

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА(II) С МАССИВОМ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА

© 2020 г. В. В. Петров<sup>1\*</sup>, Ю. Н. Варзарев<sup>1</sup>, А. П. Старникова<sup>1</sup>, Х. А. Абдуллин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

<sup>2</sup>Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа,  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

\*E-mail: vvp2005@inbox.ru

Поступила в редакцию 06.03.2019;

после доработки 16.05.2019;

принята в печать 22.05.2019

Проведено исследование газочувствительных свойств массива наноразмерных стержней оксида цинка, полученных методом гидротермального синтеза. Изучены их морфология и кристаллическая структура, электрофизические и газочувствительные свойства. На основе экспериментально определенных энергии активации проводимости и коэффициента газочувствительности проведен термодинамический анализ процесса взаимодействия оксида углерода (CO) с поверхностью наностержней оксида цинка. Показано, что изучаемый процесс включает взаимодействие между молекулой CO и заряженным адсорбционным центром поверхности оксида цинка.

*Ключевые слова:* оксид цинка, оксид углерода(II), наноразмерные стержни, энергия активации, газочувствительность, адсорбция, энергия Гиббса, энтальпия.

DOI: 10.31857/S0207401X20020089

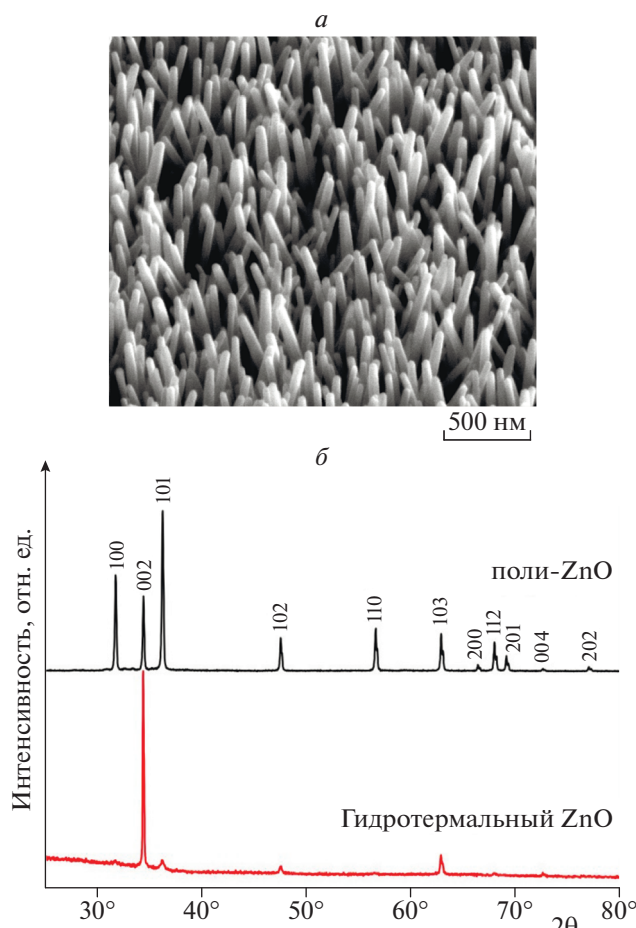
### ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником n-типа проводимости и перспективным материалом для электронных, оптоэлектронных приборов и наногенераторов энергии [1–5]. В последнее время значительное внимание уделяется формированию и исследованию свойств наноразмерных структур ZnO (нанотрубки, наностержни, висеры (whisker) и т.д.), которые используются в приборах функциональной электроники [6–8]. Серьезное внимание уделяется также исследованию уникальных газочувствительных свойств наноструктур ZnO по отношению к различным газам: к оксиду углерода(II) [8, 9], этанолу [10], водороду [11], аммиаку [12], оксиду азота [13]. Эти исследования обусловлены тем, что до конца не ясен механизм реакций, протекающих между молекулами анализируемого газа и поверхностью ZnO. В большинстве случаев указывается на участие в таких реакциях молекул или атомов кислорода, адсорбированных на поверхности и находящихся в ионизированном состоянии [4, 8–15]. В работе [16] с термодинамических позиций показано, что на поверхности ZnO наноструктур, в первую очередь, должны протекать реакции с участием молекул оксида углерода(II). В то же время известно, что на энергию

взаимодействия молекулы газа с адсорбционным центром поверхности влияет полярность молекулы и величина заряда адсорбционного центра [17]. В связи с этим, целью работы являлось экспериментальное исследование процесса взаимодействия оксида углерода(II) с сенсорной структурой на основе наноразмерных стержней оксида цинка и анализ механизма этого взаимодействия с термодинамических позиций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

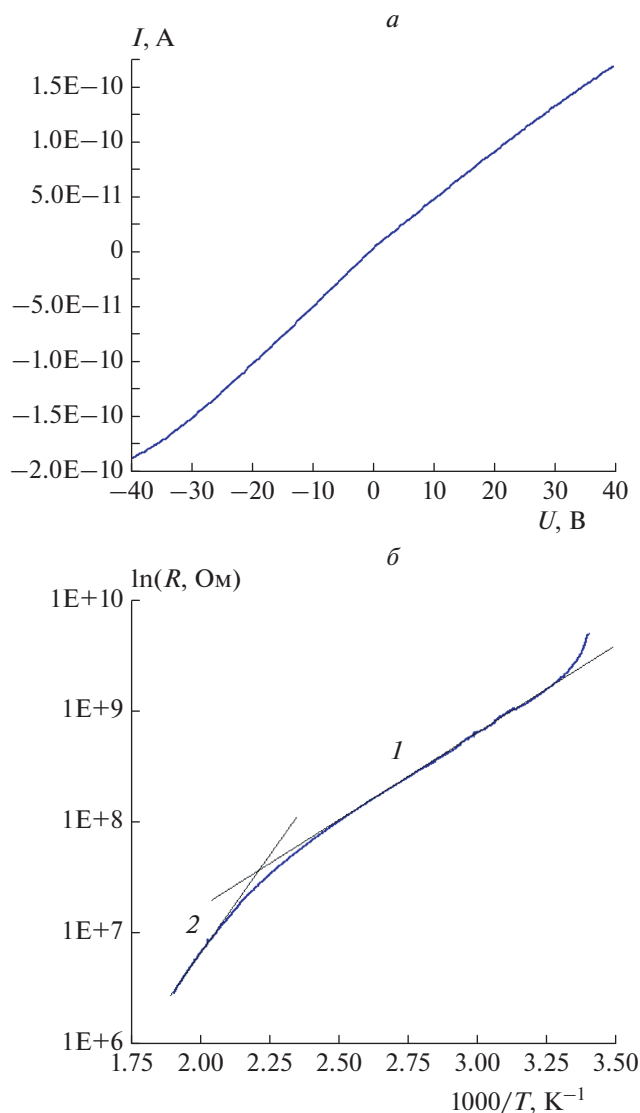
Для оценки энергии взаимодействия молекул CO с поверхностью оксида цинка нами были исследованы газочувствительные свойства наностержней оксида цинка, которые были выращены по гидротермальной технологии в водном растворе нитрата цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и гексаметилентетрамина  $C_6H_{12}N_4$  в течение 1 ч при температуре 95 °С на стеклянной подложке [18, 19]. Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i фирмы FEI (США), а рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре MiniFlex фирмы Rigaku Corp. (Япония) на длине волны  $Cu(K_\alpha)$ -излучения (Национальная нанотехнологическая лаборатория, Казахский националь-



**Рис. 1.** Фотография РЭМ-изображения наноразмерных стержней ZnO (увеличение 100.000×, ускоряющее напряжение – 10 кВ) (а) и их рентгенограмма (б) в сравнении с рентгенограммой образца поликристаллического порошкового ZnO (JCPDS карта № 00-001-1136).

ный университет им. аль-Фараби), см. рис. 1. Для характеристики фазового состава наностержней использовали дифрактограмму поликристаллического ZnO (JCPDS карта № 00-001-1136) [20] (рис. 1б) РФА показал, что преимущественным направлением роста оксида цинка при гидротермальном синтезе ZnO наностержней является направление (002).

Для исследования электрофизических и газочувствительных свойств поверх массива ZnO наностержней методом вакуумного термического напыления формировали V–Cu–Ni металлические контакты толщиной от 0.2 до 0.3 мкм. Измерения электрофизических и газочувствительных свойств в диапазоне рабочих температур 473–543 К проводили на автоматизированном стенде для калибровки центра коллективного пользования “Микросистемная техника и интегральная сенсорика” Южного федерального университета [21]. Вольтамперная характеристика (ВАХ) сформиро-



**Рис. 2.** Вольт-амперная характеристика сенсорной структуры на основе массива наноразмерных стержней ZnO, измеренная при 293 К (а) и ее температурная зависимость сопротивления (б).

ванной структуры на основе массива наностержней ZnO, выращенных на стекле, представлена на рис. 2а. На рис. 2б показана температурная зависимость сопротивления структуры на основе ZnO наностержней, выращенных на стекле в интервале температур от 293 до 543 К, представленная в координатах ( $\ln R - 1000/T$ ).

Измерения газочувствительных свойств по отношению к оксиду углерода (II) проводили по схеме: подача CO заданной концентрации (от 20 до 100 ppm) в течение двух минут с расходом 0.3 л/мин – продувка воздухом также в течение двух минут с тем же расходом. Изменение сопротивления сенсора газа при воздействии CO с концентрацией 50 ppm при температуре 523 К представлено

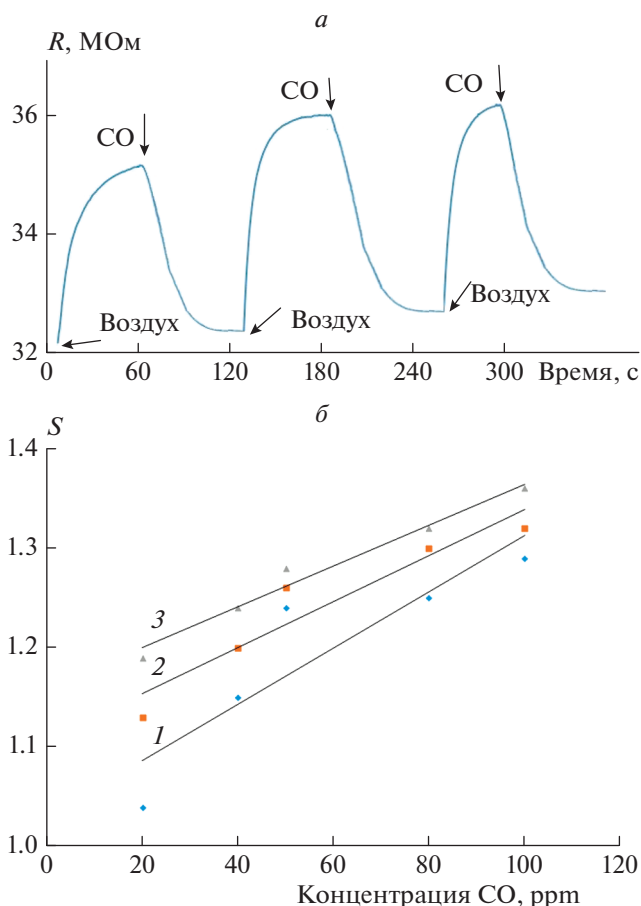
на рис. 3а, а на рис. 3б показана зависимость коэффициента газочувствительности исследуемой сенсорной структуры  $S = R_0/R_g$ , от концентрации молекул СО при 473, 523 и 543 К ( $R_g$  – сопротивление сенсорной структуры при воздействии газа,  $R_0$  – начальное сопротивление сенсорной структуры).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом растровой электронной микроскопии показали, что сформированные ZnO наноразмерные стержни имеют, в основном, вертикальную ориентацию, однако значительное количество их соприкасаются друг с другом. Наностержни имеют длину 0.5–0.6 мкм и средний поперечный размер ~30–40 нм (рис. 1а). Вид ВАХ, близкий к линейному (рис. 2а), означает, что электрические контакты, образующиеся при соприкосновении наностержней оксида цинка друг с другом, и металлические контакты поверх ZnO наностержней являются омическими и не должны оказывать влияния на электрофизические и газочувствительные свойства сформированной сенсорной структуры. Это согласуется с результатами, представленными в работе [22].

Анализ температурной зависимости сопротивления сенсорной структуры (рис. 2б) показывает, что при увеличении температуры сопротивление уменьшается, что характерно для полупроводниковых материалов. На графике температурной зависимости сопротивления можно выделить два линейных участка, соответствующих диапазонам температур: 303–313 К и 463–543 К. Расчет энергии активации электрической проводимости ( $E_a$ ) показал, что для первого участка  $E_a$  равна 0.315 эВ, а для второго – 0.65 эВ.

Из рис. 3а видно, что сопротивление сенсорной структуры при воздействии молекул СО уменьшается, а рассчитанный коэффициент газочувствительности  $S$  показывает наибольшие значения при температуре 543 К (рис. 3б), что согласуется с литературными данными [8, 9]. Подобный характер отклика сенсорной структуры связан с вакансионной структурой кристаллического оксида цинка в целом и ZnO наноразмерных стержней в частности. Донорная проводимость оксида цинка в диапазоне температур 373–573 К определяется существующими в нем кислородными вакансиями [14–16], одновалентными межузельными атомами цинка и вакансиями двухвалентного цинка [23]. Однако донорные уровни, образованные кислородными вакансиями, равны 0.05 эВ. В то же время энергия активации первого участка на температурной зависимости сопротивления совпадает со значением донорного уровня в запрещенной зоне оксида цинка, полученным в работе [6]. Этот уровень соответствует существова-

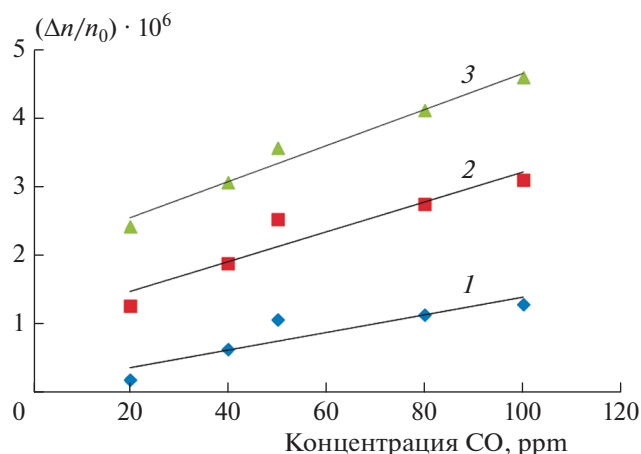


**Рис. 3.** Изменение сопротивления сенсорной структуры наноразмерных стержней ZnO на воздействие молекул СО с концентрацией 50 ppm при температуре 523 К (а) и зависимость коэффициента газочувствительности  $S$  от концентрации СО (б) при 473 К (1), 523 К (2) и 543 К (3).

нию одновалентных межузельных атомов цинка ( $Zn_i^+$ ). Энергия активации второго участка соответствует донорному уровню, создаваемому в запрещенной зоне ZnO вакансией двухвалентного цинка ( $V_{Zn}^{2-}$ ) [23].

Известно, что наноразмерные проволоки и стержни следуют принципу “самоочищения”, согласно которому точечные дефекты мигрируют во время роста из объема на поверхность в связи с малым расстоянием для диффузии [24]. Оставшаяся структура в основном лишена точечных дефектов. Следовательно, поверхность ZnO наностержней с большой вероятностью содержит участки, заряженные одно- или двукратно, которые могут являться адсорбционными центрами для молекул СО.

Для определения термодинамических параметров реакции взаимодействия молекул газа с поверхностью газочувствительного полупроводни-



**Рис. 4.** Зависимость изменения концентрации носителей заряда в массиве наноразмерных стержней оксида цинка от концентрации оксида углерода(II) при рабочих температурах 473 (1), 523 (2) и 543 К (3).

кового материала необходимо знать изменение концентрации носителей заряда, происходящее в процессе взаимодействия. Средняя концентрация носителей заряда в исходных наноразмерных стержнях оксида цинка оценивается на уровне  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а подвижность – порядка  $0.25 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  [19]. Известно, что в области невысоких температур (область примесной проводимости) температурная зависимость концентрации носителей заряда определяется уравнением Аррениуса [25]:

$$n = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации при температурах в диапазоне 473–543 К,  $k$  – постоянная Больцмана. Предполагая, что изменение сопротивление материала связано в первую очередь с изменением концентрации электронов и используя экспериментально определенное значение энергии активации с помощью выражения (1), мы можем определить концентрацию электронов при заданной температуре.

Расчет изменения поверхностной концентрации носителей заряда ( $\Delta n$ ) в процессе взаимодействия газочувствительного материала с газом определяли по формуле, приведенной в работе [26]:

$$\Delta n = \frac{n_0 R_g - R}{L_D R}, \quad (2)$$

где  $n_0$  – начальная концентрация носителей заряда без воздействия газа,  $\text{см}^{-3}$ ;  $R$  – сопротивление при продувке воздухом, Ом;  $L_D$  – дебаевская длина, м, которая рассчитывается по следующей формуле:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{n_0 e^2}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная, Ф/м,  $e$  – заряд электрона, Кл.

На основании полученных данных были построены графики зависимости изменения концентрации носителей заряда  $\Delta n/n_0$  от концентрации оксида углерода(II) при рабочих температурах 473, 523 и 543 К (рис. 4). Полученные зависимости характеризуют вклад, который вносит в проводимость ZnO наностержней та часть адсорбированных на их поверхности молекул CO, которые приводят к генерации электронов в приповерхностном слое полупроводника. Найденные зависимости можно описать уравнением, аналогичным изотерме Ленгмюра [27, 28]:

$$\Delta n = n_0 \frac{bC}{1 + bC}, \quad (4)$$

где  $C$  – концентрация,  $b$  – константа равновесия.

Из термодинамики известно, что константа равновесия  $b$  связана со стандартным изменением энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) [28–30]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln b, \quad (5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Рассчитанная по уравнению (5) энергия Гиббса для массива ZnO наностержней в температурном диапазоне 470–540 К равномерно увеличивается от 37 до 46 кДж/моль. Зная энергию Гиббса, можно рассчитать изменение энтропии ( $\Delta S$ ) по следующей формуле [28–30]:

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p,n}. \quad (6)$$

Рассчитанные по уравнению (6) значения изменения энтропии для массива ZnO наностержней составляют  $\sim 125$  Дж/К. Анализ результатов расчетов с помощью выражения для энергии Гиббса [28–30]

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

дает величину энтальпии процесса  $\Delta H$ , равную  $-(21.9-22.4)$  кДж/моль.

В работе [17] проводили теоретическую оценку энергии взаимодействия молекулы оксида углерода(II) с поверхностью газочувствительного оксидного материала, содержащего заряженные адсорбционные центры. Расчеты показали, что энергия взаимодействия равна 12.1 кДж/моль. Но так как молекула CO полярна ( $0.119 \text{ D}$ ) и обладает поляризуемостью ( $2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ) [31], то за счет ориентационной и индукционной составляющих энергия взаимодействия может увеличиться до 33.9 кДж/моль. Сравнивая полученную величину  $\Delta H$  с теоретически рассчитанной в работе [17]

энергией взаимодействия молекулы оксида углерода(II) с заряженным адсорбционным центром поверхности газочувствительного оксидного материала, можно сделать вывод, что поверхность ZnO наноразмерных стержней действительно обладает заряженными адсорбционными центрами, с помощью которых и происходит взаимодействие.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе экспериментально определенных значений энергии активации проводимости и коэффициента газочувствительности, проведен термодинамический анализ процесса взаимодействия оксида углерода (CO) с поверхностью массива ZnO наностержней. Величина энтальпии процесса  $\Delta H$  равна  $-(21.9-22.4)$  кДж/моль при температурах, лежащих в диапазоне 473–543 К. Показано, что такая энергия соответствует взаимодействию молекулы CO с заряженным адсорбционным центром поверхности оксида цинка.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T.* // *Materials*. 2014. V. 7. P. 2833.
2. *Liu K.W., Ma J.G., Zhang J.Y., Lu Y.M. et al.* // *Solid-State Electron*. 2007. V. 51. P. 757.
3. *Wang Z.L., Song J.* // *Science*. 2006. V. 312. P. 242.
4. *Xu H., Liu X., Cui D., Li M., Jiang M.* // *Sens. Actuators, B*. 2006. V. 114. P. 301.
5. *Wang Z.L.* // *J. Phys: Condens. Matter*. 2004. № 16. R 829.
6. *Zhang D., Lee S.K., Chava S., Berven C.A., Katkanant V.* // *Physica B*. 2011. V. 406. P. 3768.
7. *Кайдашев Е.М., Лянгузов Н.В., Лерер А.М., Раснонова Е.А.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 7. С. 79.
8. *Nikolaev A.L., Kamencev A.S., Lyanguzov N.V., Petrov V.V., Kaidashev E.M.* // Proc. 2017 Intern. Conf. on "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications" / Eds: Parinov I.A., Chang S.-H. et al. New York: Nova Science Publ. Inc., 2018. P. 441.
9. *Cheng B., Yang S., Liu T., Vazinshayan A.* // *Sensors*. 2018. V. 18. P. 1234.
10. *Cheng X.L., Zhao H., Huo L.H., Gao S., Zhao J.G.* // *Sens. Actuators, B*. 2004. V. 102. P. 248.
11. *Bie, L.-J., Yan, X.-N., Yin, J., Duan, Y.-Q., Yuan, Z.-H.* // *Ibid*. 2007. V. 126. № 2. P. 604.
12. *Wang X., Zhang J., Zhu Z.* // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 2404.
13. *Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A.* // *Nano-Micro Lett.* 2015. V. 7. Issue 2. P. 97.
14. *Takata M., Tsubone D., Yanagida H.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1976. V. 59. № 1–2. P. 4.
15. *Janotti A., Van de Walle C.G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 122102.
16. *Gurwitz R., Cohen R., Shalish I.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 033701.
17. *Петров В.В.* // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 1. С. 24.
18. *Abdullin Kh.A., Bakranov N.B., Ismailov D.V. et al.* // *Semiconductors*. 2014. V. 48. № 4. P. 471.
19. *Gritsenko L.V., Abdullin Kh.A., Gabdullin M.T. et al.* // *J. Cryst. Growth*. 2017. V. 457. № 1. P. 164.
20. JCPDS карта № 00-001-1136; <http://www.icdd.com/index.php/pdfsearch/>
21. *Каменцев А.С., Четвериков С.Е., Петров В.В., Мясоедова Т.Н., Плуготаренко Н.К.* // Матер. 25-й междунар. науч.-техн. конф. "Системы безопасности – 2016". М.: Академия ГПС МЧС России, 2016. С. 99.
22. *Park W.J., Choi K.J., Kim M.H., Koo B.H., Lee J.-L., Baik J.M.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 6802.
23. *Xu C.X., Sun X.W., Zhang X.H., Ke L., Chua S.J.* // *Nanotechnology*. 2004. V. 15. P. 856.
24. *Dalpian G.M., Chelikowsky J.R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. 226802 (4p).
25. *Шалимова К.В.* Физика полупроводников. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Энергия, 1976.
26. *Morrison S.R.* // *Sens. Actuators*. 1982. V. 2. P. 329.
27. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978.
28. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004.
29. *Воицкий С.С.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
30. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия / Под ред. Стромберга А.Г. М.: Высш. шк., 1973.
31. *Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П.* 2-е изд., перераб. и доп. В 3-х т. Т. 1. М., Л.: Химия, 1966.