



УДК 541.183

Селективный анализ озона полупроводниковыми сенсорами PdO в режиме термомодуляции

© 2021 Рябцев С.В.¹, Обвинцева Л.А.², Гхариб Д.А.А.¹,
Аль-Хабиб Азл А. К.¹, Шапошник А.В.³, Домашевская Э.П.¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

²Научно-технологический центр уникального приборостроения Российской академии наук, Москва

³Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3835

Статья посвящена проблеме детектирования озона полупроводниковыми газовыми сенсорами. Озон широко применяется в различных технологических процессах, однако является чрезвычайно ядовитым газом. Это определяет актуальность представленного исследования. В настоящей статье рассмотрен новый газосенсорный материал – PdO. Цель настоящей работы – повышение селективности анализа озона с помощью полупроводниковых сенсоров PdO, работающих в режиме термомодуляции. В работе использованы тонкие пленки PdO толщиной 30 нм. Изучен их резистивный отклик в озоне в режиме переменного изменения температуры по синусоидальному закону в диапазоне 50-30-50°C. Использование термомодуляции позволило выявить экстремумы на зависимости электрического сопротивления от времени в присутствии озона, что предоставляет возможность его селективного детектирования. Рассмотрен возможный механизм хемосорбции озона, определяющий специфическую форму термомодулированного отклика PdO. Проведены аналогичные сравнительные газосенсорные эксперименты с оксидом азота – близким по свойствам окислительным газом. Установлены существенные отличия формы резистивного отклика сенсора в этих двух газах, что свидетельствует о том, что сенсор PdO обладает селективностью при детектировании озона и оксида азота (IV) в режиме термомодуляции.

Ключевые слова: полупроводниковые газовые сенсоры, оксид палладия, озон, оксид азота, режим термомодуляции, селективный анализ.

Введение

Использование озона в технологических целях в настоящее время всё более расширяется. Например, озоном обеззараживают воду в водопроводах, бассейнах, аквапарках, очищают стоки, отбеливают бумагу и т.д. Однако, озон является чрезвычайно токсичным газом. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны составляет – 0.1 мг/м³ или ~50 ppb (1ppb-10⁻⁷ об.%). Измерение опасных концентраций озона могут обеспечить приборы на основе полупроводниковых сенсоров резистивного типа. Чаще всего для детектирования озона используют оксиды In₂O₃, WO₃,

SnO₂, ZnO, как индивидуальные, так и с различными добавками [1-3]. В настоящей работе будет рассмотрен новый газосенсорный материал – PdO.

Исследования в области полупроводниковых газовых сенсоров направлены на улучшение их главных характеристик: чувствительности, селективности и стабильности. Проблема селективности связана с малой информативностью резистивных сигналов сенсоров при детектировании различных, заранее неизвестных газов, и с неизвестной их концентрацией. Для решения этой задачи в настоящее время разработано несколько подходов, расширяющих информативность сигнала

лов полупроводниковых газовых сенсоров. Один из методов повышения селективности полупроводниковых сенсоров основан на использовании режима термомодуляции или нестационарных термических режимов работы сенсоров [4,5]. В режиме термомодуляции измеряют резистивный отклик сенсоров в условиях изменения его температуры по синусоиде или другой форме сигнала.

Суть режима термомодуляция связана с тем, что особенности (максимумы или минимумы) отклика сенсора более или менее специфичны для каждой изучаемой пары адсорбат-адсорбент в условиях периодического изменения температуры сенсора. В случае, когда резистивные максимумы для разных газов лежат в различных температурных областях возникают особенности формы резистивного отклика, по которым можно судить о сорте анализируемого газа.

Цель настоящей работы-повышение селективности анализа озона с помощью полупроводниковых сенсоров PdO, работающих в режиме термомодуляции.

Экспериментальная часть

Тонкие пленки PdO были получены путем термического напыления металлического Pd на тестовые поликоровые (Al_2O_3) структуры и окислены при температуре 550°C. Толщина пленок PdO со-

ставляла 30 нм. Характеризация полученных пленок PdO была проведена в наших предыдущих работах [6-9]. Установлено, что PdO полупроводник р-типа с шириной запрещенной зоны $E_g=2.27$ эВ. Состав полученных пленок соответствует тетрагональной фазе PdO.

Исследования газосенсорных свойств пленок проводились на специальных тестовых структурах из поликора (Al_2O_3) с Pt электродами для измерения сопротивления пленки PdO. Тестовые структуры имели нагреватель, позволяющий с точностью до 1°C поддерживать температурный режим сенсора. Модуляция температуры сенсора производилась по синусоидальному закону в диапазоне 50-300-50°C с периодом 300 секунд. Сенсоры тестировались при концентрациях озона в воздухе 25, 50, 90 и 250 ppb, которые создавались генератором озона ГС-024-25 (АО «ОПТЭК»). Требуемая концентрация NO_2 создавалась разбавлением поверочной газовой смеси (200 ppm) синтетическим воздухом.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены результаты тестирования PdO-сенсора в среде озона с указанными выше концентрациями и в чистом воздухе.

В режиме термомодуляции отмечаются следующие закономерности: 1) электрическое сопротивление сенсора

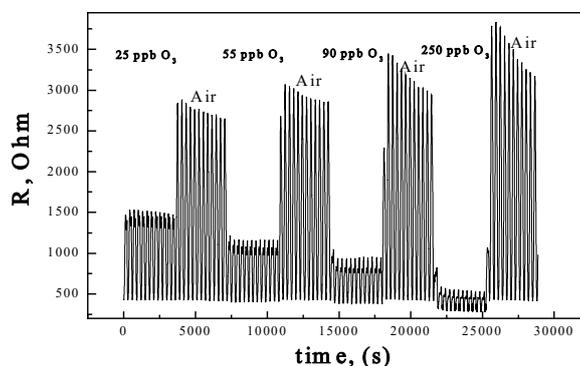


Рис. 1. Резистивный отклик сенсора PdO в среде озона с концентрациями 25, 55, 90, 250 ppb. Тестирование проводилось в режиме синусоидальной терморазвертки 50-300-50°C с периодом 300 секунд.

Fig. 1. Resistive response of PdO sensor in an ozone environment with concentrations of 25, 55, 90, 250 ppb. The testing was carried out in the sinusoidal thermal sweep mode 50-300-50°C with a period of 300 sec.

PdO в среде озона значительно меньше, чем в среде чистого воздуха; 2) электрическое сопротивление монотонно уменьшается с увеличением концентрации озона;

3) при переходе от воздуха к озону на зависимости электрического сопротивления от времени в режиме термомодуляции появляются дополнительные экстремумы. Далее рассмотрены детали резистивного отклика в эксперименте воздух-озон, а конкретно, форма термомодулированного резистивного отклика для каждой концентрации озона (рис.2 b-e) и для чистого воздуха (рис.2a).

В озоне на кривых отклика появляются особенности в виде локального минимума, который отмечен стрелочкой, причем эта особенность симбатна увеличению концентрации озона. Это однозначно свидетельствует, что наблюдаемые особенности связаны именно с хемосорбцией озона.

Известно, что кислород, в зависимости от температуры сенсора, может хемосорбироваться в следующих формах:

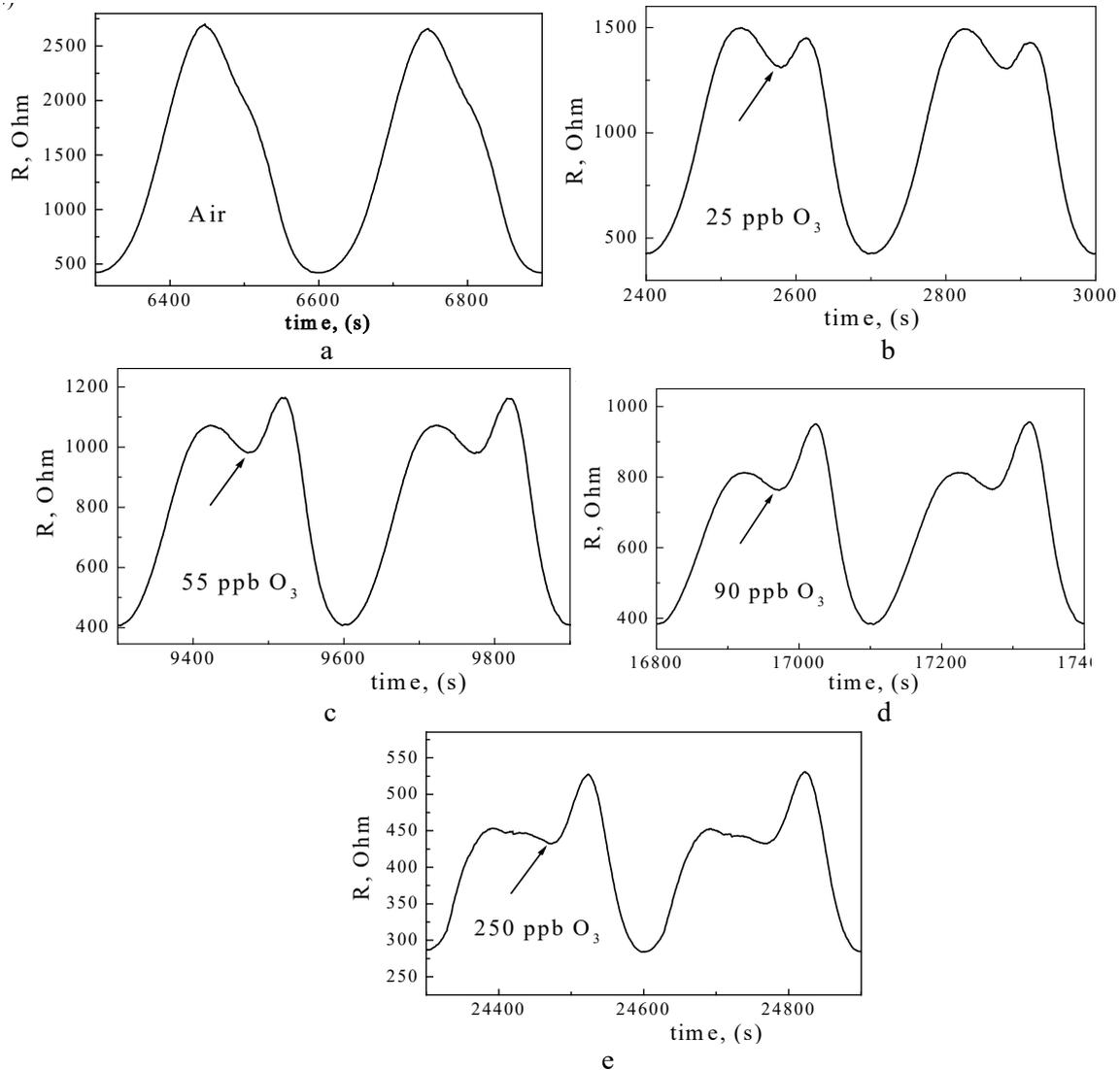
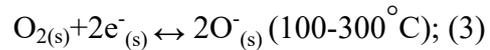
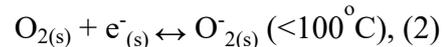
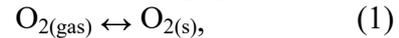


Рис.2 Изменение формы резистивного отклика сенсора PdO в режиме термомодуляции для чистого воздуха – а) и в среде 25, 55, 90, 250 ppb озона – б),с),d),е) соответственно.

Fig.2 Changing the shape of the resistive response of PdO sensor in the thermal modulation mode for clean air – a) and in the environment of 25, 55, 90, 250 ppb of ozone – b), c), d), e), respectively.

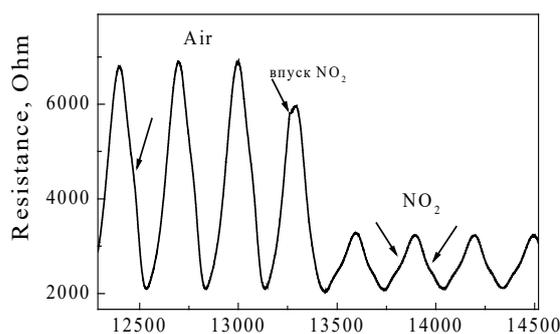
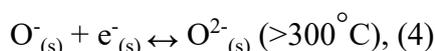
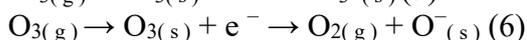
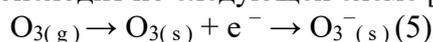


Рис. 3 Резистивный отклик сенсора PdO в среде чистого воздуха и на 10 ppm NO₂ в режиме термомодуляции.

Fig. 3 Resistive response of PdO sensor in clean air and 10 ppm NO₂ in thermal modulation mode.



Подобная температурная зависимость наблюдается и для озона с учетом его физико-химических особенностей. Хемосорбция озона на поверхности сенсоров происходит по следующей схеме [1]:



Перенос заряда по схеме (5) специфичен для хемосорбции озона. Предположительно, именно этот процесс и определяет особую форму резистивного отклика на озон.

Резистивный отклик сенсора в среде чистого воздуха, в общем виде, имеет тривиальный характер. Уменьшение температуры сенсора приводит к повышению его сопротивления. Основной вклад в резистивный отклик дает обычная для невырожденных полупроводников зависимость температура-сопротивление. Однако, с правой стороны графика есть не явно выраженный минимум. Мы предполагаем, что этот минимум на графике резистивного отклика в чистом воздухе связан с хемосорбцией молекулярного кислорода по реакции (2 и/или 3).

Предположения по поводу хемосорбционных механизмов и связанных с ними особенностями резистивного отклика на озон можно проверить путем замены озона на другой газ-окислитель, например, NO₂. Хемосорбция NO₂ проходит по следующей схеме [10]:

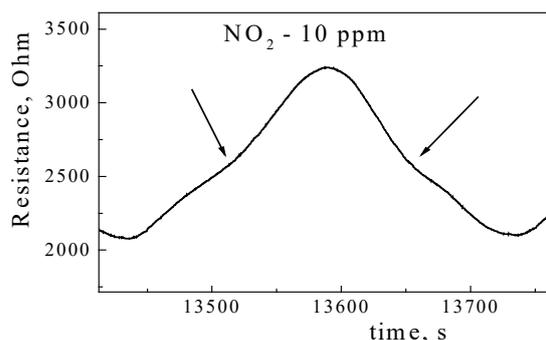
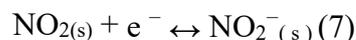


Рис. 4 Резистивный отклик сенсора PdO на 10 ppm NO₂ в режиме термомодуляции (вырезка из рисунка 3).

Fig. 4 Resistive response of PdO sensor to 10 ppm NO₂ in thermal modulation mode (cut from Figure 3).



Ионы кислорода в этой реакции не образуются, следовательно, надо ожидать, что и резистивный отклик в режиме термомодуляции будет иметь другую форму. На рис. 3 приведен график термомодулированного отклика PdO сенсора. Параметры термомодуляции были такими же, как в экспериментах с озоном. Как следует из литературных данных, чувствительность полупроводниковых сенсоров к NO₂ меньше, чем к озону. Для получения сравнимых по величине с озоном резистивных сигналов концентрация NO₂ в данном эксперименте составляла 10 ppm.

На рисунках 3, 4 отдельно представлены графики отклика сенсора в атмосфере чистого воздуха и с концентрацией 10 ppm NO₂. Форма отклика в среде, содержащей NO₂, существенно отличается от ранее рассмотренной формы отклика в среде озона (рис. 4). В среде NO₂ с двух сторон колоколообразной кривой имеются небольшие симметрично расположенные вогнутости, обозначенные стрелочками.

Таким образом, форма резистивного отклика сенсора PdO в режиме термомодуляции различается для двух сильных окислителей – озона и оксида азота (IV). Это свидетельствует, что PdO обладает определенной селективностью по детектированию озона и оксида азота (IV), которая обусловлена различными хемо-

сорбционными реакциями на поверхности полупроводника. Селективность сенсоров, связанная с формой отклика проявляется только в режиме термомодуляции. В режиме фиксированной температуры сенсоров различий формы отклика от этих газов не наблюдается.

Заключение

Изучен резистивный отклик сенсоров PdO в озоне в режиме термомодуляции. Обнаружены специфичные формы резистивного отклика сенсоров PdO в присут-

ствии озона. Рассмотрен возможный механизм хемосорбции озона, определяющий специфическую форму термомодулированного отклика PdO. Проведены аналогичные сравнительные газосенсорные эксперименты с оксидом азота - близким по свойствам окислительным газом. Установлены существенные отличия формы резистивного отклика сенсора в этих двух газах, что свидетельствует о том, что сенсор PdO обладает селективностью при детектировании озона и оксида азота (IV) в режиме термомодуляции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-03-00901 и №18-29-24128 и, частично, при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0036

Список литературы/References

1. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K., *Journal of Sensors*, 2016, Vol. 2016, Article ID 3816094, pp. 1-31. DOI: dx.doi.org/10.1155/2016/3816094
2. Takada Tadashi, Tanjou Hiromasa, Saito Tatsuo, Harada Kenji, *Sensors and Actuators B*, 1995, Vol. 25, No 1-3, pp. 548-551.
3. Obvintseva L.A., Sharova T.B., Avetisov A.K., Sukhareva I.P., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, Vol. 92, No 6, pp.1099-1106. DOI: 10.1134/S0036024418060122
4. Shaposhnik A., Moskalev P., Sizask E., Ryabtsev S. et al., *Sensors*, 2019, Vol. 19, pp. 1135-1149. DOI:10.3390/s19051135.
5. Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Chegereva K.L., Zviagin A.A. et al., *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 2021, Vol. 334, p. 129376. DOI: org/10.1016/j.snb.2020.129376.
6. Ryabtsev S.V., Ievlev V.M., Samoylov A.M., Kushev S.B. et al., *Thin Solid Films*, 2017, Vol. 636, pp.751-759. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.04.009
7. Ryabtsev S.V., Shaposhnik A.V., Samoylov A.M., Sinelnikov A.A. et al., *Doklady Physical Chemistry*, 2016, Vol. 470, pp.158-161. DOI: 10.1134/S0012501616100055
8. Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Samoylov A.M., Shaposhnik A.V. et al., *Sensor and Actuators B*, 2018, Vol. 255, No 2, pp.1335-1342. DOI:10.1016/j.snb.2017.08.121
9. Ryabtsev S.V., Ghareeb D.A.A., Sinelnikov A.A., Turishchev S.Yu. et al., *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2021, 23(1), pp. 56-61. DOI:10.17308/kcmf.2021.23/3303
10. Chizhov A., Rummyantseva M., Vasiliev R., Filatova D. et al., *Thin Solid Films*, 2016, Vol. 618, pp. 253-262. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.09.029

Selective analysis of ozone with PdO semiconductor sensors in thermal modulation mode

© 2021 Ryabtsev S.V.¹, Obvintseva L.A.², Gharib D.A.A.¹, Al-Habib Azl A.K.¹, Shaposhnik A.V.³, Domashevskaya E.P.¹

¹Voronezh State University, Voronezh

²Scientific and Technological Center for Unique Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, Moscow

³Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Voronezh

The study is devoted to the problem of ozone detection by semiconductor gas sensors. Ozone is widely used in various technological processes, but it is an extremely poisonous gas. This determines the relevance of the presented study. The new gas sensor material - PdO is discussed in the study. The aim of this study was to increase the selectivity of ozone analysis using PdO semiconductor sensors operating in thermal modulation mode. Thin PdO films with a thickness of 30 nm were used in this study. Their resistive response in ozone in a mode of variable temperature change according to a sinusoidal law in the range of 50-30-50°C was investigated. The use of thermal modulation allowed to reveal extrema in the dependence of electrical resistance on time in the presence of ozone, providing the possibility of selective detection. A possible mechanism of ozone chemisorption was considered, which determined the specific form of the thermomodulated response of PdO. Similar comparative gas sensor experiments with nitrogen oxide, an oxidizing gas similar in properties, have been carried out. Significant differences in the shape of the resistive response of the sensor in these two gases have been revealed, indicating that PdO sensor is selective in detecting ozone and nitric oxide (IV) in the thermal modulation mode.

Keywords: semiconductor gas sensors, palladium oxide, ozone, nitrogen oxide, thermal modulation mode, selective analysis.

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

Обвинцева Людмила Алексеевна – к.ф.-м.н., Научно-технологический центр уникального приборостроения Российской академии наук, Москва

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

Аль-Хабиб Азл А.К. – аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж

Шапошник Алексей Владимирович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I, Воронеж

Домашевская Эвелина Павловна – д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж

Ryabtsev Stanislav V. – DSc in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: ryabtsev@phys.vsu.ru, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>

Obvintseva Lyudmila A. – PhD in Physics and Mathematics, Scientific and Technological Centre of Unique Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: obvint@yandex.ru

Ghareeb Dina A.A. – postgraduate student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; Voronezh

Al-Habeeb Azl A.K. – postgraduate student, Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; Voronezh

Shaposhnik Aleksei V. – DSc in Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter the Great, Voronezh; e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>

Domashevskaya Evelina P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Voronezh State University; Voronezh, tel.: +7(473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru