

УДК 621.315.592: 533.583.2

А. Ю. ЛЯШКОВ

Украина, Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

E-mail: vdnun@yandex.ru

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КЕРАМИКЕ ZnO–Ag МЕТОДОМ ТВЭ-КРИВЫХ

Приведены результаты экспериментальных исследований поверхностных электронных состояний, обусловленных адсорбцией газов на поверхности газочувствительной керамики ZnO–Ag, методом термовакуумных кривых электропроводности. Исследования проводились в интервале температур 300–800 К. Предложена модель, позволяющая оценить глубину залегания уровня Ферми в неоднородных полупроводниковых материалах.

Ключевые слова: керамика, оксид цинка, Ag, вакуум, адсорбция, десорбция, электропроводность, уровень Ферми, зонная диаграмма.

Керамическая система ZnO–Ag достаточно давно предложена в качестве материала для полупроводниковых сенсоров паров этанола [1]. К настоящему времени на основе оксида цинка с добавкой серебра кроме собственно керамических материалов [2–3] синтезированы тонкие и толстые пленки [4–8], а также различные наноструктуры [9–15]. Основным направлением исследований является изучение оптических свойств и структуры полученных образцов. Что же касается изучения газочувствительных свойств и химических процессов, протекающих на поверхности системы ZnO–Ag, существенное внимание этому уделено лишь в отдельных работах [7, 8, 14–16].

Недостаточное количество информации о молекулярно-электронных процессах, ответственных за газочувствительность, и о поверхностных электронных состояниях, связанных с адсорбцией, сдерживает развитие такой области электроники, как полупроводниковые газовые сенсоры, при разработке которых сих пор превалирует эмпирический подход [17].

Основной задачей настоящей работы являлось исследование поверхностных электронных состояний керамической системы на основе оксида цинка с добавкой серебра и их связи с электрическими свойствами.

Образцы и методика измерений

Керамика была изготовлена путем смешивания порошков ZnO и Ag₂O субмикронного размера квалификации «хч» в этиловом спирте. Полученная таким образом шихта высушивалась. Количество Ag₂O изменялось в диапазоне 0,1–2,0% по массе. Полученный порошок был спрессован в диски диаметром 12 мм и толщиной до 4 мм под осевым давлением 100 МПа.

Спекание производилось на воздухе в течение 1 ч при температуре 1170 К, что ниже температуры плавления серебра. Для электрических измерений на образцах были сформированы планарные электроды либо электроды типа «сэндвич» путем вжигания серебряной пасты [18] при 973 К на воздухе.

Сканирующая электронная микроскопия поверхности и рентгеновский микроанализ были выполнены при помощи микроскопа Nova NanoSEM 200 (компания FEI, США). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре PANalytical Empyrean (CuK_α, λ=1,5406 Å). Образцы имели поликристаллическую структуру, типичную для спеченных оксидов металлов. Включения металлического серебра были локализованы между зернами оксида цинка. Размеры зерен ZnO варьировались от 300 до 500 нм [3]. Рентгенофазовый и рентгеновский микроанализ образцов после отжига показал, что оксид серебра восстанавливался до металла и не создавал с ZnO совместных фаз. Другие соединения в объеме и на поверхности исследуемого материала обнаружены не были. Электропроводность материала определялась потенциальными энергетическими барьерами на границах зерен ZnO (высотой 0,20–0,25 эВ) [3].

Для исследования поверхностных электронных состояний образцов был выбран метод термовакуумных кривых электропроводности (ТВЭ-кривых), предложенный А. А. Дуловым и его сотрудниками [19], который представляет нам одним из наиболее информативных способов мониторинга состояния катализаторов. Состояние поверхности твердого тела исследуется по его электропроводности в зависимости от температуры прогрева как предварительного, так и в

ходе измерений, проводимых, как правило, в вакууме, поскольку в таком случае лучше всего проявляется влияние десорбции на электропроводность. Метод ТВЭ-кривых позволяет провести анализ фазового состава поверхности образцов и исследовать зависимость этого состава от различных факторов. Основной особенностью метода является то, что в процессе исследований фиксируются необратимые изменения электропроводности σ и энергии активации такого процесса E_o .

Измерение ТВЭ-кривых проводилось следующим образом. Образец медленно (5 К/мин) прогревался в вакууме (1 Па) до определенной температуры (T_{vac}), выдерживался до стабилизации электропроводности, после чего фиксировалась температурная зависимость его электрической проводимости в интервале от T_{vac} до комнатной температуры T_o . Такие измерения проводились для различных значений T_{vac} в интервале от 310 до 800 К через каждые 20–30 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Форма ТВЭ-кривых, полученных для образцов исследуемой керамики (рис. 1), была типовой для данного метода [19, 20] и не зависела от содержания серебра. Кривые хорошо аппроксимируются эмпирическим уравнением $\sigma(T) = \alpha \cdot \exp(-E_o/(kT))$, где $\sigma(T)$ – электропроводность; T – абсолютная температура; α – предэкспоненциальный множитель; k – постоянная Больцмана. Это позволило построить кривые в координатах Аррениуса [19] и охарактеризовать энергией активации E_o , определяемой на линейном участке вблизи комнатной температуры. В рамках барьерной модели электропроводности величина E_o отождествлялась с величиной межкристаллитного потенциального барьера ϕ_s [21].

С целью идентификации механизмов электропроводности и процессов, протекающих на поверхности и в объеме керамики, были изуче-

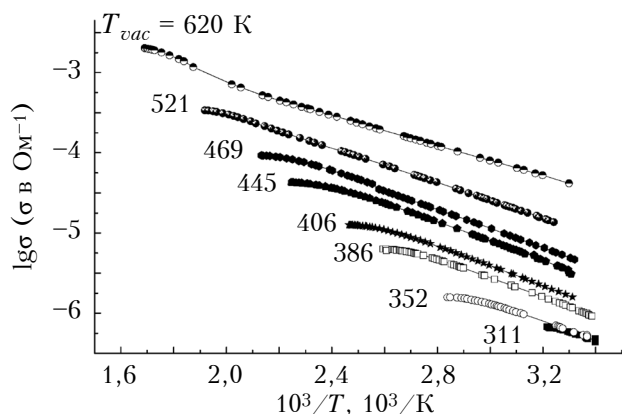


Рис. 1. ТВЭ-кривые, полученные для различных значений температуры вакуумирования (в К) образца с «сэндвич»-электродами (чистый ZnO)

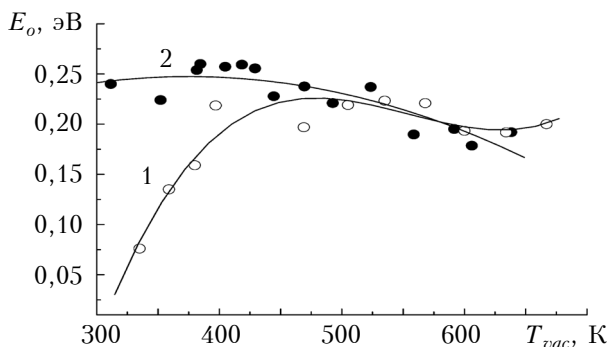


Рис. 2. Температурные зависимости энергии активации для образцов керамики с планарными (1) и «сэндвич» (2) электродами

ны зависимости энергии активации от температуры вакуумирования образцов с разными типами электродов. Типичные зависимости представлены на рис. 2.

Поскольку влияние десорбции на электрические свойства полупроводников наиболее выражено проявляется в поверхностных слоях материала, основное внимание при исследованиях уделялось образцам с планарными электродами. При использовании ТВЭ-кривых, полученных для образцов с различным содержанием Ag_2O , были построены зависимости электропроводности σ_o образца с планарными электродами при комнатной температуре от температуры его прогрева T_{vac} (рис. 3). Отмечено, что за исключением образца с 2%-ным содержанием Ag_2O , во всех образцах увеличение температуры вакуумирования выше 300 К не сразу приводило к увеличению σ_o (см. кривые 1 и 3 на рис. 3), а в некоторых случаях значение σ_o даже снижалось (кривая 2). Этот эффект, как и постепенное увеличение E_o для таких образцов, можно пояснить десорбцией воды с поверхности керамики [22, 23].

Как видно на рис. 3, в диапазоне относительно низких значений T_{vac} зависимость $\sigma_o(T_{vac})$

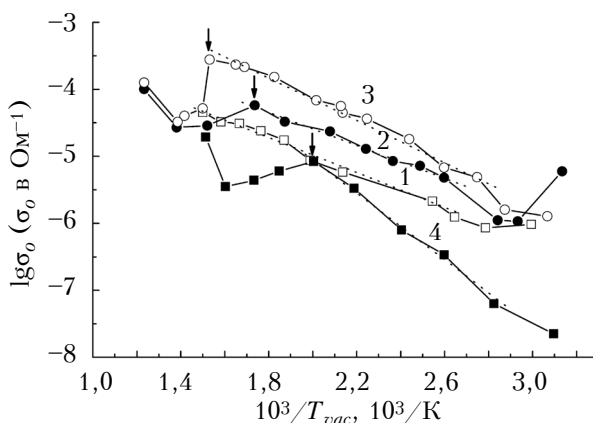


Рис. 3. Зависимость электропроводности при комнатной температуре от температуры вакуумирования образцов с планарными электродами и различным содержанием Ag_2O (в мас. %): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 1,0; 4 – 2,0

удовлетворительно спрямляется в координатах Аррениуса. Это позволяет, как и в случае ТВЭ-кривых (рис. 1), аппроксимировать эти зависимости аналогичным уравнением: $\sigma_o(T) = \beta \cdot \exp(-W/(kT))$, где β – предэкспоненциальный множитель, и оценить энергию активации сдвига ТВЭ-кривых W . Из таблицы видно, что значение W увеличивается с ростом массовой доли серебра: от 0,24 эВ для чистого ZnO до 0,52 эВ для образца с 2 мас. % Ag₂O.

Повышение T_{vac} приводит к уходу с поверхности образцов кислорода, который адсорбируется в виде ионов O₂⁻ и O⁻ и является для ZnO акцептором [23]. Уравнение, отражающее данный процесс, можно записать в виде O₂⁻ → O₂ + e⁻ либо 2O⁻ → O₂ + 2e⁻, где e⁻ – электрон. Десорбция физадсорбированного (нейтрального) кислорода представляется более вероятной в связи со слабым его взаимодействием с адсорбентом [23], и существенного влияния на электропроводность он не оказывает. В результате происходит снижение межкристаллитных потенциальных барьеров в керамике, существование которых в основном и зависит от слоя хемосорбированного в заряженной форме кислорода [23]. Уменьшение потенциальных энергетических барьеров, в свою очередь, приводит к увеличению проводимости [24], т. к. удельная электропроводность полупроводника в объеме зерен существенно больше, чем керамики в целом [23, 24]. Этим можно объяснить характер зависимости $\sigma_o(T_{vac})$ на рис. 3 при T_{vac} до 600 К.

В области высоких температур наблюдается резкое уменьшение σ_o при увеличении T_{vac} выше определенных значений (на рис. 3 эти точки отмечены стрелками), причем значения эти зависят от состава образца: при меньшей плотности снижение электропроводности начинает проявляться при меньших температурах (см. T_{vac}^* в таблице). Данное снижение объясняется либо испарением с поверхности ZnO металлического цинка [25], либо диффузией кислорода из внутренних областей зерна к поверхности [26].

После указанного спада σ_o дальнейшее повышение T_{vac} вновь приводит к увеличению электропроводности (см. рис. 3).

Увеличение энергии активации W зависимости $\sigma_o(T_{vac})$ с ростом концентрации серебра можно объяснить тем, что оно не только кон-

центрируется в межзеренной фазе [3] оксидно-цинковой керамики, но и проникает в кристаллическую решетку ZnO. Согласно [6], серебро образует в запрещенной зоне оксида цинка акцепторный энергетический уровень, расположенный примерно на 0,2 эВ выше потолка валентной зоны. Увеличение количества акцепторной примеси (легирование) приводит к сдвигу уровня Ферми вниз (ближе к валентной зоне) и частичной компенсации донорных уровней, контролирующей объемную проводимость кристаллитов ZnO. Это обуславливает уменьшение их электропроводности.

Зависимость электропроводности от давления, наблюдаемая при адсорбции кислорода оксидом цинка, описывается выражением, идентичным уравнению изотермы Фрейндлиха, что поясняется экспоненциальным распределением состояний адсорбции по энергии [23]. Исходя из этого можно предположить существование непрерывного спектра поверхностных электронных состояний (ПЭС) в запрещенной зоне ZnO, связанных с адсорбцией кислорода, что согласуется с [23]. Согласно статистике Ферми – Дирака [27] вероятность заполнения ПЭС, как и любых других электронных состояний, при увеличении энергии выше уровня Ферми (E_F) существенно уменьшается. Это приводит к тому, что ПЭС выше уровня Ферми практически не заряжены [28, 29]. Кислород находится на них уже не в форме ионов O₂⁻ или O⁻, а в нейтральной – O₂. Таким образом, увеличение проводимости возможно лишь при десорбции кислорода с ПЭС, лежащих ниже уровня Ферми полупроводника: $W = (E_c - E_F) + \phi_s$, где $(E_c - E_F)$ – энергетическое расстояние между уровнем Ферми и дном зоны проводимости в объеме кристаллита (глубина залегания уровня Ферми).

Если бы в рамках эксперимента отслеживалась зависимость давления в экспериментальной камере от температуры вакуумирования, можно было бы получить данные для расчета энергии активации десорбции физадсорбированного кислорода с поверхности твердого тела. Ожидаемые значения энергии активации десорбции у хемосорбированного кислорода ≥ 1 эВ [23]. Однако в методе ТВЭ-кривых отслеживается электропроводность образца, которая увеличивается в результате десорбции хемосорбированного кис-

Электрофизические параметры экспериментальных образцов

Доля Ag ₂ O, мас. %	Плотность образца, кг/м ³	Тип электродов	W, эВ	φ _s , эВ	T _{vac} [*]	E _c – E _F , эВ
0	4360	«сэндвич»	0,26	0,23	> 640	0,03
		планарные	0,24	0,20	> 670	0,04
0,1	3390	планарные	0,25	0,17	660	0,08
1,0	4070		0,31	0,18	680	0,13
2,0	3100		0,52	0,18	540	0,34

лорода. Фиксируется не энергия активации десорбции кислорода, а энергия активации электронного отклика на этот процесс. Поскольку значения энергии активации ТВЭ-кривых W (см. таблицу) намного меньше 1 эВ и различны для образцов с разной концентрацией серебра, они не могут быть идентифицированы как энергия активации хемосорбированного кислорода.

Полученные значения энергии активации ТВЭ-кривых W можно пояснить тем, что согласно распределению Больцмана даже при небольших температурах всегда существует некоторое количество хемосорбированных ионов кислорода, обладающих энергией, достаточной для десорбции. При рассмотрении хемосорбированного состояния как единой квантово-механической системы, объединяющей молекулу адсорбента и захваченный электрон [23], логично предположить, что системы, в которых электрон обладает большей энергией, менее устойчивы. То есть кислород, хемосорбированный ПЭС вблизи уровня Ферми, десорбируется с поверхности полупроводника более активно, чем с более глубоких уровней. При этом происходит освобождение с ПЭС электрона, захваченного ранее кислородом. Уровни ниже уровня Ферми почти полностью заполнены, что делает маловероятным переход электрона в более низкоэнергетическое состояние. Само существование ПЭС выше уровня Ферми маловероятно, т. к. оно связано с хемосорбированным кислородом, который фактически их и создает. Это подтверждается данными о высоте барьеров в ZnO-керамике на воздухе ($\geq 0,2$ эВ) и их доадсорбционной высоте (около 0,01 эВ) [23]. Таким образом, для электрона, освободившегося с уровней, лежащих значительно ниже уровня Ферми, наиболее вероятен переход только на относительно слабо заполненные состояния вблизи уровня Ферми, где осуществляется их перезахват на ПЭС с последующим возможным переходом на уровни зоны проводимости, также слабо заполненные. Следует отметить, что после термообработки в вакууме увеличивается концентрация электронов в зоне проводимости.

Туннелирование электронов с состояний вблизи уровня Ферми в зону проводимости представляется маловероятным в связи со значительной шириной обедненной области (около 10^{-7} м согласно расчетам).

Данная модель позволяет оценить глубину залегания уровня Ферми под дном зоны проводимости в объеме кристаллитов непосредственно из выражения $W = (E_c - E_F) + \phi_s$ (см. таблицу).

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что при легировании ZnO донорными примесями число заполненных поверхностных электронных состояний увеличивается, а при легировании акцепторными — уменьшается. Это, в свою очередь, должно вызвать увеличение или, соответственно, уменьшение газочувствительности материала (при условии такого же влияния примеси на другие электрофизические свойства

полупроводника, от которых также зависит газочувствительность). Данное предположение находит свое подтверждение в экспериментальных работах, например в [30].

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования показали, что электропроводность образцов керамики ZnO—Ag снижается при их прогреве в вакууме при температуре, лежащей в диапазоне от 540 до 680 К.

Для обеспечения высокой газочувствительности полупроводниковых газовых сенсоров, принцип действия которых основан на окислении активного газа на поверхности датчика, необходимо, чтобы поверхностные электронные состояния были максимально заполнены ионами кислорода, что, в свою очередь, достигается легированием материалов n -типа донорными примесями.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Pat. 4017792 USA. Device for determining and/or measuring alcohol content in a gas and method of manufacturing a semiconductor body for use in alcohol detection / G. Heiland, C.-D. Kohl. — 12.04.1977.
2. Kuo S.-T., Tuan W.-H., Shieh J., Wang S.-F. Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO // Journal of the European Ceramic Society. — 2007. — Vol. 27. — P. 4521-4527. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.215
3. Lyashkov A. Yu., Tonkoshkur A. S., Aguilar-Martinez J. A., Glot A. B. ZnO—Ag ceramics for ethanol sensors // Ceramics International. — 2013. — Vol. 39. — P. 2323-2330. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.08.080
4. Khomchenko V.S., Kryshchab T.G., Savin A.K., Zavyalova L.V., Roshchina N.N., Rodionova V.E., Lytvyna O.S., Kushnirenko V.I., Khachatryan V.B., Andracca-Adameb J.A. Fabrication and properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films // Superlattices and Microstructures. — 2007. — Vol. 42. — P. 94–98. DOI: 10.1016/j.spmi.2007.04.016
5. Duan L., Gao W., Chen R., Fu Z. Influence of post-annealing conditions on properties of ZnO:Ag films // Solid State Communications. — 2008. — Vol. 145. — P. 479–481. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.12.013
6. Грузинцев А. Н., Волков В. Т., Якимов Е. Е. Фотоэлектрические свойства пленок ZnO, легированных акцепторными примесями Cu и Ag // Физика и техника полупроводников. — 2003. — Т. 37, вып. 3. — С. 275–278.
7. Takayama H., Fujitsu S. Gas-sensitive Ag ion conduction in semiconducting ZnO thin films // Solid State Ionics. — 1989. — Vol. 35. — P. 411–415. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90329-9
8. Tarwal N. L., Rajgure A. V., Patil J. Y., Khandekar M. S., Suryavanshi S. S., Patil P. S., Gang M. G., Kim J. H., Jang J. H. A selective ethanol gas sensor based on spray-derived Ag—ZnO thin films // Journal of Materials Science. — 2013. — Vol. 48, iss. 20. — P. 7274-7282. DOI: 10.1007/s10853-013-7547-7
9. Lin T.-H., Chen T.-T., Cheng C.-L. Lin H.-Y., Chen Y.-F. Selectively enhanced band gap emission in ZnO/Ag₂O nanocomposites // Optics express. — 2009. — Vol. 17, N 6. — P. 4342–4347. DOI: 10.1364/OE.17.004342
10. Irimpan L., Nampoori V.P.N., Radhakrishnan P. Spectral and nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO—Ag // Chemical Physics Letters. — 2008. — Vol. 455. — P. 265–269. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.02.097
11. Kim J. Y., Park H.-H., Reddy A. S., Changb H. J., Jeonc H., Changd Y., Parka H.-H. Electromagnetic shielder compatible ZnO transparent conducting oxides hybridized with various sizes of Ag metal nanoparticles // Ceramics

International. — 2008. — Vol. 34, iss. 4. — P. 1055–1058. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.09.075

12. Song Y.-W., Kim K., Lee S. Y. Morphology transition of Ag-doped ZnO nanostructures in hot-walled pulsed laser deposition // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 518, iss. 4. — P. 1318–1322. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.206

13. Sun Z.-P., Liu L., Zhang L., Jia D.-Z. Rapid synthesis of ZnO nanorods by one-step, room-temperature, solid-state reaction and their gas-sensing properties // Nanotechnology. — 2006. — Vol. 17. — P. 2266–2270. DOI: 10.1088/0957-4484/17/9/032

14. Zong Y., Cao Y., Jia D., Bao S., Lu Y. Facile synthesis of Ag/ZnO nanorods using Ag/C cables as templates and their gas-sensing properties // Materials Letters. — 2010. — Vol. 64, iss. 3. — P. 243–245. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.09.032

15. Cui J., Wang D., Xie T., Lin Y. Study on photoelectric gas-sensing property and photo-generated carrier behavior of Ag-ZnO at the room temperature // Sensors and Actuators B. — 2013. — Vol. 186. — P. 165–171. DOI: 10.1016/j.snb.2013.05.088

16. Lyashkov A. Yu., Tonkoshkur A.S. Gas sensitivity of ZnO-based ceramics to vapors of saturated monohydric alcohols // Materials Chemistry and Physics. — 2013. — Vol. 140, iss. 1. — P. 31–36. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.02.018

17. Obvintseva L.A. Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air // Russian Journal of General Chemistry. — 2008. — Vol. 78, iss. 12. — P. 2545–2555. DOI: 10.1134/S1070363208120347

18. Окадзакі К. Технологія керамічних діелектриків. — Москва: Энергія, 1976.

19. Дулов А. А., Абрамова Л. А. Возможности метода электропроводности в исследованиях катализаторов // Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. — 1984. — Т. 12. — С. 144–194.

20. Макаров В. О., Тонкошкур А. С., Черненко И. М. Влияние термообработки в вакууме на электропроводность оксида цинка // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 12. — С. 2016–2020.

21. Валеев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлоксидные полупроводники. — Москва: Энергоиздат, 1983.

22. Yadav B.C., Richa Srivastava, Dwivedi C.D., Pramanik P. Synthesis of nano-sized ZnO using drop wise method and its performance as moisture sensor // Sensors and Actuators A: Physical. — 2009. — Vol. 153, iss. 2. — P. 137–141. DOI: 10.1016/j.sna.2009.05.010

23. Мясников И. А., Сухарев В. Я., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. — Москва: Наука, 1991.

24. Ivanchenko A. V., Tonkoshkur A. S., Makarov V. O. Desorption thermal degradation model of zinc oxide ceramics // Journal of the European Ceramic Society. — 2004. — Vol. 24, iss. 15–16. — P. 3709–3712. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.004

25. Makarov V.O., Tonkoshkur A.S., Chernenko I.M. Effect of vacuum heat treatment on the electrical conductivity of zinc oxide // Inorganic Materials. — 1988. — Vol. 23, iss. 12. — P. 1769–1773.

26. Амorfные и поликристаллические полупроводники / Под ред. В. Хейванга. — Москва: Мир, 1987.

27. Мікроелектронні сенсори фізичних величин Т. 1. / Під ред. З. Ю. Готри. — Львів: Ліга-Прес, 2002.

28. Chengxiang W., Longwei Y., Luyuan Z., Dong X., Rui G. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors // Sensors. — 2010. — Vol. 10, iss. 3. — P. 2088–2106. DOI: 10.3390/s100302088

29. Khandetskyi V.S., Tonkoshkur Yu. A. Basic models of isothermal depolarization analysis for diagnostics of heterogeneous materials // Multidiscipline Modeling in Materials and Structures. — 2012. — Vol. 8. — P. 105–119. DOI: 10.1108/15736101211236001

30. F. Paraguay D, M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada L. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour // Thin Solid Films. — 2000. — Vol. 373, iss. 1–2. — P. 137–140. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01120-2

Дата поступления рукописи
в редакцию 08.08 2013 г.

О. Ю. ЛЯШКОВ

Україна, Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

E-mail: vdn@yandex.ru

ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ СТАНІВ У КЕРАМІЦІ ZnO—Ag МЕТОДОМ ТВЕ-КРИВИХ

Наведено результати експериментальних досліджень поверхневих електронних станів, обумовлених адсорбцією газів на поверхні газочутливої кераміки ZnO—Ag, методом термовакуумних кривих електропровідності. Дослідження проводилися в температурному інтервалі 300–800 К. Запропоновано модель, що дозволяє оцінити глибину залягання рівня Фермі в неоднорідних напівпровідникових матеріалах.

Ключові слова: кераміка, оксид цинку, Ag, вакуум, адсорбція, десорбція, електропровідність, рівень Фермі, зона діаграма.

А. Ю. ЛЯШКОВ

Oles Honchar Dnepropetrovsk National University

E-mail: vdn@yandex.ru

STUDY OF ADSORPTION STATES IN ZnO—Ag GAS-SENSITIVE CERAMICS USING THE ECTV CURVES METHOD

The ZnO—Ag ceramic system as the material for semiconductor sensors of ethanol vapors was proposed quite a long time ago. The main goal of this work was to study surface electron states of this system and their relation with the electric properties of the material. The quantity of doping with Ag₂O was changed in the

range of 0,1–2,0% of mass. The increase of the Ag doping leads to a shift of the Fermi level down (closer to the valence zone). The paper presents research results on electrical properties of ZnO–Ag ceramics using the method of thermal vacuum curves of electrical conductivity. Changes in the electrical properties during heating in vacuum in the temperature range of 300–800 K were obtained and discussed. The increase of T_{vac} leads to removal of oxygen from the surface of samples. The oxygen is adsorbed in the form of O_2^- and O^- ions and is the acceptor for ZnO. This results in the lowering of the inter-crystallite potential barriers in the ceramic. The surface electron states (SES) above the Fermi level are virtually uncharged. The increase of the conductivity causes desorption of oxygen from the SES settled below the Fermi level of the semiconductor. The model allows evaluating the depth of the Fermi level in the inhomogeneous semiconductor materials.

Keywords: ceramics, zinc oxide, Ag, vacuum, semiconductor, desorption, conductivity, the Fermi level, band diagram.

REFERENCES

1. G. Heiland, C.-D. Kohl. *Device for determining and/or measuring alcohol content in a gas and method of manufacturing a semiconductor body for use in alcohol detection*. Patent 4017792 USA. 12.04.1977.
2. Kuo S.-T., Tuan W.-H., Shieh J., Wang S.-F. Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 4521–4527. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.215
3. Lyashkov A. Yu., Tonkoshkur A. S., Aguilar-Martinez J. A., Glot A. B. ZnO–Ag ceramics for ethanol sensors. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. 2323–2330. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.08.080
4. Khomchenko V.S., Kryshchuk T.G., Savin A.K., Zavyalova L.V., Roshchina N.N., Rodionova V.E., Lytvyna O.S., Kushnirenko V.I., Khachatryan V.B., Andracca-Adameb J.A. Fabrication and properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films. *Superlattices and Microstructures*, 2007, vol. 42, pp. 94–98. DOI: 10.1016/j.spmi.2007.04.016
5. Duan L., Gao W., Chen R., Fu Z. Influence of post-annealing conditions on properties of ZnO:Ag films. *Solid State Communications*, 2008, vol. 145, pp. 479–481. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.12.013
6. Gruzintsev A. N., Volkov V. T., Yakimov E. E. Photoelectric properties of ZnO films doped with Cu and Ag acceptor impurities. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, iss. 3, pp. 259–262. DOI: 10.1134/1.1561514
7. Takayama H., Fujitsu S. Gas-sensitive Ag ion conduction in semiconducting ZnO thin films. *Solid State Ionics*, 1989, vol. 35, pp. 411–415. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90329-9
8. Tarwal N. L., Rajgure A. V., Patil J. Y., Khandekar M. S., Suryavanshi S. S., Patil P. S., Gang M. G., Kim J. H., Jang J. H. A selective ethanol gas sensor based on spray-derived Ag–ZnO thin films. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, iss. 20, pp. 7274–7282. DOI: 10.1007/s10853-013-7547-7
9. Lin T.-H., Chen T.-T., Cheng C.-L., Lin H.-Y., Chen Y.-F. Selectively enhanced band gap emission in ZnO/Ag₂O nanocomposites. *Optics express*, 2009, vol. 17, no 6, pp. 4342–4347. DOI: 10.1364/OE.17.004342
10. Irimpan L., Nampoori V.P.N., Radhakrishnan P. Spectral and nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO–Ag. *Chemical Physics Letters*, 2008, vol. 455, pp. 265–269. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.02.097
11. Kim J. Y., Park H.-H., Reddy A. S., Chang H. J., Jeon H., Chang Y., Park H.-H. Electromagnetic shielder compatible ZnO transparent conducting oxides hybridized with various sizes of Ag metal nanoparticles. *Ceramics International*, 2008, vol. 34, iss. 4, pp. 1055–1058. DOI: 10.1016/j.ceramint.2007.09.075
12. Song Y.-W., Kim K., Lee S. Y. Morphology transition of Ag-doped ZnO nanostructures in hot-walled pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 518, iss. 4, pp. 1318–1322. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.206
13. Sun Z.-P., Liu L., Zhang L., Jia D.-Z. Rapid synthesis of ZnO nanorods by one-step, room-temperature, solid-state reaction and their gas-sensing properties. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, pp. 2266–2270. DOI: 10.1088/0957-4484/17/9/032
14. Zong Y., Cao Y., Jia D., Bao S., Lu Y. Facile synthesis of Ag/ZnO nanorods using Ag/C cables as templates and their gas-sensing properties. *Materials Letters*, 2010, vol. 64, iss. 3, pp. 243–245. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.09.032
15. Cui J., Wang D., Xie T., Lin Y. Study on photoelectric gas-sensing property and photo-generated carrier behavior of Ag–ZnO at the room temperature. *Sensors and Actuators B*, 2013, vol. 186, pp. 165–171. DOI: 10.1016/j.snb.2013.05.088
16. Lyashkov A. Yu., Tonkoshkur A.S. Gas sensitivity of ZnO-based ceramics to vapors of saturated monohydric alcohols. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 140, iss. 1, pp. 31–36. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.02.018
17. Obvintseva L.A. Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air. *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, vol. 78, iss. 12, pp. 2545–2555. DOI: 10.1134/S1070363208120347
18. Okadzaki K. *Tekhnologiya keramicheskikh dielektrikov* [Ceramic dielectrics technology], Moscow, Energiya, 1976. (in Russian)
19. Dulov A. A., Abramova L. A. [Capability of electrical conductivity method in studies of catalysts] *Itogi nauki i tekhniki. Ser. kinetika i kataliz*, 1984, vol. 12, pp. 144–194. (in Russian)
20. Makarov V. O., Tonkoshkur A. S., Chernenko I. M. [Effect of vacuum heat treatment on the zinc oxide electrical conductivity] *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1987, vol. 23, no 12, pp. 2016–2020. (in Russian)
21. Valeev Kh.S., Kvaskov V.B. *Nelineinye metalloksidnye poluprovodniki* [Nonlinear metal oxide semiconductors] Moscow, Energoizdat, 1983. (in Russian)
22. Yadav B.C., Richa Srivastava, Dwivedi C.D., Pramanik P. Synthesis of nano-sized ZnO using drop wise method and its performance as moisture sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, vol. 153, iss. 2, pp. 137–141. DOI: 10.1016/j.sna.2009.05.010
23. Myasnikov I. A., Sukharev V. Ya., Kupriyanov L. Yu., Zavyalov S. A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-khimicheskikh issledovaniyakh* [Semiconductor sensors in physical-chemical research], Moscow, Nauka, 1991. (in Russian)
24. Ivanchenko A. V., Tonkoshkur A. S., Makarov V. O. Desorption thermal degradation model of zinc oxide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, iss. 15–16, pp. 3709–3712. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.004
25. Makarov V.O., Tonkoshkur A.S., Chernenko I.M. Effect of vacuum heat treatment on the electrical conductivity of zinc oxide. *Inorganic Materials*, 1988, vol. 23, iss. 12, pp. 1769–1773.
26. *Amorfnye i polikristallicheskie poluprovodniki* [Amorphous and polycrystalline semi-conductors]. Ed. by V. Heivang, Moscow, Mir, 1987.
27. *Mikroelektronni sensory fizichnykh velichin Vol. 1* [Microelectronic physical quantity sensors] Ed. by Z. Yu. Gotra. L'viv: Liga-Pres, 2002. (in Ukrainian)
28. Chengxiang W., Longwei Y., Luyuan Z., Dong X., Rui G. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 2010, vol. 10, iss. 3, pp. 2088–2106. DOI: 10.3390/s100302088
29. Khandetskiy V.S., Tonkoshkur Yu. A. Basic models of isothermal depolarization analysis for diagnostics of heterogeneous materials. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, 2012, vol. 8, pp. 105–119. DOI: 10.1108/15736101211236001
30. F. Paraguay D, M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada L. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 373, iss. 1–2, pp. 137–140. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01120-2