

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.5:54-31

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II)

С. В. Рябцев¹✉, Д. А. А. Гхариб¹, А. А. Синельников¹, С. Ю. Турищев¹, Л. А. Обвинцева²,
А. В. Шапошник³

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина,
ул. Малая Калужская, 1, Москва 119071, Российская Федерация

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

Аннотация

Для анализа содержания озона в воздухе были изготовлены тонкопленочные полупроводниковые сенсоры на основе оксида палладия. Пленки оксида палладия получены методом термического окисления в воздухе слоев металла толщиной ~ 20–30 нм при различных температурах. Оксидные пленки исследованы методами электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов. Изучены их оптические, электрофизические свойства и газовая чувствительность к озону. Установлена оптимальная температура окислительного отжига пленок, которая обеспечивает их однородный фазовый состав, с одной стороны, и отсутствие электрических шумов при детектировании газов, с другой стороны. Предложен и обоснован механизм появления электрических шумов в ультратонких пленках, который связан с их фрагментированием в процессе окислительного отжига. Показана высокая чувствительность таких пленок к примесям озона в воздухе.

Ключевые слова: оксид палладия, ультратонкие пленки, электронная микроскопия, дифракция быстрых электронов, фазовый состав, электрические шумы, газосенсорные свойства, озон

Благодарности: исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00901). ПЭМ исследования проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

Для цитирования: Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

For citation: 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. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>

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

© Рябцев С. В., Гхариб Д. А. А., Синельников А. А., Турищев С. Ю., Обвинцева Л. А., Шапошник А. В., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Технологии с использованием озона в настоящее время широко применяются для обеззараживания воды в водопроводах, бассейнах, аквапарках, очистки стоков, отбеливания бумаги и т. д. Для этих целей озон получают с помощью специальных генераторов непосредственно на местах его использования и в достаточно больших количествах. Однако озон является очень токсичным газом. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны – 0.1 мг/м³ или ~50 ppb (1ppb – 10⁻⁷ об. %). Для сравнения, ПДК таких токсичных газов, как Cl₂, NO₂, CO, NH₃ лежит в диапазоне 300–3·10⁴ ppb. Поэтому для обеспечения техники безопасности на станциях получения озона необходимо проводить непрерывный и многоточечный контроль его содержания в окружающем воздухе. В настоящее время существуют приборы для решения этой задачи, в которых используется оптический принцип детектирования озона. Эти приборы имеют ряд недостатков: высокую стоимость и энергопотребление, а также они сложны в обслуживании. Кроме того, они обеспечивают анализ озона только в одной точке, там, где расположен оптический датчик. Альтернативой им могут служить приборы на основе полупроводниковых сенсоров резистивного типа. Основные преимущества сенсорных приборов заключаются в отсутствии расходных материалов, возможности многоточечного и непрерывного мониторинга воздуха рабочей зоны.

Технологии изготовления газочувствительного слоя, как и выбор сенсорного материала, во многом определяют чувствительность сенсора. Наиболее часто применяется золь-гель технология, которая обеспечивает получение высокоразвитой поверхности, доступной для адсорбции газов. В представленной работе рассмотрена тонкопленочная технология вакуумного напыления газочувствительных слоев, так как она хорошо сочетается с уже хорошо отработанными технологиями микроэлектроники. Это обеспечивает существенное снижение себестоимости газоаналитических приборов.

В качестве сенсорных материалов для детектирования озона в основном используют оксиды In₂O₃, WO₃, ZnO, SnO₂ как индивидуальные, так и с различными добавками. В настоящей работе был применен PdO, впервые предложенный для анализа озона в наших предыдущих публикациях [1–3].

Целью настоящей работы являлась оптимизация технологии изготовления тонких газочувст-

вительных пленок PdO, обеспечивающих детектирование концентраций озона ниже уровня ПДК.

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки PdO были получены путем термического напыления металлического Pd на различные подложки: стеклянные для оптических исследований, поликоровые (Al₂O₃) для электрофизических и сенсорных исследований, подложки из монокристаллического KCl с подслоем аморфного углерода для исследований на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Фиксированные параметры напыления, такие как скорость нанесения металла на подложку (~1 нм/мин), давление остаточных газов в вакуумной камере (~10⁻⁶ торр) и расстояние от испарителя до подложки позволили получить воспроизводимые по толщине пленки металлического Pd. Толщина пленок была определена при изучении скола плёнок на монокристаллической кремниевой подложке с помощью сканирующего электронного микроскопа. Для рабочих образцов она составляла ~20–30 нм. Эти металлические пленки были отожжены в атмосфере воздуха в течение одного часа при различных температурах 240, 400 и 600 °С. Далее была проведена характеристика полученных пленок.

Оптические исследования проведены на волоконно-оптическом спектрометре Ocean Optics в режиме пропускания.

Фазовый состав и микроструктура пленок были исследованы методами дифракции быстрых электронов (ДБЭ) и микроскопии на ПЭМ Karl Zeiss Libra 120.

Исследования электрофизических и газосенсорных свойств пленок проводили на специальных тестовых структурах из поликора. Поликоровая подложка (2×3 мм) со встроенными Pt электродами для измерения сопротивления пленки PdO изображена на рис. 1.



Рис. 1. Тестовая структура для исследования электрофизических и газосенсорных свойств PdO пленок

На нижней стороне пластины нанесен Pt нагреватель в виде меандра, который служит одновременно и датчиком температуры. Температура сенсоров поддерживалась в экспериментах с точностью 1 °С.

В газосенсорных экспериментах использовался генератор озона ГС-024-25 (АО «ОПТЭК»).

3. Результаты и их обсуждение

PdO-полупроводниковый оксид *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2.2–2.7 эВ [4–6]. Полупроводниковый характер изучаемых в работе пленок подтверждается методами оптической спектроскопии, а также электрофизическими методами. Спектр пропускания пленок PdO имеет характерный для полупроводниковых материалов вид с резким уменьшением пропускания вблизи фундаментального электронного перехода зона-зона E_V-E_C (рис. 2). В координатах Тауца (Таус) $E-(\alpha d h\nu)^2$ была определена ширина запрещенной зоны полупроводника E_g . Экстраполяция прямой, проведенной к прямолинейному участку оптического спектра на ось абсцисс, дает величину $E_g = 2.27$ эВ (рис. 2 вставка), что соответствует известным литературным данным для этого оксида [4–6].

Проводимость *p*-типа для PdO была установлена нами ранее при исследовании эффек-

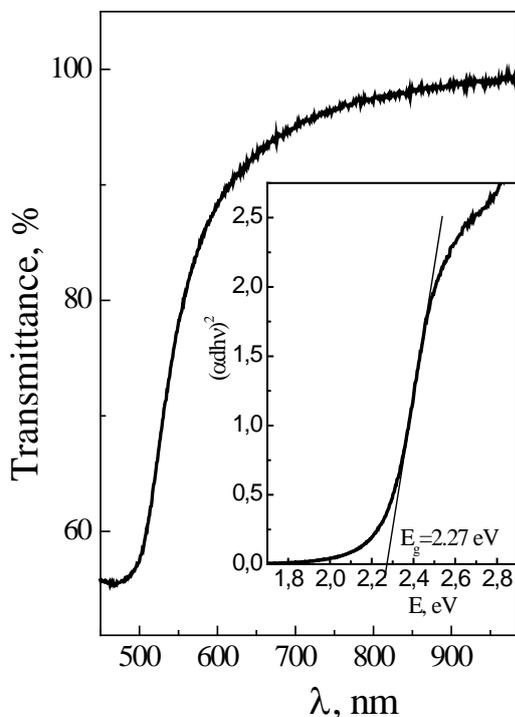


Рис. 2. Оптические спектры PdO

та Зеебека на тонкопленочных образцах [3]. Этот факт подтверждается также и характером резистивного отклика пленок PdO в среде озона - газа окислителя (рис. 4). Сопротивление пленок PdO, как и ожидалось для *p*-типа полупроводника, уменьшается в окислительной среде озона (рис. 4) в соответствии с известными механизмами сенсорного отклика [7].

На рис. 3 приведены электронограммы и ПЭМ-изображения пленок Pd на разных стадиях их окисления. Анализ электронограмм показал, что исходные пленки (рис. 3а) представляют собой металлический палладий без видимых следов оксидных фаз. Такой же фазовый состав имеют и пленки, отожженные в атмосфере воздуха при 240 °С (PDF card 00-041-1043 [8]).

Дальнейшее увеличение температуры отжига пленок Pd в атмосфере воздуха при 400 и 600 °С приводит к формированию тетрагональной оксидной фазы PdO с параметрами кристаллической решеткой $a = 0.3036$ нм, $c = 0.5339$ нм (PDF card 00-041-1107). При этих температурах отжига фаза металлического палладия в пленках уже не обнаруживается методом ДБЭ, то есть процесс окисления палладия полностью завершается, и пленка приобретает однофазный состав – PdO.

Одной из особенностей процесса окислительного отжига является укрупнение кристаллитов как в пленке Pd (рис. 3б), так и в пленках PdO (рис. 3в, г). Пленки при этом теряют свою первоначально сплошную структуру. Рост размеров кристаллитов и образование разрывов в пленке происходит пропорционально увеличению температуры отжига. Такая собирательная рекристаллизация существенно влияет на электрофизические свойства пленок. В процессе окислительного отжига пленок, нанесенных на тестовые структуры (рис. 1), регистрировалось их текущее сопротивление, которое монотонно росло при увеличении температуры. Главным образом это связано с окислением металлического палладия до полупроводникового оксида, имеющего более высокое сопротивление.

Важным моментом в процессе отжига было появление при температурах выше 550 °С электрических шумов, которые, судя по данным микроскопических исследований (рис. 3), непосредственно связаны с фрагментацией тонких пленок. Мы предполагаем, что за счет прогрессирующей фрагментации пленки ухудшается качество контактов между кристаллитами, что и является причиной электрических шумов. Выше

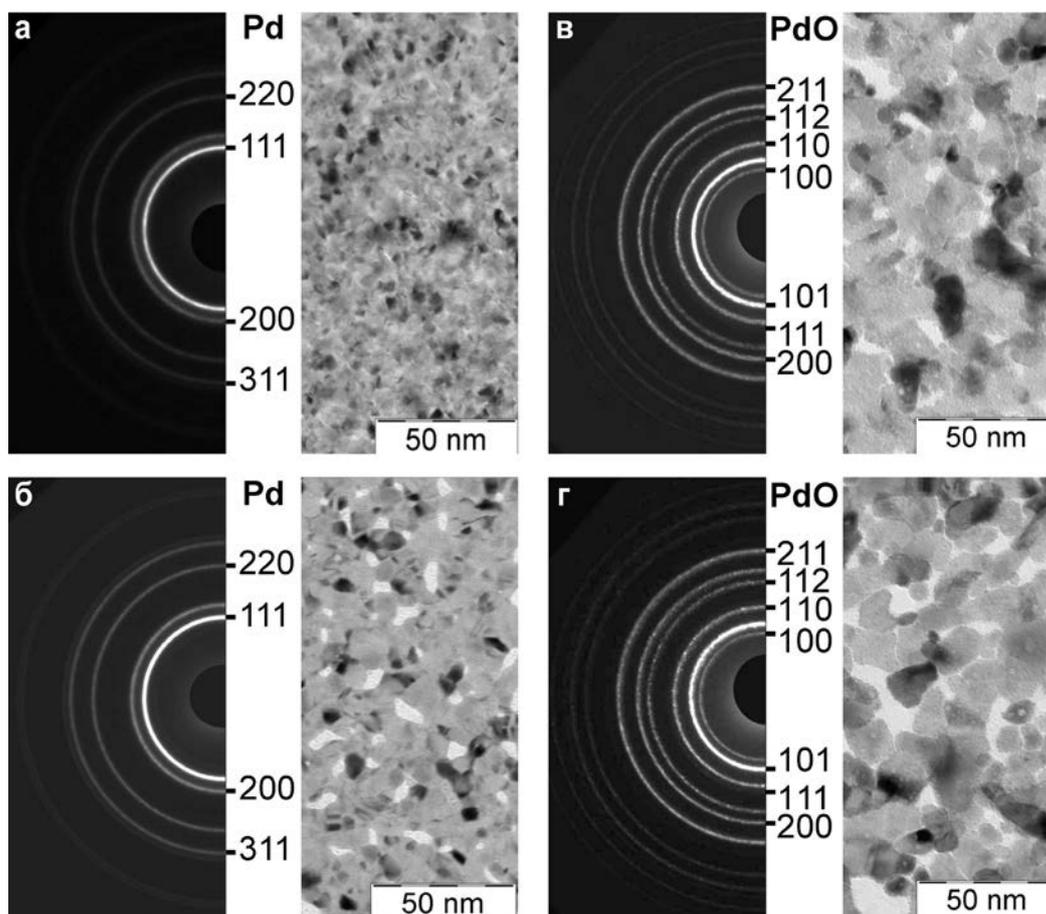


Рис. 3. Электронограммы и ПЭМ-изображения исходной пленки Pd (а) и отожженных пленок при 240 (б), 400 (в) и 600 °С (г)

600 °С уровень шумов, также как и сопротивление пленок, резко возрастают. При температуре 650–700 °С фрагментация пленок завершается, что приводит к полному исчезновению электропроводности пленок.

Указанные закономерности характерны для используемых в настоящей работе тонких (~ 20–30 нм) пленок. Такой выбор толщины пленок обусловлен выгодным соотношением площади поверхности пленки к её «объему», т. к. сенсорный эффект определяется процессом хемосорбции газов. Внутренние, «объемные» области пленки являются пассивными в этом процессе и шунтируют изменение электропроводности поверхностных областей, а, следовательно, ослабляют сенсорный эффект.

Таким образом, для тонких пленок PdO оптимальная температура отжига не должна превышать 550 °С, что, с одной стороны, обеспечивает однофазный состав пленок, а с другой стороны, отсутствие электрических шумов, которые мешают проведению точных резистивных измерений.

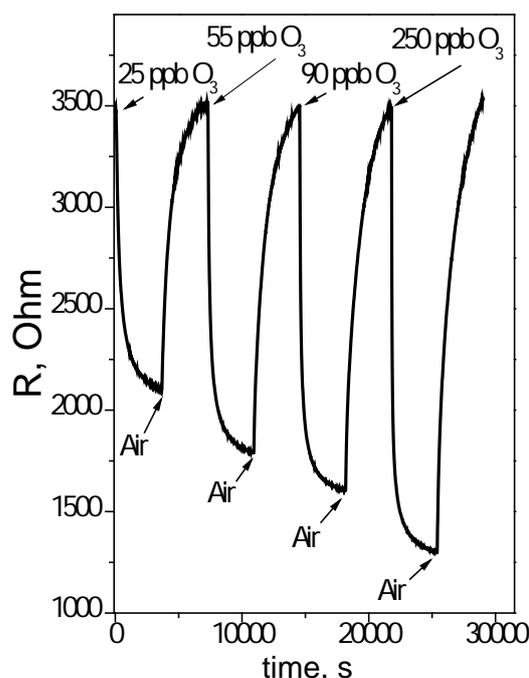


Рис. 4. Резистивный отклик пленок PdO на различные концентрации озона в воздухе

Газочувствительные свойства тонких пленок PdO были изучены при различных концентрациях озона в воздухе: 25, 55, 90 и 250 ppb. Рабочая температура пленок PdO в экспериментах по детектированию озона составляла 150 °С. Резистивный отклик тонкопленочного сенсора PdO, технология получения которого описана выше, представлен на рис. 4.

Анализ литературных данных показал, что минимальные концентрации озона, определяемые с помощью полупроводниковых сенсоров, составляют от единиц до десятков ppb [9–12]. Как показано на рис. 4, применение оптимизированной технологии получения ультратонких слоев PdO позволяет проводить детектирование озона в воздухе существенно ниже предельно-допустимой концентрации в рабочей зоне.

4. Заключение

В работе были изучены ультратонкие пленки PdO для применения в качестве сенсорного материала для детектирования озона в воздухе. Пленки были получены путем термического окисления слоев металлического палладия. Методом ПЭМ установлена фрагментация пленок PdO при увеличении температуры окислительного отжига, что приводит к появлению электрических шумов в процессе резистивных измерений. Оптимальная температура окислительного отжига определена в области 550 °С. Изготовленные таким образом сенсорные слои позволяют детектировать озон в воздухе при концентрациях существенно ниже 25 ppb.

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. 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;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
2. 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. *Doklady Physical Chemistry*. 2016;470(2): 158–161. <https://doi.org/10.1134/S0012501616100055>
3. 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. *Sensor and Actuators B*. 2018;255(2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>

4. Heras J. M., Estiu G., Viscido L. Annealing behaviour of clean and oxygen covered polycrystalline palladium films: a work function and electrical resistance study. *Thin Solid Films*. 1990;188(1): 165–172. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90202-0)

5. Nilsson P. O., Shivaraman M. S. Optical properties of PdO in the range 0.5–5.4 eV. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1979;12(7): 1423–1427. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/7/030>

6. Sobolev V. Val., Mordas D. O., Sobolev V. V. Optical spectra of palladium oxide. *Glass Physics and Chemistry*. 2003;29(4): 360–363. <https://doi.org/10.1023/a:1025116708801>

7. Semiconductor sensors in physico-chemical studies. In: *Handbook of sensors and actuators Vol. 4*. Kupriyanov L. Yu. (ed.). Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokio: Elsevier; 1996. 412 p. ISBN 5-02-001542-3

8. *Powder Diffraction File*. Alphabetical Index Inorganic Compounds. JCPDS.

9. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In₂O₃- and SnO₂-based ozone sensors: Design and characterization. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2017;43(2): 83–132. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1287661>

10. Takada T. Ozone detection by In₂O₃ thin film gas sensor. In: *Chemical Sensor Technology. V. 2*. Seiyama T. (ed.). Tokyo: Koudansha, Amsterdam: Elsevier; 1989. 59–70 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-98784-6.50009-x>

11. Takada T., Tanjou H., Saito T., Harada K. Aqueous ozone detector using In₂O₃ thin-film semiconductor gas sensor. *Sensors and Actuators B*. 1995;25(1-3): 548–551. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85119-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85119-4)

12. Обвинцева Л. А. Полупроводниковые металлоксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде. *Российский химический журнал*. 2008;52(2): 113–121. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11629686>

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; e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>.

Гхариб Дина Али Ахмед, аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация.

Синельников Александр Алексеевич, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: rnileme@mail.ru.

Сергей Юрьевич Турищев, д. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tsu@phys.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>.

Обвинцева Людмила Алексеевна, к. ф.-м. н., Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина, Москва, Российская Федерация; e-mail: obvint@yandex.ru.

Шапошник Алексей Владимирович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ash@agrochem.vsau.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 25.12.2021; одобрена после рецензирования 15.01.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.