



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ  
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

## Моделирование электронной структуры и сенсорных свойств наноструктурированных смешанных оксидов

Аспирант:

*Курмангалеев К. С.*

Научный

руководитель:

*Трахтенберг Л. И*

*д. ф.-м. н., профессор*

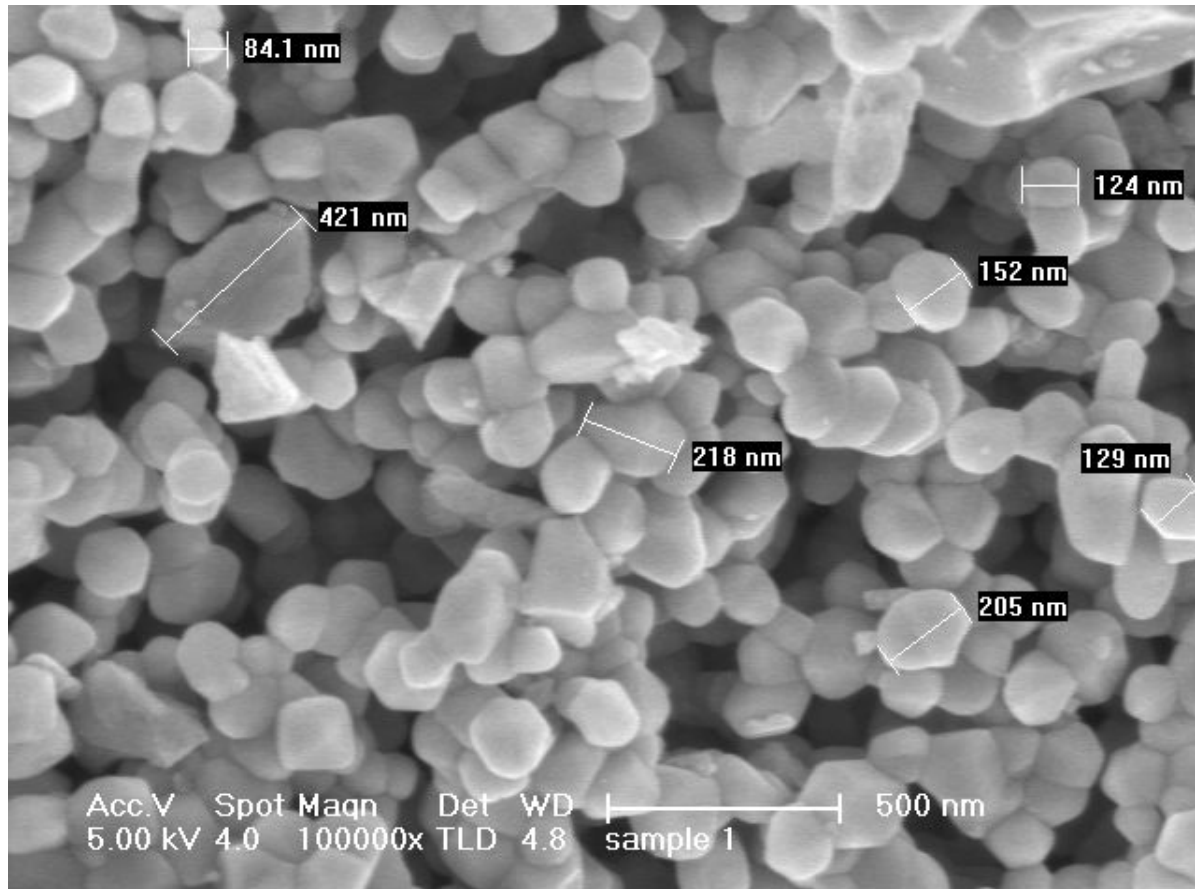
# Цель исследования

Построение математической модели сенсорных слоев, адекватно описывающей закономерности работы полупроводниковых датчиков на основе бинарных нанокomпозиционных систем.

## Задачи

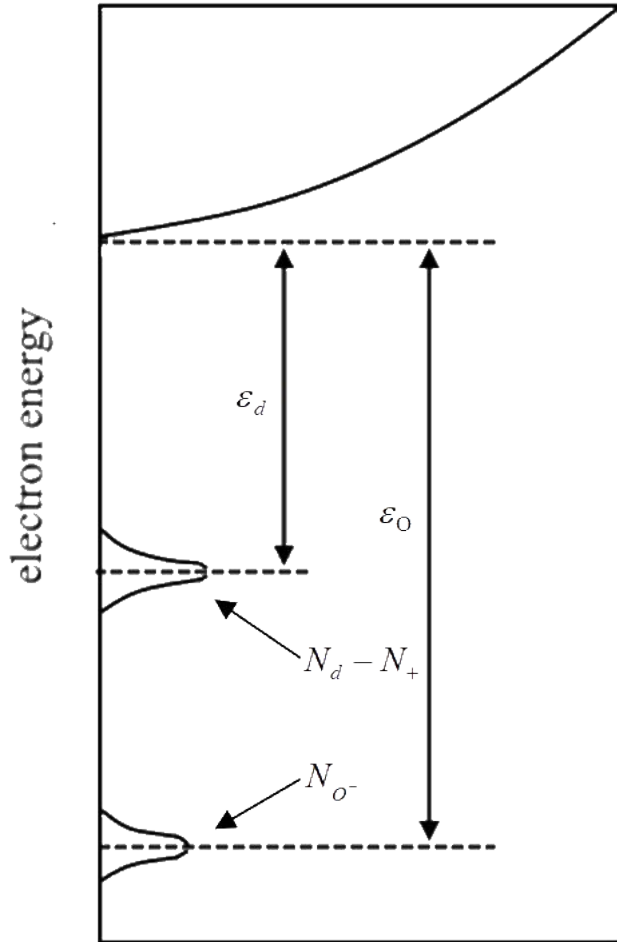
1. Моделирование распределения электронной плотности в однокомпонентных наноструктурированных полупроводниковых системах с учетом физико-химических процессов на поверхности наночастиц.
2. Определение экспериментальными и квантово-химическими методами параметров электрофизических и физико-химических процессов, протекающих в сенсорной системе.
3. Моделирование распределения электронной плотности в двухкомпонентных наноструктурированных полупроводниковых системах.
4. Сенсорный эффект в одно- и двухкомпонентных наноразмерных системах. Сопоставление теории с экспериментальными данными на примере

# СЭМ-изображение чувствительной плёнки $\text{In}_2\text{O}_3$



**Средний размер наночастиц - 70 nm**

# Механизм сенсорного эффекта



Модель зонной  
диаграммы оксида  
индия.

Реакция  $\text{O}^{\text{ad}} + \text{e}^- = \text{O}^{(-)\text{ad}}$  уменьшает проводимость системы.

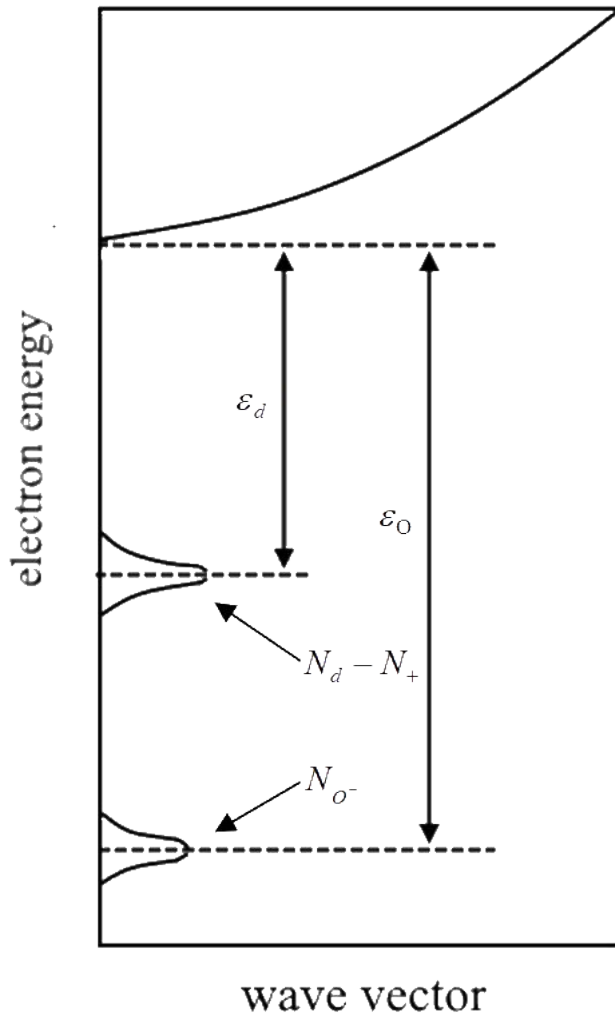
Восстановительные газы ( $\text{H}_2$ , ...) реагируют с ионами кислорода ( $\text{H}_2^{\text{ad}} + \text{O}^{(-)\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^{\text{des}} + \text{e}^-$ ), электроны освобождаются и переходят в зону проводимости. Проводимость растет – сенсорный эффект.

**Чувствительность сенсора –**

$$\Theta(P_{\text{H}_2}, T) = \frac{n_c(P_{\text{H}_2}, T)}{n_c(0, T)}$$

$n_c$  - равновесная концентрация электронов в зоне проводимости

# Почему можно использовать статистическое описание?



Плотность электронов в зоне проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3$

$$n_c \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

На одну наночастицу диаметром  $l = 100$  нм приходится

$$(\pi/6)l^3 n_c \approx 10^3 - 10^4 \text{ электронов.}$$

**Часть электронов находится на поверхности.**

# Как электроны распределяются по уровням энергии?

Большой термодинамический потенциал  $\Omega_c$

Концентрация электронов в каждой из подсистем

$$\Omega_c$$

- потенциал электронов в зоне проводимости

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

$$\Omega_+$$

- потенциал электронов на кислородных ловушках

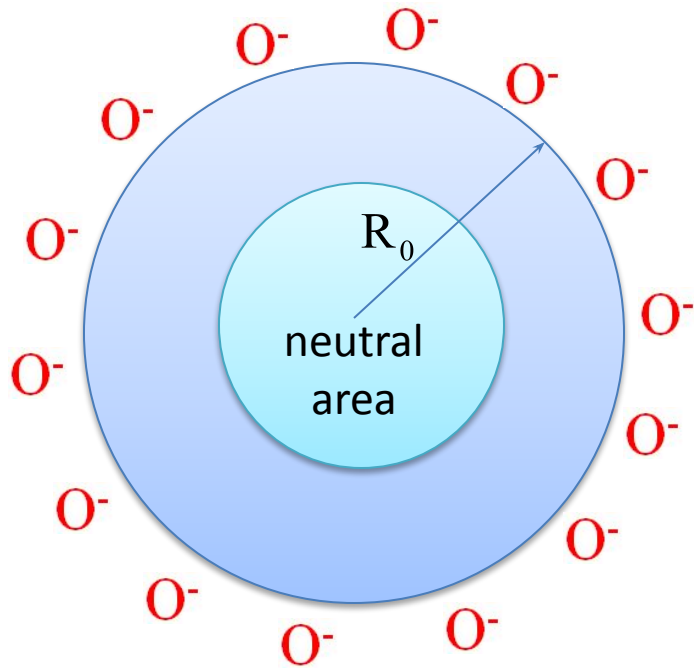
$$n_+(r) = \frac{n_d}{1 + 2\exp\left(\frac{\varepsilon_d + \varphi(r) + \mu}{k_B T}\right)} \quad (5)$$

$$\Omega_{O^-}$$

- потенциал электронов на донорных вакансиях

$$N_{O^-} = \frac{N_O}{1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon_O - \mu}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

# Электрическое поле внутри наночастицы



$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} n(r) \quad (7)$$

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

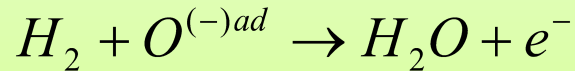
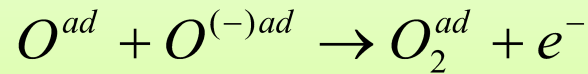
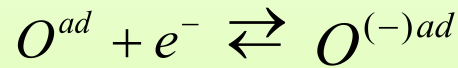
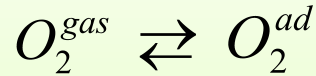
**Граничные условия**

$$\left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=R_0} = -\frac{N_{O^-}}{\varepsilon R_0^2} \quad \left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=R_0+d} = 0 \quad \left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (8)$$

**Условие электронейтральности**

$$N_{O^-} = 4\pi \int_0^{R_0} dr r^2 [n_+(r) - n_c(r)] \quad (9)$$

# Кинетические уравнения сенсорного процесса в стационарном режиме



$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = K_{O_2}^{ad} \left( 1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right) - K_{O_2}^{des} n_{O_2} + K_{rec} (n_O^2 - n_O n_{O^-}) - K_{dis} n_{O_2} \left( 1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right)^2 = 0$$

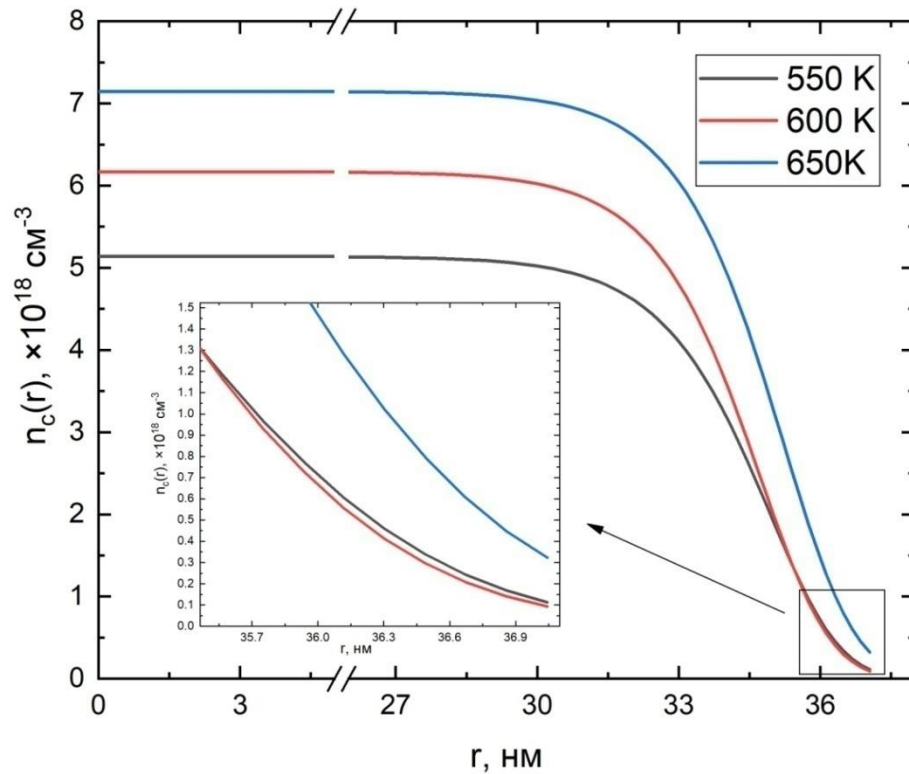
$$\frac{dn_O}{dt} = -2K_{rec} (n_O^2 - n_O n_{O^-}) + 2K_{dis} n_{O_2} \left( 1 - \frac{n_{O_2} + n_O}{n_{O_2}^{lim}} \right)^2 - K_{H_2O} \tilde{n}_{H_2} n_{O^-} = 0$$

$$\frac{dn_{O^-}}{dt} = k_{cap} (n_O - n_{O^-}) - K_{rec} (n_O - n_{O^-}) n_{O^-} - K_{ret} n_{O^-} - K_{H_2O} \tilde{n}_{H_2} n_{O^-} = 0$$

$n_{O_2}$ ,  $n_O$ ,  $n_{O^-}$  – стационарные концентрации молекул, атомов и ионов кислорода



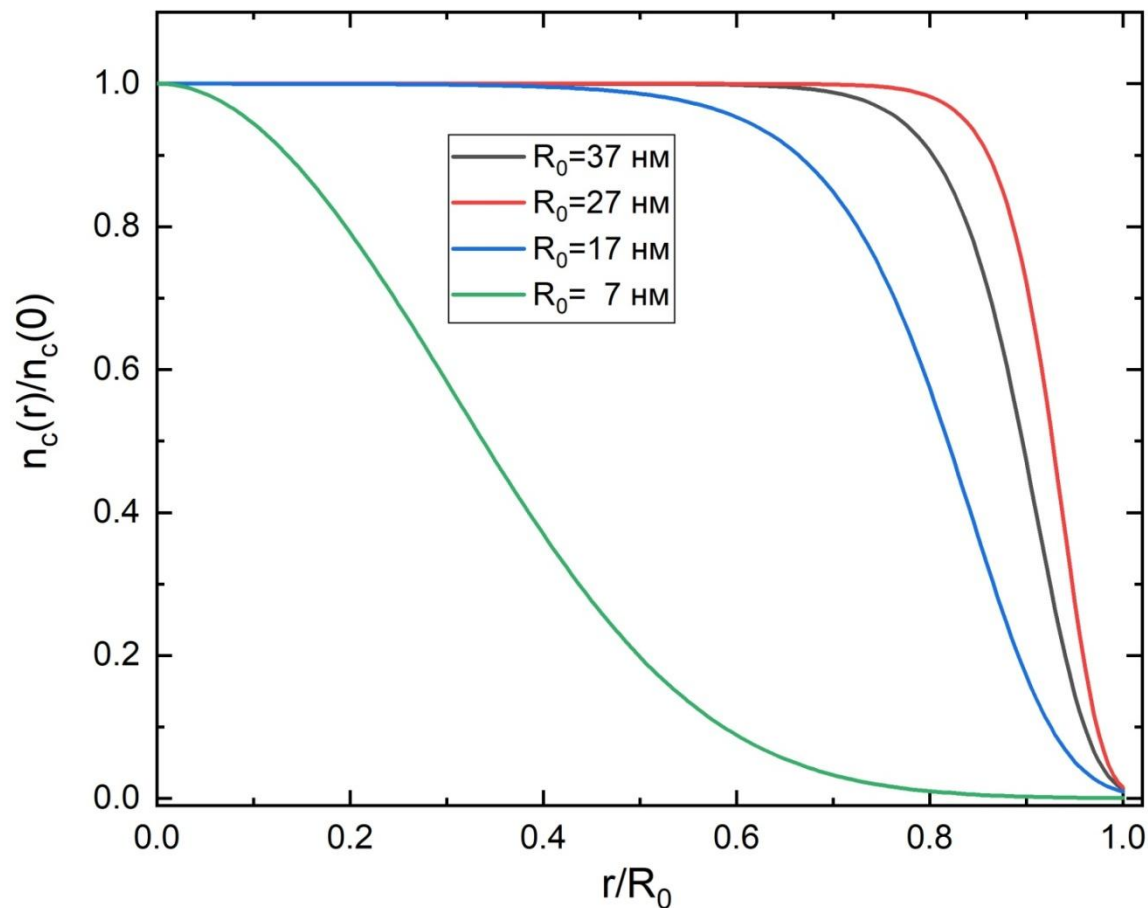
# Радиальная зависимость плотности электронов проводимости в наночастице $\text{In}_2\text{O}_3$



Радиальная зависимость плотности электронов проводимости для **разных температур** при радиусе наночастицы  $R_0 = 37 \text{ нм}$ . Энергия связи электрона на адсорбированном атоме  $\text{O}^-$  -  $\varepsilon_O = 0.54 \text{ эВ}$ .

**Вставить картинку с водородом**

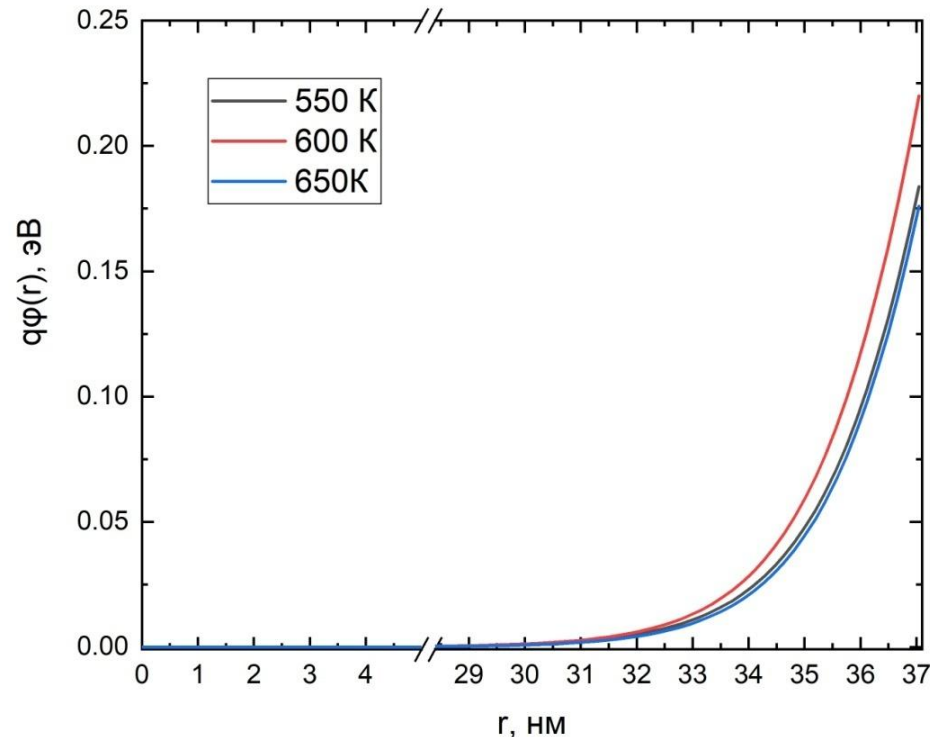
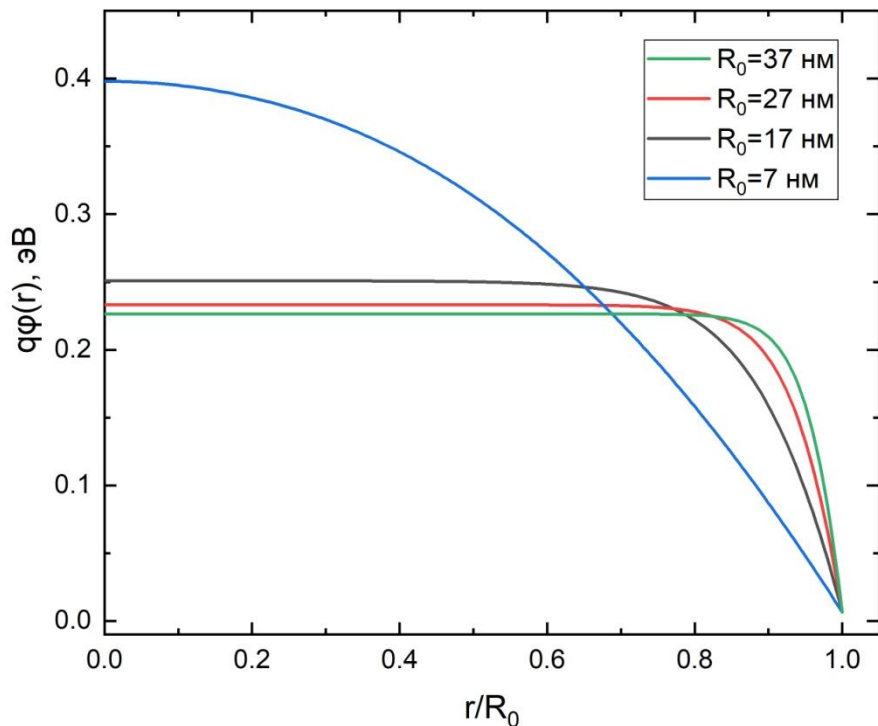
# Радиальная зависимость плотности электронов проводимости в наночастице $\text{In}_2\text{O}_3$



Вставить картинку с водородом

Зависимость относительной плотности электронов проводимости от **расстояния от центра** ( $r/R_0$ ) для **разных радиусов**  $R_0$  наночастиц при температуре  **$T = 600$  К.**

# Электростатический потенциал внутри наночастицы в $\text{In}_2\text{O}_3$

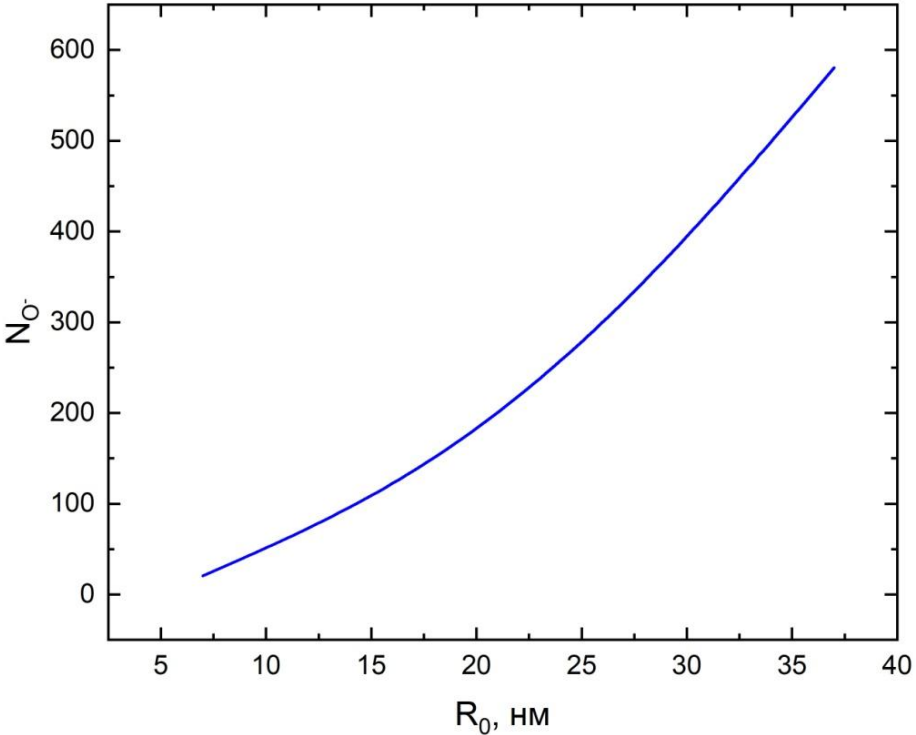


Привести величину поля и нарисовать электрическое поле

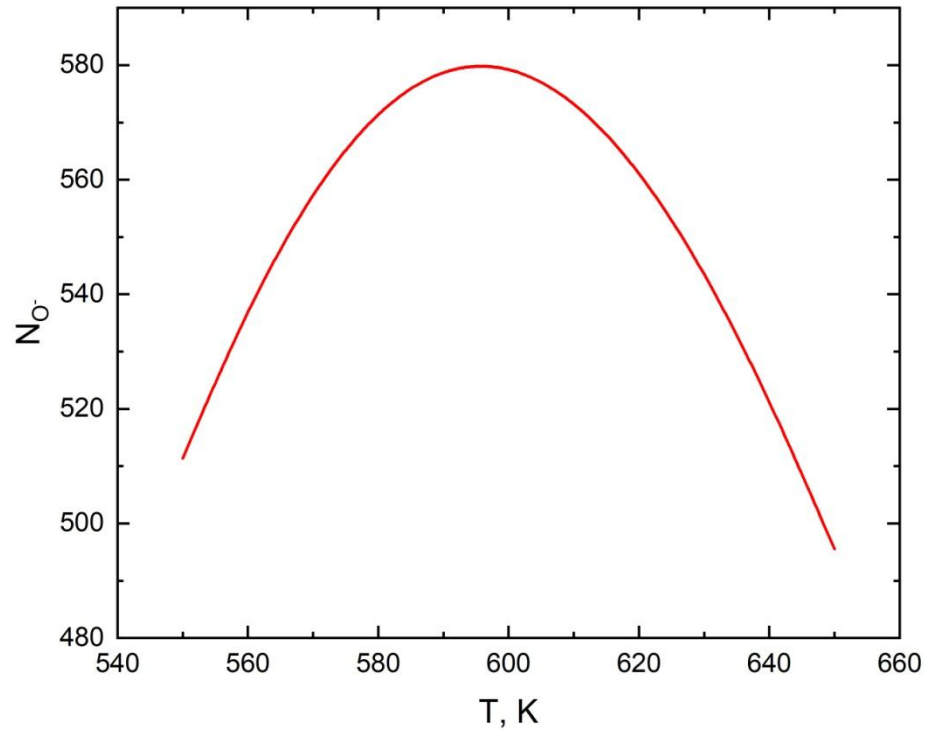
Э. п. при температуре  $T = 600$  К для различных радиусов наночастиц.

Э. п. при радиусе наночастицы 37 нм для различных температур.

# Число зарядов на поверхности

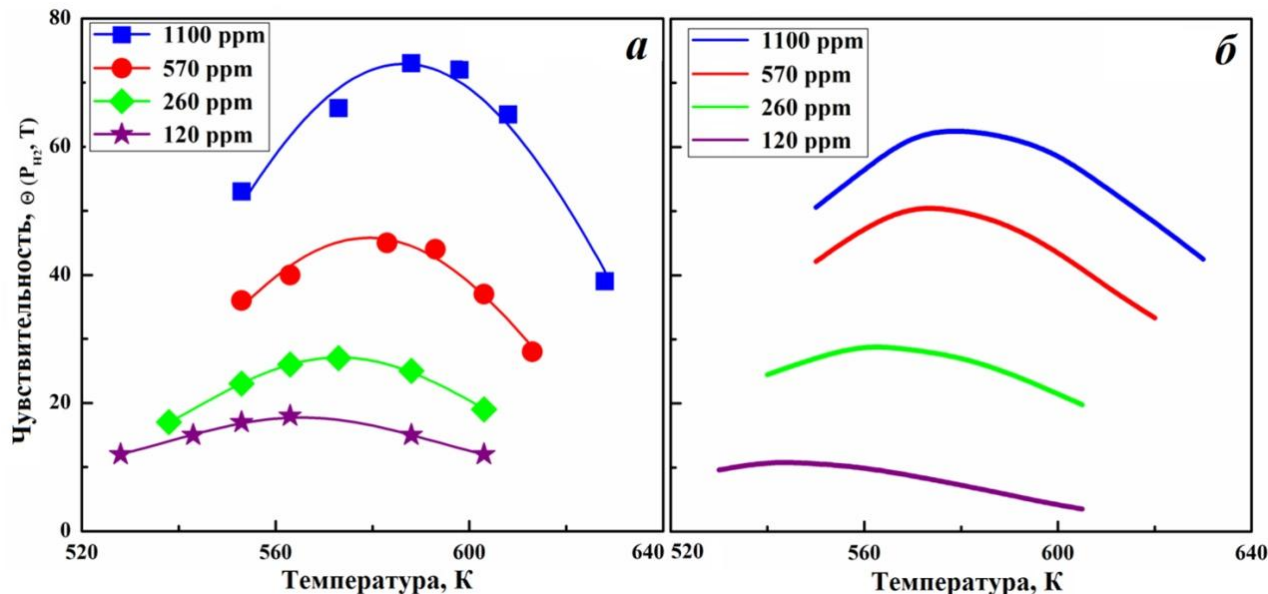


Зависимость числа  
поверхностных зарядов от  
**радиуса** наночастицы при  
**температуре 600 К.**



Зависимость числа  
поверхностных зарядов от  
**температуры** при **радиусе**  
наночастицы **37 нм.**

# T-зависимость отклика сенсора $\text{In}_2\text{O}_3$ на водород



Экспериментальная (а) и теоретическая (б) зависимости чувствительности  $\text{In}_2\text{O}_3$  сенсора от температуры для различных концентраций водорода.

## Причины некоторого несоответствия:

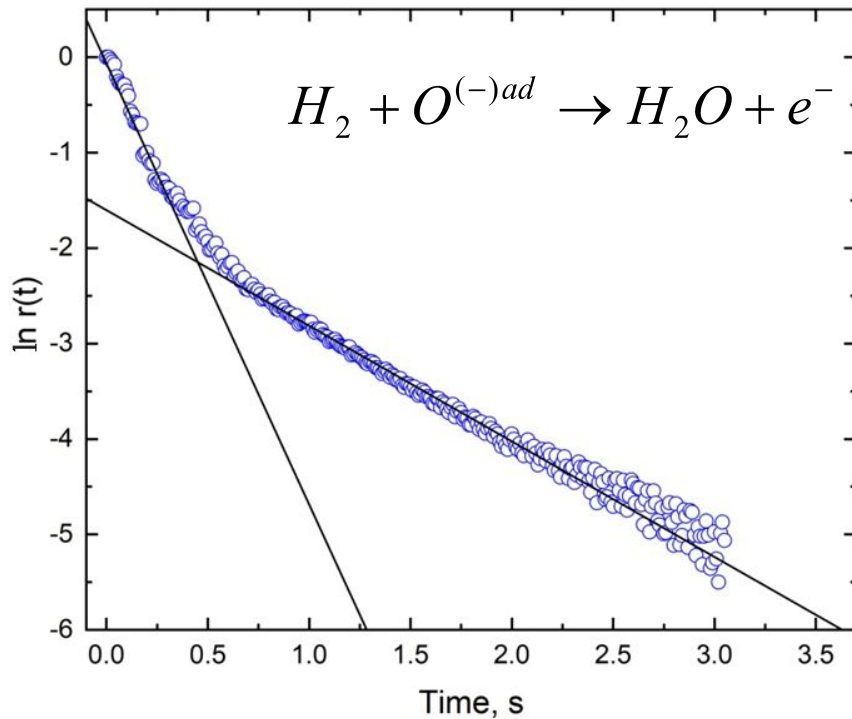
1. Использован **средний радиус наночастиц** вместо **разброса частиц по размерам**;
2. Вычисления проводились для **сферических наночастиц**.

**Bodneva V.L., Ilegbusi O.J., Kozhushner M.A., Kurmangaleev K.S., Posvyanskii V.S., Trakhtenberg L.I. Modeling of sensor properties for reducing gases and charge distribution in nanostructured oxides: A comparison of theory with experimental data // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2019. - V. 287, № 15. - P. 218-224.**

# Параметры, используемые при расчёте отклика сенсора $\text{In}_2\text{O}_3$ на водород

Экспериментальные и расчётные данные	Подобранные коэффициенты
$\chi = 1.5$	$\varepsilon_{dis}^{(1)} = 1.43 \text{ эВ}$
$\varepsilon_d = 0.2 \text{ эВ}$	$\alpha_{O_2}^{(1)} = 2.2 \times 10^{-7} \times T^2 - 2.29 \times 10^{-4} \times T + 0.06$
$n_d = 1.48 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$v_{ret} = 2.6 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$
$\tilde{n}_{O_2} = 7.76 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$	$\varepsilon_{ret} = 0.544 \text{ эВ}$
$v_{O_2}^{(1,2)} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$K_{rec(1)} = 9.5 \times 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$
$v_{O-O}^{(1)} = 2.66 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$K_O = 6.13 \times 10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$
$\varepsilon_{des}^{(1)} = 0.79 \text{ эВ}$	
$n_{O_2}^{lim(1)} = 4.28 \times 10^{17} \text{ м}^{-2}$	
$k_{cap}(T) = 3.508 + 0.0135 \times T - 1.1 \times 10^{-5} \times T^2 \text{ с}^{-1}$	
$K_{H_2O}(T) = 1.64739 \times 10^{-22} - 1.43917 \times 10^{-20} \times 0.99^T \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$	

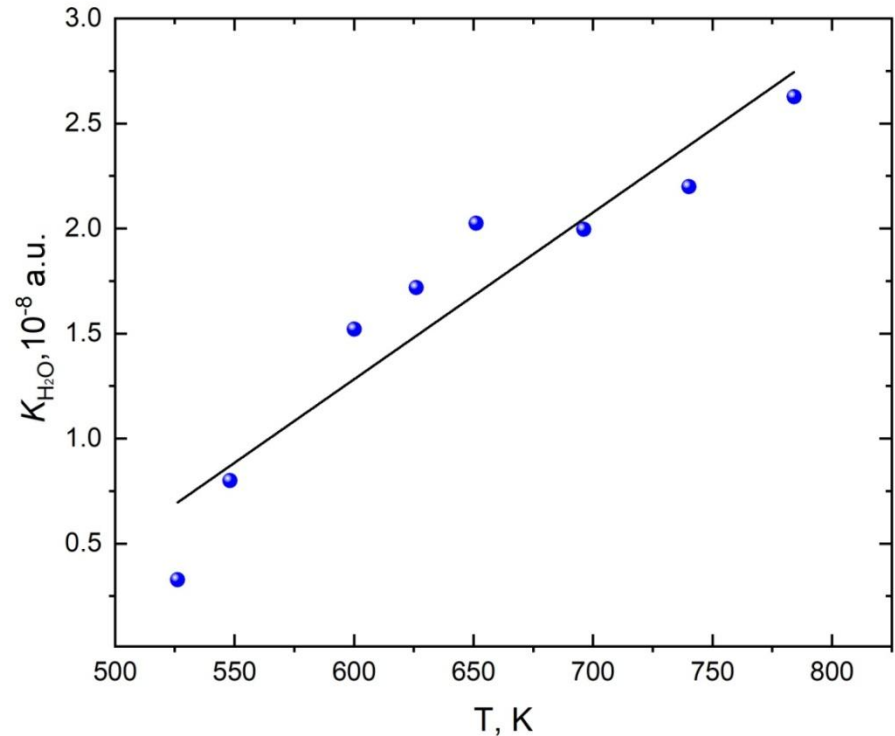
## Кинетика сопротивления при напуске водорода



Кинетика сопротивления плёнки  $In_2O_3$  после напуска водорода. Температура - 400 °С.

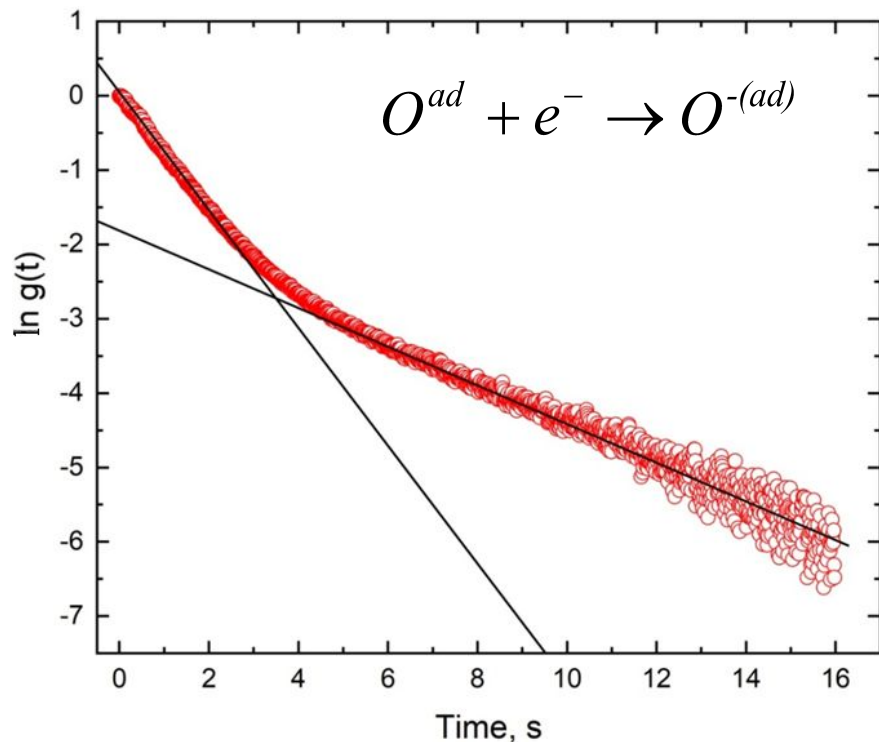
$$r(t) = \frac{R(t) - R(\infty)}{R(t_0) - R(\infty)}, \text{ где } R(t) - \text{сопротивление в момент времени } t, R(\infty) - \text{установившееся сопротивление,}$$

$R(t_0)$  – сопротивление в момент напуска водорода

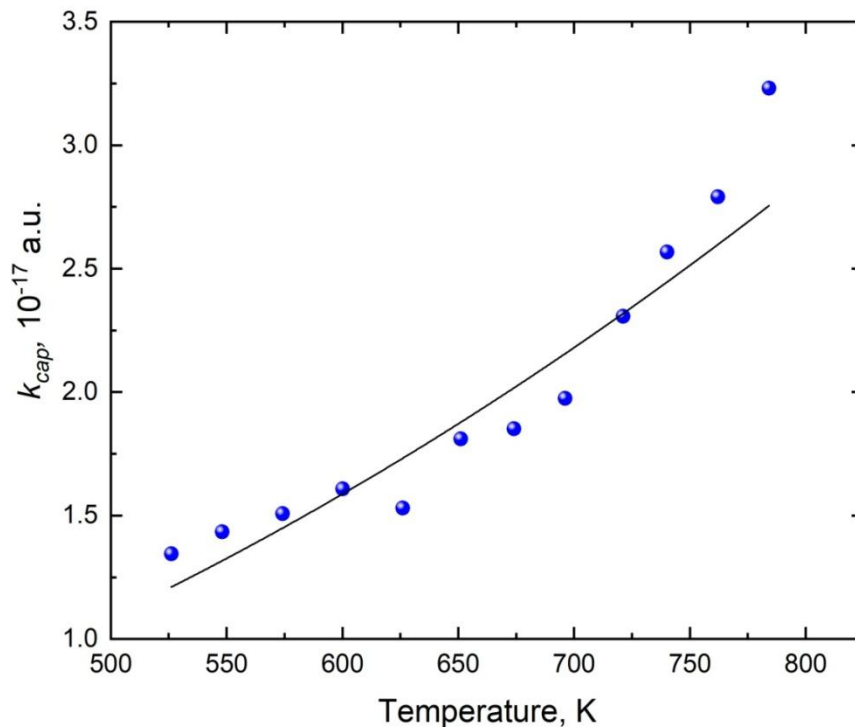


$T$ -зависимость константы скорости  $K_{H_2O}$  реакции водорода с анионами кислорода с образованием молекулы воды .

## Кинетика проводимости при напуске кислорода



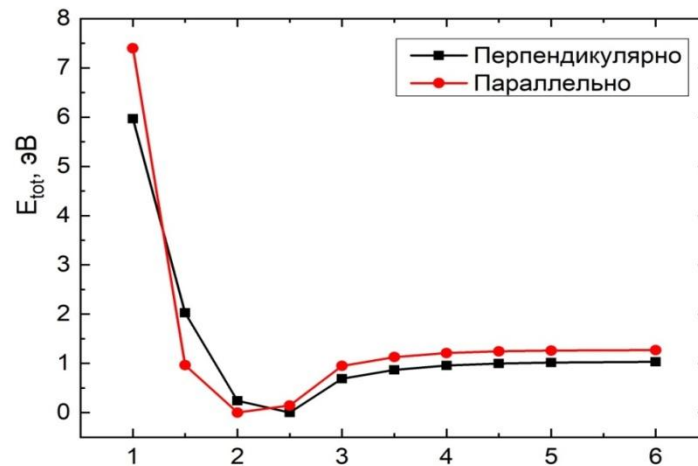
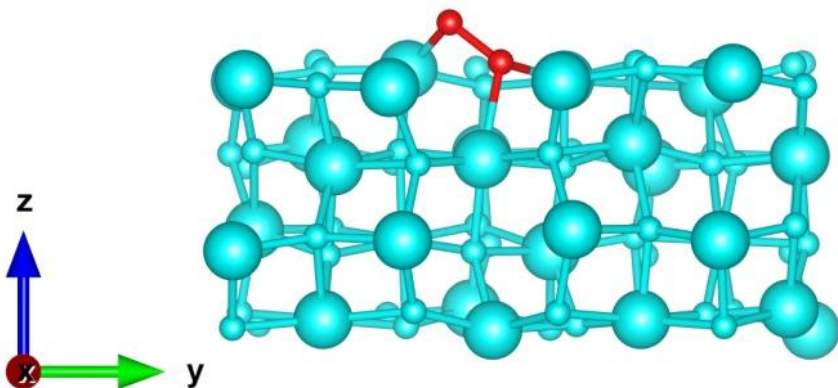
Кинетика проводимости плёнки  $\text{In}_2\text{O}_3$  после напуска кислорода. Температура -  $400^\circ\text{C}$ .



$T$ - зависимость константы скорости  $k_{\text{capr}}$  захвата электрона проводимости адсорбированными атомами кислорода.



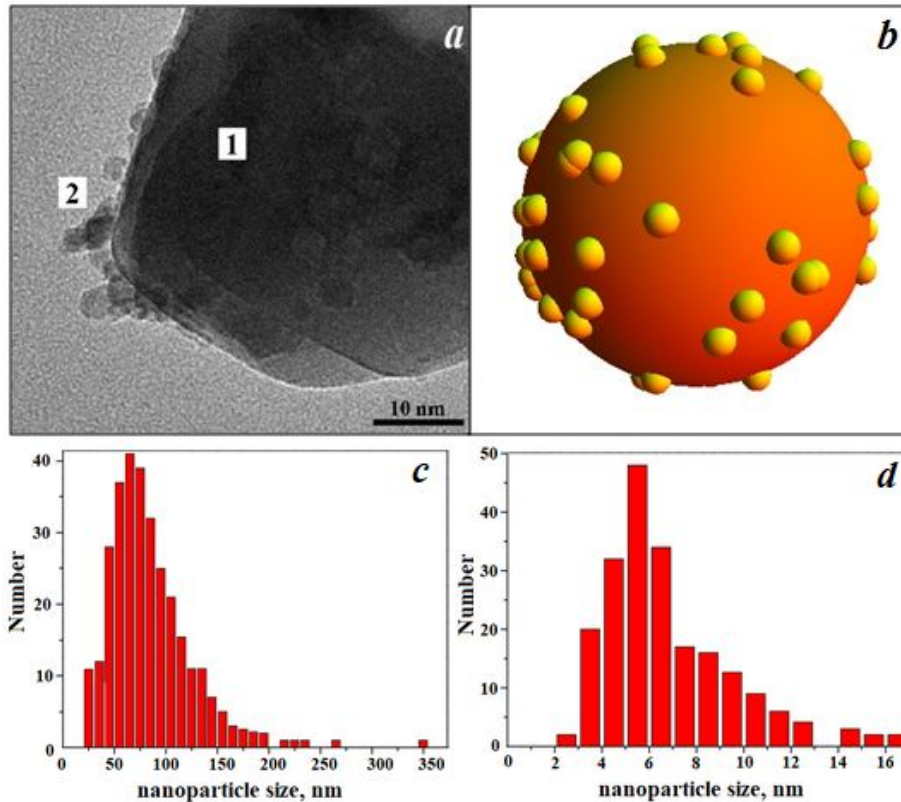
## Адсорбция $O_2$ на поверхность $In_2O_3$ (011)



Зависимость полной энергии системы «пластина +  $O_2$ » от расстояния между свободной молекулой кислорода и пластиной.

Расчёт энергии адсорбции основан на теории функционала плотности методом псевдопотенциала в базисе плоских волн с энергией обрезки 680 эВ, в обобщенном градиентном приближении с PBE обменно-корреляционным функционалом. Схема  $k$ -сетки, построенная по методу Монкхорста-Пака, имеет размеры  $6 \times 6 \times 1$ . Все процессы оптимизации проводились до тех пор, пока силы, действующие на ионы, не становились меньше  $0.03$  эВ/Å., Михайлова Т.Ю., Трахтенберг Л.И. Хемосорбция кислорода на поверхности нанокристалла  $In_2O_3$  // Неорганические материалы. - 2020. - Т. 56, № 11. - С. 1199-1207.

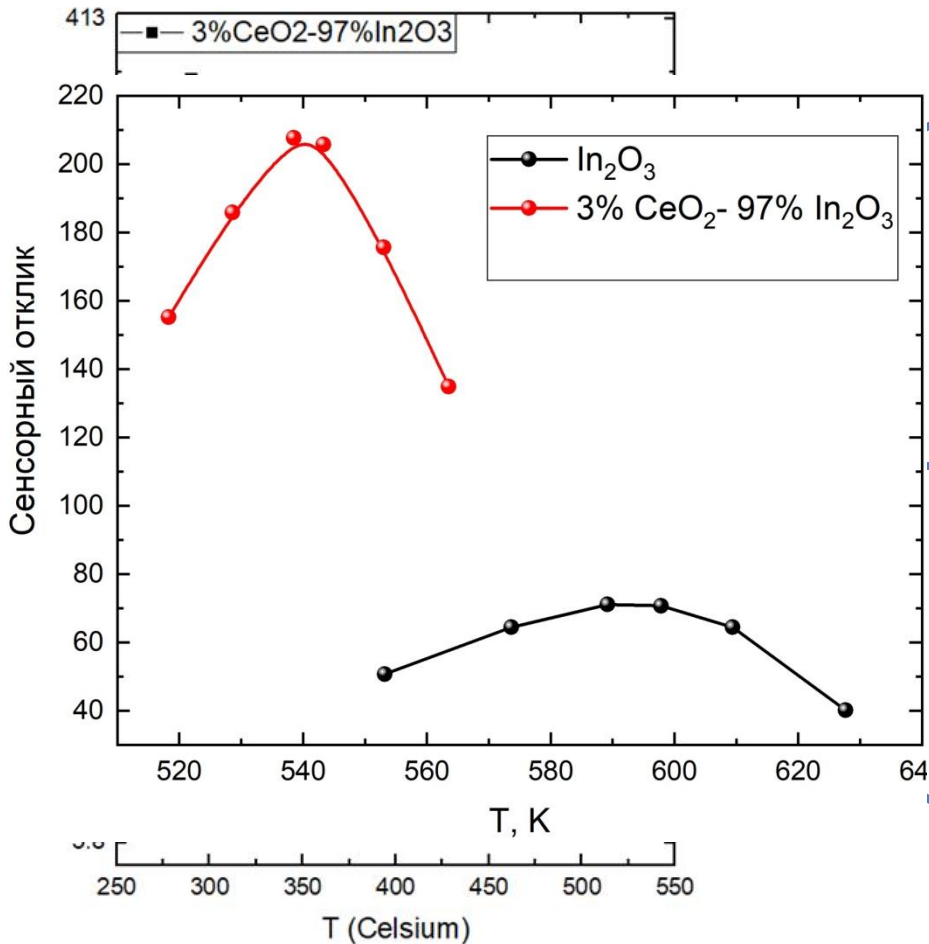
# ПЭМ-изображение тонкой плёнки 3% CeO<sub>2</sub> - 97% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



1 – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – CeO<sub>2</sub>; (b) схематичное представление элемента плёнки (the ratio of their radii is one to twelve); (c) and (d) – распределение размеров частиц оксида индия (c) и оксида церия (d) в композите 3% CeO<sub>2</sub> - 97% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**K.S. Kurmangaleev, M.I. Ikim, M.A. Kozhushner, L.I. Trakhtenberg,**  
*Electron distribution and electrical resistance in nanostructured mixed oxides*  
*CeO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Applied Surface Science, 2021, V. 546, P. 149011*

Написать заглавие и убрать картинку с сопротивлением



~~Образование гетероперехода  $\text{CeO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$   
 $A_{\text{выхода}}(\text{In}_2\text{O}_3) = 4.3 \text{ эВ}$   
меньше по сравнению  
 $A_{\text{выхода}}(\text{CeO}_2) = 4.8 \text{ эВ}$~~

~~Прерывание перколяционных путей по наночастицам  $\text{In}_2\text{O}_3$~~

Перетекание атомов кислорода с нанокластеров  $\text{CeO}_2$  на поверхность наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$

# Кинетические уравнения сенсорного процесса двухкомпонентной системы в стационарном режиме

$$\frac{dn_{O_2}^{(1)}}{dt} = K_{O_2}^{ad(1)} \left( 1 - \frac{n_{O_2}^{(1)} + n_O^{(1)}}{n_{O_2}^{lim(1)}} \right) - K_{O_2}^{des(1)} n_{O_2}^{(1)} + K_{rec(1)} ((n_O^{(1)})^2 - n_O^{(1)} n_{O^-}) - K_{dis(1)} n_{O_2}^{(1)} \left( 1 - \frac{n_{O_2}^{(1)} + n_O^{(1)}}{n_{O_2}^{lim(1)}} \right)^2 = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dn_O^{(1)}}{dt} = -2K_{rec(1)} ((n_O^{(1)})^2 - n_O^{(1)} n_{O^-}) + 2K_{dis} n_{O_2}^{(1)} \left( 1 - \frac{n_{O_2}^{(1)} + n_O^{(1)}}{n_{O_2}^{lim(1)}} \right)^2 + K_O n_O^{(2)} (n_{O_2}^{lim(1)} - (n_{O_2}^{(1)} + n_O^{(1)})) - K_{H_2O} \tilde{n}_{H_2} n_{O^-} = 0$$

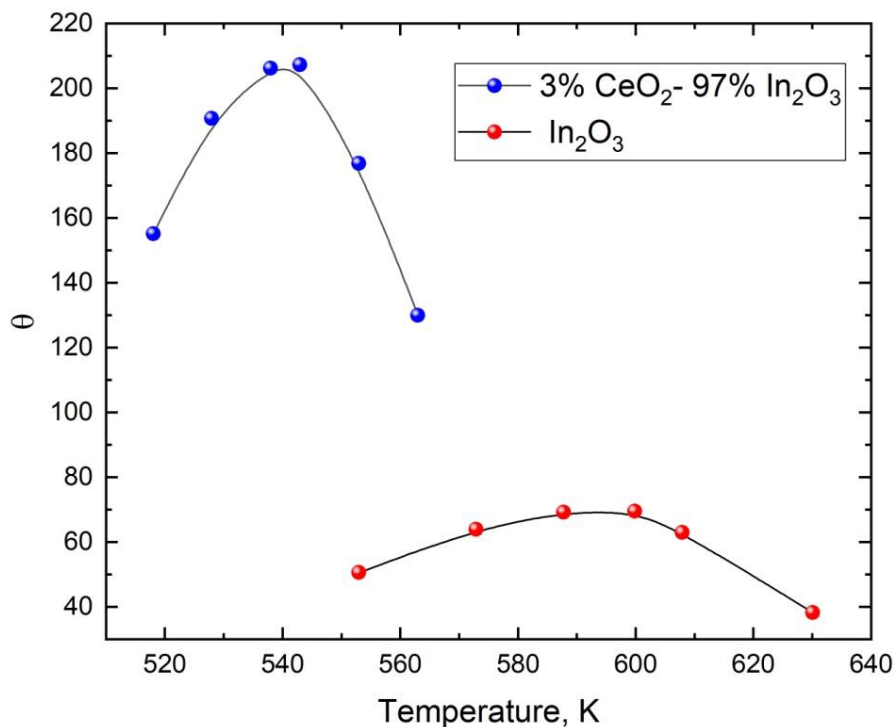
$$\frac{dn_{O^-}}{dt} = k_{cap} (n_O^{(1)} - n_{O^-}) - K_{rec(1)} (n_O^{(1)} - n_{O^-}) n_{O^-} - K_{ret} n_{O^-} + K_O n_O^{(2)} (n_{O_2}^{lim(1)} - (n_{O_2}^{(1)} + n_O^{(1)})) - K_{H_2O} \tilde{n}_{H_2} n_{O^-} = 0$$

$$\frac{dn_{O_2}^{(2)}}{dt} = K_{O_2}^{ad(1)} \left( 1 - \frac{n_{O_2}^{(2)} + n_O^{(2)}}{n_{O_2}^{lim(2)}} \right) - K_{O_2}^{des(2)} n_{O_2}^{(2)} + K_{rec(2)} (n_O^{(2)})^2 - K_{dis(2)} n_{O_2}^{(2)} \left( 1 - \frac{n_{O_2}^{(2)} + n_O^{(2)}}{n_{O_2}^{lim(2)}} \right)^2 = 0 \quad (13)$$

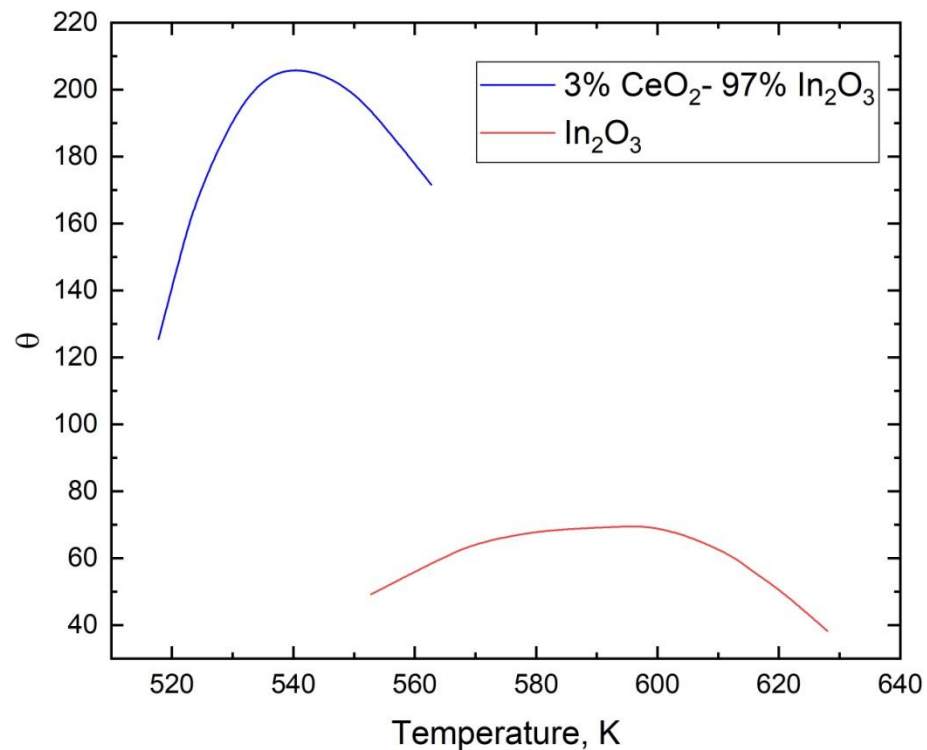
$$\frac{dn_O^{(2)}}{dt} = -2K_{rec} (n_O^{(2)})^2 + 2K_{dis} n_{O_2}^{(2)} \left( 1 - \frac{n_{O_2}^{(2)} + n_O^{(2)}}{n_{O_2}^{lim(2)}} \right)^2 - K_O n_O^{(2)} (n_{O_2}^{lim(1)} - (n_{O_2}^{(1)} + n_O^{(1)})) = 0$$

# Сенсорный эффект в бинарной системе $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$

## Эксперимент



## Теория



Полученные результаты указывают на спилловер | кислорода на поверхность наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  с контактирующими с ними нанокластерами  $\text{CeO}_2$ .

# Параметры, используемые при расчёте отклика сенсора CeO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на водород

Экспериментальные и расчётные данные	Подобранные коэффициенты
$\chi = 1.5$	$\varepsilon_{dis}^{(1)} = 1.43 \text{ эВ}$
$\varepsilon_d = 0.2 \text{ эВ}$	$\varepsilon_{dis}^{(2)} = 0.014 \text{ эВ}$
$n_d = 1.48 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\varepsilon_{des}^{(2)} = 0.082 \text{ эВ}$
$\tilde{n}_{O_2} = 7.76 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$	$\alpha_{O_2}^{(1)} = 2.2 \times 10^{-7} \times T^2 - 2.29 \times 10^{-4} \times T + 0.06$
$v_{O_2}^{(1,2)} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$\alpha_{O_2}^{(2)} = 4.3 \times 10^{-4}$
$v_{O-O}^{(1)} = 2.66 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$	$v_{ret} = 2.6 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$
$\varepsilon_{des}^{(1)} = 0.79 \text{ эВ}$	$\varepsilon_{ret} = 0.544 \text{ эВ}$
$n_{O_2}^{lim(1)} = 4.28 \times 10^{17} \text{ м}^{-2}$	$K_{rec(1)} = 9.5 \times 10^{-18} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$
$n_{O_2}^{lim(2)} = 6.43 \times 10^{11} \text{ м}^{-2}$	$K_{rec(2)} = 9.5 \times 10^{-19} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$
$k_{cap}(T) = 3.508 + 0.0135 \times T - 1.1 \times 10^{-5} \times T^2 \text{ с}^{-1}$	$K_O = 6.13 \times 10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$
$K_{H_2O}(T) = 1.64739 \times 10^{-22} - 1.43917 \times 10^{-20} \times 0.99^T \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$	

## Выводы и результаты

- 1.** Найденны зависимости электронной плотности в наночастицах в однокомпонентных полупроводниковых системах от внешних условий, в которых находится чувствительный элемент: температура, концентрация адсорбированного кислорода и анализируемого газа.
- 2.** В рамках теории функционала плотности получены параметры сенсорной системы: теплота адсорбции, энергия активации адсорбции, валентная частота колебания связи в молекуле кислорода, которые позволяют описать процессы, происходящие при адсорбции молекулярного кислорода на поверхность оксида индия (011).
- 3.** Получено распределение электронной плотности в двухкомпонентных полупроводниковых системах при различных температурах, радиусах наночастиц и концентрациях компонентов с учетом физико-химических процессов на поверхности наночастиц.
- 4.** Найденны теоретические зависимости сенсорного эффекта в одно- и двухкомпонентных наноразмерных системах от температуры. Получено согласие теории с экспериментальными данными на примере чувствительности к водороду систем на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ .



## Список работ, опубликованных по теме диссертации

- *Bodneva V.L., Ilegbusi O.J., Kozhushner M.A. , Kurmangaleev K.S., Posvyanskii V.S., Trakhtenberg L.I. Modeling of sensor properties for reducing gases and charge distribution in nanostructured oxides: A comparison of theory with experimental data // Sensors and Actuators B: Chemical. - 2019. - V. 287, № 15. - P. 218-224.*
- *Курмангалеев К.С., Кожушнер М.А. , Трахтенберг Л.И. Электрическое сопротивление структурированных на наноуровне бинарных оксидов  $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Химическая физика. - 2020. - Т. 39, № 11. - С. 89-92.*
- *Курмангалеев К.С., Михайлова Т.Ю., Трахтенберг Л.И. Хемосорбция кислорода на поверхности нанокристалла  $\text{In}_2\text{O}_3$  (011) // Неорганические материалы. - 2020. - Т. 56, № 11. - С. 1199-1207.*
- *Kurmangaleev K.S., Ikim M.I., Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I. Electron distribution and electrical resistance in nanostructured mixed oxides  $\text{CeO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  // Applied Surface Science. - 2021. - V. 546. - P. 149011*
- *Курмангалеев К.С., Михайлова Т.Ю., Трахтенберг Л.И. Неэмпирическое исследование особенностей адсорбции кислорода на поверхность  $\text{In}_2\text{O}_3$  // Неорганические материалы. - 2022. - Т. 58, № 3. - С. 290-296.*



**Благодарю за внимание!**