

УДК 54-31;541.183

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОЗОНА В РЕЖИМЕ ТЕРМОМОДУЛЯЦИИ

© 2023 г. С. В. Рябцев¹, Н. Ю. Обвинцева², Д. А. А. Гхариб¹, А. А. К. Аль-Хабиб¹,
А. В. Шапошник³, С. Ю. Турищев¹, Э. П. Домашевская¹, *

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

²Университет науки и технологий МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

³Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина, 1, Воронеж, 394087 Россия

*e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В работе представлены данные по детектированию озона. Целью работы является поиск материалов, обладающих селективностью анализа озона в воздухе, с помощью исследования формы резистивного отклика некоторых тонкопленочных полупроводниковых оксидных сенсоров, работающих в режиме термомодуляции. Для этого тонкие металлические слои Pd, Cd, Zn, W напылялись на тестовые поликоробовые (Al_2O_3) структуры с Pt-электродами для измерения электрического сопротивления. Затем металлические слои окислялись при температуре $550^\circ C$ в атмосфере воздуха. Толщина полученных оксидных пленок PdO, CdO, ZnO, WO_3 составляла ~ 30 нм. Резистивный отклик тонкопленочных оксидных материалов PdO, CdO, ZnO, WO_3 исследовался в озono-воздушной среде в режиме термомодуляции. Температура сенсоров менялась по синусоидальному закону в диапазоне $50-300^\circ C$. Концентрация озона в воздухе варьировалась от 25 до 250 ppb. Использование режима термомодуляции позволило выявить различия в форме откликов исследованных сенсоров в средах с различным содержанием озона. Форма резистивных откликов сенсора PdO существенно отличается от других сенсоров. Такое характерное отличие для этого материала дает возможность повысить селективность детектирования озона с участием оксидного сенсора PdO.

Ключевые слова: тонкопленочные оксиды для газовых сенсоров, озон, резистивный отклик, режим термомодуляции, оксид палладия, селективный анализ газов

DOI: 10.31857/S0002337X23050159, **EDN:** KCEMVI

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сенсоры резистивного типа имеют большие перспективы в области газового анализа технологических сред, экологического мониторинга, обеспечения техники безопасности на производствах. Основные преимущества приборов на основе газовых сенсоров заключаются в их малой стоимости, широких возможностях для миниатюризации, низком энергопотреблении, в возможностях многоточечного и непрерывного мониторинга газовой среды.

В настоящей работе представлены данные по детектированию озона, который широко используется для обеззараживания воды и воздуха, очистки стоков, отбеливания бумаги и т.д. Вместе с тем озон является одним из самых токсичных газов. Предельно допустимая концентрация озона в воздухе рабочей зоны составляет 0.1 мг/м^3 или ~ 50 ppb ($1 \text{ ppb} = 10^{-7} \text{ об. } \%$). Поэтому для

обеспечения техники безопасности в местах, где получают и используют озон, необходимо проводить непрерывный и многоточечный контроль его содержания в окружающем воздухе. Проблема анализа озона полупроводниковыми сенсорами заключается в том, что присутствие других газов, таких как Cl_2 , ClO_x , SO_2 , CO, NO_x , мешают детектированию озона. Для некоторых из них предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны превышают аналогичную величину для озона. Например, для хлора такое превышение равно десяти.

В качестве газосенсорных материалов чаще всего используют оксиды In_2O_3 , WO_3 , SnO_2 , ZnO, как индивидуальные, так и с различными добавками [1–3]. В настоящей работе был использован новый сенсорный оксидный материал PdO, впервые предложенный для анализа озона ранее [4–8].

В работах, посвященных полупроводниковым сенсорам озона, сообщается, что проблема необ-

ходимой чувствительности к этому газу решена, однако для практического применения сенсоров требуется повышение селективности при его детектировании. Эта задача может быть решена путем модуляции рабочей температуры нескольких сенсоров и сравнительного анализа их резистивного отклика.

Методика термомодуляции сенсоров для селективного анализа индивидуальных заранее неизвестных газов или смесей различных газов предложена довольно давно. Большой вклад в это направление исследований внесла группа Satoshi Nakata [9–12].

Суть метода заключается в том, что при изменении температуры сенсора по синусоидальному закону его резистивный отклик будет иметь некоторые особенности (максимумы, минимумы, гистерезис), которые определяются нелинейным характером преобразования хемосорбционного воздействия в электрический сигнал сенсора. Проводимость сенсоров в условиях хемосорбции и переменной температуры описывается нелинейной зависимостью барьерно-ограниченной проводимости

$$G(T) = G_0 \exp(-eV_s/kT), \quad (1)$$

$$V_s = eQ_s^2/2\varepsilon N_d, \quad (2)$$

где V_s – высота межкристаллитных барьеров, Q_s – плотность поверхностного заряда, ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника, N_d – концентрация примеси в полупроводнике.

Высота межкристаллитных барьеров V_s зависит от типа проводимости полупроводника, его стехиометрии, структуры (размеров кристаллитов, их контактов), электроотрицательности и концентрации хемосорбированного газа на поверхности полупроводника. Из этого можно сделать вывод, что особенности резистивного отклика специфичны для каждой пары адсорбат–адсорбент и могут служить идентификаторами того или иного хемосорбированного газа. Подтверждением этого могут служить данные работы [13], в которой показаны существенные различия формы отклика PdO на O₃ и NO₂ в режиме термомодуляции.

Целью настоящей работы является поиск материалов, обладающих селективностью анализа озона в воздухе, путем исследования формы резистивного отклика в тонкопленочных полупроводниковых оксидных сенсорах, работающих в режиме термомодуляции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе проведено сравнение характеристик резистивных откликов как хорошо

известных для анализа озона газосенсорных оксидных материалов ZnO, WO₃ и CdO, так и сравнительно нового газосенсорного материала PdO, исследованного нами ранее в работах [4–8, 13]. Для корректного сравнения характеристик сенсоров должна быть унифицирована их технология изготовления, которая обеспечит одинаковую структуру пленок (размеры кристаллитов, их контакты и т.д.). От структуры зависят механизм переноса зарядов и кинетика адсорбции газов, определяющие форму отклика сенсора. В нашей работе контролируемым параметром сформированной структуры служит толщина пленок исследуемых материалов (30 нм).

Тонкие пленки перечисленных выше оксидов были получены путем напыления соответствующих металлов на тестовые поликоровые (Al₂O₃) структуры с Pt-электродами для измерения электрического сопротивления. Затем металлические пленки были окислены при температуре 550°C на воздухе. Толщина оксидных пленок PdO, CdO, ZnO, WO₃ составляла ~30 нм. Характеризация наименее изученного сенсорного материала PdO была проведена ранее [4–8]. Установлено, что PdO – полупроводник *p*-типа с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.27$ эВ [8]. Состав полученных пленок соответствует тетрагональной фазе PdO. Тонкие пленки PdO склонны к фрагментации при температуре выше 550°C, которая сначала вызывает электрические шумы пленок, а затем приводит и к полной потере их электропроводности [8].

Свойства остальных используемых в настоящей работе оксидов подробно описаны в многочисленных статьях и обзорах по сенсорной тематике.

Исследования газосенсорных свойств оксидных пленок проводились на поликоровых (Al₂O₃) тестовых структурах, которые имели встроенные Pt-нагреватели, позволяющие поддерживать заданный температурный режим сенсора с точностью 1°C. Модуляция температуры сенсора проводилась по синусоидальному закону в диапазоне 50–300–50°C с периодом 300 с. Сенсоры тестировались при концентрациях озона в воздухе 25, 55, 90 и 250 ppb, которые создавались генератором озона ГС-024-25. Генератор озона с выходными концентрациями 25–55–90–250 ppb был заказан с индивидуальными техническими характеристиками. Генератор был изготовлен и изначально прокалиброван в АО ОПТЭК (Санкт-Петербург), затем периодически тестировался с помощью приборов ОПТЭК более высокого класса точности, газоанализатора озона 3.02П-А и генератора озона ГС-024-1М.

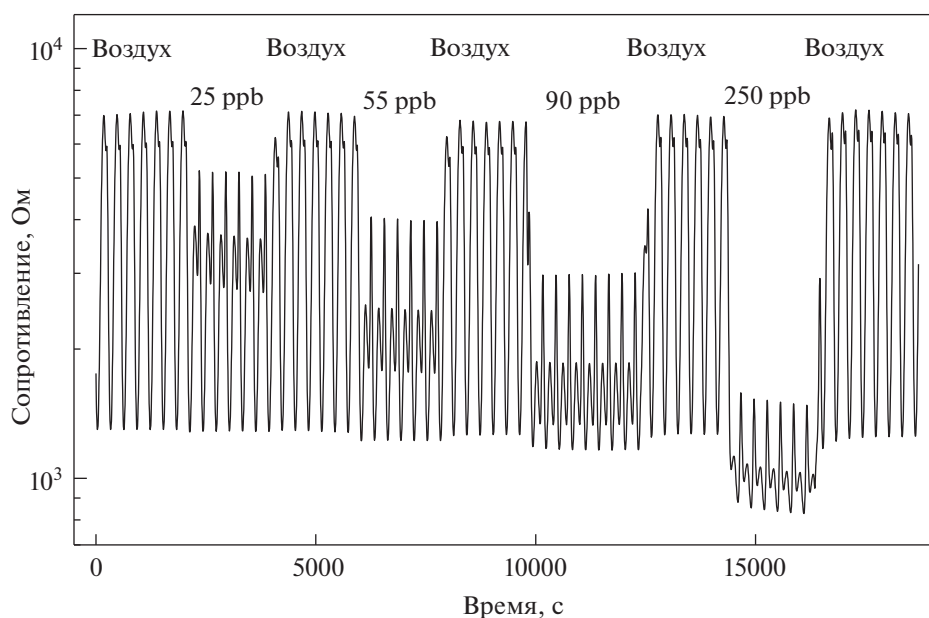


Рис. 1. Резистивный отклик сенсора PdO в режиме термомодуляции.

Все сенсорные эксперименты проводились при контролируемых параметрах влажности и температуры воздуха в лабораторных условиях. Их значения, измеренные термогигрометром “Ива-6Б2” (изготовитель НПК “Микрофор”), находились в интервалах влажности 32–27% и температуры 20–23°C.

Нулевой дрейф (при нулевой концентрации озона) сенсоров в указанном диапазоне влажности был по крайней мере на порядок величины меньше полезного сигнала при концентрациях 25–250 ppb O₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Резистивные отклики для оксидных полупроводниковых сенсоров *p*- и *n*-типа в режиме термомодуляции. На рис. 1 и 2 представлены графики резистивных откликов оксидных полупроводниковых сенсоров *p*- и *n*-типов (PdO и CdO). Это типичные обзорные графики, которые демонстрируют резистивный отклик сенсоров в условиях переменной смены потоков чистого воздуха и озон-воздушных смесей с указанными на графиках концентрациями. На графиках наблюдается результат модуляции температуры сенсоров в виде периодических пиков, амплитуда которых пропорциональна концентрации озона. Обратим внимание, что при увеличении концентрации озона амплитуда пиков сенсора PdO (полупроводник *p*-типа) уменьшается. Напротив, для CdO (полупроводник *n*-типа) амплитуда сигнала увеличивается. Это полностью соответствует ожидаемому пове-

дению полупроводниковых сенсоров *p*- и *n*-типов в среде газа-окислителя.

Для детального рассмотрения графиков из каждой концентрационной области озона были вырезаны два периода и увеличено их изображение. На рис. 3–6 показаны в увеличенном виде графики резистивного отклика сенсоров PdO, CdO, ZnO, WO₃ в чистом воздухе (кривая 1) и при различных концентрациях озона (кривые 2–5).

Качественный анализ графиков на рис. 3–6, без применения математических методов, показывает, что только сенсор PdO имеет явно выраженные особенности в виде минимумов в области 60–80°C. При этом величины минимумов пропорциональны концентрации озона.

Сигналы сенсора CdO (рис. 4) с ростом концентрации озона незначительно искажаются, но без явных особенностей, как у PdO.

Форма сигналов ZnO (рис. 5) с ростом концентрации озона практически не искажается.

Резистивный отклик WO₃ (рис. 6) имеет локальный максимум, указанный стрелкой, который наблюдается только при самой высокой концентрации озона 250 ppb.

В ряду изученных оксидов наибольший резистивный отклик на озон продемонстрировали полупроводниковые сенсоры ZnO и WO₃.

Следует отметить, что для PdO (рис. 3) минимумы наблюдаются не только на кривых 2–5 (озон-воздух), но и на кривой 1 (воздух), что может свидетельствовать об образовании одной и той же формы хемосорбции на поверхности PdO

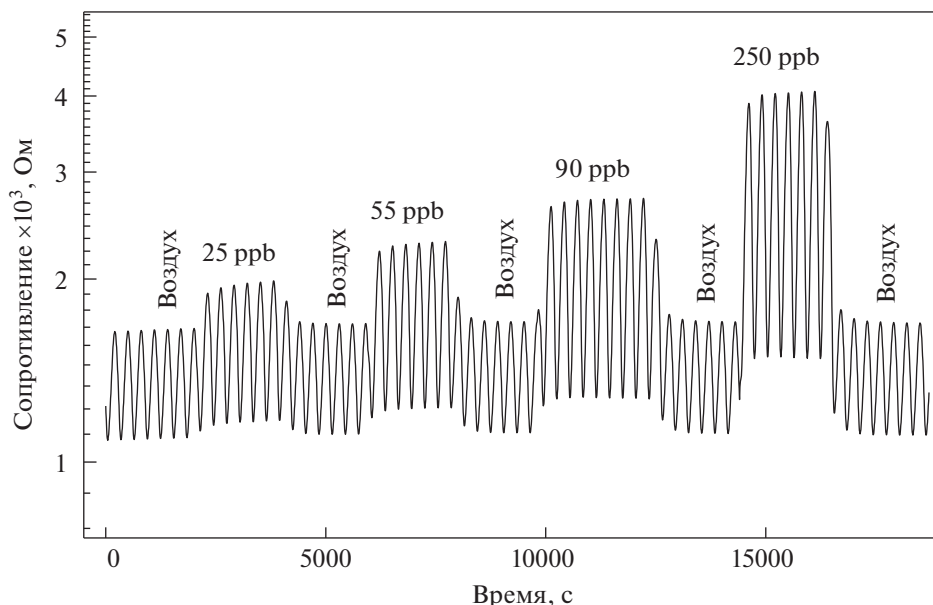


Рис. 2. Резистивный отклик сенсора CdO в режиме термомодуляции.

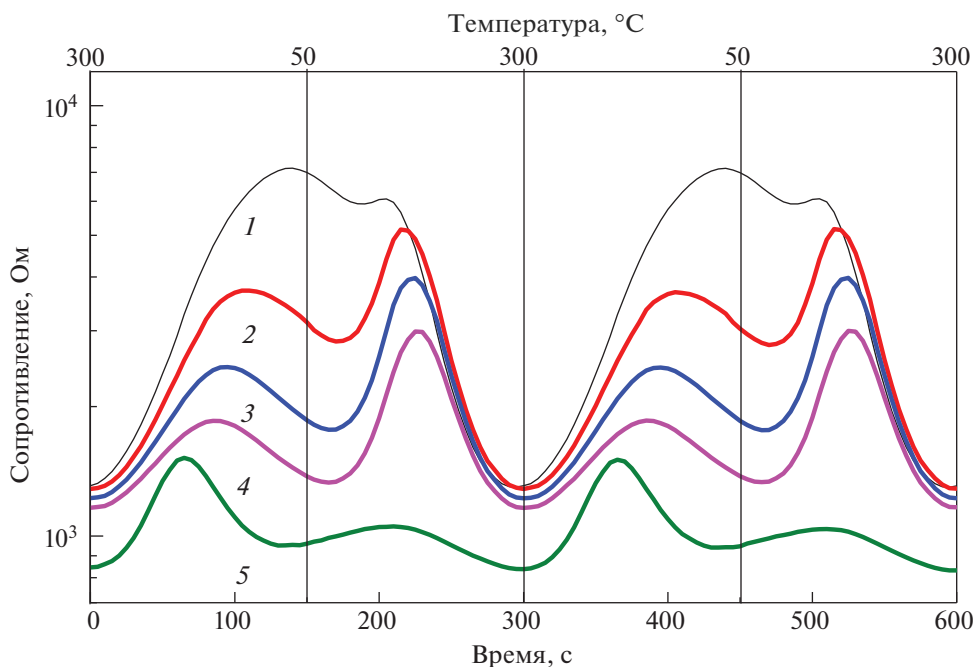
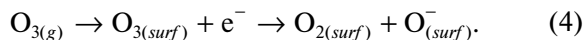
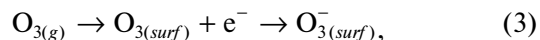


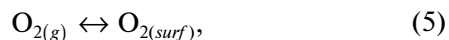
Рис. 3. Резистивный отклик сенсора PdO (полупроводник *p*-типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух, 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb O₃.

и в воздушной среде с кислородом, и в среде озон-воздух.

Механизмы хемосорбции озона и кислорода на поверхности полупроводников. Рассмотрим хемосорбционные формы озона и кислорода на поверхности полупроводников. Ионизация озона на поверхности происходит по следующей схеме [2]:



Кислород воздуха хемосорбируется в следующих формах [2]:



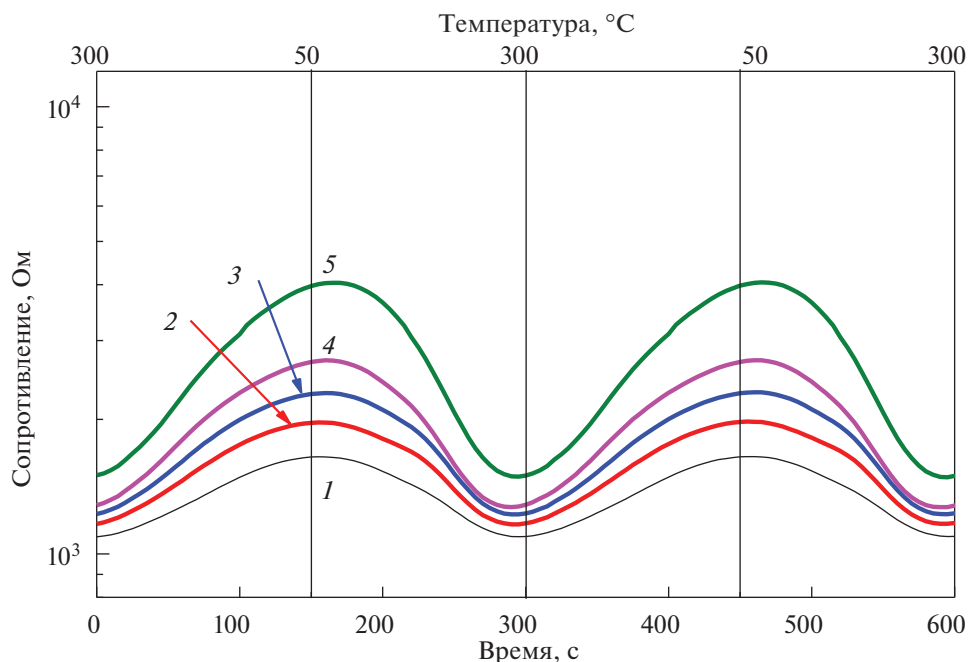


Рис. 4. Резистивный отклик сенсора CdO (полупроводник *n*-типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух; 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb O₃.

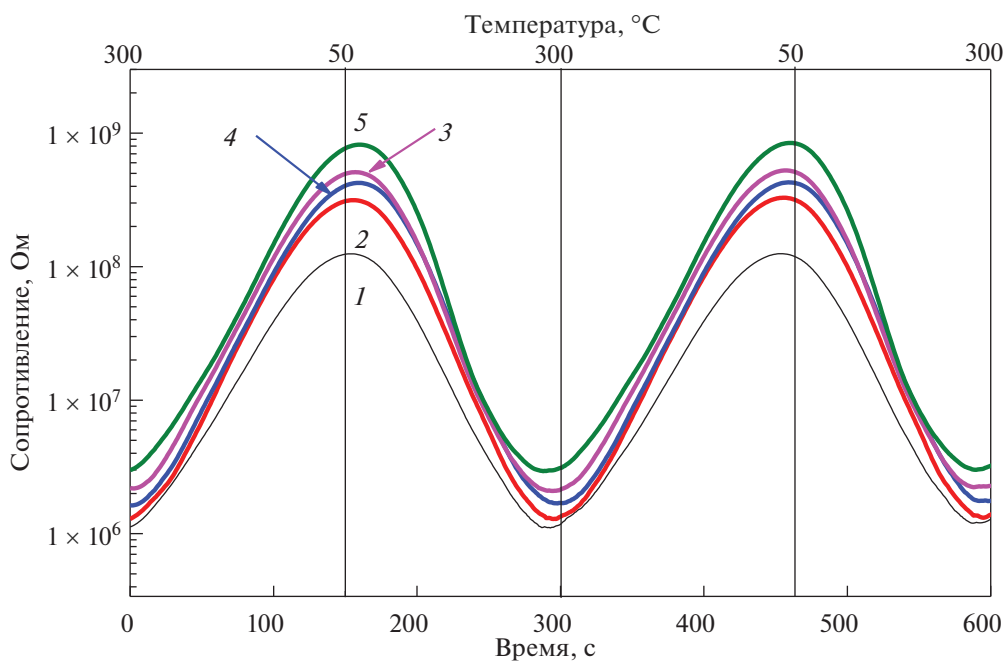
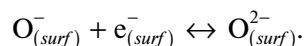
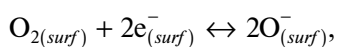
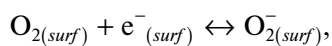


Рис. 5. Резистивный отклик сенсора ZnO (полупроводник *n*-типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух; 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb O₃.



- (6) Общей для кислорода и озона является хемосорбционная форма $\text{O}_{(\text{surf})}^-$. Предположительно,
- (7) именно эта форма и определяет минимумы на кривых 1–5 (рис. 3). Величина минимумов на кривых 2–5 увеличивается за счет возрастающих
- (8)

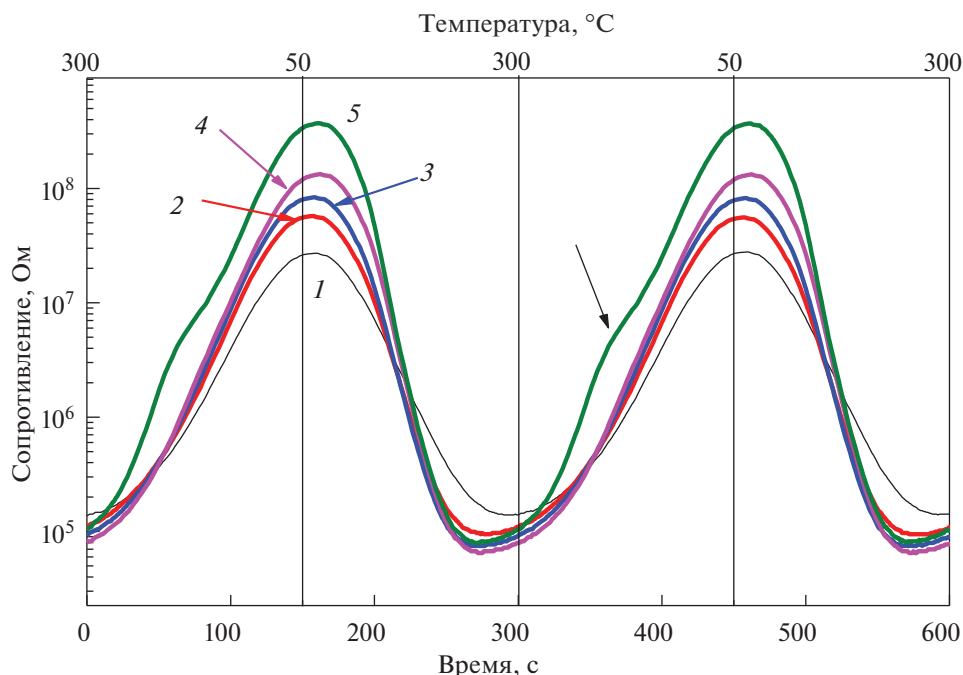


Рис. 6. Резистивный отклик сенсора WO_3 (полупроводник *n*-типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух; 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb O_3 .

концентраций озона, которые дают добавочное количество $O_{(surf)}^-$ на поверхности PdO.

Рассмотренные схемы хемосорбции характерны для всех сенсорных материалов, однако в динамическом процессе термомодуляции поверхностные концентрации $O_{(surf)}^-$ зависят от скорости ионизации кислорода, т.е., в конечном счете, от каталитической активности полупроводника.

PdO является самым активным сенсорным материалом среди изученных в этой работе, поэтому при температурной развертке 300 с и в определенном диапазоне температур успевают сформироваться достаточно высокие поверхностные концентрации $O_{(surf)}^-$. На рис. 3 это имеет отражение в виде концентрационно-зависимых минимумов. Для других оксидов при тех же условиях поверхностные концентрации $O_{(surf)}^-$ недостаточны для проявления аналогичных особенностей на графиках. Исключение составляет сенсор WO_3 (рис. 6), для которого только при самой большой концентрации озона (250 ppb) наблюдается небольшая особенность на графике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ резистивного отклика полупроводниковых газовых сенсоров

PdO, CdO, ZnO, WO_3 на воздухе и в среде, содержащей различные концентрации озона.

Резистивный отклик сенсоров регистрировался в режиме модуляции рабочей температуры от 50 до 300°C по синусоидальному закону. Установлено, что в ряду изученных материалов наибольший резистивный отклик на озон, близкий по форме к синусоидальному, продемонстрировали полупроводниковые сенсоры *n*-типа ZnO и WO_3 . При этом форма резистивного отклика сенсора WO_3 имеет небольшую локальную особенность, которая наблюдается только при самой высокой концентрации озона 250 ppb.

В отличие от других сенсор PdO *p*-типа продемонстрировал наиболее сложную форму резистивного отклика в режиме термомодуляции при изменении концентрации озона в воздухе от 25 до 250 ppb.

По нашему мнению, использование этого фактора позволит существенно повысить селективность анализа озона в газовой среде с применением тонкопленочных полупроводниковых сенсоров PdO и WO_3 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 20-03-00901 и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания

вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части автоматизации электрофизических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K.* In₂O₃- and SnO₂-Based Ozone Sensors: Design and Characterization // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2017. V. 43. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1287661>
2. *Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K.* In₂O₃ and SnO₂-Based Ozone Sensors: Fundamentals // *J. Sens.* 2016. P. 816094. P. 31. <https://doi.org/10.1155/2016/3816094>
3. *Obvintseva L.A., Sharova T.B., Avetisov A.K., Sukhareva I.P.* Semiconductor Sensors for Studying the Heterogeneous Destruction of Ozone at Low Concentrations // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. № 6. P. 1099–1106. <https://doi.org/10.1134/S0036024418060122>
4. *Ryabtsev S.V., Ievlev V.M., Samoylov A.M., Kushev S.B., Soldatenko S.A.* Microstructure and Electrical Properties of Palladium Oxide Thin Films for Oxidizing Gases Detection // *Thin Solid Films.* 2017. V. 636. P. 751. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
5. *Ryabtsev S.V., Shaposhnik A.V., Samoylov A.M., Sinelnikov A.A., Soldatenko S.A., Kushev S.B., Ievlev V.M.* Thin Films of Palladium Oxide for Gas Sensors // *Dokl. Phys. Chem.* 2016. V. 470. № 2. P. 158–161. <https://doi.org/10.1134/S0012501616100055>
6. *Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Samoylov A.M., Shaposhnik A.V., Kushev S.B., Sinelnikov A.A.* Thin and Ultrathin Films of Palladium Oxide for Oxidizing Gases Detection // *Sens. Actuators, B.* 2018. V. 255. № 2. P. 1335. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>
7. *Ryabtsev S.V., Ghareeb D.A.A., Sinelnikov A.A., Turishchev S.Yu., Obvintseva L.A., Shaposhnik A.V.* Ozone Detection by Means of Semiconductor Gas Sensors Based on Palladium(II) Oxide // *Matter Interph.* 2021. V. 23. № 1. P. 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>
8. *Рябцев С.В., Гхариб Д.А.А., Турищев С.Ю., Обвинцева Л.А., Шапошник А.В., Домашевская Э.П.* Структурные и газочувствительные характеристики тонких полупроводниковых пленок PdO различной толщины при детектировании озона // *ФТП.* 2021. Т. 55. № 11. С. 1034–1039. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51557.9684>
9. *Nakata S.* Chemical Analysis Based on Nonlinearity. N. Y.: Nova Science Pub Inc., 2003. ISBN-13: 978-1590337370
10. *Nakata S., Takahara N.* Distinction of Gaseous Mixtures Based on Different Cyclic Temperature Modulations // *Sens. Actuators, B.* 2022. V. 359. P. 131615–13621. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131615>
11. *Nakata S., Hashimoto T., Okunishi H.* Evaluation of the Responses of a Semiconductor Gas Sensor to Gaseous Mixtures under the Application of Temperature Modulation // *Analyst.* 2003. V. 127. P. 1642. <https://doi.org/10.1039/B208295K>
12. *Nakata S., Kashima K.* Distinction between Alcohols and Hydrocarbons with a Semiconductor Gas Sensor Depending on the Range and Frequency of a Cyclic Temperature // *Anal. Methods.* 2012. V. 4. P. 1126. <https://doi.org/10.1039/c2ay05759j>
13. *Рябцев С.В., Обвинцева Л.А., Гхариб Д.А.А., Аль-Хабиб А.А.К., Шапошник А.В., Домашевская Э.П.* Селективный анализ озона полупроводниковыми сенсорами PdO в режиме термомодуляции // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 888–893. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3835>