

## СЕНСОРНЫЙ ЭФФЕКТ К ВОДОРОДУ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$

© 2022 г. К. С. Курмангалеев<sup>a,\*</sup>, В. Л. Боднева<sup>a</sup>,  
В. С. Посвянский<sup>a</sup>, Л. И. Трахтенберг<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
119991 Москва, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: f7033@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 16.03.2022 г.

Построена модель сенсорного процесса в датчиках на основе нанокompозитов  $\text{CeO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ . Показано, что происходит увеличение отклика к водороду и смещение максимума сенсорной кривой в область меньших температур по отношению к одинарной системе  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Установлено, что полученные результаты соответствуют литературным экспериментальным данным.

**Ключевые слова:** сенсорный эффект, спилловер кислорода, бинарные системы

**DOI:** 10.31857/S0044453722090199

Как известно, сенсорный эффект наноструктурированных кондуктометрических датчиков связан с приповерхностной плотностью электронов в наночастицах (см., например, [1]). Отношение приповерхностных плотностей электронов в наночастице в присутствии водорода и в его отсутствие дает величину чувствительности сенсора:

$$\theta(T) = \frac{n_c(R_0, T, P(\text{H}_2))}{n_c(R_0, T, 0)}, \quad (1)$$

где  $T$  – температура сенсора,  $n_c$  – приповерхностная плотность электронов проводимости,  $R_0$  – средний радиус наночастиц сенсора,  $P(\text{H}_2)$  – давление водорода. Чтобы найти равновесное распределение электронов проводимости  $n_c(r)$ , необходимо знать химический и электростатический потенциалы всей системы. Как правило, для нахождения химического потенциала используют условие электронейтральности системы:

$$N_{\text{O}^-} = 4\pi \int_0^{R_0} r^2 n(r) dr = 4\pi \int_0^{R_0} r^2 [n_+(r) - n_c(r)] dr. \quad (2)$$

Концентрации ионизованных доноров  $n_+(r)$ , электронов в зоне проводимости  $n_c(r)$  и число анионов кислорода на поверхности  $N_{\text{O}^-}$  можно

выразить через химический потенциал всей системы (используется атомная система единиц):

$$n_+(r) = \frac{n_d}{1 + 2 \exp\left(\frac{\epsilon_d + \varphi(r) + \mu}{k_B T}\right)}, \quad (3)$$

$$n_c(r) = \frac{\sqrt{2}(m^*)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \varphi(r) - \mu}{k_B T}\right)}{\pi^2}, \quad (4)$$

$$N_{\text{O}^-} = \frac{N_{\text{O}}}{1 + \exp\left(\frac{-\epsilon_{\text{O}} - \mu}{k_B T}\right)}. \quad (5)$$

Входящий в выражения (3) и (4) электростатический потенциал находим из решения уравнения Пуассона:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} n(r), \quad (6)$$

$$n(r) = \begin{cases} n_+(r) - n_c(r), & 0 < r \leq R_0, \\ -\frac{N_{\text{O}^-}}{\frac{4}{3}\pi[(R_0 + d)^3 - R_0^3]}, & R_0 < r < R_0 + d. \end{cases} \quad (7)$$

Так как поле в нейтральной области внутри наночастицы и вне ее отсутствует, то  $\left. \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$  и  $\left. \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right|_{r=R_0+d} = 0$ . Кроме того, потенциал на границе равен потенциалу на бесконечности, т.е.  $\varphi(R+d) = 0$ .

Величину  $N_{O^-}$  получим из кинетической системы уравнений, описывающих концентрацию различных форм адсорбированного кислорода на поверхности наночастицы оксида индия:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_{O_2}^{ad} \left( 1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right) - k_{O_2}^{des} n_{O_2} + k_{rec}(n_O^2 - n_O n_{O^-}) - k_{dis} n_{O_2} \left( 1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right)^2, \quad (8)$$

$$\frac{dn_O}{dt} = -2k_{rec}(n_O^2 - n_O n_{O^-}) + 2k_{dis} n_{O_2} \left( 1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right)^2 - k_{H_2O} \tilde{n}_{H_2} n_{O^-}, \quad (9)$$

$$\frac{dn_{O^-}}{dt} = (k_{cap} n_c - k_{rec} n_{O^-})(n_O - n_{O^-}) - k_{ret} n_{O^-} - k_{H_2O} \tilde{n}_{H_2} n_{O^-}, \quad (10)$$

где  $n_{O_2}$  – поверхностная концентрация молекул кислорода,  $n_O$  – сумма поверхностной концентрации нейтральных и отрицательно заряженных атомов кислорода,  $n_{O^-}$  – поверхностная концентрация анионов кислорода.

Первый член в выражении (8) соответствует процессу адсорбции молекулярного кислорода на поверхность наночастицы оксида индия с константой скорости

$$k_{O_2}^{ad} = \frac{1}{4} \tilde{n}_{O_2} \sqrt{\frac{3k_B T}{m_{O_2}}} \alpha_{O_2}. \quad (11)$$

Здесь  $m_{O_2}$  и  $\tilde{n}_{O_2}$  – масса молекулы кислорода и его объемная концентрация в воздухе,  $\alpha_{O_2}$  – вероятность прилипания молекулы кислорода при столкновении с поверхностью наночастицы. Предполагается, что имеется один сорт мест адсорбции для всех форм кислорода на поверхности с предельной поверхностной плотностью  $n_{O_2}^{lim}$ . Второй член описывает обратный процесс –

десорбцию молекулярного кислорода с поверхности:

$$k_{O_2}^{des} = v_{O_2} \exp \left[ -\frac{\varepsilon_{des}}{kT} \right], \quad (12)$$

где  $v_{O_2}$  – вероятность десорбции молекулы кислорода, отнесенная к единице времени,  $\varepsilon_{des}$  – энергия связи молекулы кислорода с поверхностью наночастиц. Третий и четвертый члены определяют рекомбинацию нейтральных атомов кислорода ( $O^{ad} + O^{ad}$ ) и нейтральных с отрицательно заряженными ( $O^{ad} + O^{(-)ad}$ ). В дальнейшем полагаем, что константы скоростей обоих процессов одинаковы

$$k_{rec} = (a_O)^2 v_O \exp \left[ -\frac{\varepsilon_a^O}{k_B T} \right]. \quad (13)$$

Здесь  $a_O$  – характерная длина прыжка атома кислорода по поверхности,  $v_O^{-1}$  – среднее время жизни атома кислорода в адсорбированном состоянии,  $\varepsilon_a^O$  – энергия связи атома кислорода в локальной потенциальной яме. И последний член описывает процесс распада кислорода на атомарные формы, которые занимают места адсорбции, отличные от мест, занимаемых изначально молекулами кислорода. Константа скорости диссоциации при этом имеет вид:

$$k_{dis} = v_{O-O} \exp \left[ -\frac{\varepsilon_{dis}}{k_B T} \right], \quad (14)$$

где  $v_{O-O}$  и  $\varepsilon_{dis}$  частота валентных колебаний и энергия диссоциации адсорбированной молекулы кислорода. Первое слагаемое в выражении (10) описывает процесс захвата электрона зоны проводимости при попадании последнего в некоторый эффективный объем адсорбированного атома кислорода с константой скорости  $k_{cap}$  и обратный процесс с константой скорости  $k_{ret}$ . Последнее слагаемое в выражении (10) описывает реакцию взаимодействия водорода с анионом кислорода на поверхности наночастицы, где  $\tilde{n}_{H_2}$  – объемная концентрация водорода в смеси,  $k_{H_2O}$  – константа скорости реакции взаимодействия водорода с анионом кислорода на поверхности наночастицы. Константа скорости, связанная с захватом электрона проводимости адсорбированным атомом кислорода, и константа скорости реакции взаимодействия водорода с анионом кислорода определяются непосредственно из экспериментальных данных по кинетике сопротивления.

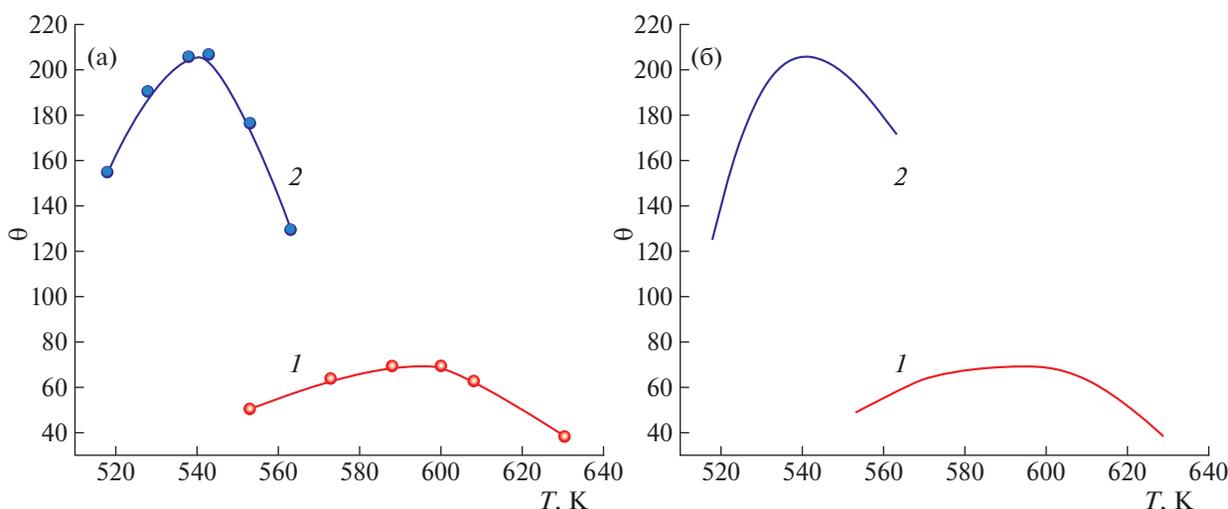


Рис. 1. Сенсорный отклик к водороду в системах  $\text{In}_2\text{O}_3$  (1) и 3%  $\text{CeO}_2$  – 97%  $\text{In}_2\text{O}_3$  (2): а – эксперимент, б – теория.

В импрегнированном образце 3%  $\text{CeO}_2$  – 97%  $\text{In}_2\text{O}_3$  оксид церия располагается в виде малых нанокластеров размером 6–9 нм на поверхности наночастиц оксида индия с диаметром  $\sim 70$  нм [2]. Растворение частиц одного оксида внутри другого привело бы к изменению характерных параметров решетки, однако в пограничной области нанокластеры  $\text{CeO}_2$  и наночастицы  $\text{In}_2\text{O}_3$  сосуществуют в виде отдельных фаз. Небольшая, в несколько процентов, добавка наночастиц оксида церия приводит к увеличению чувствительности к водороду в несколько раз.

Среднее число нанокластеров оксида церия со средним размером 6 нм, находящихся в контакте с наночастицей оксида индия с диаметром 70 нм, равно  $N_{\text{CeO}_2} \approx 60$ , а доля ее поверхности, которую занимают эти нанокластеры составляет  $\pi r^2 N_{\text{CeO}_2} / 4\pi R_0^2 \approx 0.0986$ , т.е. меньше 10%. Тогда можно полагать, что кислород равномерно распределен по поверхности наночастицы  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а добавка 3 мас. %  $\text{CeO}_2$  приводит лишь к изменениям в химической системе уравнений (8)–(10). Эти изменения учитывают перетекание нейтрального кислорода с нанокластеров  $\text{CeO}_2$  на наночастицы  $\text{In}_2\text{O}_3$  и захват электрона из ее зоны проводимости. В результате сопротивление композитной пленки в воздушной атмосфере растет, а на поверхности наночастицы появляется дополнительное количество анионов кислорода.

В частицах оксида церия размером  $d = 6$ –9 нм и концентрацией электронов  $n_c = 10^{14}$ – $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  [3] количество электронов  $(\pi/6)d^3 n_c \ll 1$ . Это позволяет свести взаимодействие кислорода с поверхностью нанокластеров оксида церия к молекулярной

адсорбции–десорбции и диссоциации  $\text{O}_2$ . Атомы кислорода могут рекомбинировать, а также перетекать на поверхность наночастицы  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Предполагается, что кислород перетекает к поверхности индия через границу раздела  $\text{CeO}_2$ – $\text{In}_2\text{O}_3$  и сразу же захватывает электрон проводимости оксида индия. При этом обратное перетекание не учитывается, так как атомы кислорода, попав на поверхность наночастицы  $\text{In}_2\text{O}_3$ , сразу же захватывают электрон проводимости и теряют подвижность.

Количество кислорода, перешедшего с нанокластеров оксида церия на поверхность наночастицы оксида индия пропорционально числу свободных мест возле контакта и количеству атомов кислорода на поверхности нанокластера. Анионы кислорода ( $\text{O}^-$ ) не будут участвовать в процессе перетекания в связи с большей энергией связи по сравнению с нейтральными атомами. Учет перетекания кислорода приводит к увеличению неоднородности распределения электронов проводимости по радиусу наночастицы оксида индия, что симбатно увеличению количества захваченных электронов адсорбированными атомами кислорода. При этом наблюдается смещение адсорбционного равновесия ионов кислорода на поверхности наночастицы в область меньших температур.

На рис. 1 даны теоретические и экспериментальные кривые отклика к водороду: учет влияния перетекания кислорода приводит к сдвигу максимума сенсорной кривой одинарной систе-

мы ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) в область меньших температур и увеличению сенсорного эффекта.

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 20-07-00158).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bodneva V.L., Ilegbusi O.J., Kozhushner M.A. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2019. V. 287. № 15. P. 218. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.034>*
2. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ikim M.I. et al. // Ibid. 2019. V. 279. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.093>*
3. *Hernández-Arteaga J.G.R., Moreno-García H., Rodríguez A.G. // Thin Solid Films. 2021. V. 724. P. 138602. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138602>*