

УДК 546.814-31

**В.В. Петров, М.З. Баталова, Н.Ф. Копылова**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ NO<sub>2</sub>  
С ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛОМ СЕНСОРА ГАЗА  
ПО ЕГО ОТКЛИКУ**

*В работе представлены результаты исследований процессов, протекающих на поверхности газочувствительного материала состава SiO<sub>2</sub>SnO<sub>x</sub>CuO<sub>y</sub> при воздействии молекул диоксида азота. На основании анализа степенных зависимостей чувствительности сенсора газа предложен механизм поверхностных химических реакций.*

*Газочувствительный материал; сенсор газа; молекула диоксида азота; уравнение Фрейндлиха.*

**V.V. Petrov, M.Z. Batalova, N.F. Kopilova**

**STUDYING OF INTERACTION OF MOLECULES NO<sub>2</sub> WITH  
GASSENSITIVITY MATERIAL OF THE GAS SENSOR UNDER ITS  
RESPONSE**

*In the work results of researches of the processes proceeding on a surface gassensitivity SiO<sub>2</sub>SnO<sub>x</sub>CuO<sub>y</sub> material at influence of molecules of nitrogen dioxide are submitted. On the basis of power dependences of sensitivity analysis of a sensor control gas the mechanism of superficial chemical reactions is offered.*

*Gassensitivity material; gas sensor; molecules of nitrogen dioxide; Freundlich's equation.*

Исследования физико-химических процессов, протекающих между молекулами газа и поверхностью газочувствительного материала (ГЧМ) сенсора газа, является актуальными. Во-первых, эти процессы определяют основные параметры сенсоров газа, такие как чувствительность, температура нагрева ГЧМ, динамические характеристики сенсора и т.д. Во-вторых, in-situ эти процессы малоизучены вследствие быстроты их протекания и тем, что взаимодействие происходит на уровне молекула газа – поверхностный адсорбционный центр. Однако оценить суть протекающих процессов можно, используя зависимость изменения электропроводности ГЧМ (как правило, оксидного полупроводника) от концентрации молекул газа [1-3].

В работе [4] приведены графики изменения относительного сопротивления резистивных сенсоров газа от концентрации диоксида азота при разных рабочих температурах – рис. 1. ГЧМ сенсора получен на основе оксидного полупроводника состава SiO<sub>2</sub>SnO<sub>x</sub>CuO<sub>y</sub> р-типа проводимости и представляет собой аморфную матрицу диоксида кремния, в которой распределены кристаллиты полупроводниковых оксидов меди и олова с размерами 10-80 нм. Толщина ГЧМ составляла 100-200 нм.

В предположении слабого электрического поля ток через отдельный межкристаллический барьер  $\dot{J}_i$  может быть описан выражением [5]

$$j_i = \frac{q \cdot \mu \cdot n_0 \cdot D_0 \cdot V_B}{4 \cdot k \cdot T} \cdot \exp(-Y_s), \quad (1)$$

где  $q$  – заряд электрона;  $\mu$  – подвижность носителей заряда;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура;  $D_0 \approx 1$ ;  $V_B$  – электрическое напряжение, приложенное к от-

дельному межкристаллическому барьеру;  $Y_S = \frac{2 \cdot \pi \cdot (q \cdot N_S)^2}{\epsilon \cdot N_a}$  – высота потенциального барьера (поверхностный потенциал);  $N_S$  – концентрация поверхностных заряженных состояний на границе кристаллитов;  $N_a$  – концентрация акцепторной примеси;  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная.

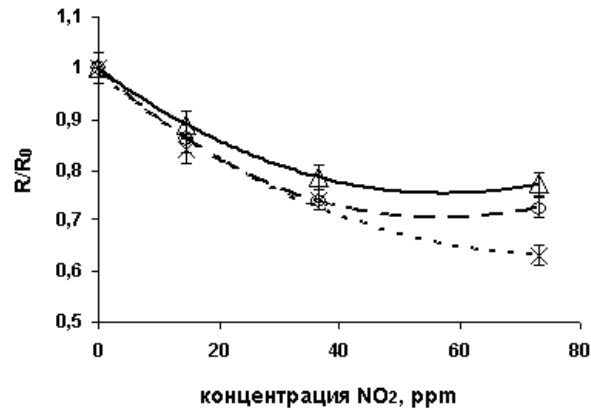


Рис. 1. Графики относительного сопротивления сенсоров газа от концентрации диоксида азота. Сенсоры получены на основе оксидного полупроводника состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$  с соотношением Sn/Cu равным: 6, (---○---),  $T_{\text{ГЧМ}}=100^\circ\text{C}$ ; 6,5, (—Δ—),  $T_{\text{раб}}=150^\circ\text{C}$ ; 131, (- - x - -),  $T_{\text{раб}}=200^\circ\text{C}$

Величина поверхностного потенциала, зависящая от концентрации поверхностных заряженных состояний на границе кристаллитов, определяется при температурах до  $200\text{-}250^\circ\text{C}$  – адсорбированными на поверхности полупроводника ионизированными молекулами кислорода  $\text{O}_2^-$  и образовавшимися в результате диссоциативной адсорбции молекул воды группами  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , а при температурах выше  $200\text{-}250^\circ\text{C}$  ионами кислорода  $\text{O}^-$  [3, 6-8].

При взаимодействии ГЧМ с молекулами диоксида азота концентрацией  $\text{CNO}_2$ , адсорбция последних на поверхности кристаллита будет изменять величину  $N_S$  на некоторую величину  $N_{\text{NO}_2}$ . В силу этого проводимость отдельного барьера будет определяться

$$g_i = \frac{q \cdot \mu \cdot n_0 \cdot D_0}{4 \cdot k \cdot T} \cdot \exp(-\Delta Y_S) = \frac{q \cdot \mu \cdot n_0 \cdot D_0}{4 \cdot k \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot \pi \cdot (q \cdot (N_S - N_{\text{NO}_2}))^2}{\epsilon \cdot N_a}\right). \quad (2)$$

В рамках модели идентичных барьеров, представляемых кристаллиты кубическими [5], можно получить выражение для изменения эффективной проводимости нанокристаллической структуры ГЧМ-сенсора газа

$$g_{\text{NO}_2} = \frac{q \cdot \mu \cdot n_0 \cdot D_0}{4 \cdot k \cdot T} \cdot \exp(-\Delta Y_{S_{\text{NO}_2}}). \quad (3)$$

Тогда для отношения  $\frac{g_{\text{max NO}_2}}{g_{\text{NO}_2}}$  можно получить

$$\ln \frac{g_{\max NO_2}}{g_{NO_2}} = \Delta Y_{S \max NO_2} - \Delta Y_{S_{NO_2}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot q^2 \cdot [(N_S - N_{NO_2})^2 - (N_S - N_{\max NO_2})^2]}{\varepsilon \cdot N_a}, \quad (4)$$

где  $g_{\max NO_2}$  – изменение эффективной проводимости ГЧМ при максимальной концентрации адсорбированных молекул диоксида азота  $N_{\max NO_2}$  на его поверхности.

Используя данные графиков рис. 1, можно показать, что  $\frac{g_{\max NO_2}}{g_{NO_2}} = \frac{R_0}{R}$ .

Здесь  $R_0$  и  $R$  – сопротивление сенсора газа в отсутствии диоксида азота и при его воздействии, соответственно.

На рис. 2 представлены теоретическая зависимость  $(\ln \frac{g_{\max NO_2}}{g_{NO_2}})$ , полученная с помощью выражения (4) и практические значения  $(\ln \frac{R_0}{R})$ , полученные с помощью данных рис. 1, от концентрации диоксида азота в воздухе  $C_{NO_2}$ . Оценку  $N_S$  и  $N_{\max NO_2}$  проводили на основании того, что мономолекулярная адсорбция для исследуемого ГЧМ состава  $SiO_2SnO_xCuO_y$  наступает в диапазоне концентраций молекул диоксида азота в воздухе  $C_{NO_2} = 80-100$  ppm [4]. Из рис. 2 видно, что теоретическая и практические зависимости удовлетворительно совпадают. Кроме этого, получена зависимость концентрации адсорбированных молекул  $NO_2$  от их концентрации в воздухе в виде уравнения Фрейндлиха

$$N_{NO_2} = 5,1 \cdot 10^8 \cdot C_{NO_2}^{0,3}. \quad (5)$$

Величина степенного коэффициента в уравнении (5), равная 0,3, показывает, что кинетика протекающих на поверхности реакций лимитируется стадией диффузии молекул  $NO_2$  из объема газовой фазы к поверхности полупроводника. При этом наиболее вероятны реакции, приводящие к диссоциации молекул диоксида азота. Полученное значение степенного коэффициента близко к значениям, найденным в [9], для ГЧМ на основе оксида цинка при воздействии на него молекул этанола.

Используя данные рис. 1, можно получить зависимость чувствительности сенсора  $S$  от концентрации молекул газа. Чувствительность сенсора определяется как [10, 11]

$$S = \frac{g - g_0}{g_0 \cdot C_{NO_2}}. \quad (6)$$

На рис. 3 представлены указанные зависимости чувствительности  $S$ . По полученным зависимостям была найдена функция  $S-f(C_{NO_2})$  в виде уравнения Фрейндлиха:

$$S = A \cdot C_{NO_2}^m. \quad (7)$$

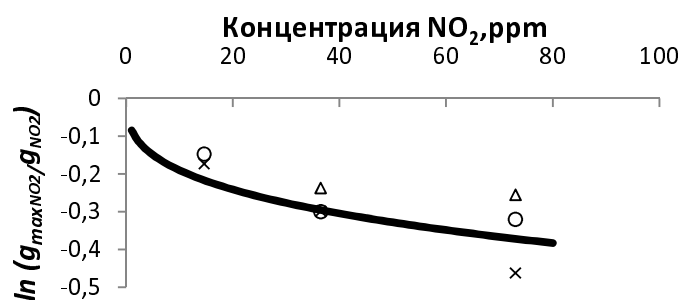


Рис. 2. Зависимость теоретической (сплошная линия) и практической (точки) чувствительности сенсоров диоксида азота на основе ГЧМ состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ , с соотношением  $\text{Sn}/\text{Cu}$ , равным: 6, ( $\circ$ ),  $T_{\text{ГЧМ}}=100^\circ\text{C}$ ; 6,5, ( $\Delta$ ),  $T_{\text{раб}}=150^\circ\text{C}$ ; 131, ( $\times$ ),  $T_{\text{раб}}=200^\circ\text{C}$

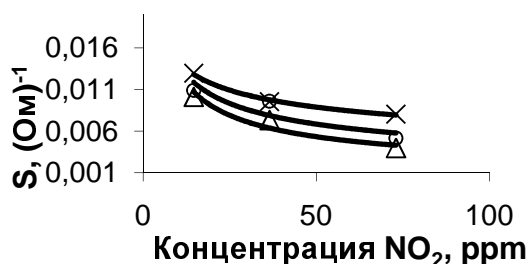
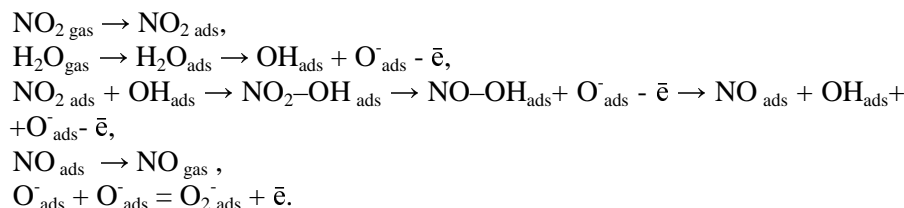


Рис. 3. Зависимость чувствительности сенсоров диоксида азота на основе ГЧМ состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ , с соотношением  $\text{Sn}/\text{Cu}$ , равным: 6, ( $\circ$ ),  $T_{\text{ГЧМ}}=100^\circ\text{C}$ ; 6,5, ( $\Delta$ ),  $T_{\text{раб}}=150^\circ\text{C}$ ; 131, ( $\times$ ),  $T_{\text{раб}}=200^\circ\text{C}$

Значения  $m$  для сенсоров, работающих при температурах 100, 150 и  $200^\circ\text{C}$ , составляло  $-0,45$ ,  $-0,57$  и  $-0,3$ , соответственно. Согласно выводам, сделанным в работе [3], величина степенного коэффициента  $m$  регрессионной зависимости (8) позволяет указать на преимущественное существование того или другого механизма взаимодействия молекул газа с поверхностью пленки ГЧМ. Если  $m$  находится в диапазоне меньше, чем  $-1$ , то более вероятно протекание реакций с участием молекул газов и молекул воды  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  или групп  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , образующихся на поверхности оксидов металлов [7, 12]. Сделанный вывод подтверждается результатами работы [13]. Авторы показали, что между молекулами воды и молекулами  $\text{NO}_2$  может происходить реакция с образованием нитрат- ( $\text{NO}_2$ ) и нитрит- ( $\text{NO}$ ) ионов:



Их наличие, как продукта реакции, было обнаружено методом инфракрасной Фурье спектроскопии только на поверхности пленок ГЧМ, содержащих оксид кремния [13]. Образование нитрат- и нитрит- групп не исключается также и на оксиде олова при температуре ниже  $200^\circ\text{C}$  [14]. В нашем случае, как было сказано выше, оксид кремния является аморфной матрицей с распределенными в ней кристаллитами оксидов олова и меди. Поэтому на поверхности пленки ГЧМ состава  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$  возможно протекание следующих реакций:



Причем, указанные реакции могут протекать именно на кристаллитах оксидов меди, так как их наличие в соединении  $\text{SiO}_2\text{SnO}_x$  позволило получить селективную чувствительность сенсоров к диоксиду азота [4].

Таким образом, используя зависимость изменения электропроводности ГЧМ от концентрации молекул газа, можно определить механизм химических реакций, протекающих на их поверхности.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М: Наука, 1991. – 327 с.
2. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LI. – № 2. – С.113-121.
3. Петров В.В. Аналитическое исследование концентрационных зависимостей чувствительности сенсоров газа// Сенсорная электроника и микросистемная техника. – 2006. – № 3. – С. 51-59.
4. Петров В.В., Королев А.Н. Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2008. – 153 с.
5. Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках. – Киев: Вища школа, 1982. – 224 с.
6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 679 с.
7. Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V.15. – P. R813-R839.
8. Comini E., Guidi V., Malagu C. and oth. Electrical Properties of Tin Dioxide Two-Dimensional Nanostructures // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V.108. – P. 1882-1887.
9. Ляшков Ю.А., Тонкошкур А.С., Гомилко И.В. Анализ газочувствительных эффектов в электропроводности керамических систем на основе оксида цинка // Sensor electronics and microsystem technologies. – №1. – 2006. – С. 30-34.
10. Ferroni M., Guidi V., Martinelli G., Nelli P., Sacerdoti M., Sberveglieri G. Characterization of a molybdenum sputtered thin film as a gas sensor // Thin Solid Films. – V.307. – 1997. – P. 148-151.
11. Петров В.В. К вопросу о коэффициенте чувствительности полупроводниковых химических сенсоров газа// Сенсор.-2003.-№1.-С.47-50.
12. Кузнецов А.М. Адсорбция воды на металлических поверхностях // Соревский образовательный журнал.- 2000. Т.6 – №5. – С. 45-51.
13. Sohn J.R., Park H.D., Lee D. D. Acetonitrile sensing characteristics and infrared study of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors // Applied Surface Science. – V. 161. – 2000. – P. 78-85.
14. Francioso L., Forleo A., Capone S., Epifani M., Taurino A.M., Siciliano P. Nanostructured In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> sol-gel films as material for NO<sub>2</sub> detection // S&A B. – V.114. – 2006. – P.646-665.

#### Петров Виктор Владимирович

Технологический институт Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: vvpetrov@fib.tsure.ru.

34792, г. Таганрог, ул. Чехова, 2.

Тел.: 88634371624.

**Баталова Мария Замировна**

**Копылова Наталья Федоровна**

**Petrov Victor Vladimirovich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: vvpetrov@fib.tsure.ru.

2, Chekhov street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: 88634371624.

**Batalova Mariy Zamirovna**

**Kopilova Natalya Fedorovna**