



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.183

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

Механизмы резистивного отклика на озон полупроводниковых сенсоров PdO, работающих в режиме термомодуляции

С. В. Рябцев¹✉, Н. Ю. Обвинцева², В. В. Чистяков³, А. А. К. Аль-Хабиб¹, А. В. Шапошник⁴,
С. Ю. Турищев¹, Э. П. Домашевская¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»»,
Ленинский пр., д. 4, стр. 1, Москва 119049, Российская Федерация

³ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе» Российской академии наук,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»,
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

Работа посвящена проблеме повышения селективности полупроводниковых сенсоров PdO при детектировании озона.

Методом термического распыления Pd и последующего его окисления получены тонкие пленки PdO. Проведена характеристика полученного материала методами рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии. Исследованы газосенсорные свойства тонких пленок в режиме периодически меняющейся температуры. Использование режима термомодуляции позволило выявить экстремумы резистивного отклика PdO сенсора в озоне, что дает возможность повысить селективность сенсора при детектировании этого газа.

Предложен возможный механизм хемосорбции озона, определяющий специфическую форму термомодулированного отклика PdO. Исследования резистивного отклика сенсоров PdO в условиях ультрафиолетовой подсветки (УФ) подтвердили предложенный механизм хемосорбции озона.

Ключевые слова: полупроводниковые газовые сенсоры, оксид палладия, озон, режим термомодуляции, особенности резистивного отклика сенсоров, механизм хемосорбции кислорода, хемосорбция кислорода в условиях УФ подсветки

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) – грант № 20-03-00901; Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы - проект № FZGU-2020-0036; Министерства науки и высшего образования России – соглашение № 075-15-2021-1351, в части автоматизации электрофизических измерений.

Для цитирования: Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Чистяков В. В., Аль-Хабиб А. А. К., Шапошник А. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П. Особенности резистивного отклика на озон полупроводниковых сенсоров PdO, работающих в режиме термомодуляции. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 392–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

✉ Рябцев Станислав Викторович, e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru

© Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Чистяков В. В., Аль-Хабиб А. А. К., Шапошник А. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Ryabtsev S. V., Obvintseva N. Yu., Chistyakov V. V., Al-Habeeb A. A. K., Shaposhnik A. V., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. Features of the resistive response to ozone of semiconductor PdO sensors operating in thermomodulation mode. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 392–397. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11263>

1. Введение

Анализ газовых сред является необходимым условием для обеспечения техники безопасности на производствах, для контроля различных технологических процессов, в экологическом мониторинге, научных исследованиях, медицине и т. д. Наиболее подходящими для этих целей, по нашему мнению, могут быть приборы, основанные на полупроводниковых газовых сенсорах (ППГС). Их преимущества по сравнению с другими газоаналитическими приборами заключаются в дешевизне изготовления, энергоэкономичности, большой чувствительности, отсутствии расходных материалов в процессе анализа газов, непрерывности анализа. Принцип их действия состоит в изменении сопротивления оксидного полупроводникового материала в среде того или иного газа за счет хемосорбции. ППГС имеют и некоторые недостатки, одним из которых является низкая селективность при детектировании газовых смесей. Этот недостаток может быть нивелирован несколькими способами. Например, путем создания мультисенсорных систем, состоящих из частично селективных сенсорных элементов. Сигналы от такого массива сенсоров обрабатываются с помощью искусственных нейронных сетей (artificial neural network), методом анализа главных компонент (PCA – principal component analysis) и т. д. Другой известный способ повышения селективности заключается в модулировании рабочей температуры сенсоров [1–4]. Температура сенсора может меняться по синусоидальному закону или иметь другую периодическую форму [5]. Информативность резистивного отклика сенсора в таком режиме работы существенно повышается. Это связано с несколькими причинами. Закон преобразования газоадсорбционного воздействия в резистивный отклик сенсора имеет нелинейный характер [1–4]. В связи с этим температурно-модулированный резистивный отклик может иметь характеристические особенности в виде гармоник, амплитудно-частотные характеристики которых выявляются при Фурье преобразовании сигнала сенсора [1–5]. Кроме того, изменение температуры сенсора приводит к сдвигу адсорбционно-десорбционного равновесия, что, в свою очередь, вызывает образование различ-

ных зарядовых состояний частиц на поверхности сенсора. Например, так изменяются зарядовые состояния хемосорбированного кислорода на поверхности сенсора при нагреве или охлаждении [6]. Этот процесс достаточно специфичен для каждой пары адсорбент-адсорбат и влияет на форму резистивного отклика сенсора. Анализ форм отклика сенсоров в процессе термомодуляции может в какой-то мере решить проблему их селективности.

Целью настоящей работы являлось установление особенностей и механизмов формирования резистивного отклика сенсоров в присутствии озона, которые могут обеспечить его селективное детектирование. В качестве сенсоров в работе использовались полупроводниковые пленки PdO, работающие в режиме термомодуляции.

Актуальность работы определяется с одной стороны широким использованием озона в различных технологических процессах, с другой стороны его чрезвычайной токсичностью (1 класс опасности) и необходимостью надежного контроля концентрации озона на рабочих местах.

2. Эксперимент

В работе были использованы пленки PdO толщиной ~30 нм, которая определялась с помощью эллипсометра ЛЭФ-757. Пленки оксида были получены путем окисления на воздухе при температуре 550 °C слоев металлического Pd, нанесенного на диэлектрические подложки методом термического испарения. Диэлектрические подложки были снабжены платиновыми электродами для измерения сопротивления пленок и платиновым нагревателем, служившим одновременно и датчиком температуры.

По данным рентгенофазового анализа полученные слои имели тетрагональную структуру (рис. 1).

С помощью спектроскопических исследований в диапазоне 300–900 нм (4.1–1.4 эВ) определена ширина запрещенной зоны PdO. Построение спектроскопических данных в координатах Тауца дает величину $E_g \sim 2.3$ эВ (рис. 2).

Полупроводниковый характер проводимости полученных оксидных слоев был также подтвержден газосенсорными экспериментами. При

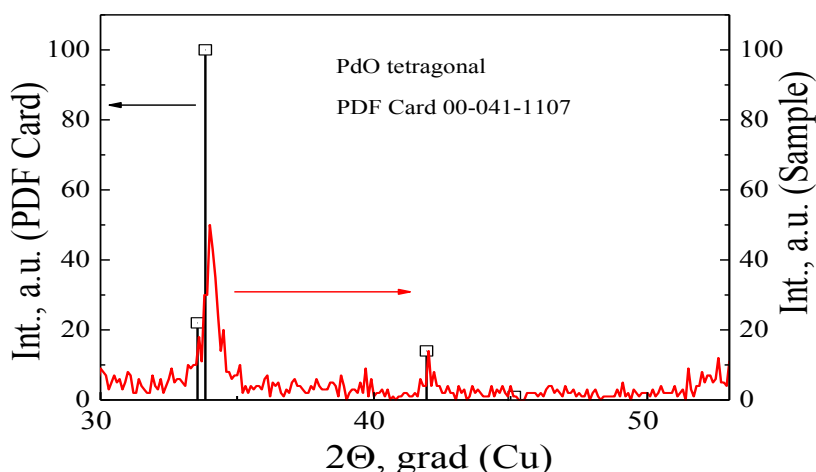


Рис. 1. Дифрактограмма пленки PdO

хемосорбции озона (газа акцептора электронов) сопротивление сенсоров PdO уменьшалось, что соответствует дырочному типу проводимости полупроводника.

В режиме термомодуляции температура сенсора PdO менялась от 50 до 300 °С по синусоидальному закону с периодом 256 секунд. В ходе экспериментов регистрировалось текущее сопротивление сенсоров с частотой 16 измерений в секунду.

Тестирование сенсоров проводилось в чистом воздухе и при концентрации озона в воздухе 250 ppb (1 ppb – 10^{-7} объемных %) с использованием генератора озона ГС-024-25. В состав

генератора озона входил специальный фильтр, который понижал фоновую концентрацию озона, всегда присутствующую в обычном воздухе, до нулевого значения.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты эксперимента, полученные с использованием тонкопленочного сенсора PdO, работающего в режиме термомодуляции 50–300 °С. Здесь мы сравниваем резистивный отклик сенсора в чистом воздухе (черная кривая) и в воздухе с примесью 250 ppb озона (синяя кривая).

После замены в измерительной ячейке воздуха на смесь воздух-озон в течение ~1 часа наблюдаются переходные процессы, которые выражаются в изменении амплитуды сигнала, его формы, сдвиге сигнала по шкале сопротивления. На рис. 3 приведены данные трех периодов длительностью по 256 секунд, которые были получены после установления стационарных значений резистивного отклика в воздухе и в смеси воздух-озон.

Резистивный отклик сенсора в 250 ppb озона расположен ниже аналогичного отклика в чистом воздухе, т. к. озон имеет большее сродство к электрону, чем кислород воздуха. При хемосорбции озона дополнительная часть электронов локализуется на его уровнях. Для *p*-типа полупроводника это приводит к уменьшению его сопротивления (рис. 3.)

Форма сигналов, в первую очередь, определяется зависимостью сопротивления полупроводника от его температуры (для невырожденных полупроводников с увеличением температуры сопротивление падает, т. к. растет концен-

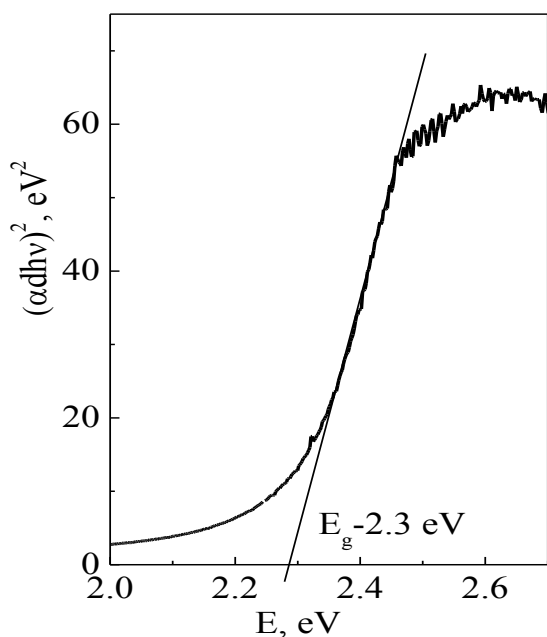


Рис. 2. Оптический спектр в области края поглощения тонкой пленки PdO

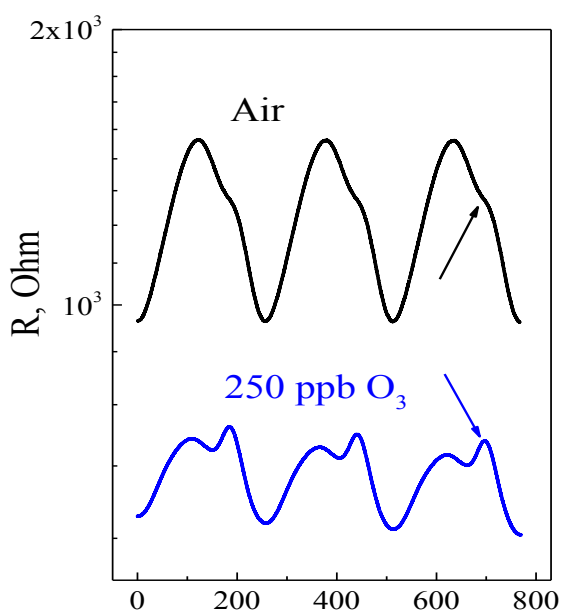


Рис. 3. Резистивный отклик сенсора PdO в режиме термомодуляции в чистом воздухе и в воздухе, содержащем 250 ppb озона

трация носителей заряда). Поэтому в вакууме или инертных газах при синусоидальной термомодуляции должен наблюдаться близкий по форме, но антибатный по значению резистивный отклик сенсора.

В присутствии химически активных газов (кислорода воздуха и озона) термосигнал сенсора изменяется. Это связано с зависимостью адсорбционно-десорбционного равновесия от температуры. Отличия формы сигналов (рис. 3) от чисто «термической синусоиды» связаны именно с этим фактором. Форма сигнала специфична для каждой пары адсорбент-адсорбат, как это было показано в наших предыдущих работах [7, 8]. Резистивный отклик пары PdO-O₃, в ряду других исследованных нами окислов и газов [7, 8], имеет самые большие отличия, что может быть использовано для решения проблемы селективности ППГС при детектировании озона.

Рассмотрим возможные хемосорбционные формы кислорода и озона.

Считается, что в диапазоне температур 50–200 °C кислород хемосорбируется в молекулярной форме O₂⁻, при 150–450 °C – в атомарной форме O⁻, при температуре > 400 °C в форме O₂²⁻ [5]. Температурные диапазоны хемосорбции кислорода в тех или иных зарядовых состояниях достаточно условны и различаются в литературных источниках.

Хемосорбция озона на поверхности сенсора происходит в двух формах: в молекулярной O₃⁻ и в атомарной O⁻ [5]. Зарядовая форма O₃⁻ представляется маловероятной или короткоживущей, т. к. озон на каталитически активных поверхностях достаточно быстро переходит в менее активное состояние.

Исходя из рассмотренных выше хемосорбционных форм, можно сделать вывод, что общей для кислорода и озона является форма O⁻. Предположительно, именно эта форма хемосорбции и определяет особенности графиков, которые отмечены стрелками (рис. 3). Указанные особенности графиков воздуха и озона совпадают по времени температурной развертки и, следовательно, по температуре. В среде, содержащей озон, количество хемосорбированного на поверхности сенсора O⁻ увеличивается по сравнению с воздухом, что объясняет более выраженную особенность на графике озона (синяя кривая).

Подтверждением этого механизма могут служить эксперименты с подсветкой сенсоров УФ излучением с энергией квантов, превышающей энергию запрещенной зоны PdO (рис. 4а, б).

В экспериментах был использован светодиод с длиной волны 260 нм (4.8 эВ) и оптической мощностью ~ 30 мВт. Такая подсветка приводит к генерации сверхравновесных электронно-дырочных пар по схеме:



В результате фотовозбуждения сопротивление пленки PdO должно закономерно уменьшаться в вакууме или инертном газе из-за возникновения дополнительных носителей заряда. Однако в других газовых средах необходимо учитывать взаимодействие сверхравновесных носителей заряда с хемосорбированными на поверхности полупроводника частицами.

В среде, содержащей кислород или озон, на поверхности полупроводника локализуется отрицательный заряд, связанный с хемосорбцией кислорода в форме O⁻, который вызывает поверхностный загиб зон полупроводника. Для компенсации поверхностного отрицательного заряда к ней дрейфует положительный заряд, т. е. дырки. Электроны, напротив, дрейфуют в объеме полупроводника, поэтому ионизация (хемосорбция) кислорода по схеме:



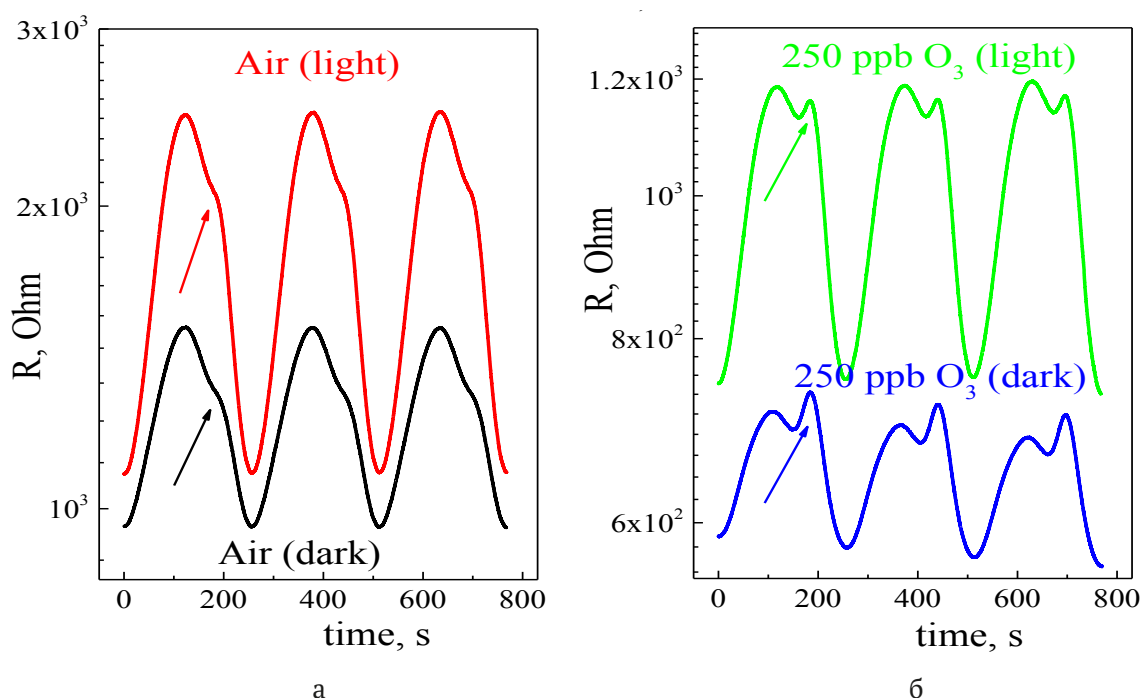


Рис. 4. а) Резистивный отклик сенсора в среде воздуха в темновых условиях и при подсветке УФ излучением; б) Резистивный отклик сенсора в среде воздух-озон в темновых условиях и при подсветке УФ излучением

затруднена [6, 9, 10]. В то же время дырки легко взаимодействуют с уже хемосорбированным кислородом, который десорбируется с поверхности в результате реакции:



При этом загиб зон уменьшается до тех пор, пока не наступает равновесие между реакцией (3) и (2) [6, 9, 10]. В соответствии с этой моделью сопротивление сенсора в воздухе (рис. 4а) и в озоне (рис. 4б) в условиях УФ подсветки выше, чем в темновых условиях, т. к. суммарно преобладает фотодесорбция O^- с поверхности сенсора по реакции (3).

Кроме того, в обосновании нашей модели хемосорбции необходимо отметить, что в условиях УФ подсветки уменьшается пик на кривой озона, указанный стрелкой (рис. 4б), который, как мы предположили выше, связан с хемосорбированным кислородом в форме O^- .

4. Заключение

Изучен резистивный отклик сенсоров PdO в озон-воздушной смеси в режиме термомодуляции. Обнаружены специфичные формы резистивного отклика сенсоров PdO в присутствии озона, что может быть использовано для решения проблемы его селективного детектирования.

Рассмотрены возможные механизмы хемосорбции кислорода и озона. В результате анализа данных, полученных в среде чистого воздуха и 250 ppb озона, сделано предположение о том, что особенности резистивного отклика сенсора PdO в обеих газовых средах определяются хемосорбцией кислорода в виде атомарных ионов O^- .

Результаты исследования резистивного отклика сенсора PdO в условиях УФ подсветки с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны PdO, соответствуют предложенному механизму хемосорбции.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Nakata S. *Chemical analysis based on nonlinearity*. New York: Nova Science Publ. Inc.; 2003. 155 p.
2. Nakata S., Takahara N. Distinction of gaseous mixtures based on different cyclic temperature modulations. *Sensors Actuators: B*. 2022;359: 131615. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131615>

3. Nakata S., Hashimoto T., Okunishi H. Evaluation of the responses of a semiconductor gas sensor to gaseous mixtures under the application of temperature modulation. *The Analyst*. 2003;127: 1642. <https://doi.org/10.1039/b208295k>

4. Nakata S., Kashima K., Distinction between alcohols and hydrocarbons with a semiconductor gas sensor depending on the range and frequency of a cyclic temperature. *Analytical Methods*. 2012;4: 1126. <https://doi.org/10.1039/c2ay05759j>

5. He A., Yu J., Wei G., Chen Y., Wu H., Tang Z. Short-time fourier transform and decision tree-based pattern recognition for gas identification using temperature modulated microhotplate gas sensors. *Journal of Sensors*. 2016: 1–12 <https://doi.org/10.1155/2016/7603931>

6. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In₂O₃- and SnO₂-based ozone sensors: fundamentals. *Journal of Sensors*. 2016: 1–31. <https://doi.org/10.1155/2016/3816094>

7. Рябцев С. В., Обвинцева Л. А., Гхариб Д. А. А., Аль-Хабиб Азл А. К., Шапошник А. В., Домашевская Э. П. Селективный анализ озона полупроводниковыми сенсорами PdO в режиме термомодуляции. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021;21(6): 888–893. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3835>

8. Рябцев С. В., Обвинцева Н. Ю., Гхариб Д. А. А., Аль-Хабиб А. А. К., Шапошник А. В., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П. Тонкопленочные оксидные материалы для детектирования озона в режиме термомодуляции. *Неорганические материалы*. 2023, принята в печать.

9. Kumar R., Liu X., Zhang J., Kumar M. Room temperature gas sensors under photoactivation: from metal oxides to 2D materials. *Nano-Micro Letters*. 2020;12(1): 164. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00503-4>

10. Zhang Q., Xie G., Xu M., Su Y., Tai H., Du H., Jiang Y. Visible light-assisted room temperature gas sensing with ZnO-Ag heterostructure nanoparticles. *Sensors and Actuators B*. 2017;259: 269. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.052>

Информация об авторах

Рябцев Станислав Викторович, д. ф.-м. н., с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>
ryabtsev@phys.vsu.ru

Обвинцева Нина Юрьевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2564-7981>
obvint@yandex.ru

Чистяков Виктор Владимирович, к. ф.-м. н., с. н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4574-0857>

Аль-Хабиб Азл А. К., аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0000-5642-1304>

Шапошник Алексей Владимирович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I (Воронеж Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>
ash@agrochem.vsau.ru

Турищев Сергей Юрьевич, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>
tsu@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6354-4799>
ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022; одобрена после рецензирования 10.01.2023; принята к публикации 11.01.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.