

УДК 544.723.55, 621.315.592

Оригинальная статья

Влияние глубоких поверхностных акцепторных состояний на температурную зависимость проводимости слоёв оксида цинка

Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

410012, Россия, Саратовская область, Саратов, ул. Астраханская, 83

nklychkov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.906

Аннотация: Проведено экспериментальное и теоретическое исследование температурной зависимости проводимости слоёв ZnO в сухом воздухе и парах этанола. Экспериментально установлено, что температурная зависимость проводимости носит нелинейный характер и ее вид определяется условиями эксперимента. Показано, что скорость развёртки напрямую влияет на вид температурной зависимости: при скорости развёртки $0,4^\circ\text{C}/\text{мин}$ на температурной зависимости наблюдается локальный минимум проводимости в области температур $250 \pm 5^\circ\text{C}$, а при скорости $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ температурная зависимость имеет монотонный вид. Предложен механизм, описывающий влияние скорости развёртки на вид температурной зависимости, который предполагает протекание термоактивационных процессов диссоциации адсорбированных молекул кислорода с образованием на адсорбционных центрах атомарной формы кислорода. Ключевой идеей предложенного механизма является предположение о том, что атомарная форма кислорода образует более глубокие акцепторные состояния на поверхности оксида цинка, чем молекулярная форма. При высокой скорости развёртки время релаксации заполнения поверхности адсорбированными формами кислорода существенно больше времени эксперимента поэтому на поверхности слоёв оксида цинка возникают «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода. На основе проведенных расчетов по предложенной модели предложена методика, которая позволяет уменьшить неравновесные состояния атомарной формы адсорбированного кислорода с помощью термообработки образцов в восстанавливающих средах.

Ключевые слова: оксид цинка, полупроводниковый датчик газа, газочувствительность при комнатной температуре, температурная зависимость проводимости, диссоциация кислорода, поверхностный акцептор, модель двойных барьеров Шоттки.

1. Введение

Одной из основных целей в технологии создания элементной базы газовой сенсорики является изготовление газочувствительных структур с воспроизводимыми и контролируемыми электрофизическими свойствами [1-3]. Практический интерес представляет собой производство и интеграция полупроводниковых датчиков газа в технологические узлы промышленных устройств и транспорта, системы мониторинга и контроля качества воздуха в жилых и производственных помещениях, создание портативных газоанализаторов на основе мультисенсорных микросистем распознавания запахов [4-6].

Наиболее перспективными являются полупроводниковые металлооксидные сенсоры, поскольку они имеют низкую стоимость,

химически стабильны, нетоксичны и обладают низким энергопотреблением. Существует широкий спектр способов формирования полупроводниковых сенсорных структур как с помощью химических (золь-гель, спрей пиролиз), так и вакуумных (осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление) методов [7-9].

На выходной сигнал датчика при детектировании оказывает влияние множество факторов, таких как рабочая температура, уровень влажности газовой пробы, наличие фоновых примесей в окружающей среде и т.д. [10]. Следует отметить, вариация рабочей температуры является одним из подходов для распознавания газовых проб с помощью мультисенсорных матриц [11]. Одним из ключевых параметров для анализа газовых смесей является уровень базовой линии сенсора (величина проводимости его активного слоя в опорном газе, например, воздухе), которая зависит не только от условий текущего эксперимента, но и от предыстории измерений из-за присутствия на их поверхности биографических или метастабильных («замороженных») зарядовых состояний донорного и/или акцепторного типов [12]. Для прикладных применений газовых сенсоров в составе газоанализирующих устройств и мультисенсорных системах стабилизация электрофизических параметров активных слоёв сенсоров в опорной атмосфере является актуальной и ключевой научно-технической проблемой.

Кроме того, детальное и комплексное рассмотрение явлений, наблюдающихся при работе газовых сенсоров в различных условиях, раскрывает физику фундаментальных процессов, происходящих на границе раздела полупроводник – газовая фаза [13], а также, является способом анализа энергетической структуры запрещённой зоны полупроводника [14-16].

Целью данной работы является экспериментальное и теоретическое исследование температурной зависимости проводимости слоёв оксида цинка, а также установление влияния метастабильного состояния поверхности образца на её вид.

2. Методика эксперимента и образцы

Газочувствительные образцы на основе слоёв оксида цинка формировались золь-гель методом. Для приготовления раствора прекурсора, хлорид цинка растворялся в этаноле в пропорции 1г/10мл. Для предотвращения агломерации частиц в раствор прекурсора добавлялось 100 мкл соляной кислоты. Раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки в течение 20 минут при температуре 80°C. Созревание геля длилось 24 часа. Капля геля объёмом 100 мкл наносилась на поликоровые подложки 5×10 мм, после чего осуществлялась сушка образцов при 80°C в

течение 10 минут. Высушенный образец отжигался в атмосфере сухого воздуха при 400°C в течение часа. Электрические контакты формировались путём термического напыления хрома на слой ZnO через проволочную маску. Величина зазора между контактами составляла порядка 40 мкм.

Измерение температурной зависимости проводимости слоёв оксида цинка проводилось с помощью многофункционального лабораторного стенда [13]. Газовые пробы формировались методом барботирования. Синтетический воздух из генератора поступал в газосмесительную систему и смешивался с насыщенными парами воды или этанола в заданных пропорциях. Изменение концентрации паров анализируемых веществ достигалось регулировкой соотношения потоков газов. Суммарный расход газов составлял 100 мл/мин. Температура газоздушных смесей поддерживалась на уровне 30°C с помощью термостата. Температурная зависимость проводимости образца измерялась в температурном диапазоне от 50 до 400°C со скоростью развёртки 0,4°C/мин и 30°C/мин при нагреве. Охлаждение образца до 50°C всегда осуществлялось со скоростью 30°C/мин.

Теоретические расчёты выполнялись с помощью программного комплекса, зарегистрированного в Реестре программ для ЭВМ [17].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 в координатах Аррениуса представлены экспериментальные температурные зависимости проводимости образца, измеренные в сухом воздухе с различной скоростью развёртки. На температурной зависимости, измеренной при скорости развёртки 0,4°C/мин, имеется выраженный локальный минимум проводимости при 250°C (см. рис. 1 а). Результат хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами в работах [18-21]. Стоит отметить, что повторные измерения приводили к изменению вида температурной зависимости: так при скорости развёртки 0,4°C/мин локальный минимум становился менее выраженным, а при скорости 30°C/мин у зависимости изменялся наклон.

Температурную зависимость, измеренную со скоростью 0,4°C/мин, можно условно разделить на три участка, характеризующихся различными энергиями активации (см. рис. 2). Предполагается, что участок с отрицательной энергией активации в температурном диапазоне 175-250°C (участок II) связан с процессом диссоциации молекулярной формы кислорода на частично восстановленной поверхности ($10\bar{1}0$) [0]:



Предполагается что энергетический уровень, индуцированный

хемосорбированным атомарным кислородом локализован в запрещённой зоне глубже, чем уровень, индуцированный молекулярной формой ($E_c - E_a > E_c - E_m$). Большая глубина залегания может объяснить наличие участка, на котором при увеличении температуры происходит снижение проводимости. Уменьшение проводимости с повышением температуры объясняется тем, что электроны проводимости локализуются на глубоком акцепторном уровне, индуцированном атомарной формой кислорода O^- , что в свою очередь снижает концентрацию свободных носителей заряда.

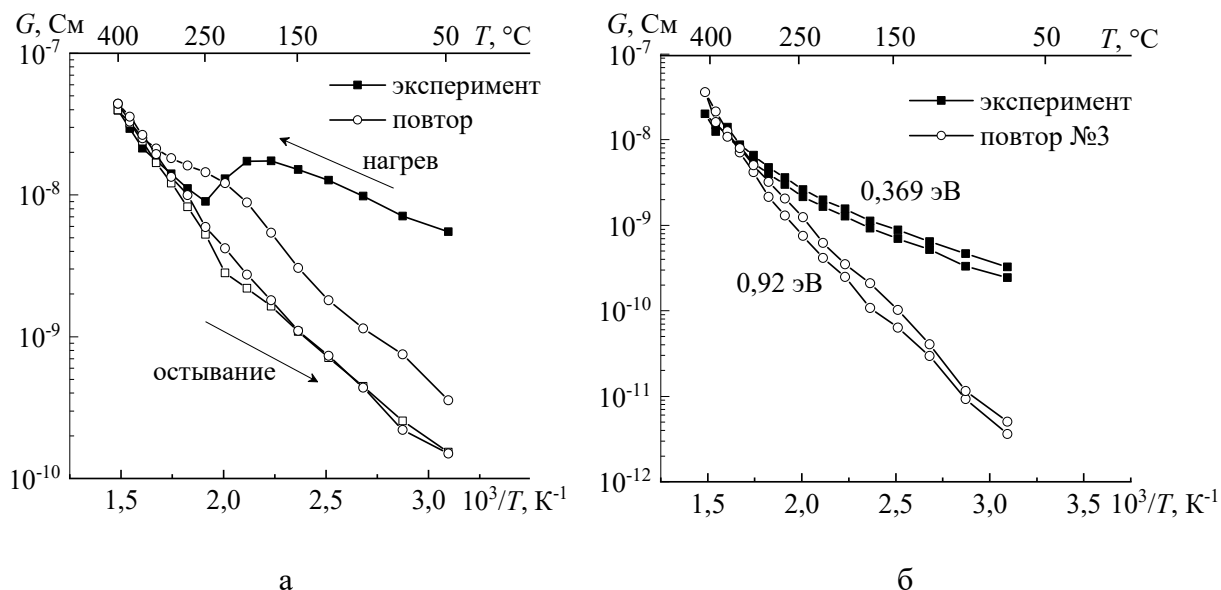


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости слоёв ZnO в сухом воздухе, измеренная с различной скоростью развёртки: $0,4^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а) и $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ (б).

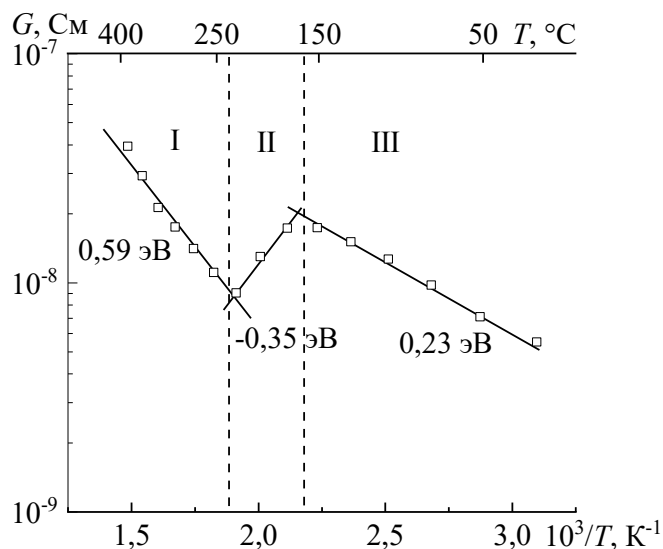


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости образца в сухом воздухе со скоростью развёртки $0,4^\circ\text{C}/\text{мин}$, с отмеченными на ней участками, характеризующимися различной энергией активации.

При скорости развёртки 30°C/мин температурная зависимость проводимости имела монотонный вид. Энергия активации проводимости при повторных измерениях увеличивалась, что, вероятно, связано с изменением соотношения адсорбированных форм кислорода на поверхности.

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных закономерностей на температурной зависимости проводимости полупроводниковых слоёв оксида цинка предложена модель, которая учитывает существование молекулярной и атомарной формы адсорбированного кислорода на поверхности полупроводниковых оксидов металлов. На рис. 3 схематически изображена геометрия (см. рис. 3 а) и энергетическая диаграмма (см. рис. 3 б) моделируемой структуры.

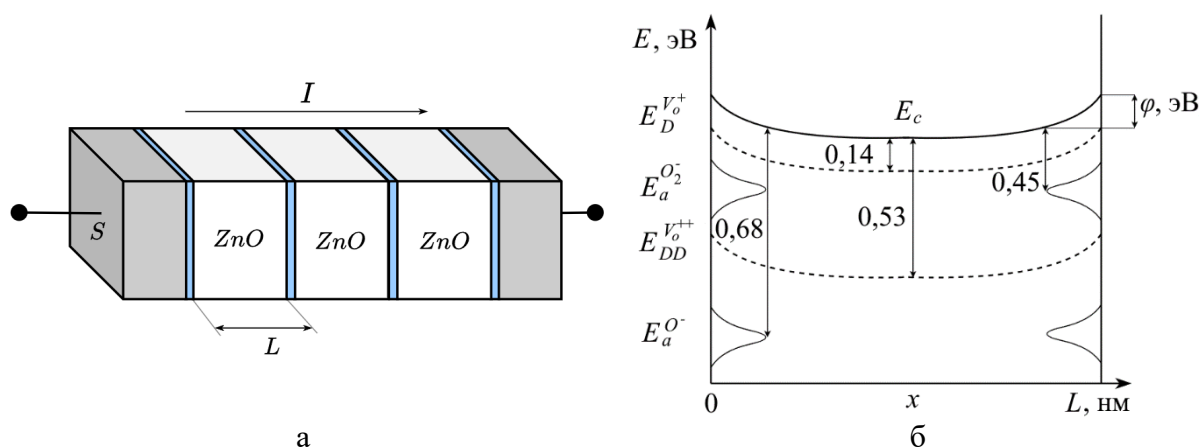


Рис. 3. Схематичное представление геометрии моделируемой структуры (а) и энергетическая структура запрещённой зоны частично обеднённого зерна ZnO (б), использованные при моделировании температурной зависимости проводимости.

Согласно математической модели, основанной на теории двойных барьеров Шоттки (ДБШ) проводимость поликристаллических слоёв модулируется величиной потенциального барьера между кристаллитами. Проводимость структуры, состоящей из последовательно соединённых зёрен, контактирующих через поверхность (см. рис. 3 б), рассчитывалась как:

$$G = \left(\int_0^{L \cdot N} \frac{1}{q \mu_e n(x)} \cdot \frac{dx}{S} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где $n = N_c \cdot \exp(\phi / k_b T)$ – концентрация электронов вблизи дна зоны проводимости с эффективной плотностью состояний N_c , μ_e – эффективная подвижность электронов, L – характерный размер зерна, N – количество зёрен в моделируемой структуре, S – площадь поперечного сечения.

Распределение электростатического потенциала $\phi(x)$ по глубине зерна ZnO определялось из численного решения самосогласованной

краевой задачи

$$\operatorname{div}(\varepsilon \varepsilon_0 E) = N_D^+ + N_{DD}^+ - n, \quad (3)$$

с граничными условиями:

$$\begin{cases} \varphi(b_i) = \varphi_s, i = 1..N+1, \\ \int_0^{N \cdot L} (N_D^+ + N_{DD}^+ - n) dx = N_s (N_{a1}^- + N_{a2}^- + N_{a3}^-). \end{cases} \quad (4)$$

$$N_D^+(E_D) = N_D \cdot f_D(E_D), \quad (5)$$

$$N_a^-(E_a) = N_a \cdot f_a(E_a), \quad (6)$$

где ε – статическая диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 – электрическая постоянная, E – электростатическое поле, N_D^+ и N_{DD}^+ – плотность ионизированной мелкой (V_o^+) и глубокой (V_o^{++}) донорной примеси в объёме зерна соответственно, $n = N_c \cdot \exp(\varphi / k_b T)$ – концентрация электронов вблизи дна зоны проводимости с эффективной плотностью состояний N_c , $\varphi(b_i)$ и φ_s – электростатический потенциал на границах зёрен и на поверхности соответственно, b_i – координаты границ зёрен,

$L_c = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot k_b T}{q^2 \cdot N_c}}$ – характеристическая длина экранирования, k_b – постоянная

Больцмана, T – рабочая температура, $N_{a1}^-, N_{a2}^-, N_{a3}^-$ – плотность ионизированных центров адсорбции кислорода в различных конфигурациях (см. рис. 4), f – функции распределения Ферми-Дирака для электронов

$$f_a(E_a) = \frac{n}{n + n_a}, \quad (7)$$

$$f_D(E_D) = \frac{n_D}{n + n_D}, \quad (8)$$

где E_a и E_D – глубины залегания соответствующих примесных акцепторных уровней кислорода и донорных уровней объёмных кислородных вакансий соответственно, $n_a = N_c \cdot \exp(-E_a / k_b T)$ и $n_D = N_c \cdot \exp(-E_D / k_b T)$ – концентрации электронов при приближении уровня Ферми к акцепторным уровням кислорода и донорным уровням вакансий в объёме соответственно.

Начальное приближение для расчета электрического потенциала φ_0 находилось из решения уравнения электронейтральности для случая плоских зон ($\varphi \ll k_b T$):

$$\frac{1}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot (N_D^+(\varphi_0) + N_{DD}^+(\varphi_0) - n(\varphi_0)) = \sum N_a^-(\varphi_0). \quad (9)$$

Поверхностная плотность адсорбированных частиц молекулярного

кислорода в конфигурации N_{a1} и N_{a2} (см. рис. 4) определялась из уравнений детального равновесия [0]:

$$\alpha P(N_s - N_{a1} - N_{a2} - N_{a3}) = N_{a1} \nu \cdot \exp(Q_{a1}/k_b T) \cdot (1 - f_{a1}), \quad (10)$$

$$\alpha P(N_s - N_{a1} - N_{a2} - N_{a3})^2 = N_{a2} \nu \cdot \exp(Q_{a2}/k_b T) \cdot (1 - f_{a2})^2, \quad (11)$$

где ν – характерная частота фонона, $\alpha = \kappa \delta / \sqrt{2\pi m k_b T_g}$ – кинетический коэффициент изотермы Ленгмюра, κ – коэффициент аккомодации, δ – площадь эффективного сечения захвата, P – парциальное давление кислорода, N_s – плотность центров адсорбции, Q_a – энергия связи молекулярного кислорода той или иной конфигурации с поверхностью (теплота десорбции).

На рис. 4 схематично представлен процесс диссоциативной адсорбции кислорода.

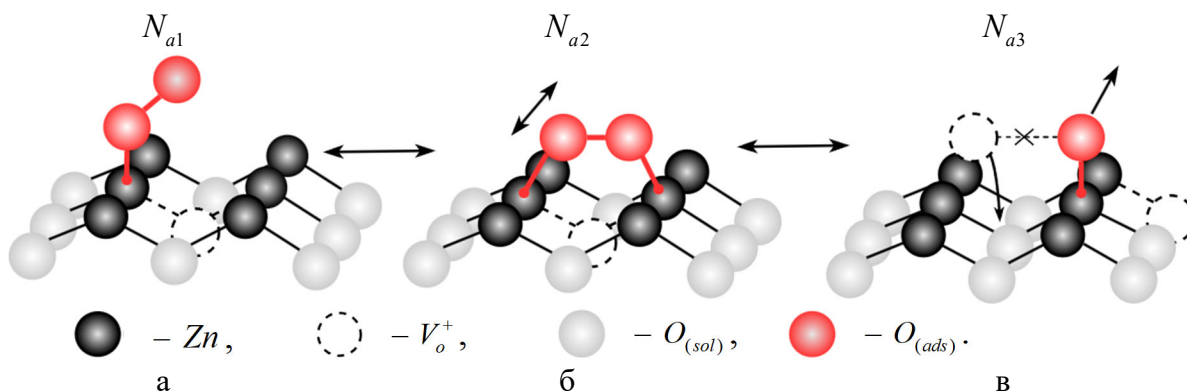


Рис. 4. Схематичное представление возможных конфигураций адсорбированного кислорода и его диссоциативной адсорбции на поверхности $(10\bar{1}0)$ ZnO.

Кислород адсорбируется в молекулярной форме на атом цинка с образованием одиночной связи вблизи поверхностной кислородной вакансии V_o^+ , изображённой на рис. 4 а. Молекулярный кислород может адсорбироваться на соседние атомы цинка вблизи вакансии с образованием двойной связи (см. рис. 4 б) и диффундировать по поверхности. Кислородная вакансия способствует диссоциативной адсорбции (см. рис. 4 в), при этом, один из адатомов занимает вакантное место, восстанавливая поверхность, в то время как другой преобразуется в ион-радикал O^- [22].

Предположим, что адсорбция атомарного кислорода поддерживается только через диссоциацию молекулярного, параллельно происходит его ассоциация в молекулы или десорбция через нейтральную форму. В таком случае можно записать уравнение баланса для атомарного кислорода N_{a3} :

$$\eta \cdot N_{a2} = N_{a3}^2 + \beta \cdot N_{a3}, \quad (12)$$

где $\eta = K_{dis} \cdot \exp(-E_{dis} / k_b T)$ – процесс диссоциации молекул кислорода, $\beta = K_{des} \cdot \exp(-Q_{a3} / k_b T) \cdot (1 - f_{a3})$ – процесс десорбции атомарного кислорода в нейтральной форме, K_{dis} , K_{des} – константа скорости диссоциации и десорбции кислорода соответственно, E_{dis} – энергия диссоциации.

Предполагается, при высокой скорости развёртки время релаксации заполнения поверхности адсорбированными формами кислорода существенно больше времени эксперимента, поэтому на поверхности слоёв оксида цинка возникают метастабильные «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода. Электроны проводимости при этом оказываются локализованы на глубоком акцепторном уровне атомарного кислорода, что может объяснить более низкую проводимость при комнатной температуре после остывания ($\sim 10^{-10}$ См). На рис. 5 изображены температурные зависимости проводимости образца при различной степени заполнения адсорбционных центров кислорода «замороженной» атомарной формой $\theta_a = N_a / N_s$.

Видно, что при увеличении θ_a зависимость становится более монотонной, и в конечном итоге при $\theta_a \approx 10^{-3}$ может быть аппроксимирована простым соотношением

$$G \approx G_0 \exp\left(-\frac{qE_{a3}}{k_b T}\right), \quad (13)$$

откуда можно получить зависимость для координат Аррениуса

$$\frac{d \ln(G)}{dT^{-1}} \approx -\frac{qE_{a3}}{k_b T}. \quad (14)$$

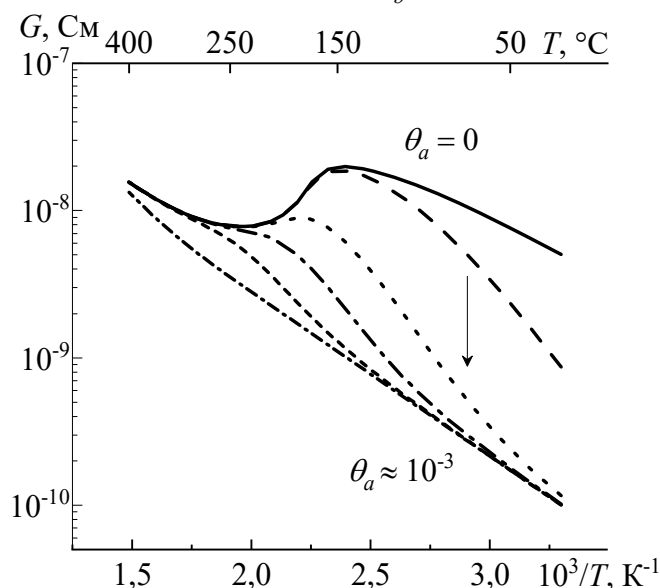


Рис. 5. Семейство расчетных температурных зависимостей проводимости при различном уровне заполнения поверхности атомарной формой кислорода в «замороженном» состоянии.

На рис. 6 изображена аппроксимация экспериментальных данных с использованием уточнённых параметров модели, значения которых приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров, использованных для аппроксимации.

Наименование параметра модели	Значение	Ед. изм.	Источник
Характерный размер зерна L	64	нм	
Ширина запрещённой зоны E_g	3,3	эВ	[26]
Эффективная масса электрона	$0,24 \cdot m_e$	а.е.м	[27]
Эффективная масса дырки	$0,59 \cdot m_e$	а.е.м	
Эффективная подвижность электронов μ_e	0,8	см ² /В·с	подбор
Статическая диэлектрическая проницаемость материала ϵ	8,49	Ф/м	[28]
Площадь эффективного сечения захвата δ	0,169	нм ²	вычисление
Плотность поверхностных центров адсорбции N_s	10^{14}	см ⁻²	[29]
Концентрация мелких доноров в объёме N_D	$2,6 \times 10^{18}$	см ⁻³	[30]
Концентрация глубоких доноров в объёме N_{DD}	2×10^{18}	см ⁻³	[30]
Глубина залегания уровня E_D	0,14	эВ	[31]
Глубина залегания уровня E_{DD}	0,53	эВ	[31]
Температура воздуха	30	°С	эксперимент
Парциальное давление кислорода P	21198	Па	эксперимент
Парциальное давление насыщенных паров этанола P_{et}	10505	Па	эксперимент
Молярная масса кислорода (O_2)	32	г/моль	вычисление
Молярная масса этанола	46	г/моль	вычисление
Глубина залегания уровня кислорода в конфигурации E_{a1}	0,3	эВ	подбор
Глубина залегания уровня кислорода в конфигурации E_{a2}	0,45	эВ	подбор
Глубина залегания уровня атомарного кислорода E_{a3}	0,68	эВ	подбор
Глубина залегания уровня этанола E_d	0,2	эВ	подбор
Энергия связи Q_{a1}	0,33	эВ	подбор
Энергия связи Q_{a2}	0,66	эВ	подбор
Энергия связи Q_{a3}	0,33	эВ	подбор
Энергия связи Q_d	0,6	эВ	подбор
Энергия диссоциации E_{dis}	0,53	эВ	подбор

Выдвинуто предположение о том, что неравновесные «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода можно устранять с помощью термообработки образцов в восстанавливающих средах. Результаты расчётов проводимости образца в среде газа-восстановителя подтвердили выдвинутое предположение (см. рис. 7 а). В рамках расчётов полагалось, что некоторую часть поверхности уже занимает глубокий акцептор в «замороженном» состоянии. Задача о распределении электростатического потенциала решалась теперь с расширенными граничными условиями:

$$\begin{cases} \varphi(b_i) = \varphi_s, i = 1..N+1, \\ \int_0^{N \cdot L} (N_D^+ + N_{DD}^+ - n) dx = N_s (N_{a1}^- + N_{a2}^- + N_{a3}^- + \theta_a - N_d^+), \end{cases} \quad (15)$$

где $\theta_a = const$ – постоянная концентрация «замороженного» атомарного кислорода, не зависящая от температуры, N_d^+ – концентрация ионизированных адсорбированных частиц этанола, которая рассчитывалась из уравнений детального равновесия по аналогии с (10) и (11)

$$\alpha_{et} P_{et} (N_s - N_{a1} - N_{a2} - N_{a3} - N_d) = N_d \nu \cdot \exp(Q_d/k_b T) \cdot (1 - f_d). \quad (16)$$

Для экспериментальной проверки теоретических расчётов измерялась температурная зависимость проводимости в сухом воздухе и парах этанола со скоростью развёртки 30°C/мин (см. рис. 8 а).

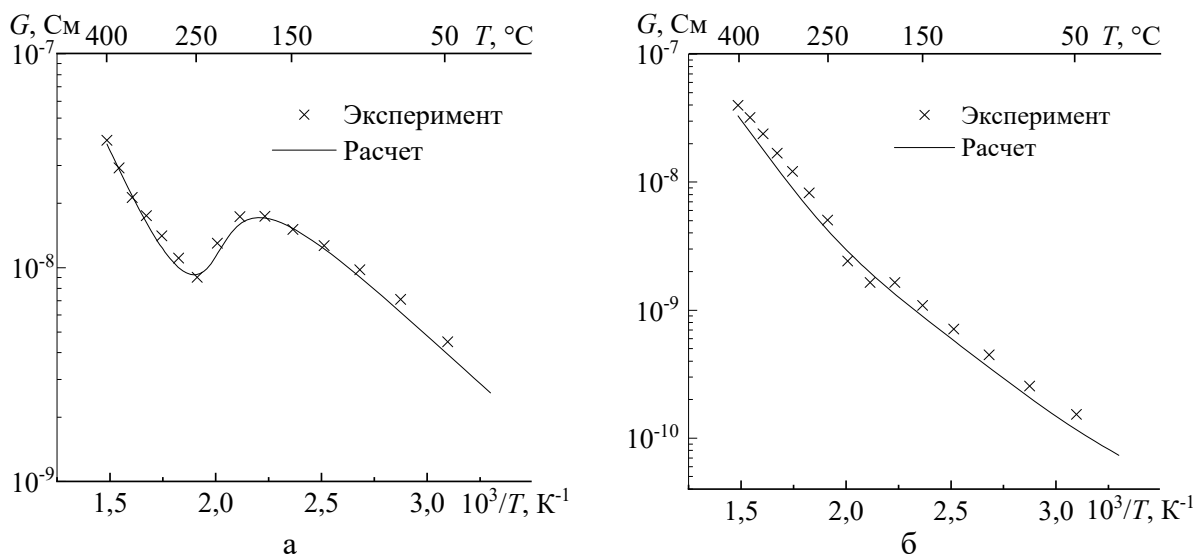


Рис. 6. Аппроксимация температурных зависимостей проводимости образцов ZnO в сухом воздухе, измеренных при скорости развёртки 0,4°C/мин (а) и 30°C/мин (б).

При измерении температурной зависимости в парах этанола виден нелинейный участок, который не наблюдается при измерениях в парах воды, что может указывать на различие механизма отклика. Образцы

обладают воспроизводимым откликом к парам этанола и воды в исследуемом температурном диапазоне. Наблюдаемый локальный максимум отклика к этанолу при температуре $375 \pm 10^\circ\text{C}$ сопоставим с литературными данными [23-25]. Снижение отклика при 400°C происходит из-за ионизации глубоких доноров в объёме V_o^{++} , при этом возрастает проводимость слоёв в сухом воздухе.

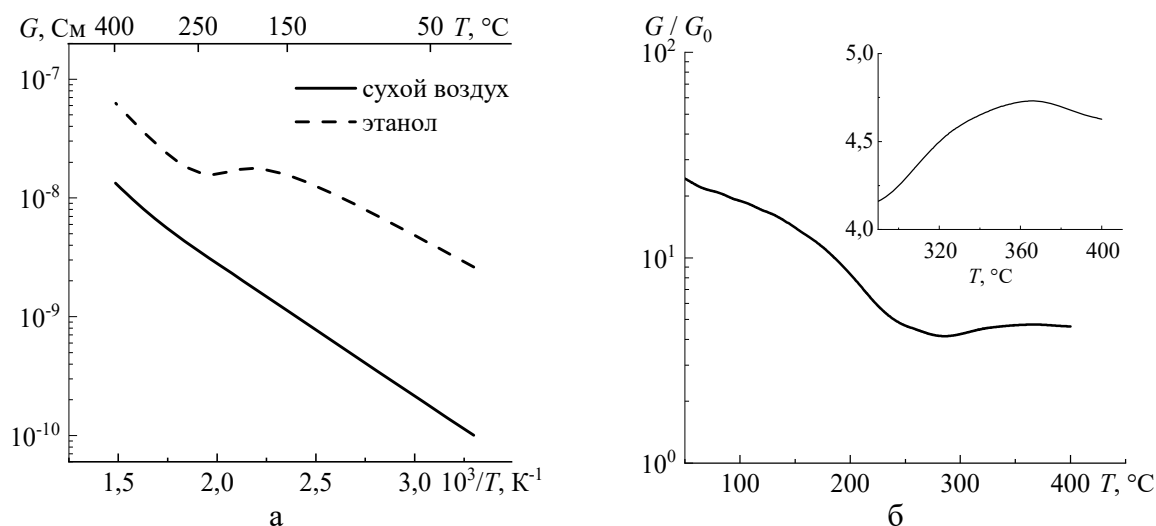


Рис. 7. Теоретические температурные зависимости проводимости слоёв оксида цинка в различных средах (а) и рассчитанная на их основе температурная зависимость отклика к парам этанола (б).

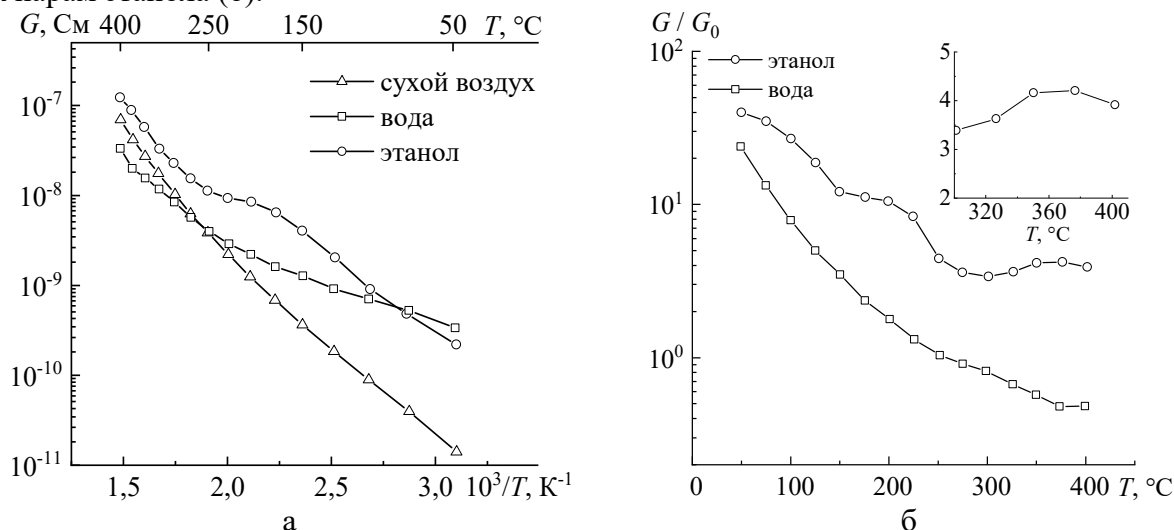


Рис. 8. Экспериментальные температурные зависимости проводимости при циклическом остывании в воздухе, парах этанола и воды ($RH = 60\%$) при скорости развёртки $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а) и рассчитанная на их основе температурная зависимость отклика к этанолу и воде (б).

4. Заключение

С помощью золь-гель метода сформированы образцы на основе слоёв оксида цинка. Проведено экспериментальное и теоретическое

исследование температурной зависимости слоёв ZnO в сухом воздухе и парах этанола.

Показано влияние скорости развёртки при измерении температурной зависимости в сухом воздухе: при скорости $0,4^\circ\text{C}/\text{мин}$ зависимость имеет нелинейный характер и имеет локальный минимум проводимости при $250 \pm 5^\circ\text{C}$, а при скорости $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ имеет монотонный вид.

Предложен механизм, объясняющий различие вида температурных зависимостей. При быстрой развёртке время релаксации заполнения поверхности адсорбированными формами кислорода существенно больше времени эксперимента, поэтому на поверхности слоёв оксида цинка возникают «замороженные» состояния атомарной формы адсорбированного кислорода.

Теоретически подтверждено влияние глубокого акцептора на вид температурной зависимости в сухом воздухе. Теоретические расчёты также подтверждают предположение о том, что влияние биографических или «замороженных» состояний можно уменьшить с помощью термообработки в восстанавливающей среде, например, парах этанола.

Установлено, что слои оксида цинка обладают газочувствительностью к этанолу в широком температурном диапазоне и перспективны с точки зрения разработки датчиков газа, функционирующих как при повышенных, так и комнатной температуре.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-29-00289).

Библиографический список:

1. **Кисин, В.В.** Градуировка тонкопленочного сенсора газа / В.В. Кисин, В.В. Симаков, А.С. Ворошилов и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – Вып. 1. – С. 158-160.
2. **Симаков, В.В.** Влияние температуры на скорость роста нитевидных нанокристаллов диоксида олова, сформированных методом физического осаждения из парогазовой фазы / В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов, А.И. Гребенников // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 4. – С. 96-100. DOI: 10.1134/S1063784216040216.
3. **Румянцева, М.Н.** Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / М.Н. Румянцева, Е.А. Макеева, А.М. Гаськов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 122-129.
4. **Симаков, В.В.** Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем / В.В. Симаков, Л.В. Никитина, И.В. Синев // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – Вып. 5. – С. 125-127.
5. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
6. **Ma, D.** Gas recognition method based on the deep learning model of sensor array response map / D. Ma, J. Gao, Z. Zhang, H. Zhao // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – V. 330. – Art. №. 129349. – 14 p. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129349.
7. **Fine, G.F.** Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring / G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions // Sensors. – 2010. – V. 10. – I. 6. – P. 5469-5502. DOI: 10.3390/s100605469.
8. **Tiemann, M.** Porous metal oxides as gas sensors / M. Tiemann // Chemistry—A European Journal. – 2007. – V. 13. – I. 30. – P. 8376-8388. DOI: 10.1002/chem.200700927.

9. **Comini, E.** Metal oxide nano-crystals for gas sensing / E. Comini // *Analytica Chimica Acta.* – 2006. – V. 568. – I. 1-2. – P. 28-40. DOI: 10.1016/j.aca.2005.10.069.
10. **Клычков, Н.А.** Перекрестное влияние паров изопропанола и этанола на отклик полупроводникового сенсора газа / Н.А. Клычков, В.В. Симаков, В.В. Ефанова, И.В. Синев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2023. – Вып. 15. – С. 746-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.746.
11. **Корабель, М.Д.** Принципы создания виртуальной мультисенсорной системы для распознавания газовых смесей / М.Д. Корабель, И.В. Синев, Д.А. Шикун и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2020. – Вып. 12. – С. 827-835. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827.
12. **Смирнов, А.В.** Влияние термоциклирования на воспроизводимость температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок SnO₂ / А.В. Смирнов, А.И. Гребенников, И.В. Синёв, В.В. Симаков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2013. – Вып. 5. – С. 296-300.
13. **Клычков, Н.А.** Математическое моделирование проводимости поликристаллических слоёв широкозонных полупроводников при адсорбции на их поверхности газов - восстановителей в присутствии кислорода / Н.А. Клычков, Д.В. Курмашева, В.В. Симаков, И.В. Синев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2023. – Вып. 15. – С. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424.
14. **Korotchenkov, G.** Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere / G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1999. – V. 54. – I. 3. – P. 197-201. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00016-7.
15. **Клычков, Н.А.** Температурная зависимость проводимости пленки Cu: SnO₂ на воздухе / Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синев // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2023. – Вып. 15. – С. 119-126. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.119.
16. **Patil, P.S.** Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films / P.S. Patil, R.K. Kavar, T. Seth et. al // *Ceramics International.* – 2003. – V. 29. – I. 7. – P. 725-734. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00224-9.
17. **Свидетельство № 2023687537 Российская Федерация.** Программный комплекс для расчета электрических свойств полупроводниковых сенсоров газа на основе поликристаллических пленок в газовых средах различного состава / Н. А. Клычков, В. В. Симаков, И. В. Синев; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». – № 2023687737; заявл. 17.12.2023; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 17.12.2023. – 1 с.
18. **Mahdi, J.K.B.** Temperature dependence conductivity and optical energy gap of ZnO modified CNTs prepared by sol-gel method / J.K.B. Mahdi, H.A. Banimuslem // *AIP Conference Proceedings.* – 2023. – V. 2591. – I. 1. – Art. №. 040029. – 10 p. DOI: 10.1063/5.0120451.
19. **Воробьева, Н.А.** Проводимость нанокристаллического ZnO (Ga) / Н.А. Воробьева, М.Н. Румянцева, П.А. Форш, А.М. Гасков // *Физика и техника полупроводников.* – 2013. – Т. 47. – Вып. 5. – С. 637-641.
20. **Roy, T.K.** Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects / T.K. Roy, D. Sanyal, D. Bhowmick, A. Chakrabarti // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2013. – V. 16. – I. 2. – P. 332-336. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.09.018.
21. **Nakagawa, M.** Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films / M. Nakagawa, H. Mitsudo // *Surface Science.* – 1986. – V. 175. – I. 1. – P. 157-176. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90089-0.
22. **Yan, Y.** Oxygen-vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface / Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei // *Physical Review B.* – 2005. – V. 72. – I. 16. – Art. №. 161307. – 4 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.161307.
23. **Stambolova, I.** Lanthanum doped SnO₂ and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity / I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev et al. // *Materials Chemistry and Physics.* – 2000. – V. 63. – I. 2. – P. 104-108. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00193-5.
24. **Suzuki, T.T.** Ethanol gas sensing by a Zn-terminated ZnO (0001) bulk single-crystalline substrate / T.T. Suzuki, T. Ohgaki, Y. Adachi et al. // *ACS Omega.* – 2020. – V. 5. – I. 33. – P. 21104-21112. DOI: 10.1021/acsomega.0c02750.
25. **Piliai, L.** New insights towards high-temperature ethanol-sensing mechanism of ZnO-based chemiresistors / L. Piliai, D. Tomeček, M. Hruška et al. // *Sensors.* – 2020. – V. 20. – I. 19. – Art. №. 5602. – 14 p. DOI: 10.3390/s20195602.
26. **Srikant, V.** On the optical band gap of zinc oxide / V. Srikant, D.R. Clarke // *Journal of Applied Physics.*

– 1998. – V. 83. – I. 10. – P. 5447-5451. DOI: 10.1063/1.367375.

27. **Sharma, D.K.** A review on ZnO: Fundamental properties and applications / D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V. 49. – Part 8. – P. 3028-3035. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.

28. **Yoshikawa, H.** Optical constants of ZnO / H. Yoshikawa, S. Adachi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 36. – I. 10. – P. 6237-6243. DOI: 10.1143/JJAP.36.6237.

29. **Weißerrieder, K.S.** Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors / K.S. Weißerrieder, J. Müller // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 300. – I. 1-2. – P. 30-41. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09471-0.

30. **von Wenckstern, H.** Donor levels in ZnO / H. von Wenckstern, S. Weinhold, G. Biehne et. al // In book: *Advances in Solid State Physics*; ed. by B. Kramer. – Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2006. – V. 45. – P. 263-274. DOI: 10.1007/11423256_21.

31. **Hofmann, D.M.** Properties of the oxygen vacancy in ZnO / D.M. Hoffman, D. Pfisterer, J. Sann et al. // *Applied Physics A*. – 2007. – V. 88. – P. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.

References:

1. Kisin V.V., Simakov V.V., Voroshilov S.A., et al. Graduirovka tonkoplenochnogo sensora gaza [Calibration of a thin-layer gas sensor], *Pribory i tekhnika eksperimenta [Instruments and Experimental Techniques]*, 2009, vol. 1, pp. 158-160. (In Russian).

2. Simakov V.V., Sinev I.V., Smirnov A.V., Grebennikov A.I. The effect of temperature on the growth rate of filamentous nanocrystals of tin dioxide formed by physical deposition from the vapor-gas phase, *Technical Physics*, 2016. vol. 61, issue 4, pp. 574-578. DOI: 10.1134/S1063784216040216.

3. Rumyantseva M.N., Makeeva E.A., Gas'kov A.M., Vliyanie mikrostruktury poluprovodnikovyykh sensornykh materialov na khemosorbtsiyu kisloroda na ikh poverkhnosti [The effect of the microstructure of semiconductor sensor materials on the chemisorption of oxygen on their surface], *Rossiyskiy khimicheskij zhurnal [Russian Chemical Journal]*, 2008, vol. 52, issue 2, pp. 122-129. (In Russian).

4. Simakov V.V., Nikitina L.V., Sinev I.V. Apparato-programmnyj kompleks mnogoparametricheskogo raspoznavaniya mnogokomponentnykh gazovykh smesey na osnove mul'tisensornykh mikrosistem [Hardware and software complex for multiparametric recognition of multicomponent gas mixtures based on multisensory microsystems], *Bashkirskij khimicheskij zhurnal [Bashkir Chemical Journal]*, 2010, vol. 17, issue 5. pp. 125-127. (In Russian).

5. Simakov V., Voroshilov A., Grebennikov A. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 137, issue 2, pp. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.

6. Ma D., Gao J., Zhang Z., Zhao H. Gas recognition method based on the deep learning model of sensor array response map, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 330, art. no. 129349, 14 p. DOI: 10.1016/j.snb.2020.129349.

7. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring, *Sensors*, 2010, vol. 10, issue 6, pp. 5469-5502. DOI: 10.3390/s100605469.

8. Tiemann M. Porous metal oxides as gas sensors, *Chemistry—A European Journal*, 2007, vol. 13, issue 30, pp. 8376-8388. DOI: 10.1002/chem.200700927.

9. Comini E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing, *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 568, issue 1-2, pp. 28-40. DOI: 10.1016/j.aca.2005.10.069.

10. Klychkov N.A., Simakov V.V., Efanova V.V., Sinev I.V. Perekrestnoe vliyanie parov izopropanola i etanola na otklik poluprovodnikovogo sensora gaza [Cross effect of isopropanol and ethanol vapor on the response of a semiconductor gas sensor], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 746-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.746. (In Russian).

11. Korabel M.D., Sinev I.V., Shikunov D.A. et al. Printsipy sozdaniya virtual'noj mul'tisensornoj sistemy dlya raspoznavaniya gazovykh smesey [Principles of creating a virtual multi-sensor system for recognition gas mixtures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 827-835. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827. (In Russian).

12. Smirnov A.V., Grebennikov A.I., Sinev I.V., Simakov V.V. Vliyanie termotsiklirovaniya na vosproizvodimost' temperaturnoj zavisimosti provodimosti nanostrukturirovannykh plyonok SnO₂ [The effect of thermal cycling on the reproducibility of the temperature dependence of the conductivity of nanostructured SnO₂ films], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2013, vol. 5, pp. 296-300. (In Russian).

13. Klychkov N.A., Kurmasheva D.V., Simakov V.V., Sinev I.V. Matematicheskoe modelirovanie provodimosti polikristallicheskikh sloyov shirokazonnykh poluprovodnikov pri adsorbtsii na ikh poverkhnosti gazov - vosstanovitelej v prisutstvii kisloroda [Mathematical modeling the polycrystalline layers conductivity of wide-bandgap semiconductors during adsorption on their surface of gases-reducers in the presence of oxygen], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, vol. 15, pp. 424-431. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.424. (In Russian).
14. Korotchenkov G., Brynzari V., Dmitriev S. Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, vol. 54, issue 3, pp. 197-201. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00016-7.
15. Klychkov N.A., Simakov V.V., Sinev I.V. Temperaturaya zavisimost' provodimosti plenki Cu: SnO₂ na vozdukh [Temperature dependence of Cu: SnO₂ film conductivity in air medium], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, vol. 15, pp. 119-126. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.119. (In Russian).
16. Patil P.S., Kwar R.K., Seth T. et al. Effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of sprayed tin oxide (SnO₂) thin films, *Ceramics International*, 2003, vol. 29, issue 7, pp. 725-734. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00224-9.
17. Klychkov N.A., Simakov V.V., Sinev I.V. *Programmnyj kompleks dlya rascheta elektricheskikh svoystv poluprovodnikovyykh sensorov gaza na osnove polikristallicheskikh plenok v gazovykh sredakh razlichnogo sostava* [A software package for calculating the electrical properties of semiconductor gas sensors based on polycrystalline films in gaseous media of various compositions]. Certificate RF, no. 2023687537, 2023. (In Russian).
18. Mahdi J.K.B., Banimuslem H.A. Temperature dependence conductivity and optical energy gap of ZnO modified CNTs prepared by sol-gel method, *AIP Conference Proceedings*, 2023, vol. 2591, issue 1, art. no. 040029, 10 p. DOI: 10.1063/5.0120451.
19. Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Forsh P.A., Gaskov A.M. Conductivity of nanocrystalline ZnO (Ga), *Semiconductors*, 2013, vol. 47, issue 5, pp. 650-654. DOI: 10.1134/S1063782613050242.
20. Roy T.K., Sanyal D., Bhowmick D., Chakrabarti A. Temperature dependent resistivity study on zinc oxide and the role of defects, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, issue 2, pp. 332-336. DOI: 10.1016/j.mssp.2012.09.018.
21. Nakagawa M., Mitsudo H. Anomalous temperature dependence of the electrical conductivity of zinc oxide thin films, *Surface science*, 1986, vol. 175, issue 1, pp. 157-176. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90089-0.
22. Yan Y., Al-Jassim M.M., Wei S.H. Oxygen-vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface, *Physical Review B*, 2005, vol. 72, issue 16, pp. 161307-1-161307-4. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.161307.
23. Stambolova I., Konstantinov K., Vassilev S. et al. Lanthanum doped SnO₂ and ZnO thin films sensitive to ethanol and humidity, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, vol. 63, issue 2, pp. 104-108. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00193-5.
24. Suzuki T.T., Ohgaki T., Adachi Y. et al. Ethanol gas sensing by a Zn-terminated ZnO (0001) bulk single-crystalline substrate, *ACS Omega*, 2020, vol. 5, issue 33, pp. 21104-21112. DOI: 10.1021/acsomega.0c02750.
25. Piliai L., Tomeček D., Hruška M. et al. New insights towards high-temperature ethanol-sensing mechanism of ZnO-based chemiresistors, *Sensors*, 2020, vol. 20, issue 19, art. no. 5602, 14 p. DOI: 10.3390/s20195602.
26. Srikant V., Clarke D.R. On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 83, issue 10, pp. 5447-5451. DOI: 10.1063/1.367375.
27. Sharma D.K., Shukla S., Sharma K.K., Kumar V. A review on ZnO: Fundamental properties and applications, *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 49, part 8, pp. 3028-3035. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
28. Yoshikawa H., Adachi S. Optical constants of ZnO, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, vol. 36, issue 10, pp. 6237-6243. DOI: 10.1143/JJAP.36.6237.
29. Weißenrieder K.S., Müller J. Conductivity model for sputtered ZnO-thin film gas sensors, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 300, issue 1-2, pp. 30-41. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09471-0.
30. von Wenckstern H., Weinhold S., Biehne G. et al. Donor levels in ZnO, *Advances in Solid State Physics*, ed. by B. Kramer. Heidelberg, Berlin, Springer-Verlag, 2006, vol. 46, 2006, pp. 263-274. DOI: 10.1007/11423256_21.
31. Hoffman D.M., Pfisterer D., Sann J. et al. Properties of the oxygen vacancy in ZnO, *Applied Physics A*, 2007, vol. 88, pp. 147-151. DOI: 10.1007/s00339-007-3956-2.

The effect of deep surface acceptor states on the temperature-dependent conductivity of zinc oxide nanoparticles

N.A. Klychkov, V.V. Simakov, I.V. Sinev
Saratov State University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.906

Abstract: An experimental and theoretical study was conducted on the temperature dependence of the conductivity of zinc oxide (ZnO) layers in dry air and ethanol. The study found that the conductivity of ZnO depends non-linearly on temperature, and its type varies depending on experimental conditions. Scanning speed directly affects the type of the temperature dependence, with a local minimum in conductivity between $250 \pm 5^\circ\text{C}$ at a scanning rate of $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$. However, monotonic dependencies are observed at slower scanning rates, such as $30^\circ\text{C}/\text{min}$, and a mechanism is proposed to explain the effect of the scanning velocity on the type of dependency. This mechanism involves the process of the thermal activation of oxygen molecules to form atomic oxygen at adsorption sites. The key idea behind this mechanism is that atomic oxygen forms deeper acceptor levels on zinc oxide surfaces compared to molecular oxygen. At a high scanning rate, the relaxation time for filling the surface with adsorbed oxygen is significantly longer than the experimental time. Therefore, metastable «frozen» states of atomic forms of adsorbed oxygen appear on the surface of zinc oxide layers. As a result, metastable «frozen» states of adsorbed atoms appear on the surface of zinc oxide layers. Based on calculations using this model, we propose a method for reducing the number of nonequilibrium atomic oxygen states by heating samples in a reducing medium.

Keywords: *zinc oxide, semiconductor gas sensor, gas sensitivity at room temperature, temperature dependence of conductivity, oxygen dissociation, surface acceptor, Schottky double barrier model.*

Клычков Никита Александрович – аспирант 3-го года обучения, Институт физики ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Nikita A. Klychkov – 3rd year postgraduate student, Physics Institute, Saratov State University

Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Ilya V. Sinev – Ph. D., Docent, Material Sciences, Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2024; после рецензирования/revised: 08.10.2024; принята/accepted 11.10.2024.