

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ІНШІ ЯВИЩА, НА ОСНОВІ ЯКИХ МОЖУТЬ  
БУТИ СТВОРЕНІ СЕНСОРИ

PHYSICAL, CHEMICAL AND OTHER PHENOMENA, AS THE  
BASES OF SENSORS

---

---

УДК 621.315.592:537.312

АНАЛІЗ ГАЗОЧУТЛИВИХ ЕФЕКТІВ В КЕРАМІЧНИХ СИСТЕМАХ  
НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ

*О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур, І. В. Гомілко*

Дніпропетровський національний університет, Україна, 49050, Дніпропетровськ,  
вул. Наукова, 13, тел. 776-83-78, vdn@yandex.ru

**Анотація**

АНАЛІЗ ГАЗОЧУТЛИВИХ ЕФЕКТІВ В ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КЕРАМІЧНИХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ

*О. Ю. Ляшков, О. С. Тонкошкур, І. В. Гомілко*

Запропонована модель опису чутливості електропровідності кераміки  $\text{ZnO-Ag}_2\text{O}$  до парів етилового спирту. Ця модель використовує уявлення про розкладання парів спиртів на оксиді цинку, у ході якого відбувається розпад молекули спирту на альдегід і водень. Отримані результати свідчать про адекватність запропонованої моделі експериментальним даним.

**Ключові слова:** Оксид цинку, спирт, пари, газочутливість, математична модель, електропровідність.

**Abstract**

THE ANALYSIS OF GAS SENSITIVE EFFECTS IN THE ZINC OXIDE BASED  
CERAMICS SYSTEMS

*A. Yu. Lyashkov, A. S. Tonkoshkur, I. V. Gomilko*

The description of the ethyl alcohol vapor influence on the electrical conductivity of  $\text{ZnO-Ag}_2\text{O}$  ceramics was offered. The model based on dissociation of the alcohol molecules to the hydrogen and aldehyde on the zinc oxide surface. The obtained experimental results well agreed with the offered models.

**Key words:** Zinc oxide, alcohol, vapor, gas sensitive, mathematics model, electrical conductivity.

## Аннотация

## АНАЛИЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

А. Ю. Ляшков, А. С. Тонкошкур, И. В. Гомилко

Предложена модель описания чувствительности электропроводности керамики  $ZnO-Ag_2O$  к парам этилового спирта. Эта модель использует представления о распаде паров этилового спирта на оксиде цинка в ходе которого происходит распад молекулы спирта на альдегид и водород. Полученные результаты свидетельствуют о адекватности предложенной модели экспериментальным данным.

**Ключевые слова:** Оксид цинка, спирт, пары, газочувствительность, математическая модель, электропроводность.

Питання про механізм зміни електропровідності оксидного напівпровідника під впливом адсорбції молекул палих і відновлювальних газів, на сьогоднішній день остаточно не вирішені. Існує цілий ряд поверхневих і об'ємних процесів, які викликані адсорбцією таких газів, і які обумовлюють зміну електропровідності адсорбенту. У залежності від природи адсорбенту, умов його виготовлення, а також від режиму й умов протікання адсорбції, той чи інший процес або реакція будуть визначати зміну електропровідності і можуть бути обрані як базовий механізм роботи сенсора.

У роботі запропонована модель опису чутливості електропроводності кераміки  $ZnO-Ag_2O$  до парів етилового спирту.

Зразки виготовлялись з порошоків  $ZnO$  і  $Ag_2O$  субмікронного розміру марки ХЧ. Сполуки ретельно перемішувались у воді. Вміст добавки оксиду срібла складав 2% по масі. Після сушіння до отриманої в такий спосіб шихті доливався розчин целюлози в етиловому спирті. Целюлоза виконувала роль сполуки, що зв'язує. Регулюючи її кількість можна впливати на пористість зразків.

Потім на порцелянову основу циліндричної форми розміром 10 мм × 4 мм яка має усередині два паралельних канали діаметром 0,8 мм впалювались срібні електроди за технологією [1]. Електроди являли собою два кільця. Простір між ними покривався шаром суспензії  $ZnO - Ag_2O$  – целюлоза товщиною ≈ 1 мм (рис. 1).

Досліджуваний матеріал випалювався при температурі 900°C у повітряній атмосфері протягом 1 години [1-2]. Целюлоза при цьому згоряла, а продукти її окислювання виділялися в газоподібному вигляді і підвищували пористість зразків.

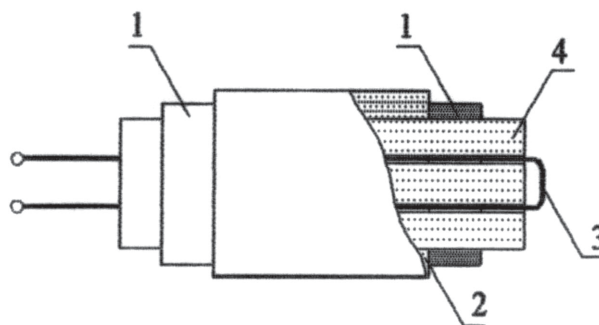


Рис. 1. Сенсор етанолу.

(1 — електроди; 2 — газочувливий шар; 3 — нагрівальний дріт; 4 — порцелянова основа)

При дослідженнях залежності електричного опору газочувливих структур від концентрації парів спирту в повітряній атмосфері дозований об'єм рідини випаровувався у вимірювальній камері. Парціальний тиск парів спирту ( $P_{alc}$ ) визначався по масі випареної рідини.

Експериментальна залежність опору зразка ( $R$ ) та чутливості ( $R_0/R$ , де  $R_0$  — опір при  $P_{alc} = 0$  Па) від парціального тиску парів етанолу в повітряній атмосфері при температурі датчика 300°C надана на рис. 2 [3]. З підвищенням концентрації парів спостерігається зменшення опору.

Для опису залежності електропроводності матеріалу від концентрації парів етилового спирту використані уявлення про розкладання парів спиртів на оксиді цинку, у ході якого відбувається розпад молекули спирту на альдегід і водень. Відповідно до механізму запропонованому в роботі [4] ведуча роль у процесі зміни електропроводності відіграє водень, який взаємодіє з хемосорбованим на поверхні кристалітів киснем.

У моделі передбачалося, що в умовах експе-

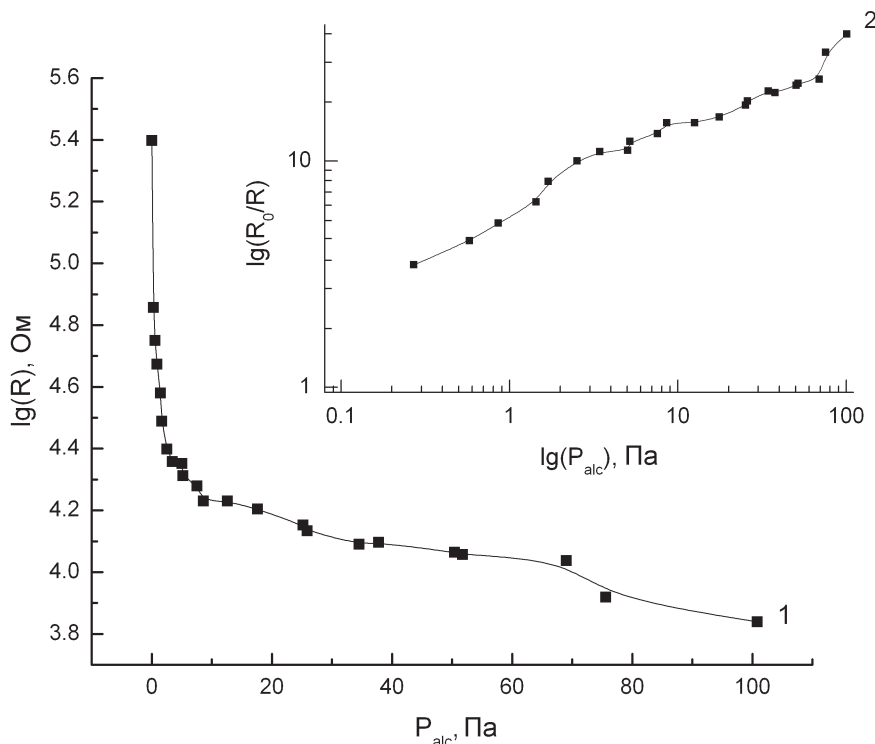
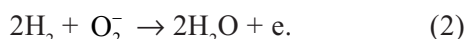
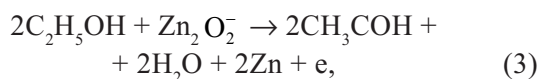


Рис. 2. Експериментальна залежність опору (1) та чутливості (2) сенсора від парціального тиску парів етанолу в повітрі

рименту ( $P = 101$  кПа,  $T = 300^\circ\text{C}$ ) кисень на поверхні ZnO адсорбується у вигляді іонів  $\text{O}_2^-$  [4-6]. Рівняння, що описують, процеси адсорбції-десорбції, на поверхні кристалітів оксиду цинку можуть бути записані у формі:



Також на поверхні ZnO у повітряній атмосфері, одночасно з реакцією (1), може йти окислювання спирту [7, 8]:



де  $\text{Zn}_2\text{O}_2^-$  — поверхневий комплекс, що складається з хемосорбованого іона  $\text{O}_2^-$  і двох надстехіометричних атомів металу оксиду цинку [4, 6].

Підвищення концентрації кисню протірає реакцію (3) і пригнічує реакцію (1) [8]. Однак, у даному випадку, різні механізми протікання реакції не впливають ні на кількість реагентів, ні на кількість і хімічний склад продуктів реакцій. В незалежності від того йде реакція за механізмом (1) чи (3) вагові коефіцієнти, що використовуються при моделюванні, будуть однакові.

Основними рівняннями моделі була прийнята

умова безперервності індукції на границі напівпровідникового кристаліта

$$\epsilon\epsilon_0 \cdot \frac{d\phi}{dx} \Big|_s = eN_s \quad (4)$$

і рівняння, що описує кінетику адсорбції-десорбції відповідно до (1) — (3):

$$A_1 \frac{N_s}{N_{smax}} \cdot N_{alc}^2 = A_2 n_{vo} e^y \cdot \left( 1 - \frac{N_s}{N_{smax}} \right), \quad (5)$$

де  $\epsilon$  і  $n_{vo}$  — відносна діелектрична проникність і рівноважна концентрація вільних електронів у напівпровіднику;  $\phi(x)$  — розподіл потенціалу уздовж осі перпендикулярної поверхні напівпровідникового кристаліта ( $Y = e\phi/k$ );  $N_s$  — концентрація негативно заряджених поверхневих електронних станів (ПЕС) на границі кристалітів, що ототожнюються з адсорбованими іонами  $\text{O}_2^-$  ( $N_{smax}$  — її максимально можливе значення);  $N_{alc}$  — поверхнева концентрація молекул спирту, що приймають участь у реакції на поверхні кристалітів (1), (3);  $\epsilon_0$  — електрична постійна;  $A_1$  і  $A_2$  — константи.

Користуючись для першого рівняння Пуассона виразом теорії Геррета-Бретона, та приймаючи до уваги що ZnO є напівпровідником n-типу можна отримати:

$$\frac{N_s}{N_{s\max}} = \alpha \sqrt{-Y_s}, \quad (6)$$

де  $\alpha = \frac{\sqrt{2} \cdot n_{vo} \cdot L_E}{N_{s\max}}$ ;  $L_E$  — дебаєвська довжина екранування;  $Y_s$  — вигин зон на поверхні кристалітів (висота потенційного бар'єра в одиницях  $kT/e$ ).

Зв'язок між концентрацією молекул фізично адсорбованого газу з його парціальним тиском можна описати емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$N_{alc} = A_{alc} \cdot P_{alc}^m, \quad (7)$$

де  $A_{alc}$  — постійна;  $0 \leq m \leq 1$  [9].

Підставляючи (6) і (7) у рівняння для визначення рівноважного значення  $Y_s$  при різному парціальному тиску спирту можна одержати

$$\alpha \cdot \sqrt{-Y_s} \cdot \bar{P}_{alc}^{-2m} - \exp(Y_s) \cdot (1 - \alpha \cdot \sqrt{-Y_s}) = 0, \quad (8)$$

де  $\bar{P}_{alc} = P_{alc} / P_o$ ;  $P_o = 2m \sqrt{\frac{n_{vo} \cdot A_2}{A_1 \cdot A_{alc}^2}}$ .

Струм через окремих міжкристалітний ба-

р'єр у слабкому електричному полі може бути описаний виразом [10]:

$$j_B = \frac{ev_T n_{vo} D_o}{4kT} \cdot \exp(Y_s) \cdot V_B, \quad (9)$$

де  $v_T$  — середня теплова швидкість електронів;  $k$  — стала Больцмана;  $T$  — температура;  $D_o \approx 1$ ;  $V_B$  — електрична напруга, яка прикладена до окремого бар'єра.

У рамках моделі ідентичних бар'єрів, уявляючи кристаліти кубічними, можна одержати вираз для ефективної провідності розглядаємої полікристалічної напівпровідникової структури:

$$g(\bar{P}_{alc}) = \frac{ev_T n_{vo} D_o a}{4kT} \cdot \exp[Y_s(\bar{P}_{alc})], \quad (10)$$

де  $a$  — середній лінійний розмір кристаліта ( $a = 1,2 \cdot 10^{-5}$  м).

На рис. 3 надані експериментальна і теоретична залежності  $\ln[g(\bar{P}_{\max})/g(\bar{P}_{alc})_0]$  від  $\ln(P_{alc})$ , де  $P_{\max}$  — максимальний вимірюваний парціальний тиск спирту. Прийнято  $m = 0,3$ ;  $n_{vo} = 10^{13}$  см<sup>-3</sup>;  $T = 573$  К. Як видно експериментальні та теоретичні залежності задовільно збігаються.

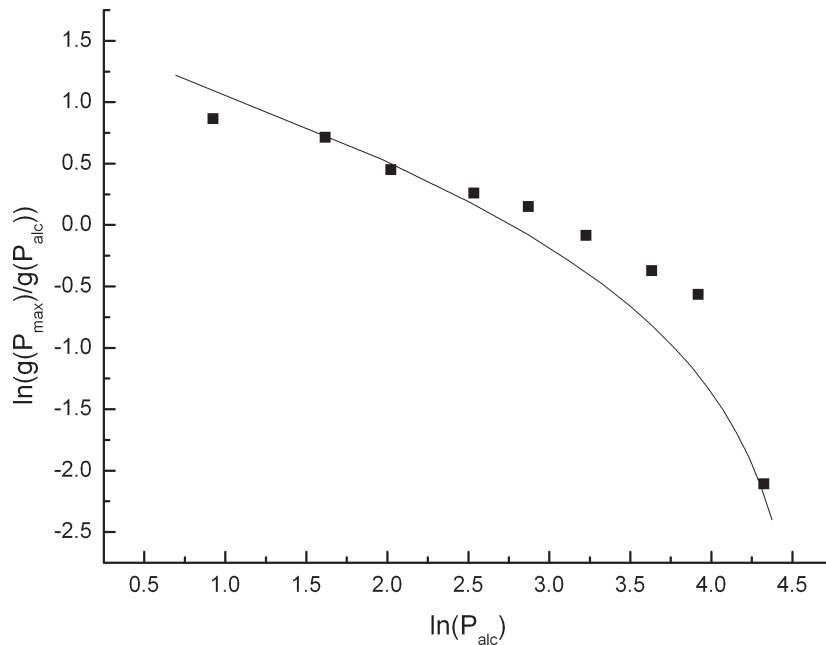


Рис. 3. Експериментальна (крапки) і теоретична (лінія) залежності нормованої провідності від величини парціального тиску парів спирту

### Література

1. Окадзаки К., Технология керамических диэлектриков. — М.: Энергия, 1976. — 274 с.
2. Таиров Ю. М., Цветков В. Ф., Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. — М.: Высш. шк., 1990. — 432 с.
3. Ляшков А. Ю., Тонкошкур А. С. Чувствительность электрических характеристик керамики ZnO, легированной Ag, к парам этанола // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика і радіоелектроніка. 2001. Вип. 7 с. 90-93.
4. Мясников И. А., Сухарев В. Я., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А., Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. — М.: Наука, 1991. — 327 с.
5. Моррисон С., Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1980. — 488 с.
6. Мікроелектронні сенсори фізичних величин. / Під ред.: З. Ю. Готра. Львів: Ліга-Прес, 2003. т. 2. — 595 с.
7. Хомченко Г.П., Химия (для подготовительных отделений). — М.: Высш. шк., 1989. — 368 с.
8. Мясников И.А., Пшежецкий С.Я. Исследование связи между каталитическими и полупроводниковыми свойствами окиси цинка / // Изд. АН СССР. Проблемы кинетики и катализа — М.: 1955. — т. 8, с.175–179.
9. Тонкошкур О. С., Електроніка неоднорідних систем. — Дніпропетровськ: ДДУ, 1999. — 104 с.
10. Стриха В. И., Контактные явления в полупроводниках. — К.: Вища школа, 1982. — 224 с.