016/0924-4247(96)01287-3.
15. Storm U. *Entwicklung eines mehrfunktionalen Gassensorsubstrates zur Optimierung der Gasselektivität*. Berlin: Logos Verlag, 2001, 137 p.

*Original paper*

**ANALYSIS OF ABSORPTION PROCESSES ON THE SURFACE OF A NANOCOMPACTED  
GAS SENSOR**

Yu.Ya. Gafner, D.A. Ryzhkova

*Katanov Khakass State University, Abakan, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.395

**Abstract:** It is well known that gas absorption by a semiconductor surface leads to a change in its electrical conductivity. This phenomenon has become the basis for the technical production of various gas sensitive sensors. Near the particle surface, due to the absorption and subsequent ionization of oxygen molecules, a surface zone is formed that is depleted in free charge carriers. The thickness of this zone is comparable to the Debye length and depends on the oxygen pressure on the particle surface. Depending on the size of the particle and the degree of their connection, there can be either conductive contacts or contacts of the Schottky barrier type between them. All this leads to a different

kind of relationship between the conductivity and the concentration of the gas being determined. Since the sensitivity is based on 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. nanoparticles. In the present work, the main possible mechanisms of absorption of gas molecules by compacted nanoparticles are considered and their analysis is carried out.

*Keywords: absorption, semiconductors, nanocompacted material, gas sensors, simulation.*

*Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»*

*Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант третьего года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»*

*Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University*

*Daria A. Ryzhkova – 3<sup>rd</sup> year postgraduate student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University*

Поступила в редакцию/received: 10.04.2023; после рецензирования/revision: 08.05.2023; принята/accepted: 16.05.2023.