

1. Formalismul ecuațiilor cvasi-chimice. Adsorpția oxigenului la suprafața și interacția acestuia cu monoxidul de carbon.

Adsorpția oxigenului la suprafața unui MOX de tip p

Legătura chimică cu caracter ionic care se poate realiza prin schimb de sarcină cu volumul materialului gaz-senzitiv se numește ionosorpție.



Ecuția (4) descrie adsorpția unei specii care are o afinitate electronică mai mare decât a materialului gaz-senzitiv. Cu alte cuvinte, fixarea speciei de oxigen pe un centru de adsorpție (S) liber conduce la realizarea unei legături chimice prin capturarea unui electron liber din volumul materialului și crearea unei stări de gol în banda de valență. Centrul de adsorpție liber poate fi ori un atom superficial, ori un defect superficial, ori o vacanță de oxigen. K_{ads} și K_{des} sunt constante de reacție. Astfel putem scrie (ecuația 5) dependentă de presiunea parțială de oxigen și concentrația de goluri în vecinătatea suprafeței, după adsorpția acestuia.

$$k_{ads}[S] \cdot p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} = k_{des}[O_{\beta S}^{-\alpha}] \cdot \widetilde{p}_S^{\alpha} \quad (5)$$

Definim raportul de acoperire ca relație dintre ionii de oxigen ionosorbiți la suprafață pe stările totale libere (ecuația 6).

$$\theta = \frac{O_{\beta S}^{-\alpha}}{[St]} \quad (6)$$

Unde concentrația totală constantă de centrul de adsorpție (ecuația 7) o definim ca suma dintre concentrația centrilor de adsorpție liberi și concentrația speciei adsorbite pe un centru de suprafață, (e.g. oxigen ionosorbit).

$$[St] = [S] + [O_{\beta S}^{-\alpha}] \quad (7)$$

Acum putem scrie legătura dintre ratele de adsorpție și cele de desorpție la suprafață prin intermediul ecuației 8.

$$k_{ads}([St] - [O_{\beta S}^{-\alpha}])p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} = k_{des}\theta[St] \cdot \widetilde{p}_S^{\alpha} \quad (8)$$

Manipulăm matematic ecuația 8 și obținem:

$$1 - \frac{[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{[St]} = \frac{k_{des}\theta[St] \cdot \widetilde{p}_S^{\alpha}}{k_{ads}p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}}[St]} \quad (9)$$

$$1 - \theta = \frac{k_{des}\theta \widetilde{p}_S^{\alpha}}{k_{ads}p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}}} \quad (10)$$

$$(1 - \theta)k_{ads}p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} = k_{des}\theta\widetilde{p}_S^{\alpha} \quad (11)$$

Definim concentrația de purtători majoritari de sarcină la suprafață (goluri) cu ajutorul relației (12):

$$\widetilde{p}_S^{\alpha} = \frac{1}{x_0}\sqrt{2}L_D p_b \left[1 - \exp\left(\frac{qV_s}{2k_B T}\right) \right] \quad (12)$$

Și putem scrie dependența dintre raportul de acoperire și concentrația de goluri din volumul materialului în directă relație cu stările totale libere, lungimea și aria zonei de acumulare de sarcină:

$$\alpha \cdot \theta \cdot [St] \cdot A = p_b x_0 A \quad (13)$$

$$\alpha \cdot \theta \cdot [St] = \frac{\widetilde{p}_S^{\alpha}}{\exp\left(\frac{qV_s}{2k_B T}\right)} x_0 \quad (14)$$

$$\alpha \cdot \theta \cdot [St] = \exp\left(-\frac{qV_s}{2k_B T}\right) \widetilde{p}_S^{\alpha} x_0 \quad (15)$$

De unde rezultă relația finală a raportului de acoperire cu specii de oxigen la suprafață și dependența de curbarea de benzi, funcție de stările totale libere:

$$\theta = \frac{\exp\left(-\frac{qV_s}{2k_B T}\right) \widetilde{p}_S^{\alpha} x_0}{[St]\alpha} \quad (16)$$

Interacția monoxidului de carbon cu speciile de oxigen de la suprafața unui

MOX de tip *p*

Considerăm că specia de oxigen ionosorbită la suprafață poate interacționa cu o altă specie (gaz reductor) prezent în atmosfera înconjurătoare (în cazul de față, monoxidul de carbon). În urma acestei interacții, vom avea drept rezultat un gaz de ardere, CO₂ eliberarea centrului de ionosorpție S și eliberarea electronului capturat anterior în banda de valență a materialului pe bază de NiO (rezultând în scăderea concentrației de goluri în vecinătatea suprafeței). Acest model este reliefat în ecuația (17):



În cazul staționar avem:

$$\frac{d[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{dt} = 0 \quad (18)$$

Manipulând favorabil ecuațiile, rezultă:

$$0 = k_{ads}[S] \cdot p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} - k_{des}[O_{\beta S}^{-\alpha}] \cdot \widetilde{p}_S^{\alpha} - k_{react}p_{CO}^{\beta}[O_{\beta S}^{-\alpha}] \quad (19)$$

De unde rezultă rata de acoperire cu specii la suprafață:

$$\theta = \frac{[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{[St]} \quad (20)$$

$$[St] = [S] + [O_{\beta S}^{-\alpha}] \quad (21)$$

$$[S] = \frac{[O_{\beta S}^{-\alpha}](1-\theta)}{\theta} \quad (22)$$

$$k_{ads} \cdot p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} \cdot \frac{[O_{\beta S}^{-\alpha}]^{(1-\theta)}}{\theta} = k_{des}[O_{\beta S}^{-\alpha}] \cdot \widetilde{p}_S^{\alpha} + k_{react} p_{CO}^{\beta} [O_{\beta S}^{-\alpha}] \quad (23)$$

$$\frac{k_{ads} p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} (1-\theta)}{\theta} = k_{des} \cdot \widetilde{p}_S^{\alpha} + k_{react} p_{CO}^{\beta} \quad (24)$$

$$k_{ads} \cdot p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} (1-\theta) = \theta \left(k_{des} \cdot \widetilde{p}_S^{\alpha} + k_{react} p_{CO}^{\beta} \right) \quad (25)$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} (1-\theta) = \theta \widetilde{p}_S^{\alpha} + \frac{k_{react}}{k_{des}} p_{CO}^{\beta} \theta \quad (26)$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} (1-\theta) = \theta \left(\widetilde{p}_S^{\alpha} + \frac{k_{react}}{k_{des}} p_{CO}^{\beta} \right) \quad (27)$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) = \widetilde{p}_S^{\alpha} + \frac{k_{react}}{k_{des}} p_{CO}^{\beta} \quad (28)$$

Relația (28) se poate descrie ca:

Creșterea lui θ : valori mari ale k_{ads} care descrie adsorpția speciei de CO din fază gazoasă, valori mari pentru \widetilde{p}_S^{α} și p_{CO}^{β} ca și parametrii direct dependenți de adsorpție. Relația dintre θ și \widetilde{p}_S^{α} în aproximația Schottky descrie influența pe care o are adsorpția unei specii care schimbă sarcină electrică cu volumul materialului asupra purtătorilor majoritari de sarcină, în cazul de față, goluri.

2. Posibilele fenomene de transport în materialele pe bază de NiO

Conductivitatea σ_{tot} a unui cristal semiconductor poate fi descrisă ca fiind suma elementelor electronice și de conductivitate ionică dacă procesele de conducție sunt considerate independente.

Senzorii de gaz pe bază de NiO funcționează de obicei la temperaturi între 200 °C și 400 °C. În acest interval aportul ionic poate fi neglijat, iar conductivitatea pentru NiO poate fi calculată după relația:

$$\sigma_{tot} = \sigma_p + \sigma_{ioni} \cong \sigma_p \quad (29)$$

Rezistența materialului în volumul omogen având conductivitatea σ_{volum} omogenă, mobilitate μ , lungime l , iar secțiunea transversală A , poate fi calculată după:

$$R_{volum} = \frac{\sigma_{volum} l}{(b \cdot d)} = \sigma_{volum} l / A \quad (30)$$

unde:

$$\sigma_{volum} = \sigma_p = p \mu_p e \quad (31)$$

unde concentrația de purtători liberi de sarcină pentru un semiconductor de tip p se poate calcula folosind relația:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D(E) (1 - f(E)) dE \quad (32)$$

unde $f(E)$ este distribuția Fermi-Dirac și $D(E)$ este densitatea de stări:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)}; D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p}{h^2}\right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (33)$$

Pentru situația în care diferența dintre E_f și E_v este mai mare sau egală cu $4kT$, concentrațiile de purtători majoritari de sarcină (goluri), pot fi approximate prin:

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_f}{kT}\right) \quad (34)$$

$$\text{unde: } N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

În cazul materialelor gaz-senzitive de tip NiO, efectele expunerii la monoxid de carbon asupra lucrului de extracție, au indicat procese de transfer de sarcină foarte pronunțate care însă nu se reflectă în schimbările de rezistență electrică ale stratului senzitiv. Această constatare experimentală trebuie privită cu atenție dat fiind faptul că materialele oxidice cu conducție de tip p sunt mult mai puțin utilizate ca materiale gaz-senzitive pentru senzori de gaze chemo-rezistivi, decât materialele oxidice cu conducție de tip n . O primă explicație a fost propusă ținând cont de faptul că adsorbția oxigenului determină apariția unui strat de acumulare la suprafața oxidului de Nichel, iar dacă privim circuitul echivalent al stratului senzitiv ca un circuit paralel de rezistențe corespunzând stratului de acumulare de la suprafața cristalitelor (mici ca valoare) și ale volumului (mari), putem observa că rezistențele care se modifică, cele ale stratului de suprafață, sunt cele mici și că impactul în rezistența totală a stratului va fi redus. În cazul materialelor cu conducție de tip n întâlnim exact situația opusă, deoarece rezistențele corespunzătoare stratului de suprafață, în cazul lor, strat de sărăcire, sunt mult mai mari decât rezistențele neafectate de efectele de suprafață cu care sunt înseriate.

Există două tipuri de mecanisme de transport în astfel de oxizi metalici semiconductori: Teoria difuziei și teoria emisiilor termoelectronice.

Teoria difuziei. Dacă lățimea barierei $2 \cdot x_0$ este mult mai mare decât calea medie liberă a golurilor λ ($\lambda \gg x_0$), densitatea de curent j este dată de:

$$j = \sigma(x) \cdot \left(-\frac{dV(x)}{dx} \right) + q \cdot D \cdot \left(\frac{dp(x)}{dx} \right) \quad (35)$$

unde $V(x)$ reprezintă potențialul electrostatic și $p(x)$ densitatea golurilor la distanța x de la interfața. $\sigma(x)$ este conductivitatea locală și D :

$$D = k_B T \frac{\mu_{volum}}{q} \quad (36)$$

D reprezintă coeficientul de difuzie al golurilor, unde μ_{volum} este mobilitatea purtătorilor/golurilor în volum și q este sarcina electrică. După integrarea Ecuației (35), se obține, în cazul împărțirii cu zero, următoarea formulă pentru conductanța G . Trebuie să ținem cont că această formulă este valabilă numai dacă qV_s este cel puțin mai mare decât $k_B T$. În acest caz, distribuția Fermi-Dirac este înlocuită de către distribuția Boltzmann, valabilă pentru toate valorile de curbare de bandă la suprafața qV_s

$$G_{dif} = \text{aria} \cdot \left(\frac{q^2 p_{volum} \mu_{volum}}{k_B T} \right) \cdot \sqrt{\frac{q p_{volum} V_s}{2\epsilon}} \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{2k_B T}\right) \quad (37)$$

Aria din Ecuația 36 este o constantă cu dimensiunea de m^2 și reprezintă suprafața efectivă văzută de goluri în timp ce traversează de la un cristalit la altul.

Teoria emisiilor termoelectronice. Prezenta teorie se aplică în cazul în care drumul liber mediu al golurilor $\lambda \geq 2 \cdot x_0$ (care este lățimea de barieră de potențial). Conform acestui model, doar golurile care posedă o energie cinetică mai mare decât înălțimea barierei se pot deplasa peste bariera de potențial de la suprafață. Curentul net este proporțional cu diferența fluxurilor de goluri care traversează de la stânga la dreapta și, respectiv, de la dreapta la stânga, în raport cu sensul liniilor de câmp.

$$j = q \cdot p_{volum} \cdot \widetilde{v}_{ter} \cdot \left(\exp\left(-\frac{qV_{s2}}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{qV_{s1}}{2k_B T}\right) \right) \quad (38)$$

unde:

$$\widetilde{v}_{ter} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \cdot m^*}} \quad (39)$$

reprezintă viteza medie a golurilor cu masa efectivă m^* în direcția normală la suprafața geometrică.

Comparând relația 38 cu relația 39 se poate concluziona că G_{termo} este proporțional cu p_s .

$$G_{termo} = a_{ria} \cdot \left(\frac{q}{k_B T}\right) \cdot q \cdot p_{volum} \cdot \widetilde{v}_{ter} \cdot \exp\left(-\frac{qV_s}{2k_B T}\right) \quad (40)$$

$$p_s = p_{volum} \left(\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad (41)$$

$$G_{termo} \cong p_s \quad (42)$$

În consecință dependența legii putere a p_s este strict legată de concentrația de gaz de test și poate fi măsurată cu ajutorul variațiilor de rezistență electrică.