

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Гхариб Дина Али Ахмед

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК Р₆O ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО
ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОЗОНА**

Специальность

1.3.11 – физика полупроводников

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
Рябцев Станислав Викторович

Воронеж – 2022

СОДЕРЖАНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Адсорбция газов на оксидных полупроводниках.	14
1.2 Типы сенсоров газа на основе оксидов металлов - конструкция и их изготовление.	23
1.2.1 Трафаретная печать.	26
1.2.2 Метод химического осаждение из паровой фазы (CVD).	27
1.2.3 Пиролиз распылением.	28
1.2.4 Золь-гель метод.	29
1.2.5 Физическое осаждение из паровой фазы (PVD).	29
1.2.6 Капельное покрытие.	30
1.3 Свойства, использование озона и методы его детектирования.	30
2. Методика эксперимента.	34
2.1 Методика приготовления тонких пленок.	34
2.2 Методика приготовления толстых пленок.	34
3. Фазовая, структурная, оптическая, атомно-электронная характеризация тонких полупроводниковых пленок PdO различной толщины.	40
3.1 Рентгенофазовый анализ полученных тонкопленочных образцов.	40

3.2 Спектры XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) пленочных образцов PdO.	42
3.3 Оптические и структурные характеристики тонких пленок PdO различной толщины.	48
3.4 Выводы по главе 3.	55
4. Газочувствительные свойства пленок PdO различной толщины.	57
4.1 Зависимость величины резистивного отклика тонких пленок PdO от рабочей температуры сенсоров.	61
4.2 Выводы по главе 4.	66
5. Газочувствительные свойства «толстых» пленок, полученных из спиртовой суспензии PdO и PdO-SiO ₂ .	68
5.1 Газосенсорные свойства пленок PdO и PdO-SiO ₂ .	73
5.2 Выводы по главе 5.	77
6. Резистивный отклик сенсоров PdO в режиме термомодуляции, сравнительные характеристики PdO и на основе других оксидов.	78
6.1 Выводы по главе 6.	101
Основные результаты и выводы.	102
Список литературы.	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В последнее время приобретает широкое распространение использование озона в технологических целях, например, для обеззараживания воды в водопроводах, бассейнах, аквапарках, очистки стоков, отбеливания бумаги и т.д. Так как озон нестойкий газ, взрывоопасный при сжатии и сжижении, то его обычно получают с помощью специальных генераторов непосредственно на местах его использования. Вместе с тем, озон является одним из самых токсичных газов. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоне составляет - $0,1 \text{ мг/м}^3$ или $\sim 50 \text{ ppb}$ ($1 \text{ ppb} - 10^{-7} \text{ об. \%}$). Поэтому для обеспечения техники безопасности в местах, где получают и используют озон необходимо проводить непрерывный и многоточечный контроль его содержания в окружающем воздухе.

В большинстве случаев эта задача решается с помощью приборов, основанных на оптическом принципе детектирования. 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, где расположен довольно габаритный оптический датчик. Альтернативой являются приборы на основе полупроводниковых сенсоров резистивного типа [1]. Основные преимущества сенсорных приборов заключаются в дешевизне и простоте их изготовления, в отсутствии расходных материалов, в низком энергопотреблении, возможности многоточечного и непрерывного мониторинга воздуха рабочей зоны. Датчики таких приборов изготавливаются на основе полупроводниковых оксидов. Они имеют широкие возможности для миниатюризации и формирования на их основе многоточечных газосенсорных сетей.

Выбор материала газочувствительного слоя, как и технология его изготовления, во многом определяют характеристики сенсора. Наиболее часто применяется золь-гель технология, которая обеспечивает получение

высокоразвитой поверхности, максимально доступной для адсорбции анализируемых газов. Другая распространенная технология- тонкопленочная. В представленной работе проведено сравнение газочувствительных свойств сенсоров изготовленных по этим двум различным технологиям.

1) По тонкопленочной технологии вакуумного напыления газочувствительных слоев. Она хорошо сочетается с уже хорошо отработанными технологиями микроэлектроники, что обеспечивает существенное снижение себестоимости изготовления датчиков газоаналитических приборов. Такие пленки имеют плотную структуру. Адсорбционной и газочувствительной способностью обладает только поверхностный слой пленок.

2) По толстопленочной технологии, основанной на использовании спиртовых суспензий тонко измельченного полупроводникового сенсорного материала. Эта технология позволяет получать высокопористые слои с высокой адсорбционной способностью по всей толщине слоя.

Чаще всего для детектирования озона используют оксиды In_2O_3 , WO_3 , SnO_2 , ZnO , как индивидуальные, так и с различными добавками [2-8].

Несмотря на большое число работ посвященных сенсорам озона, в которых сообщается об их высокой чувствительности к озону, для практического применения полупроводниковых сенсоров требуется решение еще целого ряда дополнительных задач. Их решение должно обеспечивать не только большую величину резистивного отклика на озон, но и воспроизводимость резистивного сигнала, отсутствие временного дрейфа сигнала, хорошую его кинетику, селективность при детектировании озона, и, по возможности, низкие рабочие температуры сенсоров. Эти важнейшие задачи решаются путем выбора сенсорного материала, оптимизацией процессов получения сенсорных слоев с заданными характеристиками, введением объемных и поверхностных допантов в состав материала сенсоров, оптимизацией температурного режима работы сенсоров.

В настоящей работе был использован **новый** сенсорный оксидный материал- PdO, **впервые** предложенный для анализа озона в наших предыдущих работах [9-12]. Особенностью PdO является его p-тип проводимости. Оксидные полупроводники p-типа, насколько нам известно, не использовались ранее для детектирования озона. Резистивный отклик на озон (газ-окислитель и акцептор электронов), в случае использования p-типа полупроводника будет направлен в сторону уменьшения сопротивления сенсора, что может быть удобно для ультратонких пленок, имеющих изначально высокое сопротивление.

Другой важной особенностью PdO является его чрезвычайная каталитическая активность в окислительно-восстановительных реакциях. В этом PdO превосходит все ранее изученные сенсорные оксиды, а как известно, поверхностные окислительно-восстановительные реакции, так же как электронный обмен между полупроводником и адсорбированными частицами, являются важнейшей частью сенсорного механизма.

Физико-химические свойства PdO - активного и универсального катализатора, который широко применяется в промышленности и технологии подробно изучены. Однако, свойства тонких пленок PdO и их электрофизические свойства как полупроводникового материала практически не исследованы.

Как было сказано выше, кроме высокой чувствительности полупроводниковые сенсоры должны обладать и достаточной для практического использования селективностью. Перекрестная чувствительность к другим, не целевым газам должна быть минимизирована. Для решения этой задачи разработано несколько подходов, один из которых заключается в применении нестационарных температурных режимов работы сенсоров. В настоящей работе рассмотрены результаты термической модуляции сенсоров PdO для повышения их селективности.

Таким образом, систематическое исследование пленок PdO в качестве полупроводникового материала, а в частности, сенсорного материала для

детектирования озона представляет значительный научный интерес и прикладное значение.

Цель работы:

исследование особенностей электрофизических и сенсорных свойств тонких пленок PdO различной толщины и оптимизация технологии изготовления сенсоров на основе PdO для обеспечения возможности детектирования озона ниже уровня ПДК и повышения их селективности.

Для достижения поставленной в работе цели было необходимо решить следующие **задачи:**

- Отработать технологию получения **тонкопленочных** образцов PdO, установить технологические параметры, обеспечивающие воспроизводимое детектирование озона на уровне ниже ПДК
- Отработать технологию получения **толстопленочных** образцов PdO, установить технологические параметры, обеспечивающие воспроизводимое детектирование озона на уровне ниже ПДК
- Отработать методику объемного допирования сенсоров и получить соответствующие образцы
- Отработать методику измерения различных концентраций озона полупроводниковыми сенсорами PdO, провести сравнительные измерения озона толсто- и тонкопленочными образцами PdO, недопированными и объемно допированными толстопленочными образцами PdO.
- исследовать структуру, фазовый состав, оптические и электрофизические свойства полученных образцов
- исследовать взаимосвязь между структурой сенсоров на основе PdO, способами их приготовления и газочувствительными свойствами по отношению к озону;

- провести сравнительный анализ газового отклика сенсоров на основе PdO при различных стационарных температурах, установить оптимальные значения температур, обеспечивающих одновременно высокие значения резистивного отклика и его кинетики;
- исследовать резистивный отклик сенсоров на основе PdO и других оксидов в нестационарных температурных режимах, провести их сравнительный анализ и определить возможности повышения селективности анализа озона при работе в нестационарном термическом режиме

Объекты исследования:

-тонкопленочные образцы PdO различной толщины, полученные путем напыления металлического Pd с последующим его окислением на воздухе при различных температурах

-толстопленочные образцы PdO, полученные путем термического разложения Pd(NO₃)₂, размельчения полученного PdO, приготовления спиртовой суспензии, нанесения на подложки и термической обработке полученных слоев

- объемно-допированные толстопленочные образцы PdO с добавками нанокристаллического аэрогеля SiO₂.

Научная новизна.

-Впервые систематически изучен новый сенсорный материал PdO в части температурной зависимости его резистивного отклика на озон, установлен оптимальный диапазон температур (100-150 °C) обеспечивающий детектирование озона ниже уровня ПДК и кинетику резистивного отклика не хуже, чем у других лучших оксидных материалов, описанных в литературе.

-Впервые обнаружено, что при работе PdO сенсоров в нестационарном термическом режиме (синусоидальное изменение температуры 50-300-50 °С) наблюдается характерная немонотонная особенность резистивного отклика, которая для другого газа окислителя NO₂ имеет другую форму, что позволяет решать задачу селективного анализа озона в присутствии NO₂.

-Впервые установлена взаимосвязь между температурными режимами формирования чувствительных слоев сенсоров на основе PdO с их морфологией; установлено, что тонкие пленки PdO, полученные путем окисления слоев металлического Pd рекристаллизируются и фрагментируются при окислительном отжиге, что является причиной электрических шумов несплошных пленок PdO

-Впервые определены температурные режимы окислительного отжига Pd и толщины слоев Pd, позволяющие изготавливать сенсоры озона на основе тонких пленок PdO без резистивных шумов.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

- 1) Образование ультратонких полупроводниковых пленок оксида палладия (PdO), пригодных для воспроизводимых сенсорных измерений, при котором обеспечивается их однофазный состав и субструктура, происходит в условиях окислительного отжига нанослоев металлического палладия в области 550 °С. При этом ширина запрещенной зоны пленок двух толщин (30 и 90 нм) составляет 2,27 и 2,21эВ соответственно.
- 2) Увеличение температуры окислительного отжига выше 550 °С, приводит к фрагментации полупроводниковых пленок PdO и появлению электрических шумов в процессе резистивных измерений.

3) Полупроводниковые пленки PdO разной толщины (30 и 90 нм) показывают различные газочувствительные свойства и могут применяться при селективном детектировании озона как в широкой концентрационной области (90 нм), так и в области малых концентраций озона (30 нм), существенно ниже 25 ppb.

4) Установлено, что работа сенсоров PdO в режиме переменной температуры приводит к появлению особенностей формы резистивного отклика сенсоров, что обеспечивает повышение селективности сенсоров при анализе озона.

Практическая значимость работы.

Результаты работы могут быть использованы для изготовления сенсоров озона и аналитических приборов на их основе с чувствительностью ниже ПДК для этого газа и повышенной селективностью к озону.

Полученные данные по электрофизическим и оптическим свойствам полупроводниковых пленок PdO могут быть использованы в различных областях техники и технологии.

Достоверность и надежность

результатов диссертационной работы обеспечивается: комплексом взаимодополняющих друг друга современных экспериментальных методов и корректным их использованием;

сравнением и анализом свойств образцов, которые получены различными технологическими методами;

воспроизводимостью характеристик исследуемых объектов, многократной экспериментальной проверкой результатов измерений, использованием метрологически аттестованной измерительной техники;

сопоставлением и непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов и имеющихся литературных данных.

Личный вклад автора.

Тема и объекты исследований были предложены д.ф.-м.н. Рябцевым С.В. Конкретные задачи исследований были сформулированы руководителем и автором работы совместно. Проведение экспериментов, их обработка и обсуждение, получение основных результатов и выводов диссертации осуществлено автором лично.

Спектры XPS и РФЭС были сняты и обработаны группой доцента кафедры Физики твердого тела и наноструктур ВГУ, д.ф.-м.н. Турищевым С.Ю. В получении образцов PdO и обсуждении полученных этим методом результатов принимала участие автор настоящей работы.

Апробация работы.

Материалы научно-квалификационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- 1) K L Chegereva, A A Zvyagin, A V Shaposhnik, D A **Ghareeb**, S V Ryabtsev. Determination of hydrogen sulfide vapors by sensors based on tin dioxide with platinum and palladium additives. 6th International Conference on Agriproducts processing and Farming. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 422 (2020) 012094. IOP Publishing. doi:10.1088/1755-1315/422/1/012094
- 2) **Гхариб Дина**, Турищев С. Ю., Рябцев С. В. Фотоактивационная релаксация отклика газового сенсора на основе тонкой пленки PdO. VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». ФАГРАН – 2018
- 3) **Гхариб Д.А.А.** Полупроводниковые сенсоры озона на основе ультратонких слоев оксида палладия. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» Москва, Россия, МГУ

- 4) **Д.А.А. Гхариб**, С.В. Рябцев, С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская. Сенсорные свойства тонких полупроводниковых пленок PdO при детектировании озона IX Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН -2021
- 5) Шапошник А.В., Звягин А.А., Евстратов С.С., Рябцев С.В., Д.А.А. **Гхариб**. Определение диоксида азота PdO-сенсором, работающим при комнатной температуре. IX Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021)»

Публикации.

По теме научно-квалификационной работы опубликовано 5 статей в научных изданиях рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, входящих в БД WoS и Scopus.

1. Рябцев, С. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II) / С. В. Рябцев, Д. А. А. **Гхариб**, А. А. Синельников, С. Ю. Турищев, Л. А. Обвинцева, А. В. Шапошник // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021, 23(1), с. 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>
2. Рябцев, С. В. Структурные и газочувствительные характеристики тонких полупроводниковых пленок PdO различной толщины при детектировании озона / С.В. Рябцев, Д.А.А. **Гхариб**, С.Ю. Турищев, Л.А. Обвинцева, А.В. Шапошник, Э.П. Домашевская. // ФТП, 2021, т.55, в.11, с. 1034, DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51557.9684
3. Shaposhnik Alexey. Selective determination of hydrogen sulfide using SnO₂-Ag sensor working in non-stationary temperature regime / Alexey

- Shaposhnik, Pavel Moskalev, Alexey Zviagin, Margarita Duikova, Stanislav Ryabtsev, **Dina Ghareeb** and Alexey Vasiliev // Chemosensors 2021, 9, 203. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080203>
4. Шапошник, А.В. Сенсор сероводорода на основе ZnO-Ag, работающий в нестационарном температурном режиме / .В. Шапошник, А.А. Звягин, О.В. Дьяконова, С.В. Рябцев, **Д.А.А. Гхариб** // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021, 23(4), с. 637-643. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3684>
5. Рябцев, С.В. Селективный анализ озона полупроводниковыми сенсорами PdO в режиме термомодуляции / С.В. Рябцев, Л.А. Обвинцева, **Д.А.А. Гхариб**, Азл А. К. Аль-Хабиб, А.В. Шапошник, Э.П. Домашевская // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021, т.21, №6, с 888-893. DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3835

Структура и объем научно-квалификационной работы.

Научно-квалификационная работа состоит из введения, шести глав и выводов по каждой из этих глав, а также обобщающего вывода по всей представленной диссертационной работе. Объем научно-квалификационной работы составляет 121 страницу, которая включает 58 рисунков, 3 таблицы, список литературы, содержащий 135 наименований.

ГЛАВА 1.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Адсорбция газов на оксидных полупроводниках.

Влияние адсорбции на электрофизические параметры полупроводников было отмечено еще в 30-х годах, в начале исследований полупроводниковых материалов. Большой вклад в понимание этого явления был сделан Ф.Ф. Волькенштейном [13]-одним из основоположников электронной теории хемосорбции. Впервые большие изменения поверхностного потенциала в полупроводниках удалось получить именно с помощью хемосорбции. Например, в газовом цикле Бардина-Браттайна адсорбция кислорода и паров воды вызывала зарядку поверхности разного знака. Сегодня значение этого метода не велико из-за значительных затруднений в интерпретации экспериментальных результатов, т.к. адсорбция газов помимо влияния на поверхностный потенциал изменяет так же и всю систему поверхностных электронных состояний.

Позднее, в 60-х годах, Хайландом и Мясниковым, была продемонстрирована возможность решать обратные задачи - по изменению электрофизических характеристик полупроводниковых пленок судить о составе газовой атмосферы, окружающей полупроводник [14]. Теперь этот подход лежит в основе бурно развивающейся прикладной области - полупроводниковой газовой сенсорики.

Адсорбированные частицы создают ПЭС, которые имеют заряд соответственно с их положением относительно уровня Ферми полупроводника. ПЭС лежащие выше уровня Ферми заряжаются положительно, например, при адсорбции газов-восстановителей на оксидных полупроводниках. Отрицательный заряд адчастицы приобретают, если их ПЭС лежат ниже уровня Ферми полупроводника, например, при адсорбции

газов-окислителей. Подвижные носители в полупроводнике компенсируют заряд локализованный на адчастицах. В первом случае к поверхности полупроводника подтягиваются электроны из объема, которые создают область отрицательного заряда. Во втором, электроны, отталкиваясь от отрицательного заряда хемосорбированных частиц, уходят в объем полупроводника. Приповерхностный слой полупроводника при этом заряжается положительно за счет остающихся неподвижных, сверхстехиометрических ионов металла и/или вакансий кислорода. Зонная модель полупроводника n-типа, соответствующая состоянию обеднения приповерхностного слоя, приведена на Рис.1. Так как электропроводность полупроводников n-типа обеспечивается электронами, то при таком распределении зарядов приповерхностный слой полупроводника окажется более высокоомным, чем объем. Сопротивление тонких пленок, толщина которых сравнима с областью пространственного заряда в полупроводнике, будет зависеть от состава и количества адсорбированных частиц. В этом и заключается один из механизмов газовой чувствительности резистивных сенсоров. На Рис.1 приведены электронные реакции при взаимодействии кислорода, газов восстановителей и инертного газа на поверхности полупроводника.

Таким образом, система полупроводник - адсорбат представляет собой двойной слой из заряда, локализованного на поверхностных состояниях адсорбционной природы и противоположного по знаку объемного заряда в полупроводнике. Протяженность области обеднения основными носителями, примерно, равна длине экранирования Дебая- L_D

$$L_D = (\epsilon\epsilon_0 kT/q^2 N_d)^{1/2},$$

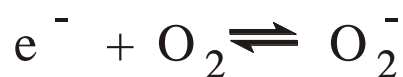
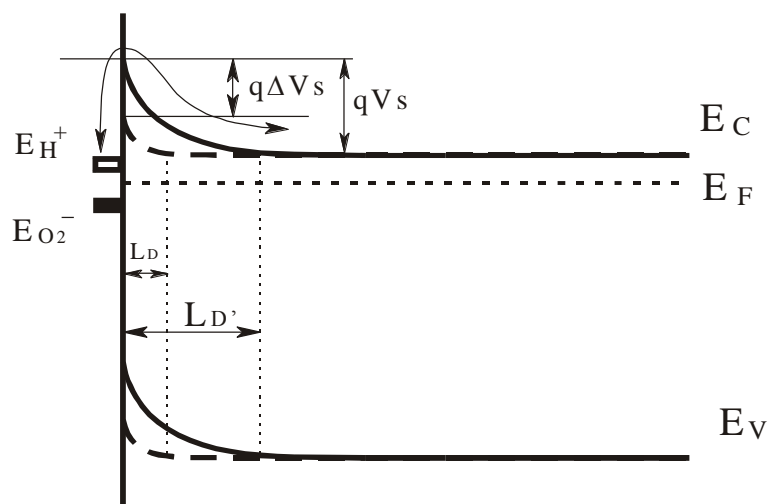


Рис.1 Зонная модель полупроводника n- типа при адсорбции кислорода и водорода. Электронные реакции при адсорбции кислорода, газов восстановителей - (R) и аргона - (Ar) на поверхности полупроводников.

где N_d - концентрация ионизированных доноров. В таких окислах как SnO_2 , ZnO , TiO_2 длина экранирования Дебая зависит от технологических особенностей их приготовления и лежит в пределах 10-100 нм.

Размер ОПЗ в полупроводниках р-типа (Cu_2O , NiO), находящихся в окислительной атмосфере, на порядок меньше, т.к. эта область (область обогащения) образована основными, т.е. подвижными носителями заряда, которые могут беспрепятственно подходить к поверхности и компенсировать заряд адсорбированных частиц.

Теория области пространственного заряда, развитая в работах Шоттки, Давыдова, Мотта, Гаррета, Браттайна и других авторов, дает возможность, во многих случаях, однозначно определять характеристики приповерхностного слоя полупроводника.

При адсорбции кислорода или других электроотрицательных газов и типичном значении концентрации сверх стехиометрических атомов металла и кислородных вакансий в оксидных полупроводниках $N_d = 10^{16}-10^{19} \text{ см}^{-3}$, поверхностный электростатический потенциал может достигать величины порядка 1 эВ.

Дальнейший рост поверхностного потенциала ограничивается пределом Вейца [15], который связан с максимально возможным за конечное время зарядением поверхности. Это означает, что в заряженной форме на поверхности полупроводника может находиться не более 10^{13} см^{-2} адсорбированных частиц (~ 0.01 монослой адчастиц). При достижении предела Вейца, переход электронов на энергетический уровень адсорбированной частицы прекращается, даже если он находится ниже уровня Ферми. Происходит т.н. кинетическая остановка зарядения из-за резкого замедления скорости перехода электронов через энергетический барьер. Электронные и адсорбционные процессы на поверхности полупроводниковых сенсоров подробно рассмотрены в монографиях [14, 16] и обзорах [17, 18].

Взаимодействие полупроводника с частицами газовой фазы включает в себя два процесса - адсорбцию и перенос заряда на образующиеся поверхностные уровни. Кинетика электрофизического отклика полупроводника определяется лимитирующей стадией процесса, в качестве

которой, в большинстве случаев, выступает перенос заряда на адсорбционные поверхностные уровни [19].

Характеристические времена процесса переноса заряда $\tau_s \sim \exp(\Delta E\tau/kT)$ зависят от величины до адсорбционного поверхностного барьера ($\sim E\tau$), взаимного положения уровня Ферми полупроводника и локального уровня адсорбционного поверхностного состояния, сечения захвата свободных носителей на эти уровни, их концентрации и т.д.

Высокая чувствительность полупроводниковых сенсоров может быть проиллюстрирована следующей моделью. Электропроводность широко зонных, оксидных материалов обеспечивается в основном сверхстехиометрическими дефектами с концентрацией 10^{16} - 10^{19} см⁻³. При их полной ионизации в тонкой пленке со сторонами 1×1 см и толщиной 10^{-5} см содержится 10^{11} - 10^{14} носителей заряда. Как выше было показано, на адсорбционные поверхностные состояния могут быть захвачены до 10^{13} носителей на см², следовательно, электропроводность пленки может практически полностью исчезнуть. Это идеализированная модель, которая не учитывает множество факторов, влияющих на хемосорбцию в заряженной форме. Только адсорбция газов с большой электроотрицательностью, таких как фтор, хлор, озон, приближенно соответствует этой модели.

Реально на ПЭС может быть захвачено гораздо меньше носителей и изменение электропроводности полупроводникового слоя будет не так велико, поэтому при детектировании химически не активных газов при низких концентрациях существует проблема недостаточной чувствительности сенсоров. Особенно это касается детектирования предельных углеводородов. Для решения подобных задач необходимо либо активировать анализируемые газы (например, УФ излучением, электрическим полем, на пиролизной нити диссоциировать молекулу на активные составляющие – атомы, радикалы, или перевести молекулу в возбужденное состояние), либо модифицировать сам механизм

чувствительности. Оба этих подхода реализуются при допировании сенсоров каталитически активными добавками благородных металлов.

Допирование газовых сенсоров проводят двумя основными путями: 1) пропиткой оксидной основы растворимыми соединениями каталитически активных металлов; 2) напылением металлов на поверхность полупроводника в вакууме.

В первом варианте в поликристаллический оксидный полупроводник добавляются водорастворимые соли H_2PtCl_6 , $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, $PdCl_2$ и т.д., затем наносят чувствительный слой на подложку и подвергают образец термической обработке (500-800 °C) для разложения солей до элементарных металлов. В результате получают сенсоры с микрокристаллическим активатором на поверхности и в объеме. Недостатком этого метода является присутствие в объеме и на поверхности сенсора неконтролируемых примесей ионов хлора или других трудноудаляемых остатков прекурсора, которые оказывают влияние на каталитические и электронные процессы в полупроводнике. Другим крупным недостатком метода является необходимость в термической обработке образцов. Высокотемпературная обработка уменьшает активную поверхность сенсора, ухудшает характеристики межкристаллитных областей в оксидах, которые контролируют электропроводность сенсоров.

Газочувствительные свойства окисных полупроводников зависят от размеров, кристаллитов, которые составляют структуру сенсоров. В частности, на наноматериалы проявляют зачастую уникальные сенсорные свойства. Например, электрические свойства таких материалов претерпевают очень значительные изменения, создавая хорошие газочувствительные свойства [21-22].

Обычно используемые газочувствительные материалы делятся на материалы n-типа, например ZnO , SnO_2 , MoO_3 и p-типа - NiO и Cu_2O . Они обладают хорошей стабильностью и быстрым откликом в условиях высоких

температур, что имеет важное значение для практической работы [23]. С точки зрения рынка, низкая стоимость и простые производственные процессы также являются важными причинами популярности этих материалов [24-25].

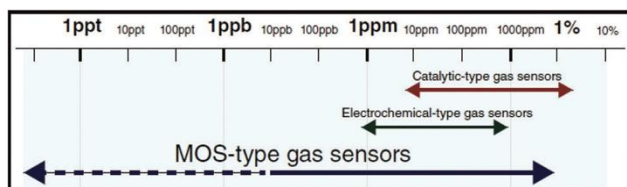


Рис. 2. Диапазон измерения концентрации газа несколькими обычными газовыми сенсорами [20]

Как правило, обнаружение газа полупроводниками из оксидов металлов происходит из-за процессов переноса заряда, происходящих между полупроводником и реагирующими газами, адсорбированными на поверхности оксида. Фактический способ, которым поверхностные реакции связаны с окончательным эффектом сенсора, наблюдается как изменение сопротивления или проводимости сенсора. Это изменение зависит от многих факторов, таких как специфическая реакционная способность материала, микроструктура, концентрация свободных зарядов, морфология чувствительного слоя и т.д. [26]. В энергетическом диапазоне электроны, управляемые разностью энергий между зоной проводимости и поверхностными состояниями, могут быть захвачены поверхностными состояниями, что приводит к отличительному механизму восприятия. Такое поведение чувствительности зависит от классификации полупроводников: полупроводники n-типа (в которых электроны являются основными носителями) или полупроводники p-типа (в которых дырки являются основными носителями) (рис. 3). Влияние типа проводимости на материалы n-типа (например, SnO_2 , WO_3 и т. Д.) и материалы p-типа (такие как Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{-xTi}_y\text{O}_3 + z \text{NiO}$ и т. Д.) представлено на рис 3.

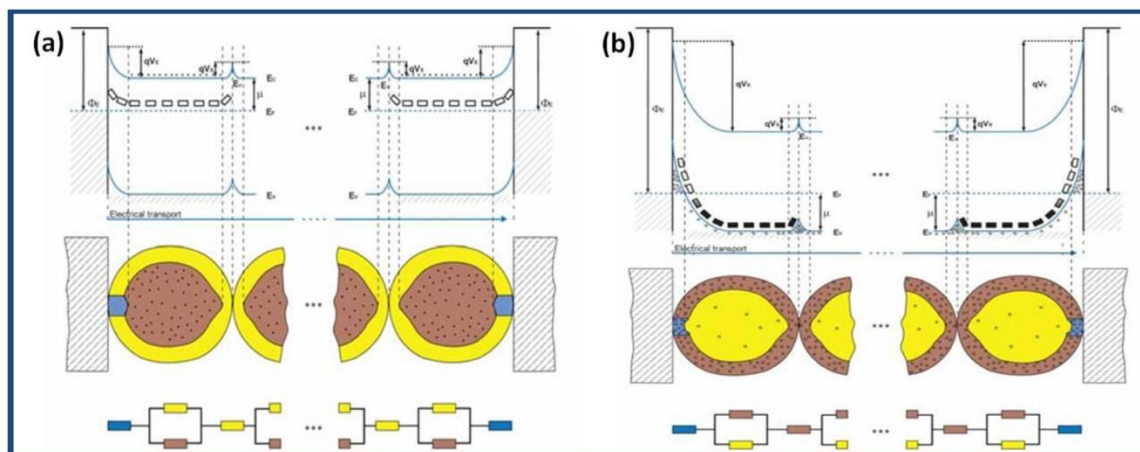


Рис. 3. Схематическое изображение чувствительного слоя полупроводника; коричневый цвет указывает на низкое сопротивление, а желтый цвет указывает на элементы с высоким сопротивлением: (а) материалы n-типа и (б) материалы p-типа [26].

Процессы проводимости, проявляемые оксидами металлов n- и p-типа в присутствии газов, подробно представлены в работах [27, 28, 29].

В сенсоре на основе оксида металла, то есть хеморезистивном сенсоре, изменение сигнала сенсора связано с явлением ионсорбции и может быть объяснено переносом свободных носителей заряда от сенсорного слоя к адсорбированным поверхностным частицам (или наоборот). Присутствие предварительно адсорбированных частиц значительно влияет на процесс адсорбции и, в конечном итоге, на чувствительный сигнал. Обычно сенсор на основе оксида металла работает на воздухе, в присутствии влажности и остаточных газов. В таких условиях при нормальных рабочих температурах (200 – 400 ° C) на поверхности оксида металла присутствуют различные формы кислорода (O_2^- , O^- , O^{2-}), вода и связанные с углекислым газом частицы. Некоторые частицы образуют связи с определенными участками поверхности (поверхностными атомами) путем обмена электрическим зарядом и могут образовывать диполи, которые не влияют на концентрацию свободных носителей заряда или сопротивление чувствительного слоя [30].

Модификация общего электрического сопротивления чувствительного слоя оксида металла может быть вызвана, например, изменениями изгибов зон, вызванными реакцией ионов кислорода с целевым газом, таким как CO. Рассматривая (частично) обедненные слои, когда поверхностные реакции не влияют на проводимость во всем слое (рис. 4), процесс проводимости происходит в объемной области, которая имеет меньшее сопротивление по сравнению с поверхностным обедненным слоем. Два сопротивления возникают параллельно: на одно влияют поверхностные реакции, а на другое - нет. Такой случай можно рассматривать как проводящий слой с толщиной, зависящей от реакции. Если полностью обедненный слой подвергается воздействию восстановительных газов, он может быть переключен на частично обедненный слой за счет введения дополнительных свободных носителей заряда [31].

Помимо чувствительного элемента, морфология активного слоя существенно влияет на диффузию газа и перенос электронов в слое и, следовательно, напрямую влияет на эффективность поверхностных процессов, которые определяют сигнал сенсора. Чтобы извлечь выгоду из эффективного преобразования процессов поверхностной адсорбции-десорбции в изменение проводимости оксида металла, размеры чувствительного элемента должны быть сопоставимы с дебаевской длиной материала.

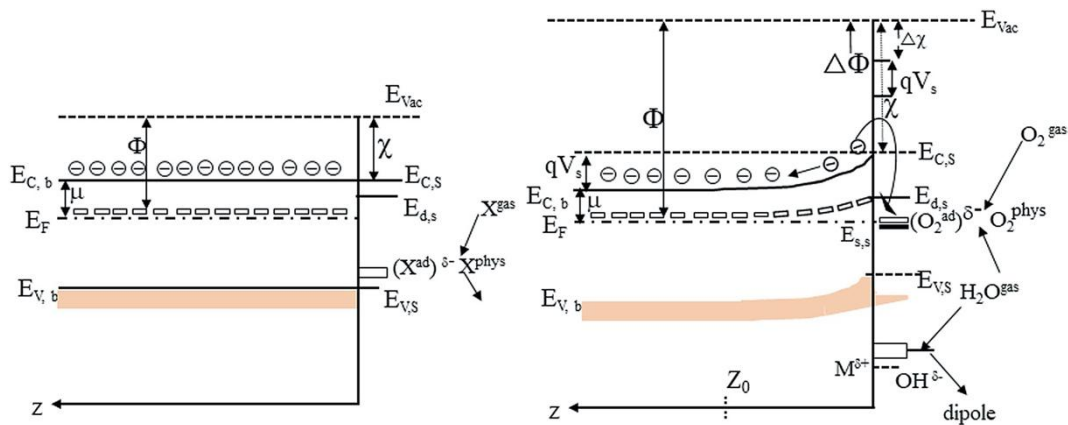


Рис. 4. Схема чувствительного слоя и энергетических зон, где указано влияние обедненного слоя на изгиб зон. (Воспроизведено из Barsan and Weimar, J. Electroceram. 7. С. 143–167 (2001))

1.2 Типы сенсоров газа на основе оксидов металлов - конструкция и их изготовление

Существует множество конфигураций, доступных для разработки газовых сенсоров на основе полупроводников, и их можно разделить на три основных класса: (i) газовые сенсоры из спеченных гранул, [32] (ii) толсто пленочные газовые сенсоры [33] и (iii) тонко пленочные газовые сенсоры [34]. Использование газовых сенсоров гранул затруднено из-за их ограниченной площади поверхности, что приводит к относительно низкой газовой реакции. [35] Соответственно, большинство газовых сенсоров изготавливаются в виде тонких или толстых пленок с трубчатой или планарной конфигурацией [36] (рис. 5). Такие сенсоры изготавливаются путем нанесения чувствительного слоя на изолирующую подложку. На поверхности подложки имеются электроды для считывания сопротивления сенсора [37,38]. Для нанесения чувствительного слоя на подложку могут использоваться различные методы, такие как метод золь геля, физическое осаждение из паровой фазы, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), трафаретная печать и пиролиз распылением [39]. Кроме того, металлические нагреватели, такие

как Pt, Pd, Ag и Pd-Ag, часто используются для повышения температуры сенсора до желаемого значения [37,38]. Однако в последнее время из-за высокой стоимости металлических электродов металлооксидные электроды, такие как CuO-смешанный $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, стали использоваться в газовых сенсорах [40]. На Рис.3 показаны схематические изображения трубчатой и планарной конфигураций газовых сенсоров.

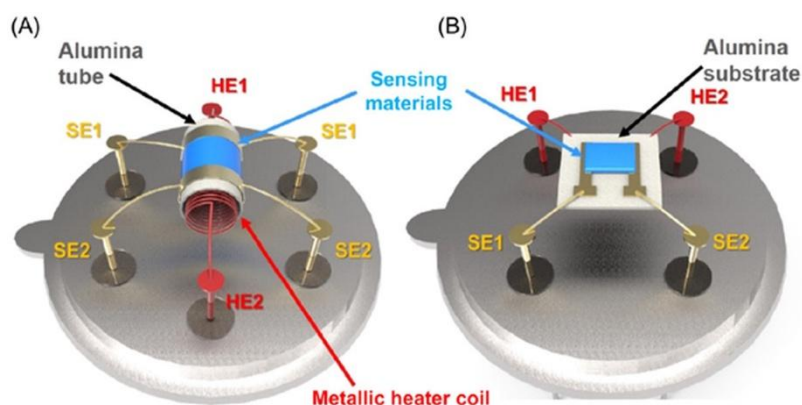


Рис.5. Схема конфигураций газовых сенсоров (а) трубчатая и (б) плоская «SE» и «HE» представляют собой электрод датчика и электрод нагревателя соответственно. (Ли, Газовые сенсоры на основе проводящих оксидов металлов, 2019, стр. 167–216.)

Рабочая температура газового сенсора определяет его чувствительность. Поскольку явления обнаружения газа напрямую связаны с диффузией и реакцией целевых газов и зависят от температуры, отклик обнаружения газа увеличивается с увеличением температуры обнаружения. Обычно рабочая температура металлооксидных газовых сенсоров находится в диапазоне 25–500 °С. [41] в этом диапазоне температур происходит образование хемосорбированных форм ионов кислорода, таких как O_2^- , O^- и O^{2-} , в основном зависит от изменения температуры во время газовых измерений. При низких температурах отклик ограничен скоростью химических реакций, а при высоких температурах - скоростью диффузии молекул газа. При

промежуточных температурах скорости адсорбции и десорбции становятся равными, что дает самый высокий отклик. Каждый газовый сенсор имеет оптимальную температуру срабатывания, которая зависит от целевого газа, химического состава и морфологии. [42] С точки зрения энергии, более низкие температуры считывания предпочтительны, поскольку они требуют меньшего энергопотребления. Однако для некоторых применений, например, для производства аммиака, которое обычно происходит при температуре выше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, требуются высокотемпературные газовые сенсоры. [43]

На рис. 6 показан типичный отклик слоя оксида металла при воздействии на датчик целевого газа. Чувствительность или отклик сенсора - один из основных факторов, который можно использовать для сравнения результатов производительности, приведенных в литературе. Время отклика и время восстановления также важны для создания быстрого и гибкого датчика газа, однако из-за различий в условиях газовых потоков они могут не быть точными факторами для сравнения.

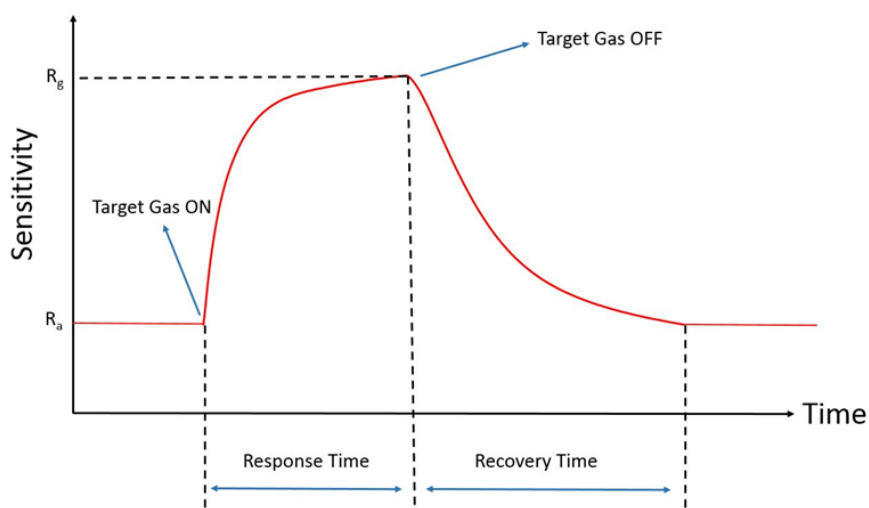


Рис. 6. Типичный отклик сенсора для газового оксидного полупроводникового сенсора.

При производстве металлооксидных полупроводниковых датчиков использовались многие методы изготовления. Факторы, которые необходимо учитывать при выборе технологии производства, включают: расходы (если пленки дорогие, спрос будет низким и будет иметь только ограниченное применение), чистота, пористость (если материал очень пористый, площадь поверхности, доступная для взаимодействия газа, будет намного выше, что даст более высокую чувствительность), надежность и воспроизводимость [44]. Обычными методами изготовления пленок оксидов металлов для газовых сенсоров являются в основном химическое осаждение из паровой фазы (CVD), трафаретная печать керамических порошков, золь-гель методы и физическое осаждение из паровой фазы (PVD).

1.2.1 Трафаретная печать

широко используется в промышленности и является наиболее широко используемым методом производства металлооксидных полупроводниковых газовых сенсоров в промышленных масштабах [45,46]. Трафаретная печать включает проталкивание чернила через пористый слой или сетку, которая соответствующим образом замаскирована для получения требуемого макета на подложке. Чернила, по существу, содержат материал, который должен быть депонирован, диспергирован в вязком носителе и напечатаны на подложку. После того, как чернила депонирование отпечаток можно нагреть, чтобы удалить транспортное средство, оставив твердый материал на определенной целевой области. На рис. 7 показан общий вид промышленных металло-оксидных полупроводниковых газовых сенсоров.

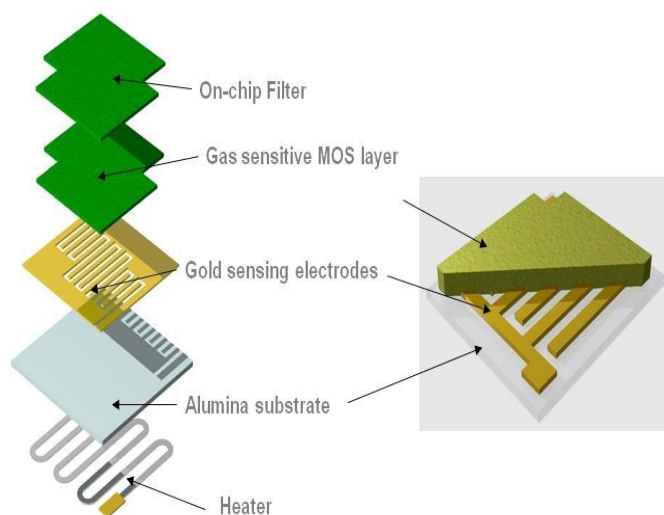


Рис.7. Демонстрация изготовления газочувствительной пленки на подложке сенсора.

1.2.2 Метод химического осаждение из паровой фазы (CVD) [47]

состоит в том, что нагретая подложка подвергается воздействию прекурсора или контролируемой смеси прекурсоров в паровой фазе. Затем пары реагирует или разлагается на нагретой подложке, образуя пленку из желаемого материала (рис. 8). CVD метод дает контроль над важными аспектами газоизмерительных материалов; Такие свойства, как пористость, размер зерна и толщина, можно хорошо контролировать с помощью химического осаждения из паровой фазы [48]. Скорость роста пленки является преимуществом метода со скоростью до 1 мкм в минуту для процессов, которые происходят при атмосферном давлении. Проблема реакций в газовой фазе при CVD может быть решена путем уменьшения концентрации прекурсора, хотя при этом также снижается скорость роста пленки. Подходящие прекурсоры также могут быть проблемой при CVD. Прекурсоры должны быть достаточно летучими, чтобы обеспечить доставку к нагретому субстрату, но газофазная реакция и разложение должны быть

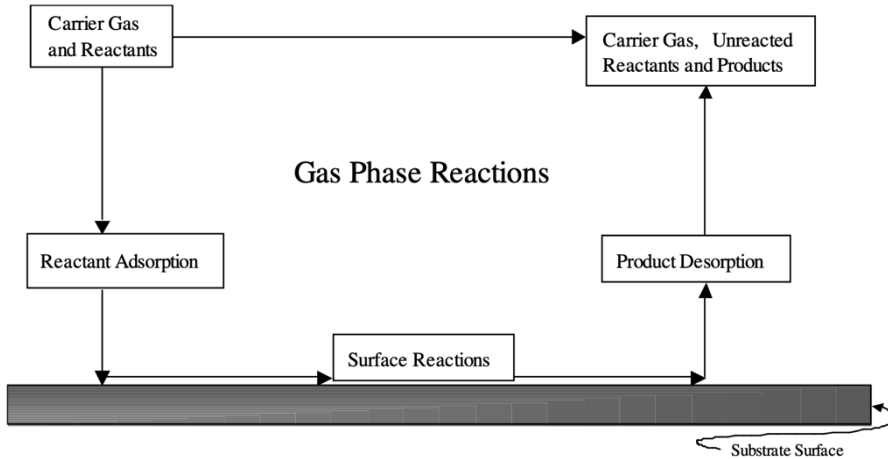


Рис. 8. Базовая схема метода CVD, заключающегося в нанесении пленки на поверхность подложки [49].

1.2.3 Пиролиз распылением

Это метод (рис. 9), при котором реагенты для пленки распыляются на целевой субстрат. Осажденные капли затем реагируют на поверхности при нагревании подложки, образуя желаемую пленку [50].

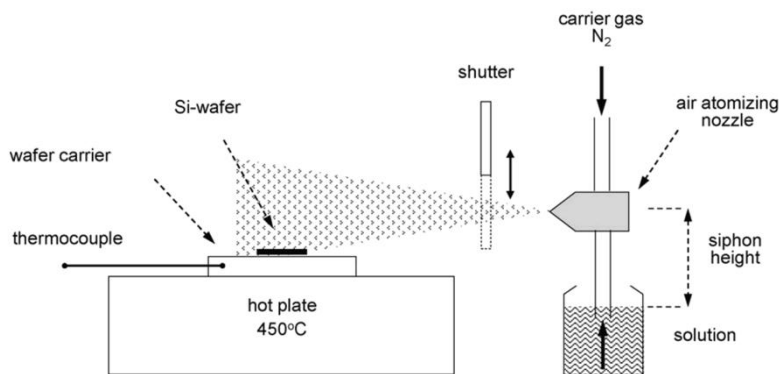


Рис. 9. Метод пиролиза с распылением для нанесения тонких пленок [50].

1.2.4 Золь-гель метод

Подробно описан при создании газочувствительных пленок в работах [51,52,53]. В недавнем отчете Khun et al. используется золь-гель метод для синтеза частиц SnO_2 , которые затем демонстрируют отклик в присутствии аммиака. Золь-гель процесс включает образование раствора (золя) - коллоидной суспензии твердых частиц. Затем золь может подвергнуться гелеобразованию (процесс, где происходит сшивание между частицами), что может дать новые материалы с другими свойствами. В случае образования керамической пленки золь затем испаряется, образуя высокопористую пленку ксерогеля. При нагревании пленка образует на поверхности плотное керамическое стекло.

1.2.5 Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)

В методах PVD (рис. 10) осаждаемый материал переводится в газовую фазу либо путем испарения при нагревании, либо путем распыления (бомбардировки материала ионами) [54,55]. Вводится химически активный газ, где атомы газа реагируют с парами металла, образуя соединение, которое затем осаждается на подложке. Полученная пленка хорошо сцепляется с подложкой.

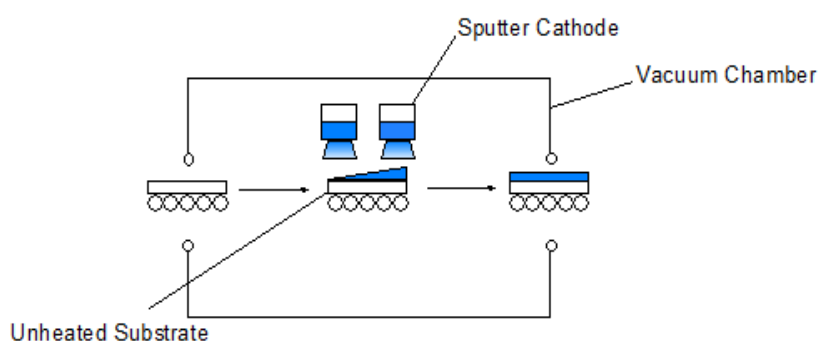


Рис. 10. Схема процесса PVD, адаптированная с разрешения Kanu et al. [47].

1.2.6 Капельное покрытие

Это процесс, при котором паста изготавливается из порошка желаемого оксида металла и подходящего растворителя; затем паста наносится на поверхность подложки (в данном случае подложку газового датчика) обычно путем контролируемого впрыска с помощью пипетки. Осажденный слой впоследствии обжигается для удаления растворителя и попытки улучшить сцепление с подложкой [56]. Состав пасты и характер капель имеют большое влияние на микроструктуру пленки и последующие характеристики датчика [57].

1.3 Свойства, использование озона и методы его детектирования

В настоящее время разработано несколько технологий обнаружения газа озона (O_3), одного из опасных и токсичных газов в окружающем воздухе. Озон имеет бледно-голубой цвет и специфический запах и очень токсичен для человека, когда его концентрация в окружающем воздухе превышает 1 ppm [58,59]. Однако использование озона расширяется в различных областях [60,61] из-за его сильного окислительного воздействия. Окислительная способность и простота обработки после использования благодаря спонтанному разложению озона на кислород способствуют расширению его применения. В качестве сильного окислителя газообразный озон в высокой концентрации (5-8 об. %) используется в производстве полупроводников для очистки кремниевых пластин и для удаления слоя фоторезиста путем разложения органических загрязнителей. В диапазоне концентраций около 200 ppm озон используется для дезинфекции и дезодорации в больницах и фармацевтической промышленности. В диапазоне низких концентраций (0,01 - несколько частей на миллион) озон используется для дезинфекции и дезодорации воздуха и воды в чистых помещениях, зданиях, транспортных средствах, а также в пищевой и животноводческой промышленности. Стратосферный озоновый слой (10-20

ppm) поглощает ультрафиолетовый свет солнечного света и помогает защитить живые организмы от повреждений. Атмосферный воздух у земли обычно содержит очень низкие концентрации озона (около 0,005 ppm).

Как описано выше, газообразный озон очень полезен для деятельности человека и играет важную роль в окружающей среде. Однако озон также очень токсичен для человеческого организма и может серьезно повредить глаза, дыхательную и нервную системы, когда его концентрация в воздухе превышает 1 ppm. Озон в концентрациях выше 50 ppm представляет опасность для жизни, а концентрация озона 1000 ppm или более вызывает смерть за короткое время. Кроме того, озон является основным компонентом фотохимических окислителей, вызывающих проблемы со здоровьем.

В последнее время небольшие генераторы озона стали коммерчески доступны и широко используются для дезодорации и очистки воздуха не только в общественных зданиях и офисах, но и в частных домах. Однако, когда такие небольшие генераторы озона работают в небольшом помещении, существует риск того, что концентрация озона превысит допустимую концентрацию (0,1 ppm в Японии, 0,05 или 0,1 ppm в Европе и Северной Америке). Кроме того, особое внимание следует уделять возможности образования озона в устройствах для снятия статического электричества, сварочных аппаратах, электродвигателях, копировальных аппаратах, принтерах и т.д., поскольку озон легко образуется при электрическом разряде в воздухе или облучении воздуха ультрафиолетовым светом.

Далее мы перечислим и дадим характеристики практических методов, используемых в настоящее время для обнаружения и измерения концентрации озона в воздухе. Полупроводниковые датчики озона [62–68] и электрохимические датчики озона [69–72] широко используются, поскольку они могут работать непрерывно. Однако электрохимические газовые сенсоры потребляют много электроэнергии, и особое внимание следует уделять

безопасности электрически нагреваемых сенсорных элементов (примерно при 100–400 °С). В случае электрохимических газовых сенсоров устройство не является полностью твердотельным, а включает электролитические растворы и электроды. Поэтому обслуживание электрохимической ячейки и границы раздела твердое тело/жидкость более сложно, чем обслуживание полупроводниковых газовых датчиков озона.

Озоновые датчики абсорбционного типа, основанные на поглощении озоном UV-излучения, отличаются превосходной точностью и надежностью [73–78]. Однако эти приборы громоздкие и дорогие, поскольку они включают в себя газовую ячейку с большим оптическим путем и высокоточную оптическую измерительную систему для обнаружения очень малого поглощения газообразного озона на длинах волн с центром в 253,7 нм.

Колориметрические трубки с химическими реактивами для обнаружения озона [79–84] компактны, легки и относительно недороги, но трубка для обнаружения газов является одноразовым изделием и предназначена только для одноразового использования и не может использоваться повторно или постоянно.

Йодометрический метод — это стандартный метод химического анализа для точного определения количества озона [85–89]. Однако для химического анализа требуются ручные операции, он не автоматизирован, поэтому не подходит для многократного, непрерывного обнаружения озона.

Метод хемилюминесценции (ХЛ) используется для обнаружения озона, когда требуется быстрое время отклика [90–100]. Большое количество усилий было посвящено исследованию материалов, эффективно показывающих ХЛ, индуцированную озоном, и изготовлению сенсорных устройств, которые обходятся без ручного управления.

1.4 Выводы по гл.1

В литературном обзоре рассмотрены: процессы адсорбции газов на оксидных полупроводниках n- и p-типа, приводящие к резистивному (сенсорному) отклику; возможные, наиболее часто употребляемые конструкции полупроводниковых газовых сенсоров; свойства, использование и методы детектирования озона-газа, который будет изучаться в настоящей работе; а также технологии получения полупроводниковых сенсорных слоев. На основе проведенного обзора литературы выбраны два, на наш взгляд оптимальных, метода получения сенсорных слоев в нашей работе. Это, как самый простой метод, нанесения из шприца приготовленной суспензии оксида и изопропилового спирта на поверхность тестовой структуры. И метод термического напыления металла на поверхность тестовой структуры с последующим его контролируемым окислением, как метод наиболее хорошо сочетающийся с технологиями используемыми при изготовления полупроводниковых приборов.

Глава 2. Методика эксперимента

2.1 Методика приготовления тонких пленок.

Пленки PdO были получены путем термического напыления металлического Pd на различные подложки с последующим их окислением на воздухе. Для оптических исследований использовались стеклянные пластины, для исследований на просвечивающем микроскопе (ПЭМ) использовались подложки из монокристаллического KCl с подслоем аморфного углерода.

Металлический Pd наносился на подложки со скоростью ~ 1 нм/мин. Скорость нанесения Pd была определена при исследовании поперечного скола плёнок на монокристаллической кремниевой подложке с помощью сканирующего электронного микроскопа. Рассчитанные толщины рабочих образцов составляли 30 и 90 нм. Полученные металлические пленки были отожжены в атмосфере воздуха в течение одного часа при температурах 240, 400 и 600 °C.

2.2 Методика приготовления толстых пленок.

Пленки изготавливались из стандартного реактива PdO фирмы Alfa Aesar чистотой 99.5%, а также использовался аэрогель SiO₂ с торговой маркой «ПОЛИСОРБ ТМ». Реактив PdO бурого цвета дополнительно измельчался в изопропиловом спирте марки ОСЧ в агатовой ступке в течении 1 часа. Спирт добавлялся в ступку по мере его испарения. Полученную суспензию перемещали в медицинский шприц. После этого на тестовую структуру, описанную ниже, из шприца наносилась 1-2 капли суспензии. В течении 1 часа пленка высушивалась на воздухе до полного испарения спирта. Толщина пленки после сушки составляла 10-20 микрон.

Кроме пленок из чистого PdO были изготовлены пленки PdO с добавкой аэрогеля SiO₂. Для этого готовилась смесь PdO-SiO₂ в соотношении 95 и 3

массовых %. Из смеси PdO-SiO₂ готовилась спиртовая суспензия, как описано выше. Так же, как и в случае PdO смесь PdO и SiO₂ наносилась на тестовые структуры из шприца.

Интересное явление наблюдалось после набора суспензии PdO и PdO-SiO₂ в шприц, в котором было удобно производить эти наблюдения. В спиртовой суспензии при комнатной температуре появляются пузырьки газа, предположительно водорода, который выделялся из суспензии в течение 1 суток. Это явление интересно тем, что реакция дегидрирования изопропилового спирта при комнатных температурах термодинамически невозможна. Катализаторы лишь ускоряют реакции, но не смещают термодинамическое равновесие. Из суспензии PdO-SiO₂ выделение газа было более активным и продолжительным по времени (2 суток). Мы предполагаем, что в данном случае происходила механохимическая реакция, связанная с релаксацией активированной поверхности микрочастиц порошка. Активация происходила в процессе дробления порошков в агатовой ступке. Энергия, выделяемая при релаксации активированного состояния поверхности, была причиной реакции дегидрирования изопропилового спирта при комнатной температуре.

После изготовления тонко- и толстопленочных образцов была проведена их характеристика.

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

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 поликорковых подложках (Al₂O₃) со встроенными Pt электродами для измерения сопротивления пленок. С другой стороны

подложек был нанесен Pt нагреватель в виде меандра, который служил одновременно и датчиком температуры (рис. 11).

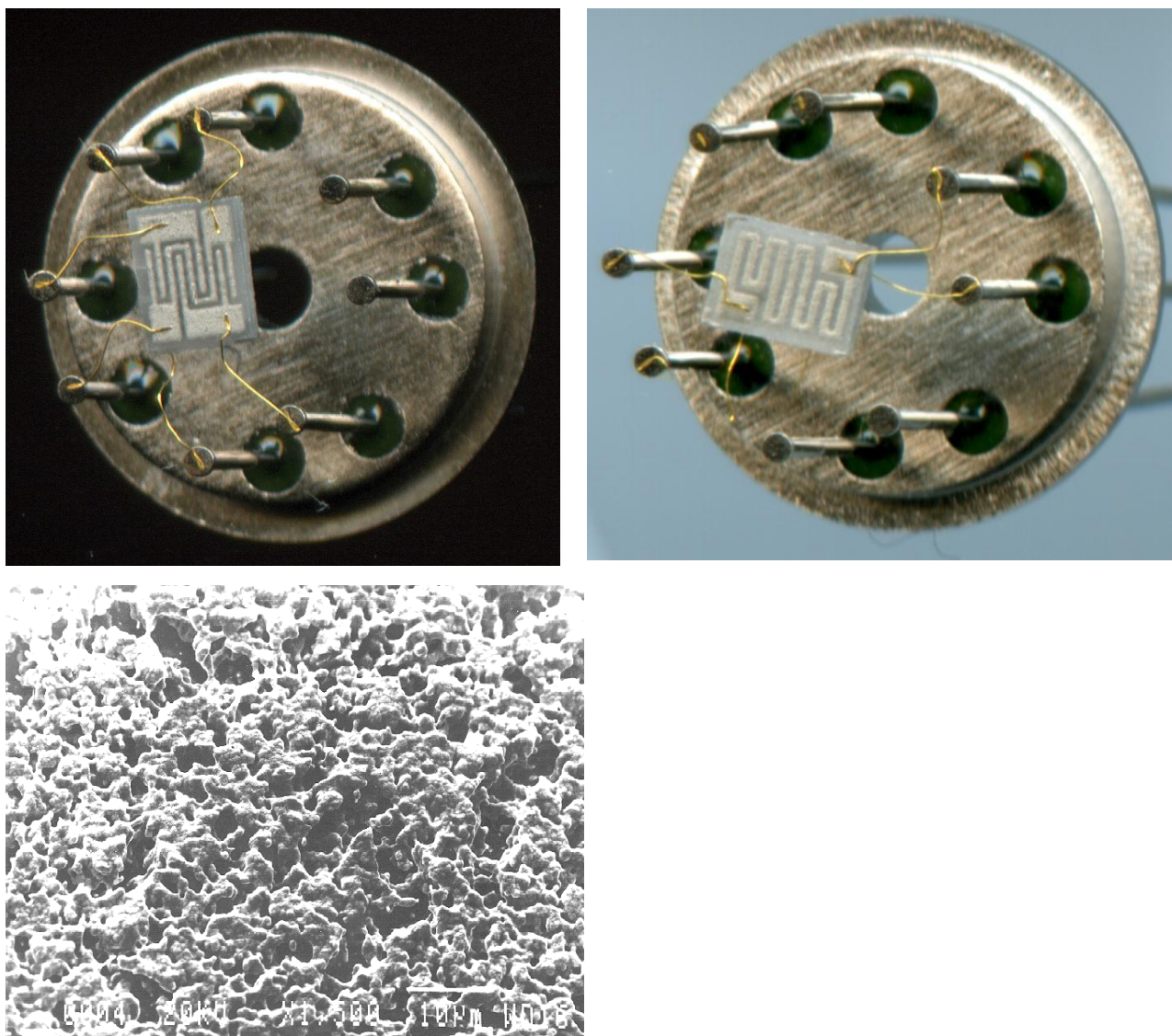


Рис.11. Тестовая структура 2*3 мм (вид сверху, вид снизу). На нижнем рисунке микрофотография платиновых электродов.

И нагреватель, и электроды были приготовлены по технологии шелкографии с вжиганием Pt пасты в поликоровую подложку при температуре ~ 700 °С. Полученные Pt электроды обеспечивали надежный контакт с измеряемой полупроводниковой пленкой. Микрофотография электродов приведена внизу на рис.11. Перед нанесением пленок тестовые структуры дополнительно

отжигались при 800 °С для очистки от органических загрязнений поверхности электродов и поверхности поликора. Нанесение металлических слоев Pd проводилось методом термораспыления металла из вольфрамовой корзиночки на вакуумной установке, показанной на рис.12



Рис.12. Универсальная вакуумная установка для термического и магнетронного нанесения тонких металлических слоев

После нанесения металлических пленок Pd на тестовые структуры проводился окислительный отжиг в воздухе при 550 °С. Полученные сенсорные образцы имели линейную вольтамперную характеристику.

Температура сенсоров поддерживалась в экспериментах с точностью 1 °С. В блоке управления температурой сенсоров предусмотрены режимы как

стационарной, так и модулированной по синусоиде температуры. На рис 13 показаны графики модуляции температурного режима сенсора с различными периодами. Графики сняты непосредственно с верхней части сенсорной структуры, на которой расположен слой PdO.

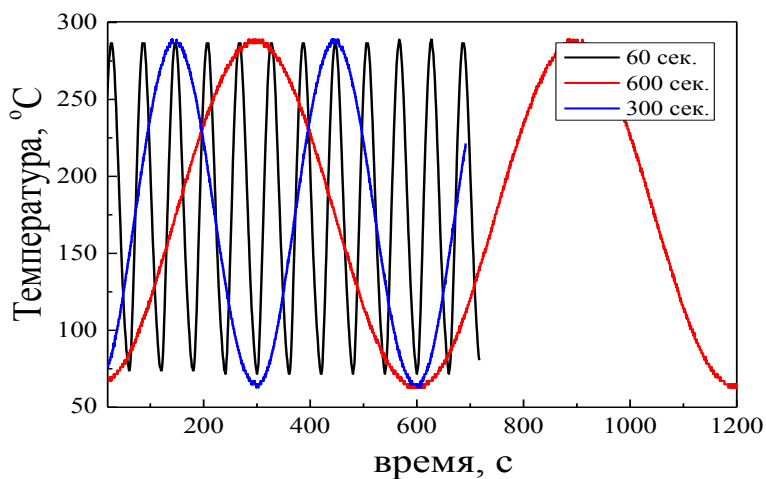


Рис.13. Графики изменения температуры сенсора, полученные в режиме температурной модуляции с различными периодами.

На рисунке 14 показана связанная с компьютером установка, обеспечивающая измерение сопротивления газовых сенсоров и управление их температурными режимами.

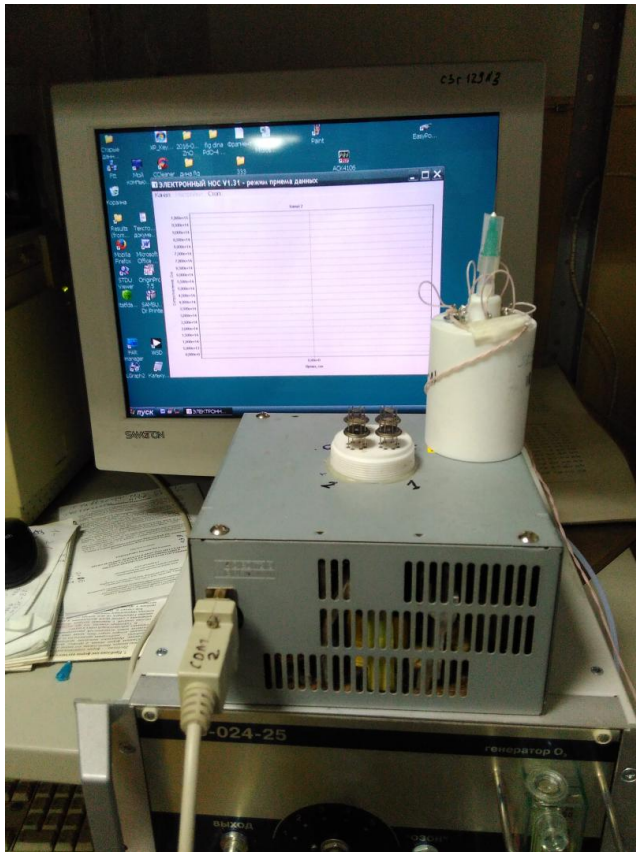


Рис.14. Автоматизированная установка для тестирования сенсоров (генератор озона ГС-024-25 внизу, под автоматизированной установкой).

Для получения различных концентраций озона в воздухе использовался генератор озона ГС-024-25 (АО «ОПТЭК»).

Глава 3

Фазовая, структурная, оптическая, атомно-электронная характеристика тонких полупроводниковых пленок PdO различной толщины

Пленки PdO были получены методом термического напыления металлического палладия толщиной 30 и 90 нм с последующим его окислением на воздухе при различных температурах.

Перед началом исследования сенсорных свойств пленочные образцы PdO были охарактеризованы методами РФА, XPS, оптической спектроскопии, измерен эффект Зеемана для определения типа проводимости полупроводника.

3.1 Рентгенофазовый анализ полученных тонкопленочных образцов.

На рисунке 15 приведены дифрактограммы тонкопленочных образцов толщиной 30 и 90 нм, полученных путем окисления слоя металлического палладия при температуре 500 и 600 °С на подложке аморфного SiO₂.

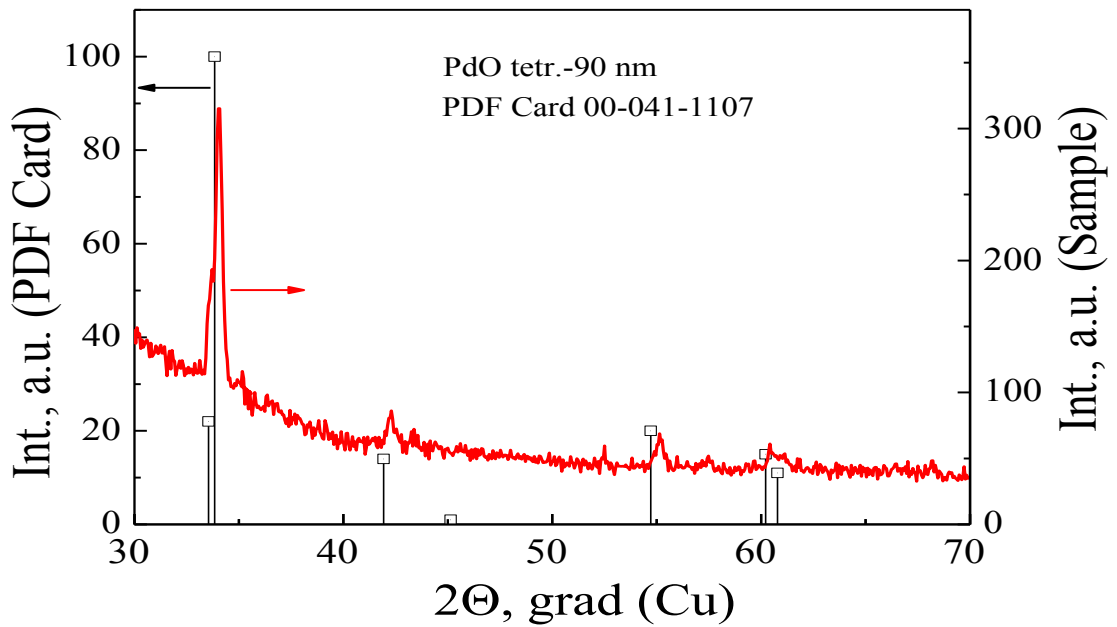
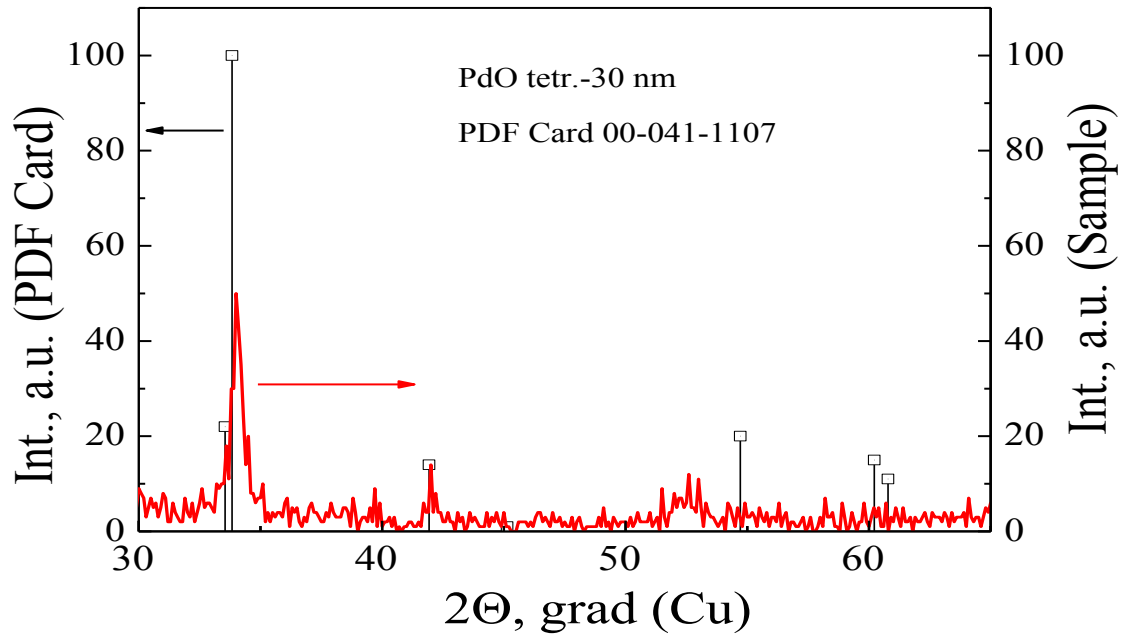


Рис.15. Дифрактограммы пленок PdO толщиной 30 и 90 нм.

Расшифровка дифрактограмм проведена по PDF card № 00-041-1107 [101]. Дифрактограммы образцов соответствует тетрагональной фазе PdO. Данные карточек PdO имеют небольшое смещение в сторону малых углов относительно рефлексов пленочных образцов, которое не выходит за рамки принятых в рентгенофазовом анализе величин. Предположительно, это может быть связано с растяжением тонкой пленки PdO на аморфной подложке SiO₂, что более подробно будет изучено далее при обсуждении электронной микроскопии образцов толщиной 30 и 90 нм. Малая детализация рефлексов, малая их величина и значительные шумы при снятии дифрактограммы образца толщиной 30 нм связаны с близостью к пределу разрешения этого метода анализа и характеристиками использованного для измерений прибора.

3.2 Спектры XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) пленочных образцов PdO.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были сняты на установке MUSTANG, оснащенной анализатором SPECS PHOIBOS 150 с использованием синхротронного излучения (СИ) на Российско-Германском канале (RGL) синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Спектры XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) были

сняты и обработаны группой доцента кафедры Физики твердого тела и наноструктур ВГУ, д.ф-м.н. Турищевым С.Ю. В получении пленочных образцов PdO и обсуждении полученных результатов принимала участие автор настоящей работы.

Технические характеристики синхротронных измерительных установок: Энергия налетающих фотонов составила 800 эВ, поток фотонов составил 10^{12} фотон/с, ток накопителя 150-300 мА, аппаратурное уширение порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} Торр. Глубина анализа составляла ~ 1.5 нм.

На рисунке 16 представлены обзорные спектры полученных пленок оксида палладия. На спектрах образцов PdO, отожженных при 600 и 800° С наблюдаются только линии, ожидаемые для данных образцов - линии палладия Pd 3d_{3/2,5/2}, Pd 4d, Оже линия Pd MNN, линия кислорода O 1s, линия углерода C 1s, кроме того, в образце отожженном при 800° С также наблюдается линия от подложки Si 2p и Si 2s, что говорит о несплошности данной пленки, чего не наблюдалось в пленке отожженной при меньшей температуре 600° С.

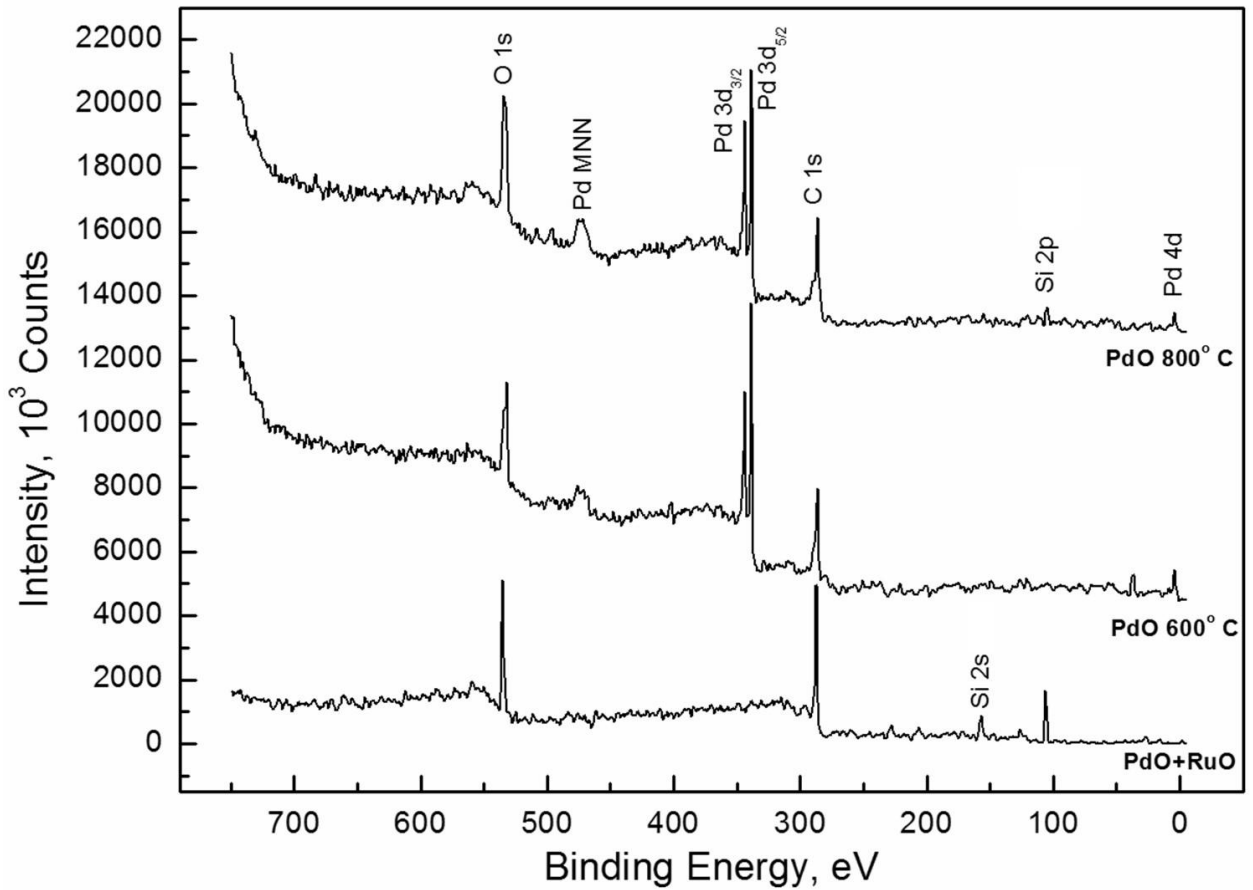


Рис. 16. Обзорные спектры исследуемых образцов.

На рисунке 17 и 18 представлены разложение линий Pd 3d_{5/2} и O 1s для исследуемых образцов. В таблице 1 представлены энергии связей компонент разложения для соответствующих линий. Из рисунка 17 видно, что линия Pd 3d_{5/2} для обоих исследуемых образцов является трехкомпонентной с энергиями связи достаточно близкими друг другу. Металлического палладия в исследуемых образцах, энергия которого по разным данным составляет 335.4 [102, 103], 335.2 [104] и 335.1–335.4 [105] не наблюдается. Кроме того, интегральные площади компонент практически одинаковы. Поэтому можно сказать, что палладий в обоих образцах находится в схожем состоянии. Следует отметить, что интерпретация компонент линий кислорода O1s для

исследуемых объектов весьма затруднительна и связана с наложением между собой линии кислорода O1s с линией Pd 3p_{3/2} по энергиям связи. Достоверно можно интерпретировать только низкоэнергетические компоненты 530.61 и 530.58 эВ (рисунок 18), связанные с наиболее интенсивной компонентой оксида палладия. Энергия связи этой компоненты также схожи между собой для обоих исследуемых образцов. Компоненты O1s с энергиями связи в интервале значений 532.1 - 534.7 эВ могут включать в себя как гидроксильные группы и воду, так и Pd 3p_{3/2}, характер. Менее интенсивные компоненты оксида палладия не удалось выделить среди компонент разложения линии кислорода.

Сопоставление полученных данных с доступными в литературе показало, что энергии связи компонент полученных при разложении линий Pd 3p_{3/2} и O 1s имеют наилучшее соответствие с данными, представленными в таблице. Можно лишь заключить, что на поверхности пленок находятся оксидные фазы палладия и гидроксильные группы кислорода и водорода. Если проанализировать полученные компоненты палладия, то можно предположить присутствие фаз Pd (OH)_x, PdO и PdO₂, что соответствует энергиям связи в работах 1 и 6.

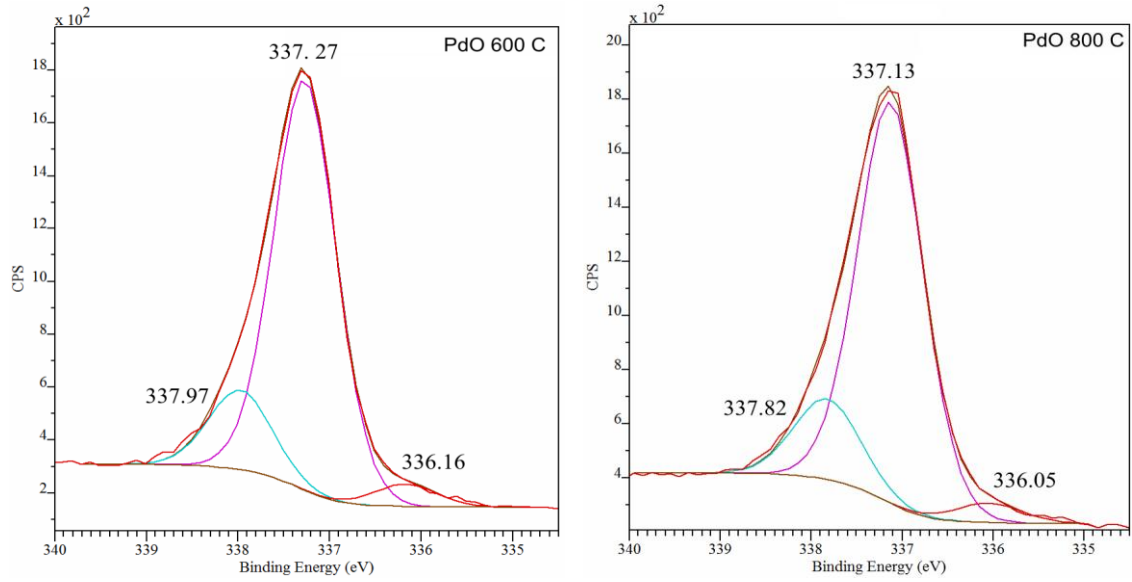


Рис. 17. Разложение основной линии Pd 3d_{5/2} образцов отожженных при 600° С (слева) и 800° С (справа).

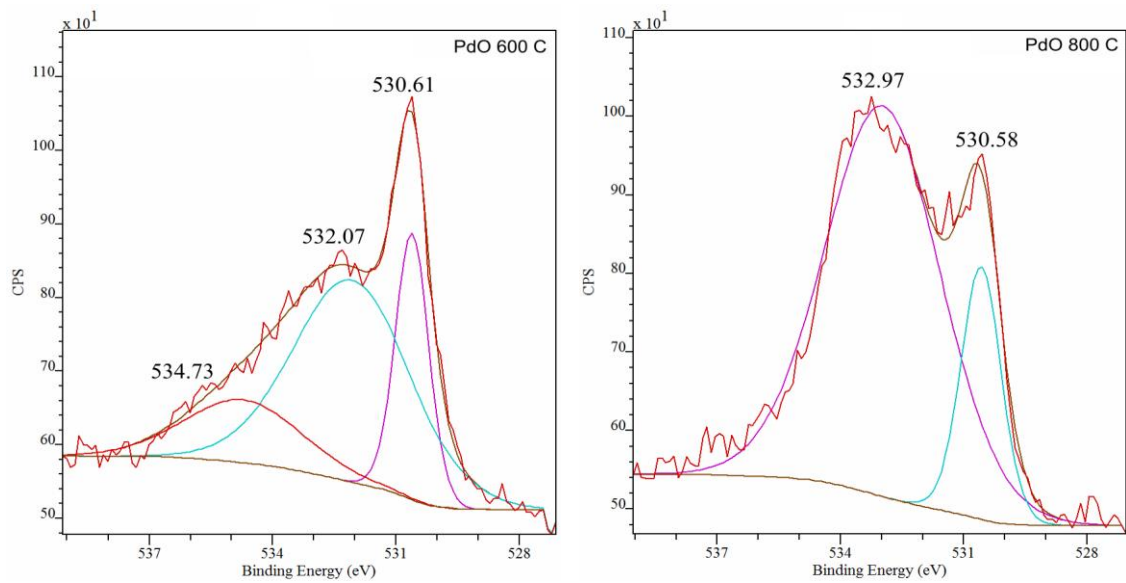


Рис. 18. Разложение основной линии O 1s образцов отожженных при 600° С (слева) и 800° С (справа).

Таблица1: Различные виды оксидов палладия, присутствующие на поверхности исследуемых образцов.

Линия	Образец		Литературные данные	
	600 ° C	800 ° C		
Pd 3d _{5/2}	336.16	336.05	336.2 [102, 103],	Pd(OH) _x
			336.0 [106]	PdO _{ads}
			335.8 [101], 336.3 [107], 336.5 [108], 336.8–337.2[105], 336.3–336.8 [105]	PdO
			336.7 [108]	PdO _{2-x} (1 < x < 2)
	337.27	337.13	337.2 [102, 103, 109, 105], 337.1	PdO
	337.97	337.82	338.0 [102, 103], 337.8–339.3[105], 337.9 [107, 101], 338.1 [108, 106]	PdO ₂
O 1s	530.6	530.6	530.5 [104]	PdO
	532.1		532.3 [110],	Смешанные состояния между OH ⁻ и H ₂ O

			532.0 [111]	OH ⁻
			532.2 [108]	PdO _x (x < 1)
			532.7 [107], 532.5 [108]	Pd 3p _{3/2} в PdO
		533.0	533.0 [112]	hydroxyl groups
			533.1 [110], 533.2 [111]	H ₂ O
			533.3 [108]	PdO _{2-x} (1 < x < 2)
	534.7		534.2 [109]	Pd 3p _{3/2} в PdO
			534.3 [107], 534.7 [108]	Pd 3p _{3/2} в PdO ₂

3.3 Оптические и структурные характеристики тонких пленок PdO различной толщины.

В соответствии с литературными данными, PdO является полупроводниковым оксидом p-типа с шириной запрещенной зоны 2.2-2.7 эВ [118-120]. Полупроводниковый характер изучаемых в настоящей работе пленок подтверждается методами оптической спектроскопии. Спектры пропускания пленок PdO имеют характерный для полупроводниковых материалов вид с резким уменьшением пропускания вблизи фундаментального электронного перехода зона-зона E_v-E_c. В координатах Тауца (Таус) E-(αdhv)² была определена ширина запрещенной зоны E_g пленок PdO (Рис.19). Экстраполяция прямых, проведенных к прямолинейным участкам оптических спектров на ось абсцисс, дает величины E_g= 2.27 эВ и

$E_g = 2.21$ эВ (Рис.19) для пленок PdO толщиной ~ 30 и ~ 90 нм соответственно.

Полученные значения E_g полностью соответствует известным литературным данным для этого оксида [118-120].

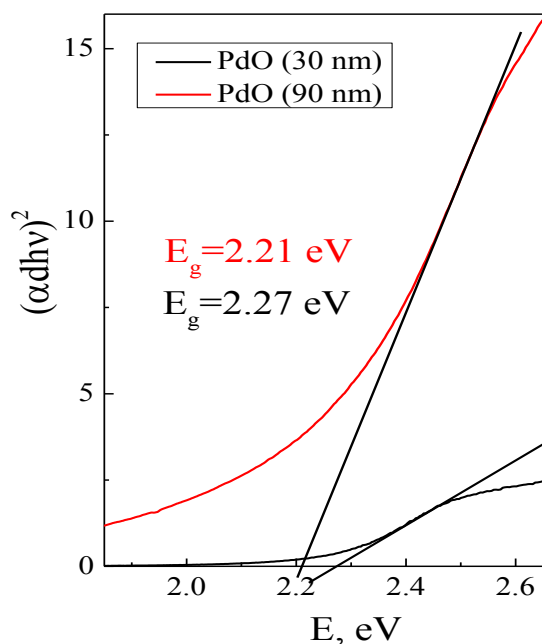


Рис.19. Оптические спектры пленок PdO с толщиной 30 и 90 нм в координатах Тауца.

Обе пленки металлического Pd окислялись в одинаковых условиях при 550 °C в течении 1 часа. Небольшие отличия значений E_g связаны с толщинами пленок. Мы предполагаем, что более толстая пленка имеет больше дефектов, чем тонкая, поэтому хвосты локализованных состояний в запрещенной зоне имеют большую плотность, что несколько уменьшает графически рассчитанную величину E_g .

Проводимость р-типа для PdO была установлена при исследовании эффекта Зеебека для тонкопленочных образцов [116] методом термозонда. Пленка Pd толщиной 90 нм была отожжена при 600 °С.

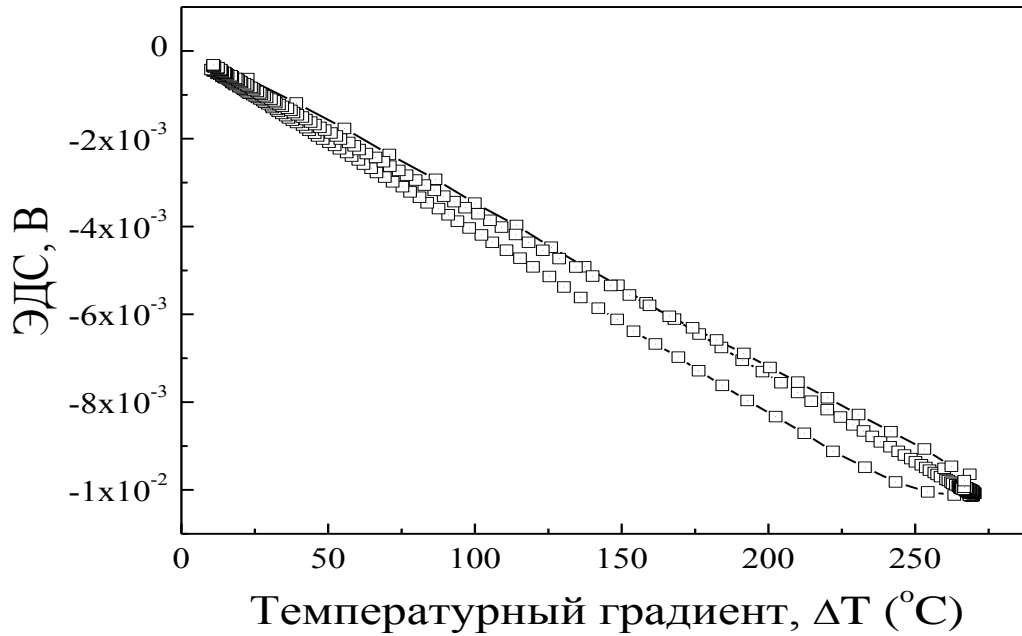


Рис. 20. Зависимость ЭДС пленки PdO от градиента температуры.

Отрицательные значения ЭДС соответствуют проводимости р-типа исследуемого образца оксида палладия.

Р-тип проводимости оксида палладия подтверждается также и характером резистивного отклика пленок PdO в среде озона - газа окислителя (Рис.24 глава 4). Сопротивление пленок PdO, как и ожидалось для р-типа полупроводника, уменьшается в окислительной среде озона (Рис.24), что соответствует известным механизмам сенсорного отклика [113].

На рис.21 приведены электронограммы и ПЭМ-изображения пленок Pd на разных стадиях их окисления. Анализ электронограмм показал, что исходные пленки (Рис.21а) 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 [122]).

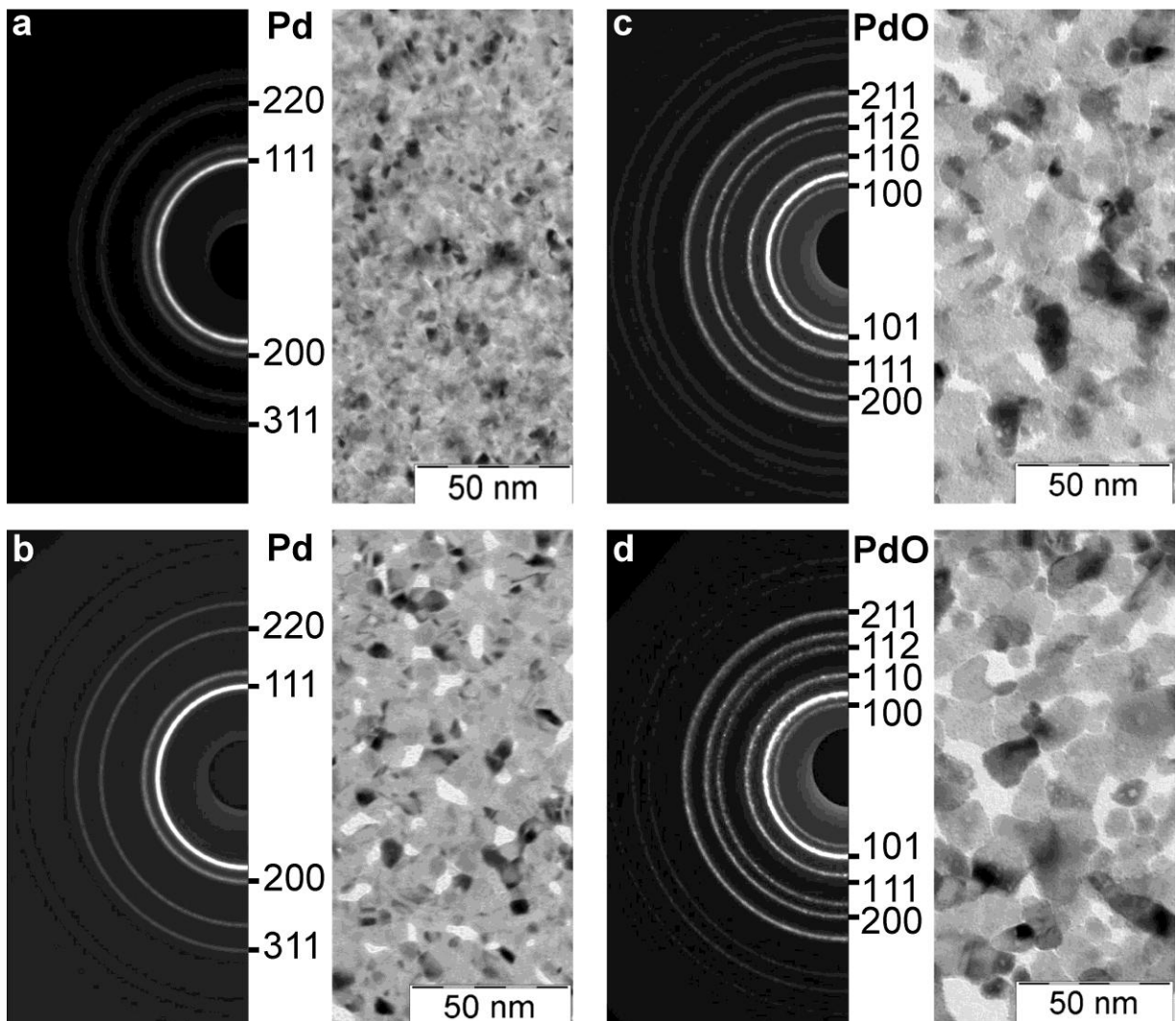


Рис.21. Электронограммы и ПЭМ-изображения исходной пленки Pd ~30 нм (а) и отожженных пленок при 240 (b), 400 (c) и 600 °С (d).

Дальнейшее увеличение температуры отжига пленок Pd в атмосфере воздуха при 400 и 600 °С приводит к формированию тетрагональной оксидной фазы PdO (PDF card 00-041-1107 [122]). 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 тетрагонального PdO.

Одной из особенностей процесса окислительного отжига тонкой пленки 30 нм является укрупнение кристаллитов в процессе отжига как в пленке Pd (Рис.21b), так и в пленках PdO (Рис.21c, d). 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, 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 (рис.22), которые, судя по данным микроскопических исследований (рис.21), 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 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.

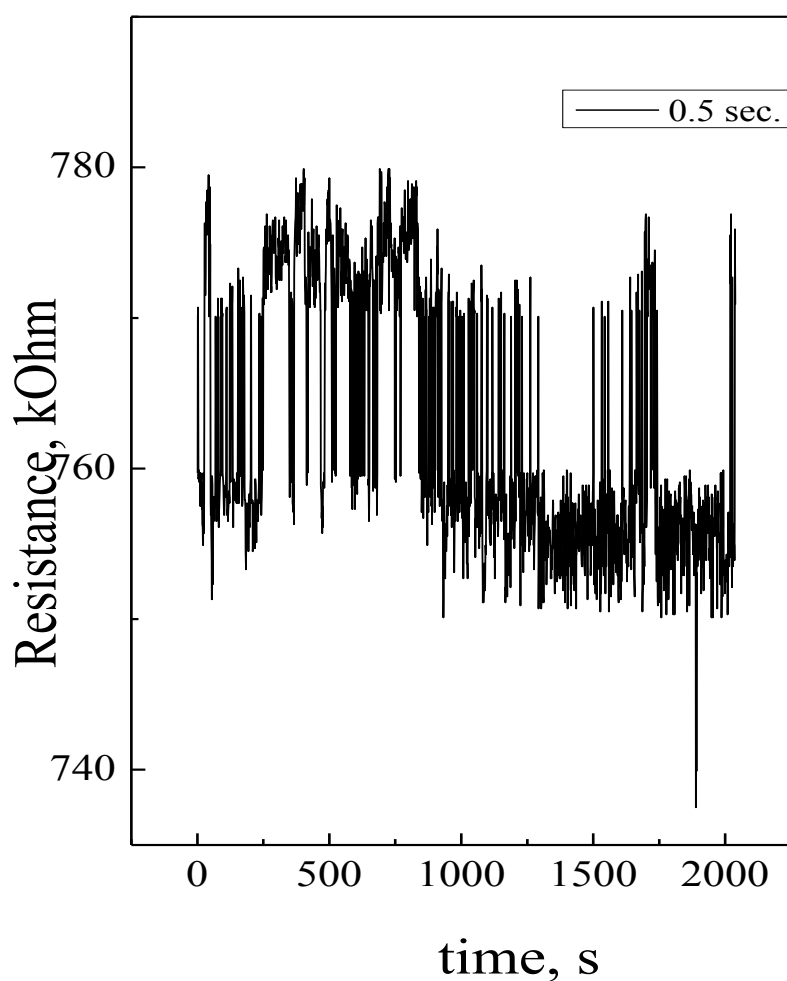


Рис.22. Шумы электрического сопротивления пленки толщиной 30 нм отожженной на воздухе при 570 °С. Измерения электропроводности пленки производились через 0.5 сек.

Таким образом, для пленок PdO толщиной 30 нм 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.

На рисунке 23 приведены электронограммы и ПЭМ-изображения более толстой исходной пленки Pd толщиной 90 нм и тех же пленок, отожженных на воздухе при температурах 240, 400 и 600 °С. Закономерности, связанные с фрагментацией пленок PdO, сохраняются и в этом случае, но выражены в гораздо меньшей степени. После окислительного отжига в пленках появляются отдельные несплошные участки. С увеличением температуры отжига также наблюдается укрупнение микрокристаллитов. Отличие этих пленок от рассмотренных выше заключается в том, что появление шумов электропроводности наблюдается при более высокой температуре окислительного отжига, выше 650 °С.

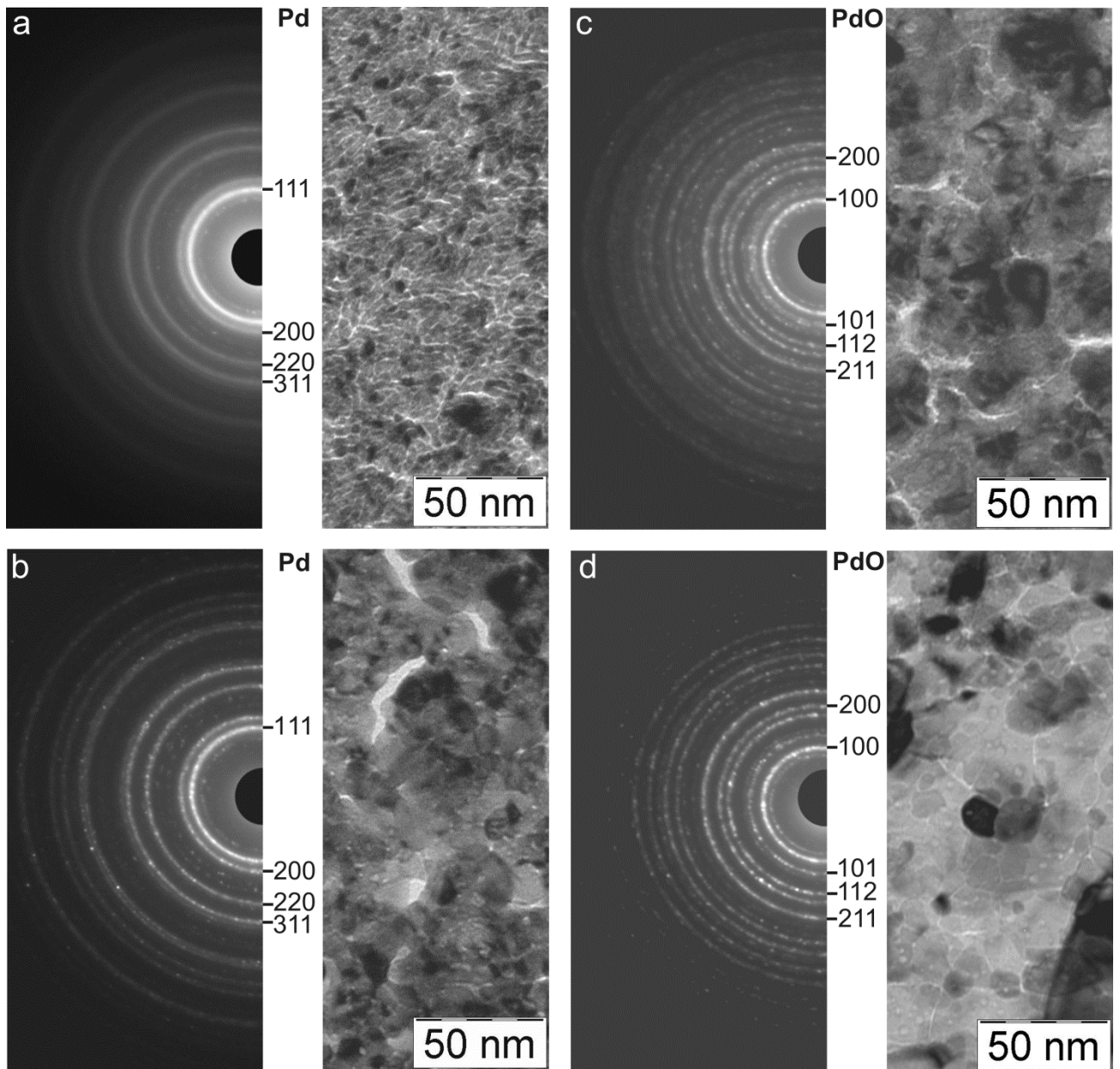


Рис.23. Электронограммы и ПЭМ-изображения исходной пленки Pd ~90 нм (a) и отожженных пленок при 240 (b), 400 (c) и 600 °C (d).

3.4 Выводы по главе 3

Получены ультратонкие полупроводниковые пленки PdO для детектирования озона в воздухе путем термического окисления слоев металлического палладия и их последующего окисления на воздухе. В главе 3 приведены результаты характеристики пленок различной толщины. Установлен их фазовый состав, морфология, исследованы их оптические и полупроводниковые свойства.

Установлено, что оптимальная температура окислительного отжига сенсорных слоев PdO толщиной ~30 нм лежит в области 550 °С, что обеспечивает их однофазный состав и не приводит к критической фрагментации пленок. Закономерности, связанные с фрагментацией пленок PdO, сохраняются и в случае более толстых слоев PdO (~90 нм), но они выражены в гораздо меньшей степени.

Фрагментация пленок PdO при увеличении температуры окислительного отжига, установленная методом ПЭМ, приводит к появлению электрических шумов в процессе резистивных измерений и не позволяет проводить точные резистивные измерения сенсоров.

Глава 4.

Газочувствительные свойства пленок PdO различной толщины.

Газочувствительные свойства пленок PdO были изучены при различных концентрациях озона 25, 50, 90 и 250 ppb в воздухе. Изучаемые в работе пленки имеют различные значения сопротивления, поэтому для корректного сравнения их сенсорных свойств необходимо представлять данные в относительных единицах $\Delta R/R_0$, где ΔR -разница значений сопротивления сенсора в воздухе и в среде, содержащей озон, а R_0 -сопротивление пленок в чистом воздухе. Рабочая температура пленок PdO в экспериментах по детектированию озона составляла 150 °С. Резистивный отклик пленок PdO с различной толщиной 30 и 90 нм представлен на рис.24. Стрелочками указаны моменты впуска озона и чистого воздуха.

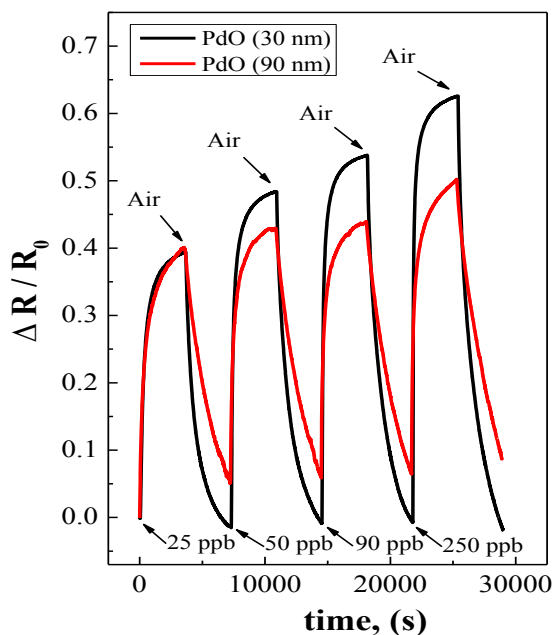


Рис.24. Резистивный отклик пленок PdO толщиной 30 и 90 нм в относительных единицах на различные концентрации озона в воздухе, температура сенсоров $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Сравнение резистивного отклика в пленках PdO разной толщины на Рис.24 показывает, что более толстая пленка имеет меньший отклик в области больших концентраций озона и несколько худшую кинетику релаксации сигнала сенсора после продувки измерительной ячейки воздухом без примесей озона. Кроме того, резистивный отклик пленки PdO (90 нм) имеет меньшую крутизну (рис. 25), что ухудшает точность количественного анализа озона в широком диапазоне концентраций. На (рис.25) приведены данные, соответствующие максимальному резистивному отклику при каждой конкретной концентрации озона 25, 50, 90 и 250 ppb в воздухе. Результаты

указывают на более низкую адсорбционную емкость сенсора по отношению к озону вследствие того, что объемные области более толстого слоя являются недоступными для хемосорбции и шунтирует изменение электропроводности поверхностных областей, а, следовательно, ослабляют сенсорный эффект. Именно поэтому в более толстых пленках быстрее происходит насыщение адсорбционной емкости, и они имеют меньший резистивный отклик при относительно больших концентрациях газов.

С другой стороны, экстраполяция графиков $\Delta R/R_0-C$ (Рис.25) в сторону малых концентраций показывает преимущество более толстой пленки в величине резистивного отклика при концентрациях озона, менее 25 ppb.

Таким образом, выявленные особенности сенсорных свойств пленок PdO разных толщин позволяют установить области их преимущественного применения по концентрации озона в воздухе. Отметим, что сенсоры с высокой чувствительностью к озону низких концентраций (единицы ppb) востребованы в научных исследованиях [127], в том числе для мониторинга фоновое содержания озона в чистом атмосферном воздухе. Анализ озона в широком диапазоне концентраций необходим в технологических целях и для обеспечения техники безопасности на производствах.

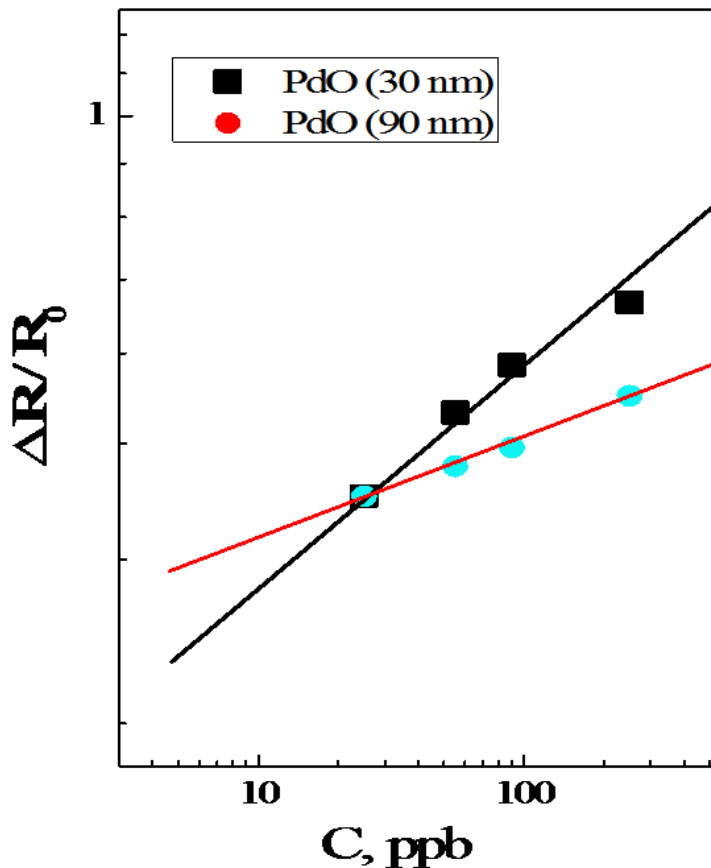


Рис.25 Зависимость максимальной величины относительного отклика пленок PdO толщиной 30 и 90 нм от концентрации озона в воздухе, температура сенсоров $-150\text{ }^\circ\text{C}$.

По величинам значений сопротивления при разных концентрациях озона были построены концентрационные зависимости в координатах $\Delta R/R_0$ - C (рис. 25). Точки на рисунке 25 соответствуют максимальному отклику сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм при различных концентрациях озона в воздухе. Точки построены по данным рисунка 24 в билогарифмических координатах. Концентрационные зависимости имеют степенной характер $\Delta R/R_0 = A \cdot C^n$, причем показатель степени имеет различные значения для разных толщин пленок PdO. Степенной характер концентрационных зависимостей (рис. 25) указывает на адсорбцию газов на неоднородной

поверхности с адсорбционными центрами разного типа и может быть описан в рамках модели сорбции Рогинского–Зельдовича–Еловича [124, 125].

Анализ литературных данных показал, что минимальные концентрации озона, определяемые с помощью полупроводниковых сенсоров, составляют от единиц до десятков ppb [123-127]. Полученные в настоящей работе результаты соответствуют этим литературным данным. Сенсорные слои PdO, полученные по описанной выше технологии, позволяют проводить детектирование озона в воздухе существенно ниже предельно-допустимой концентрации в рабочей зоне.

4.1 Зависимость величины резистивного отклика тонких пленок PdO от рабочей температуры сенсоров.

В этом разделе исследуются газосенсорные свойства тонких пленок PdO толщиной 30 и 90 нм при температурах 20-50-100-150-200-250-300 °С. Концентрации озона в воздухе составляли 25-55-90-250 ppb. На рисунках 26-32 представлены графики в относительных координатах $\Delta R/R_0$ от времени.

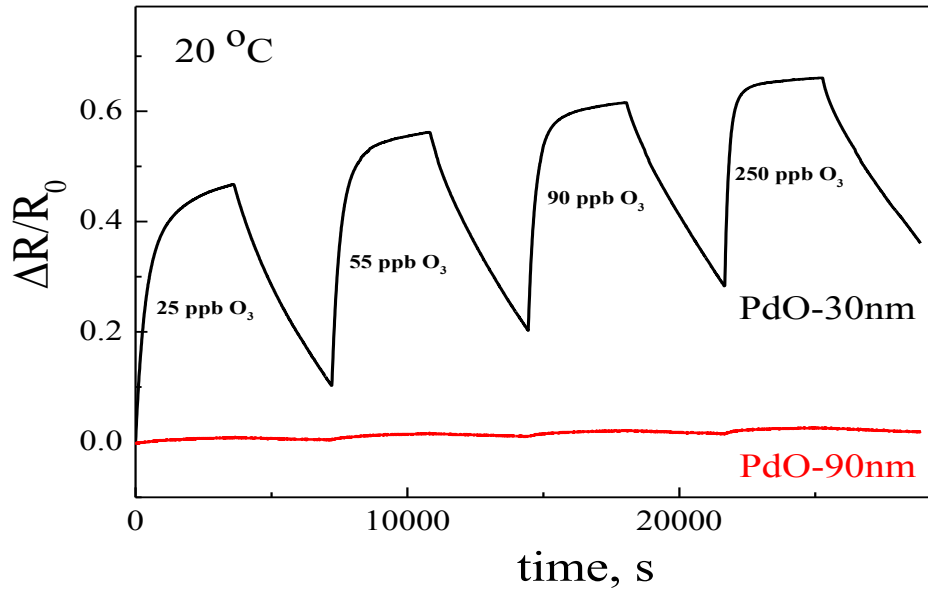


Рис.26. Резистивный отклик сенсоров при температуре 20 °C.

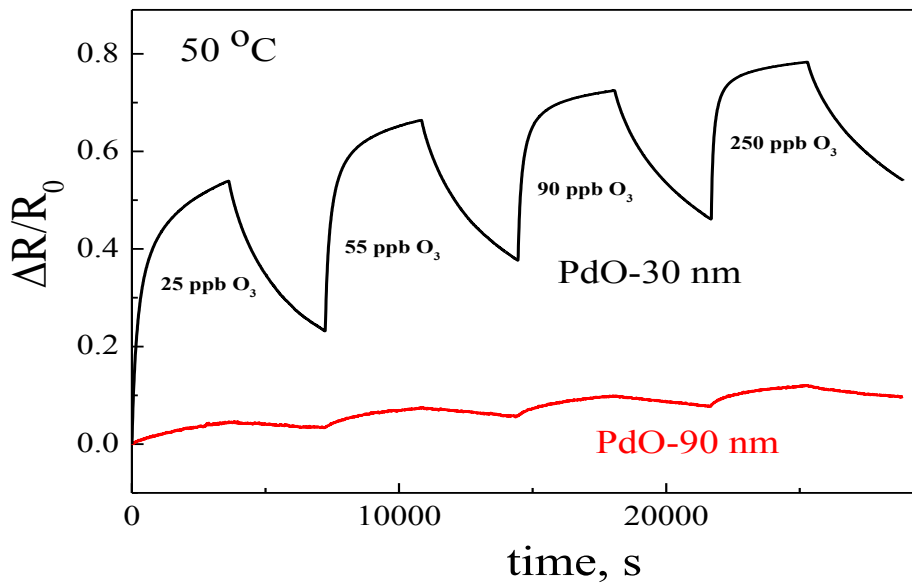


Рис. 27. Резистивный отклик сенсоров при температуре 50 °C.

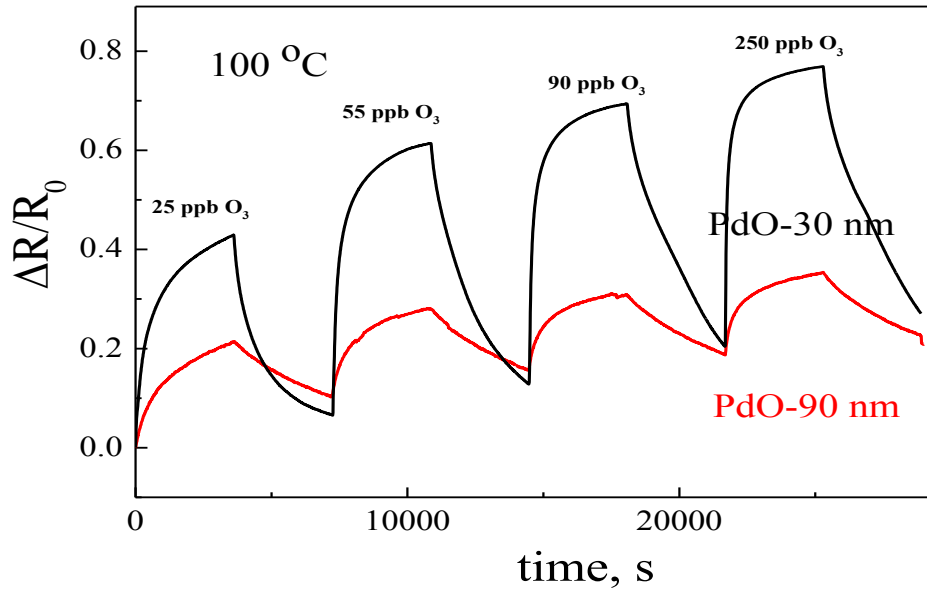


Рис. 28. Резистивный отклик сенсоров при температуре 100 °C.

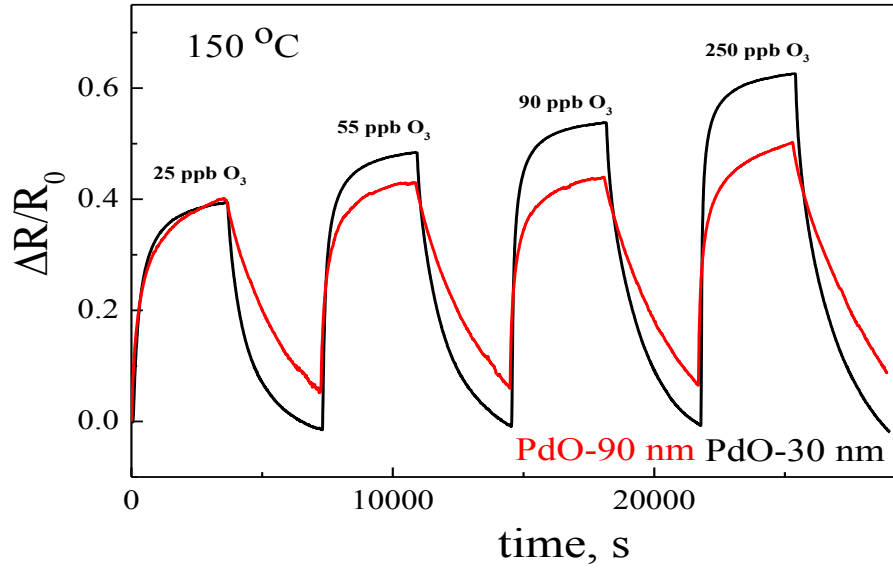


Рис. 29. Резистивный отклик сенсоров при температуре 150 °C.

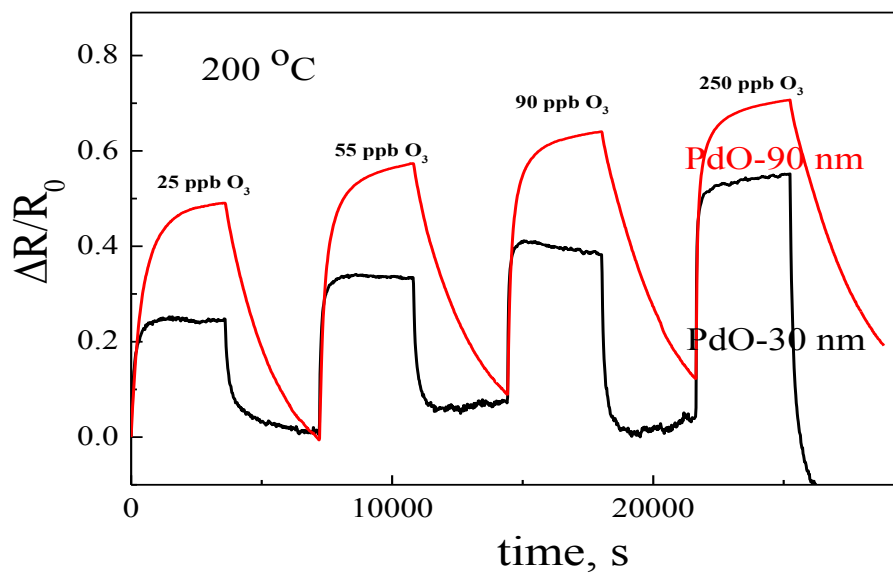


Рис. 30. Резистивный отклик сенсоров при температуре 200 °C.

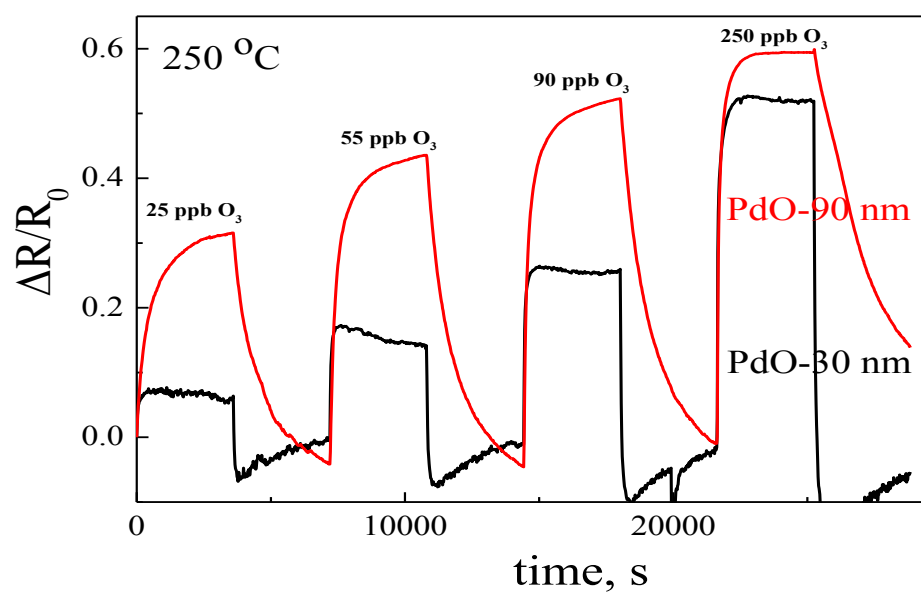


Рис. 31. Резистивный отклик сенсоров при температуре 250 °C.

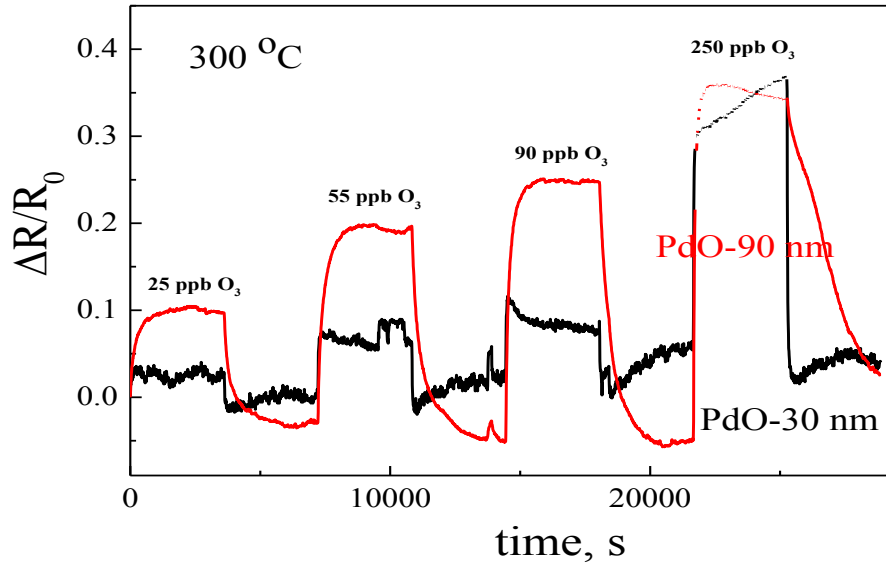


Рис. 32. Резистивный отклик сенсоров при температуре 300 °С.

В серии этих экспериментов обращает на себя внимание, что при температурах 200-250-300 °С резистивный отклик сенсоров толщиной 30 нм становится меньшим по величине, чем отклик сенсоров толщиной 90 нм. Форма отклика тонких сенсоров меняется при этих температурах. После резкого возрастания идет спад сигнала. Это характерно для смены механизма хемосорбции. Кроме того, появляются шумы электропроводности.

В таблице 2 представлены данные по максимальному отклику сенсоров при различных температурах. Концентрация озона -250 ppb.

Таблица 2

	20 °С	50 °С	100 °С	150 °С	200 °С	250 °С	300 °С
PdO-30nm	0.66	0.78	0.77	0.63	0.55	0.51	0.37
PdO-90 nm	0.027	0.12	0.35	0.5	0.71	0.6	0.35

На рисунке 33 представлены данные таблицы в графической форме.

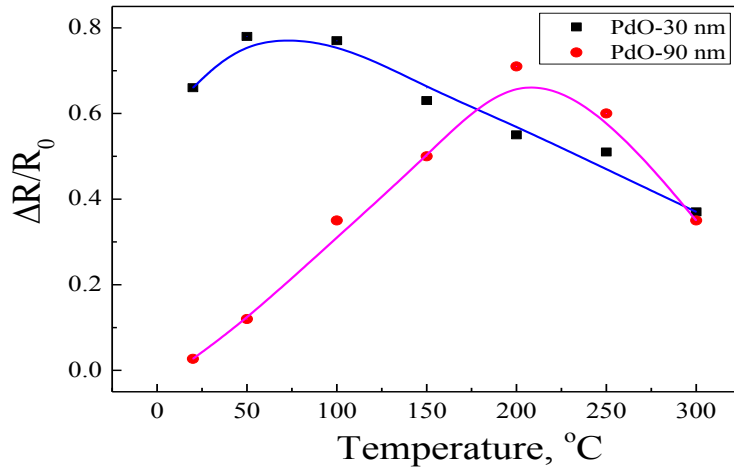


Рис. 33. Резистивный отклик сенсоров при различных температурах сенсоров.

4.2 ВЫВОДЫ по главе 4.

Пленки PdO различной толщины 30 и 90 нм имеют различные газочувствительные свойства и могут применяться при детектировании озона. Они могут применяться в двух концентрационных областях. Тонкие сенсоры (30 нм) могут применяться в области малых концентраций озона, даже существенно ниже 25 ppb, что было целью данной работы. Толстые пленки PdO (90 нм), предпочтительно, могут применяться в области больших концентраций озона.

Изучена температурная зависимость резистивного отклика сенсоров различной толщины в воздушной среде с ультрамалыми примесями озона и установлены температурные области с максимальной чувствительностью сенсоров. Для пленок PdO-30 нм это 50-100 °С, для пленок 90 нм – 175-250 °С.

ГЛАВА 5.

Газочувствительные свойства «толстых» пленок, полученных из спиртовой суспензии PdO и PdO-SiO₂

Методика приготовления толстых пленок подробно описана в главе 3.

Тщательно перемолотый PdO имеет развитую поверхность и высокую каталитическую активность. Характеризацию порошка проводили с помощью электронного микроскопа и рентгенофазового анализа. Микрофоторафии полученные на просвечивающем электронном микроскопе и электронограмма порошка PdO приведены на рисунке 34. Проведенный анализ электронограммы и дифрактограммы (рис.35) полученного порошка показывает соответствие тетрагональной модификации PdO (PDF карточка 00-041-1107). На микрофотографиях видно, что крупные агломераты PdO состоят из более мелких кристаллитов размером ~10 нм

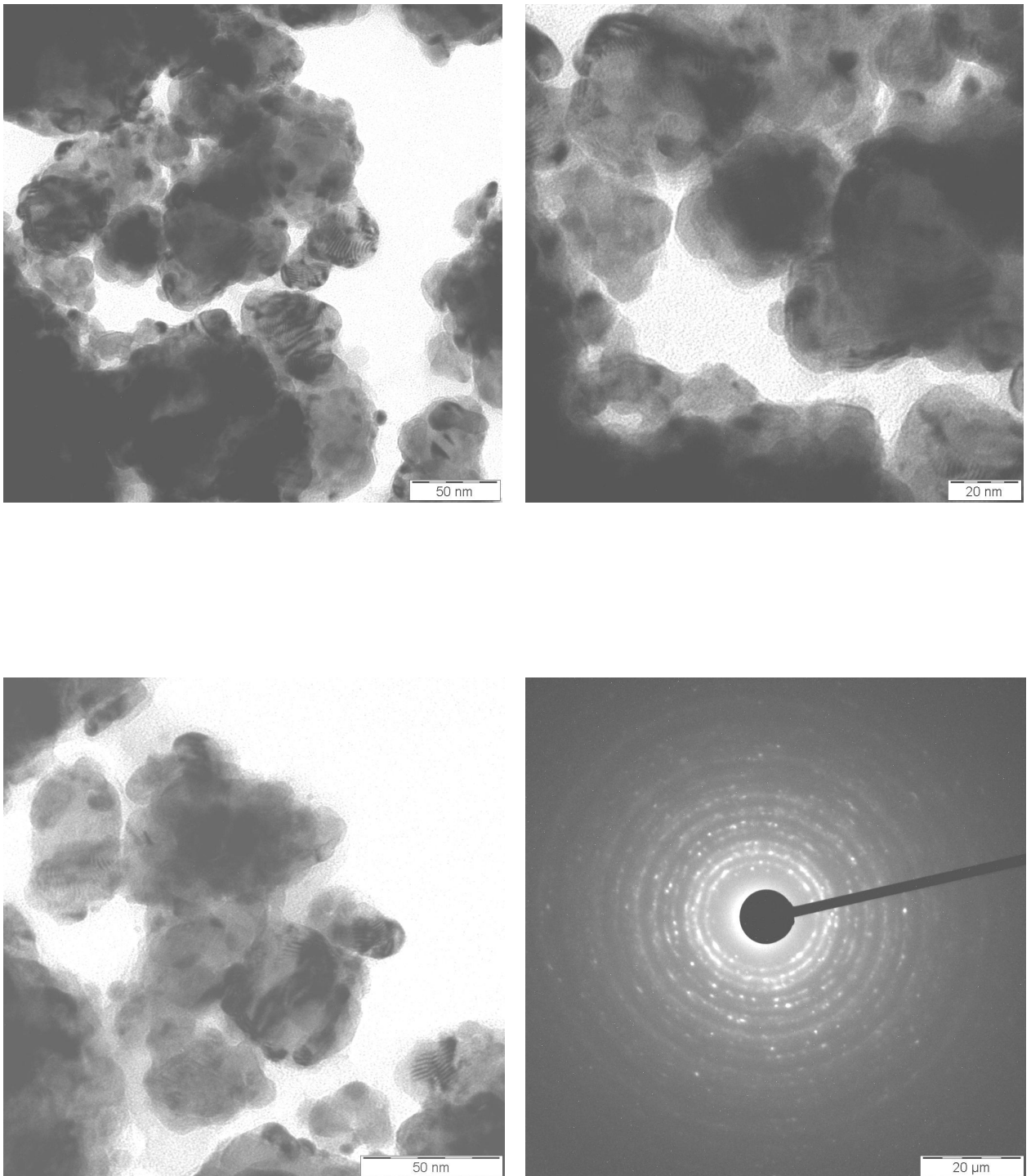


Рис.34. Микрофотографии и электронограмма порошкообразного PdO.

Дифрактограмма пленки, приготовленной из спиртовой суспензии PdO приведена на рис.35.

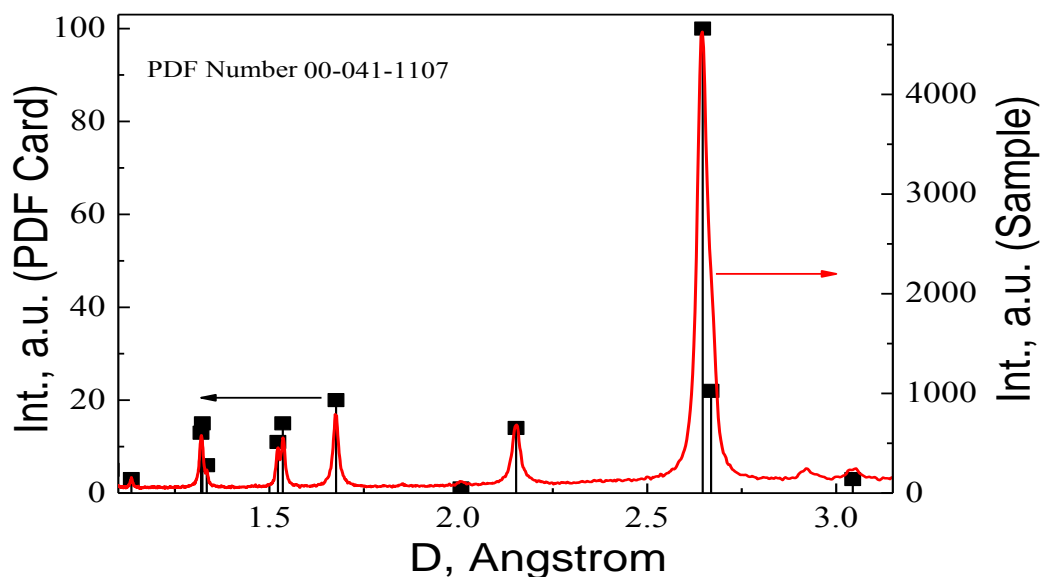


Рис. 35 Дифрактограмма пленки PdO.

Дифрактографические рефлексы, полученные от пленки, полностью соответствуют PdO тетрагональной модификации (PDF карточка 00-041-1107), за исключением не расшифрованного рефлекса при 2.9 ангстем.

Кроме пленок из чистого PdO были изготовлены пленки PdO с добавкой аэрогеля SiO₂. Для этого готовилась смесь PdO-SiO₂ в соотношении 95 и 3 массовых % соответственно (методика приготовления описана в главе 3).

Дифрактограмма аэрогеля SiO₂ приведена на рис. 36.

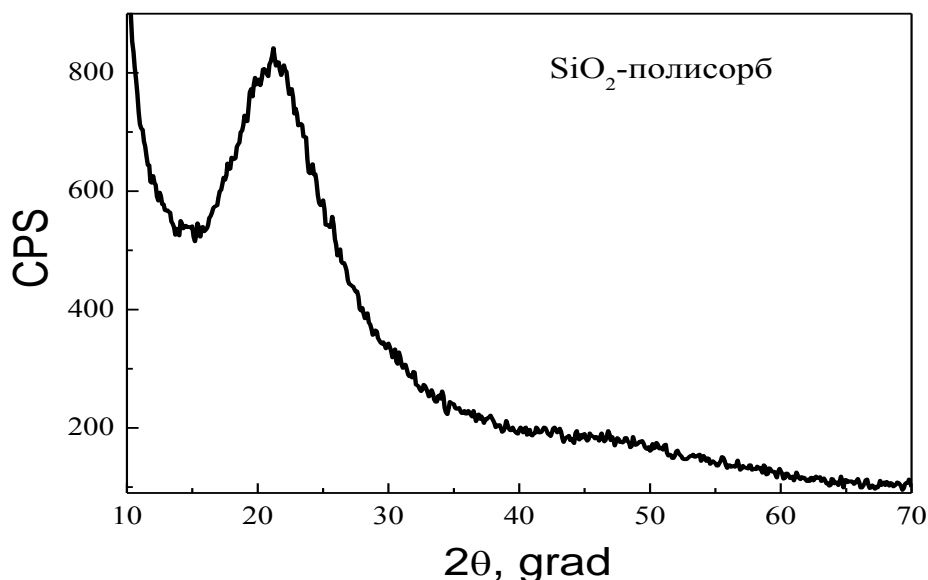


Рис.36 Дифрактограмма аэрогеля SiO₂.

Дифрактограмма аэрогеля SiO₂ показывает, что образец имеет нанокристаллическое строение, близкое к рентгеноаморфному. Кристаллическая форма-кristобалит, вид симметрии тетрагонально-трапецедрический (PDF Card 00-039-1425). Пик при 21.9844 град. (101) сильно уширен. Рефлексы при углах 28.4383- (111), 31.4612-(102), 36.0790-(200) и 36.3801-(112) не разрешились, на дифрактограмме им соответствует единый широкий пик.

Методом Дебая-Шеррера можно оценить область когерентного рассеяния (ОКР) нанокристаллитов аэрогеля SiO₂. В данном случае определить ОКР можно только оценочно, так как точно определить ширину пика (101) на полувысоте - FWHM 2θ не представляется возможным. Оценочные значения FWHM 2θ лежат около 12 °. Исходя из этого значения методом Дебая-

Шеррера, получаем величину области когерентного рассеяния нанокристаллитов аэрогеля $\text{SiO}_2 \sim 1.5$ нм. Подробности вычислений по методу Дебая-Шеррера приведены в таблице 3.

Таблица 3

брегговский угол, 2θ (рефлекс hkl-101)	$21,98^\circ$
ширина пика на полувысоте, FWHM 2θ	$\sim 12^\circ$
λ , Å (Co)	1.54056
$\beta \sim \text{FWHM}/2$	$\sim 6^\circ$
β в радианах	0,105
$D = 0,94 * \lambda / \beta * \cos\theta$	~ 15 Å

Из смеси PdO-SiO_2 готовилась спиртовая суспензия, как описано выше. Так же, как и в случае PdO смесь PdO и SiO_2 наносилась на тестовые структуры из шприца. На рис.37 представлена дифрактограмма слоя PdO-SiO_2 .

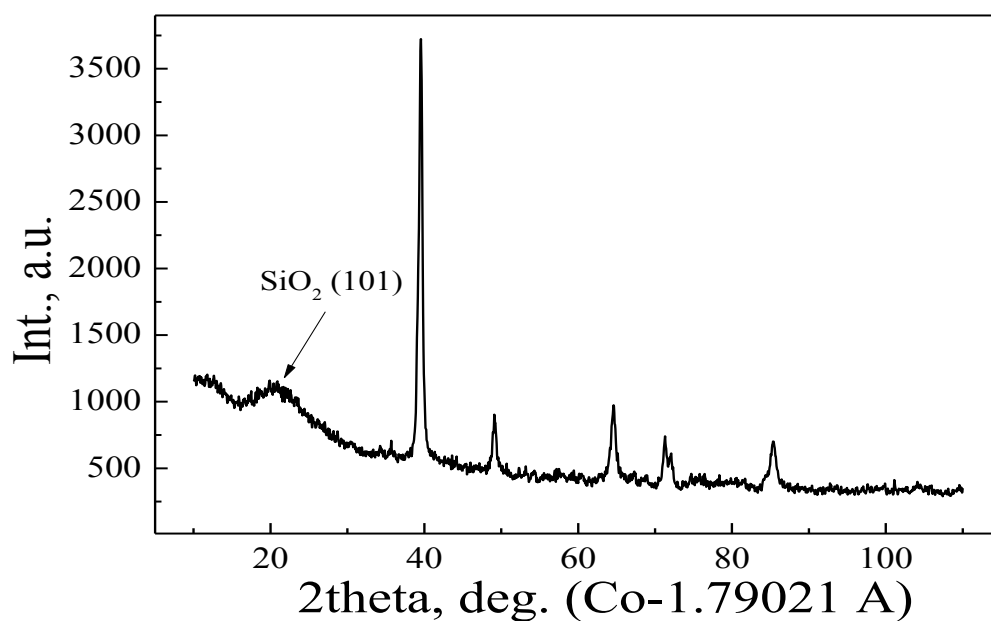


Рис.37. Дифрактограмма смеси PdO-SiO_2

Уширенный пик при $21-22^\circ$ можно отнести к наиболее интенсивному рефлексу SiO_2 (101). Остальные рефлексы принадлежат тетрагональному PdO .

5.1 Газосенсорные свойства пленок PdO и PdO-SiO_2

Резистивный отклик полученных толстых сенсорных пленок PdO и PdO-SiO_2 был исследован по уже описанной в этой работе методике. Концентрации озона в воздухе составляли 25-55-90-250 ppb. В экспериментах автоматически поддерживался стационарный температурный режим сенсоров 20-50-100-150-200-300 °C. Пленки PdO и PdO-SiO_2 имели различное сопротивление $\text{PdO} <1 \text{ кОм}$ и $\text{PdO-SiO}_2 > 1 \text{ МОм}$, поэтому сенсорные сигналы пленок представлены в относительных координатах $\Delta R/R_0$ на рис. 5-10 для удобства их сравнения.

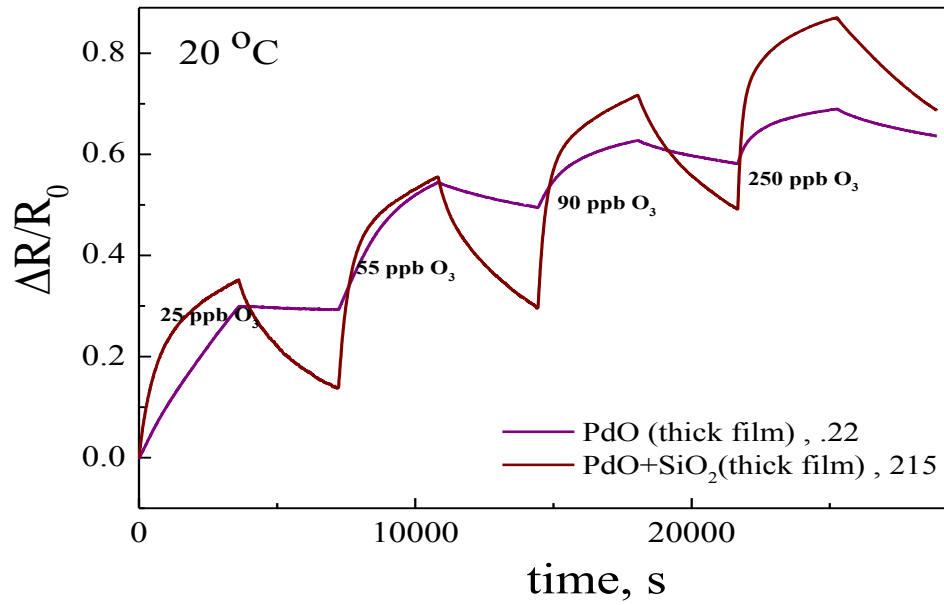


Рис. 38. Резистивный отклик сенсоров при температуре 20 °C.

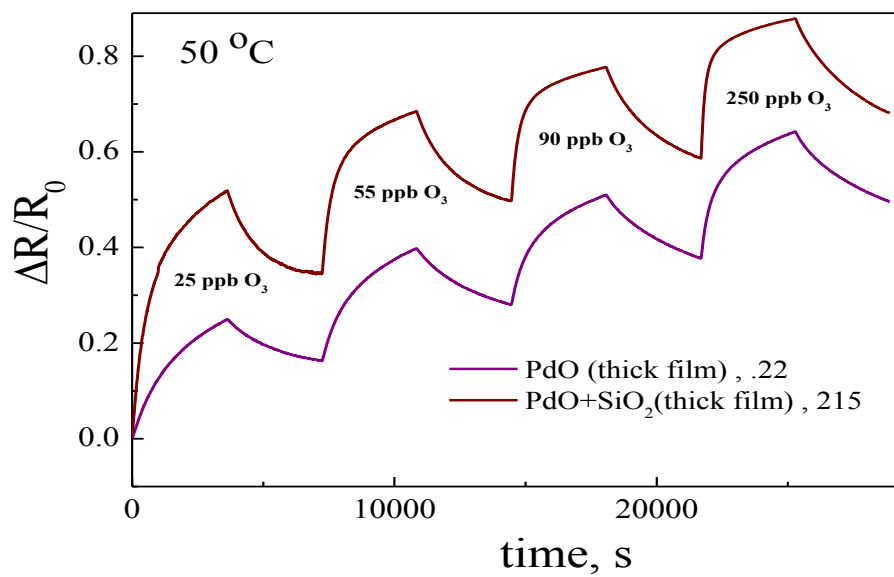


Рис. 39. Резистивный отклик сенсоров при температуре 50 °C.

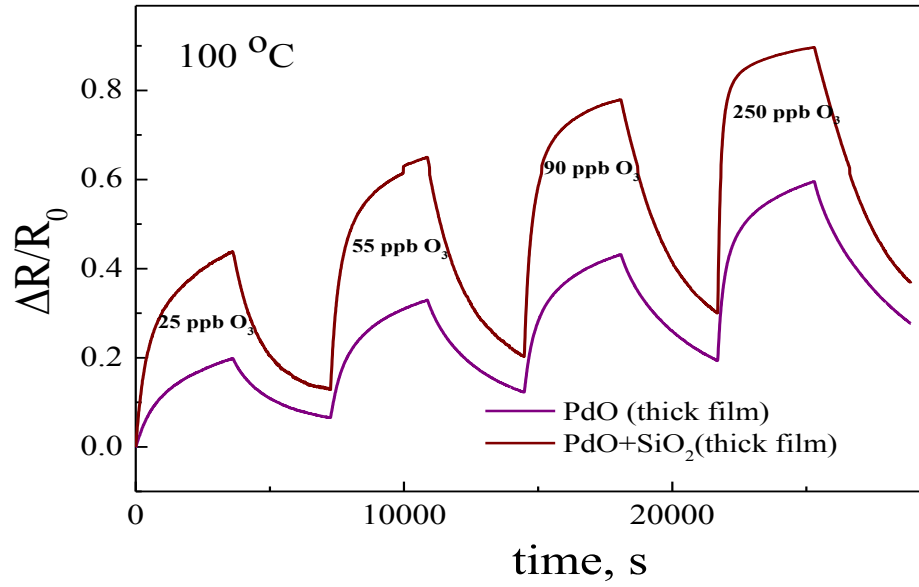


Рис. 40. Резистивный отклик сенсоров при температуре 100 °С.

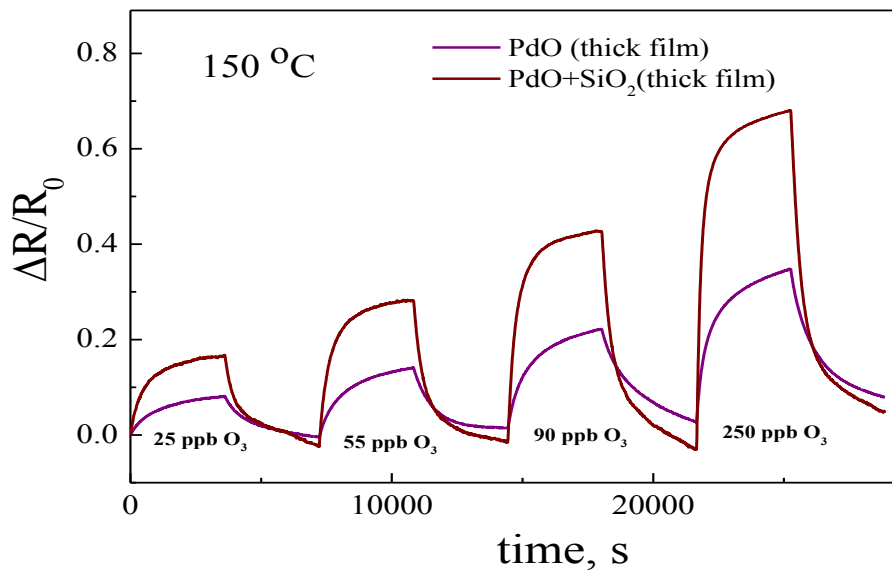


Рис. 41. Резистивный отклик сенсоров при температуре 150 °С.

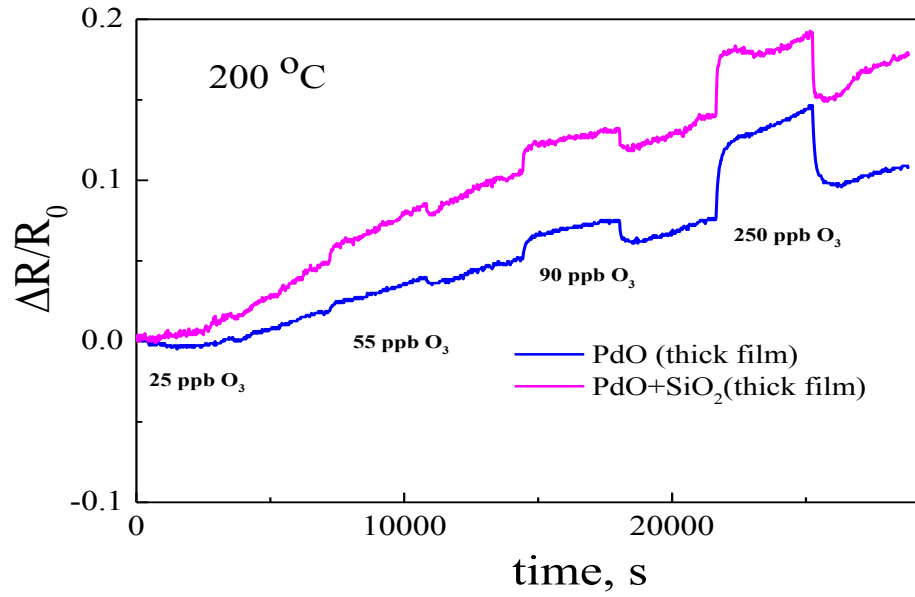


Рис. 42. Резистивный отклик сенсоров при температуре 200 °С.

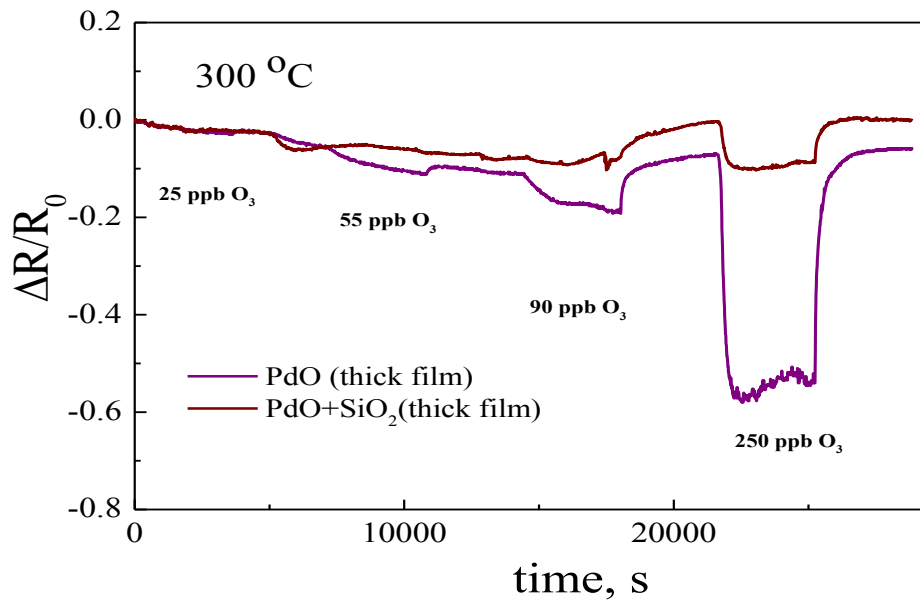


Рис. 43. Резистивный отклик сенсоров при температуре 300 °С.

Представленные графики откликов сенсоров PdO и PdO-SiO₂ при различных температурах позволяют сделать следующие выводы.

5.2 Выводы по главе 5.

Оптимальной рабочей температурой толстопленочных сенсоров PdO и PdO-SiO₂ является 150 °С. При этой температуре отмечается максимальный отклик сенсоров и наилучшая для всех изученных температур кинетика. При температуре 20-50-100 °С релаксация отклика в чистом воздухе происходит не до конца, поэтому количественные оценки сигналов сенсоров затруднены.

При температурах 200 и 300 °С величина и форма отклика меняются, появляются шумы электропроводности. При 300 °С меняется и знак резистивного отклика. Такой характер отклика имеет сходство с аналогичными сенсорными сигналами тонкопленочных образцов при высоких рабочих температурах, описанными в главе 4. Природа и механизмы такого поведения остаются не исследованными.

При рабочей температуре 150 °С сенсор PdO с добавками 3 весовых % аэрогеля SiO₂ обладает лучшими характеристиками – величиной и кинетикой отклика по сравнению с PdO сенсором.

Глава 6.

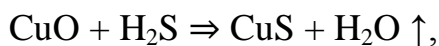
Резистивный отклик сенсоров PdO в режиме термомодуляции, сравнительные характеристики PdO и других сенсоров из

Все 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 в случае анализа различных, заранее неизвестных газов и неизвестной их концентрации. Для решения подобных задач в настоящее время разработано несколько подходов, расширяющих информативность полупроводниковых газовых сенсоров.

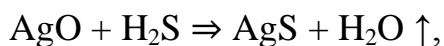
Один из наиболее частых применяемых подходов заключается в математической обработке сигналов, получаемых от массивов различных по свойствам сенсоров (такой подход называют «электронным носом»). Чем больше сенсорных элементов в таком «электронном носу» и, чем сильнее отличаются их хемосорбционные свойства, тем более селективным будет анализ газов с использованием матобработки. Большое преимущество этого метода повышения селективности сенсоров заключается в том, что математический аппарат обработки сигналов от массивов сенсоров достаточно хорошо проработан. Это аппарат так называемых нейронных сетей, метода главных компонент и т.д.

Частичная селективность для сенсорных материалов наблюдается в случае, когда кроме адсорбции анализируемые газы могут образовывать с сенсорным материалом объемные химические соединения. Например, при анализе сероводорода используют материалы, в состав которых входят медь или серебро [128]. Эти металлы легко взаимодействуют с сероводородом,

образуя сульфиды. При повышенных температурах сульфиды могут окисляться кислородом воздуха, снова образуя оксиды.



или



Свойства сульфидов существенно отличаются от исходных оксидов, что приводит к изменению электрофизических (резистивных) свойств сенсоров.

Еще один эффективный метод повышения селективности полупроводниковых сенсоров основан на использовании режима термомодуляции или нестационарных термических режимов работы сенсоров [129]. В режиме термомодуляции измеряют резистивный отклик сенсоров в условиях изменения его температуры по синусоиде или другой форме сигнала, управляющего температурой сенсора. Надо отметить, что в этом методе существенную роль играет форма температурной развертки. Это существенно расширяет возможности метода. Медленная синусоидальная развертка температуры сенсоров дает информацию о близком к «равновесному» состоянии сенсора при адсорбции-десорбции газов (при динамическом внешнем воздействии на систему равновесие не достигается даже при медленных процессах).

Прямоугольная развертка температуры сенсоров дает информацию о неравновесных состояниях процесса адсорбции-десорбции газов, промежуточных формах хемосорбированных газов и адсорбционно активных центрах полупроводника [130].

Суть режима термомодуляция связана с тем, что особенности (максимумы – минимумы) отклика сенсора специфичны для каждой изучаемой пары адсорбат (анализируемый газ) - адсорбент (материал сенсора). Температурнозависимый резистивный отклик связан с различными формами

хемосорбции газовых молекул и атомов. Например, кислород, в зависимости от температуры сенсора, может адсорбироваться в следующих формах:



При низких температурах сенсоров резистивный отклик ограничен скоростью химических реакций, а при высоких температурах - скоростью диффузии молекул газа к поверхности сенсора. При промежуточных температурах скорости адсорбции и десорбции становятся равными, что дает самый высокий отклик. Каждый газовый сенсор имеет оптимальную рабочую температуру, которая зависит от целевого газа, химического состава и морфологии поверхности сенсора [131]. В случае, когда эти максимумы для разных газов лежат в различных температурных областях возникают особенности формы резистивного отклика, по которым можно судить о сорте анализируемого газа.

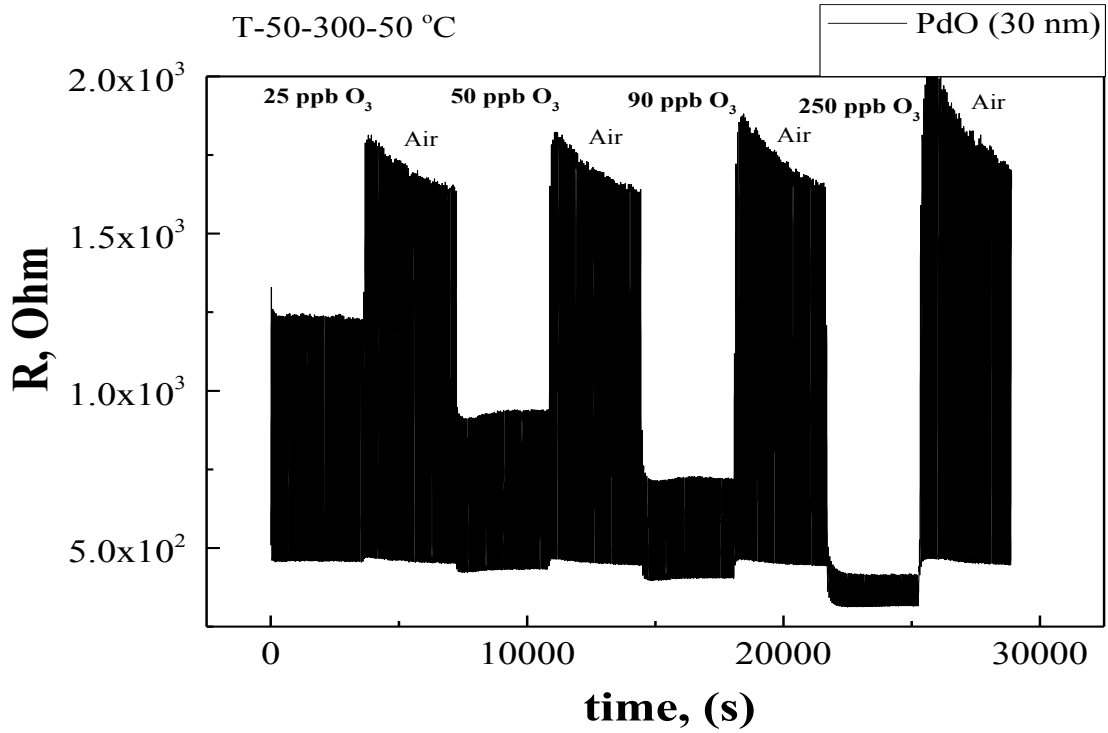
Режим термомодуляции позволяет решить проблему плохой кинетики резистивного отклика. Часто возникает ситуация, когда при фиксированной температуре сенсоров наибольшая чувствительность лежит в области низких температур, но при этом резистивный отклик сенсора и его релаксация имеют плохую кинетику. В этом случае для анализа газов необходимы достаточно большие времена. Эта проблема может быть преодолена с помощью термомодуляции, так как сенсор работает и в области низкой температуры (большого отклика), и в области высокой температуры (хорошей кинетики).

Режим термомодуляции может быть полезен и еще при одной проблеме полупроводниковых газовых сенсоров - проблеме «засыпания» сенсоров. Работа сенсоров при фиксированной температуре в чистом воздухе, без анализируемого газа, приводит к «засыпанию» сенсоров. Поверхность сенсоров приходит в «равновесие» с окружающей средой и стабилизируется. После этого кинетика отклика на анализируемый газ резко ухудшается. При термомодуляции этот эффект выражен гораздо слабее. Очевидно, это связано с тем, что разной температуре поверхности соответствует свое адсорбционно-десорбционное равновесие, в том числе и компонентов фонового газа (чистого воздуха). Иными словами, при термомодуляции не наступает «равновесное» состояние поверхности сенсора относительно газовой среды, т.к. постоянно меняется количество адсорбированного на поверхности фонового газа в цикле нагрев-охлаждение. Поверхность при таком воздействии не стабилизируется и эффект «засыпания» будет отсутствовать или выражен слабо.

Все вышеприведенные факты свидетельствуют о перспективности применения методики термомодуляции при решении ряда задач по улучшению и оптимизации характеристик газовых сенсоров. В отношении PdO сенсоров эта методика была применена впервые, т.к. этот материал предложен и используется в газовой сенсорике совсем недавно и пока только в нашей исследовательской группе [132].

В настоящей работе применена синусоидальная форма терморазвертки с периодом 30-60-300 и 600 секунд и с амплитудой 250 °C (температура менялась от 50 до 300 °C). В экспериментах использованы сенсоры PdO двух толщин 30 и 90 нм. Как и в предыдущих экспериментах сенсоры тестировались при концентрации озона в воздухе 25, 50, 90 и 250 ppb. На рисунке 44 представлены резистивные отклики сенсоров в среде чистого воздуха и в озоне с указанными выше концентрациями. Замена газовой среды воздух-озон производилась через 1 час.

a)



б)

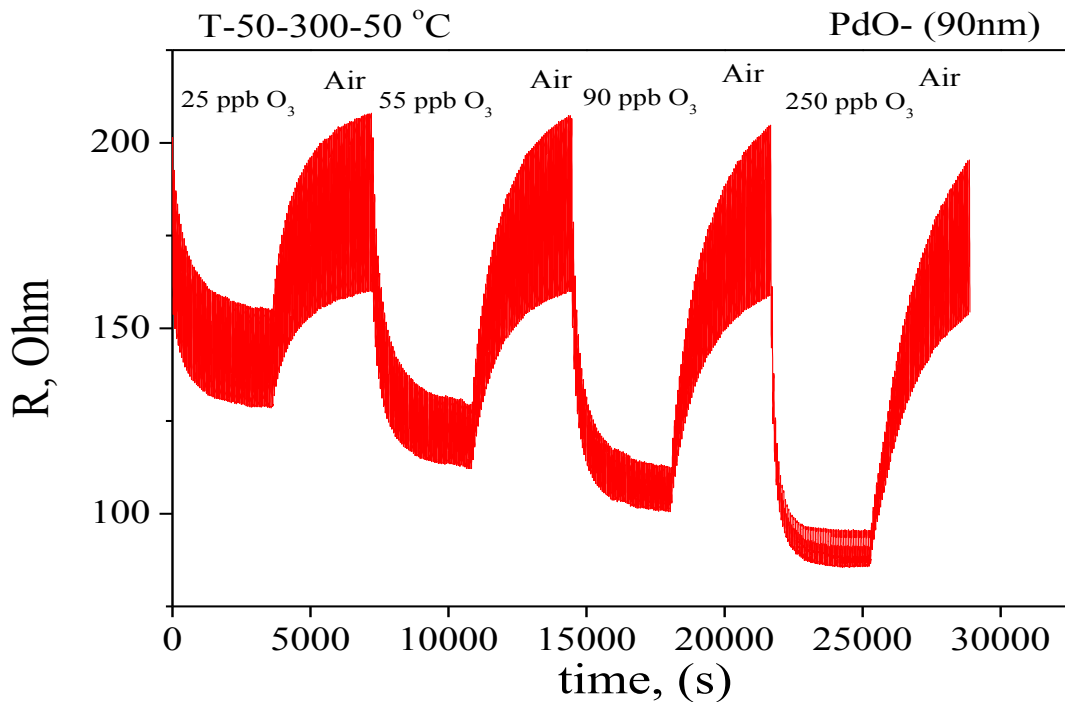


Рис. 44. Резистивный отклик сенсоров PdO толщиной 30 (график а)) и 90 нм (график б)) в среде чистого воздуха и с примесью озона различной концентрации. Тестирование проведено в режиме синусоидальной терморазвертки 50-300-50 °С.

В режиме термомодуляции отмечаются следующие основные отличия отклика пленок PdO различной толщины: 1) амплитуда термоотклика на все концентрации озона больше у пленки толщиной 30 нм; 2) кинетика отклика значительно лучше у пленки толщиной 30 нм.

Далее рассмотрены детали резистивного отклика в эксперименте воздух-озон, а конкретно, форма термомодулированного резистивного отклика для каждой концентрации озона и для чистого воздуха. Температурный цикл 50-300-50 °С имел длительность 60 секунд. Графические данные для двух пленок толщиной 30 (черные графики) и 90 нм (красные графики) приведены на рисунках 45,46,47.

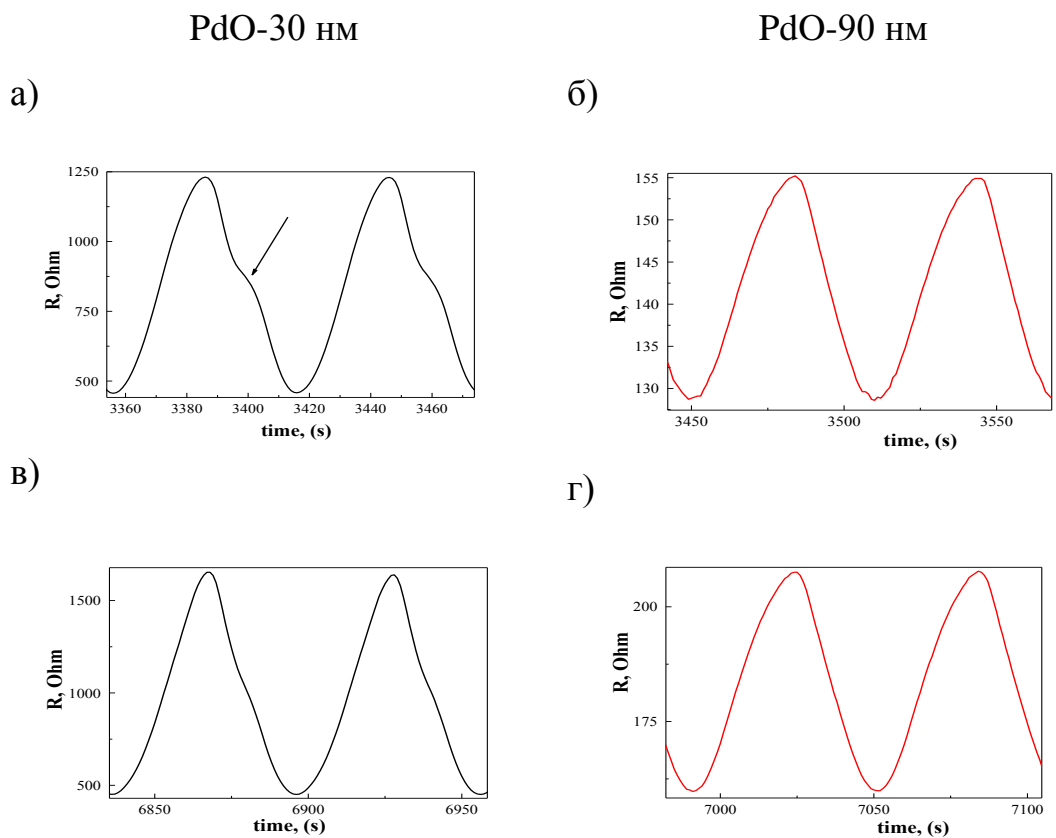
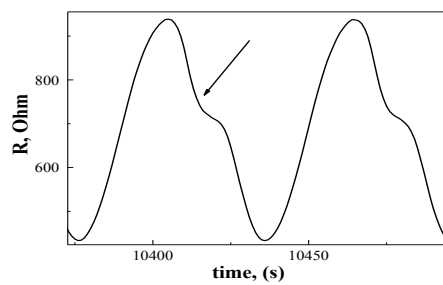
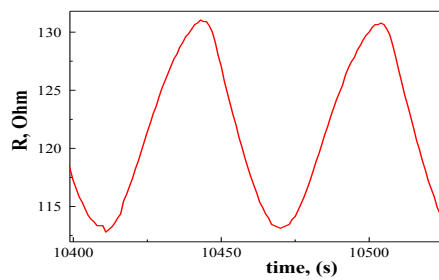


Рис.45 Резистивный отклик сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм в среде 25 ppb озона (а,б) и в среде чистого воздуха (в,г).

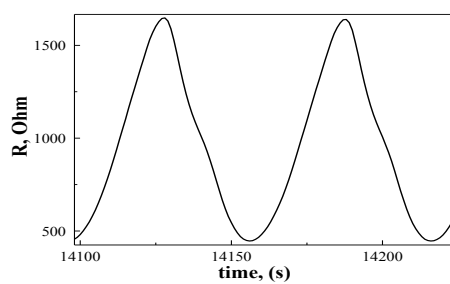
а)



б)



в)



г)

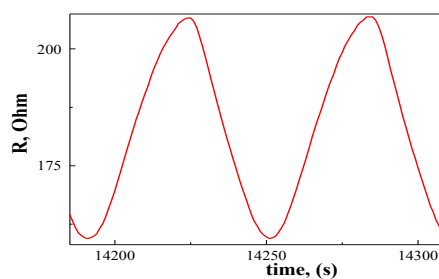
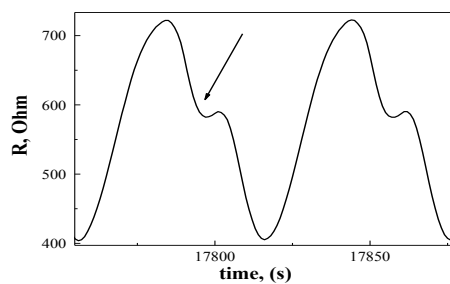
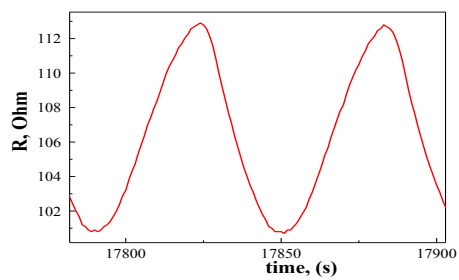


Рис.46 Резистивный отклик сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм в среде 55 ppb озона (а,б) и в среде чистого воздуха (в,г).

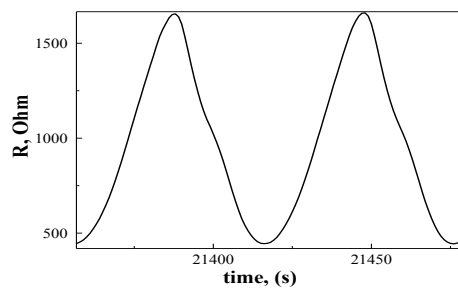
а)



б)



в)



г)

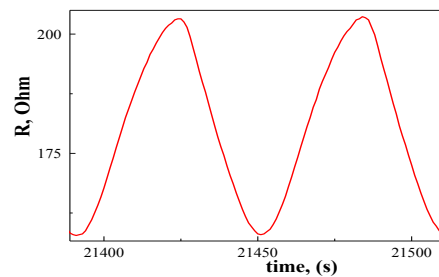
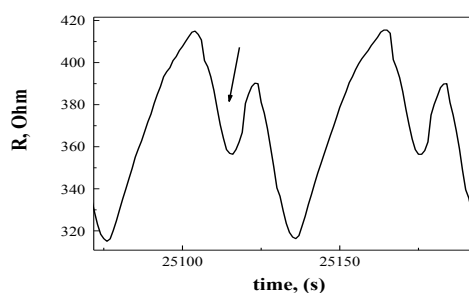
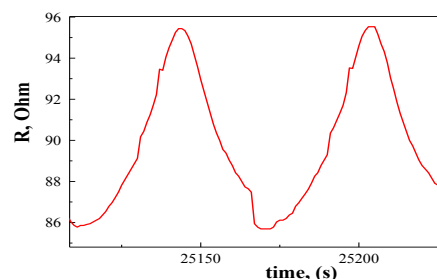


Рис.47 Резистивный отклик сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм в среде 25 ppb озона (а,б) и в среде чистого воздуха (в,г).

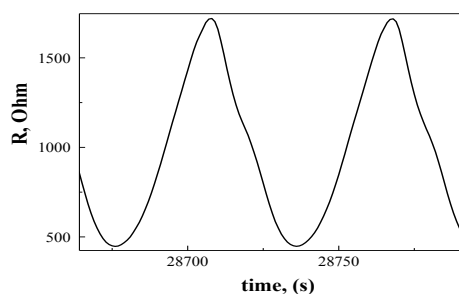
а)



б)



в)



г)

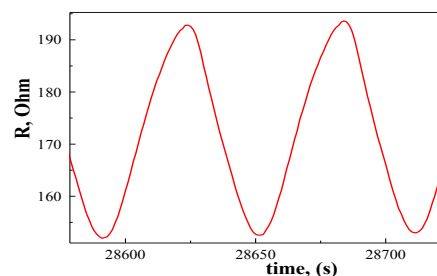


Рис.47 Резистивный отклик сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм в среде 250 ppb озона (а,б) и в среде чистого воздуха (в,г).

При анализе термомодулированного резистивного отклика пленок (период 60 секунд) необходимо отметить, что отклик существенно отличается по форме для пленок толщиной 30 и 90 нм (рис.45-47 (а,б) и (в,г) соответственно). Для пленок толщиной 90 нм форма термомодулированного отклика в озоне практически аналогична отклику в чистом воздухе и отличается от последнего только амплитудой. Эксперименты с пленками 30 нм были проведены неоднократно, с различными образцами и при различных периодах термомодуляции. Была получена полная воспроизводимость результатов тестирования.

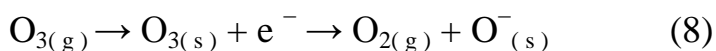
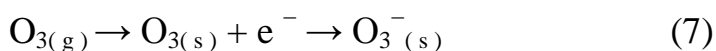
В озоне на кривых отклика появляются особенности в виде локального минимума, который отмечен стрелочкой, причем эта особенность симбатна увеличению концентрации озона. Это однозначно свидетельствует, что

наблюдаемые особенности связаны именно с хемосорбцией озона и/или продуктов его распада на поверхности сенсора.

Здесь мы хотим обратить внимание, что наблюдаемая особенность является именно локальным минимумом, а не максимумом с правой стороны кривой, как может показаться с первого взгляда. Указанный минимум располагается не симметрично относительно глобального максимума на графике, а правее него. Это будет видно при рассмотрении экспериментов при периодах термомодуляции 600 секунд (рис.48).

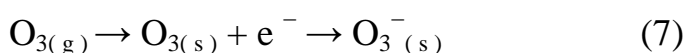
Выше, в этой главе указаны различные зарядовые формы хемосорбированного кислорода в зависимости от температуры адсорбента (формула 1-4). Подобная температурная зависимость зарядовых форм наблюдается и для озона с учетом его физико-химических особенностей.

Разложение озона на поверхностях происходит по следующей схеме [133]:



В отличие от хемосорбции кислорода, в этой схеме не определены температурные диапазоны, при которых на поверхности сенсора реализуются те или иные ионные формы кислорода.

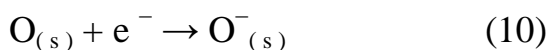
Перенос заряда по схеме (7)



специфичен для хемосорбции озона. Такой формы хемосорбции нет для кислорода. Предположительно, именно этот процесс и определяет особую форму резистивного отклика на озон. Кроме того, возможна и еще одна специфическая реакция озона на поверхности сенсора, т.к. озон обладает избыточной энергией и склонен к самопроизвольному разложению (энергия Гиббса O_3 имеет положительное значение $\Delta G_{298\text{K}} = 83,6$ кДж/моль) [134].



Далее атомарный кислород присоединяет электрон.



Молекула и атом кислорода в реакции (9) образуются в возбужденном электронном состоянии $O_2(^1\Delta_g)$ и $O(^1D)$ из-за избытка энергии исходного O_3 . Особенность молекул и атомов в возбужденном состоянии заключается в том, что они могут участвовать в иных реакциях, чем в основном состоянии и с константами скоростей на порядки отличающимися от последних [134].

Для того, чтобы расширить рассмотрение закономерностей резистивного отклика сенсоров и при других температурных режимах, далее приводятся графики с термомодуляцией 50-300-50 °С, но с периодом 600 секунд (рис.48). Период изменения температуры отличается в 10 раз от предыдущего эксперимента, следовательно, степень «равновесности» процессов адсорбция-десорбция здесь больше. Это значит, что устанавливается более «равновесное» состояние зарядовых форм хемосорбированного на поверхности PdO кислорода, что напрямую связано с переносом зарядов между адсорбатом и полупроводниковым адсорбентом и, в конечном счете, с резистивным откликом. На график резистивного отклика в среде, содержащей озон-25-50-90-250 ppb (рис.49,50) был наложен синхронный по времени график изменения температуры сенсора (красный график). Это позволяет точно установить температурные параметры резистивного минимума. Диапазон минимума резистивного отклика сенсора PdO (30 нм) наблюдается в диапазоне температур 130-50-130 °С (рис.49, 50).

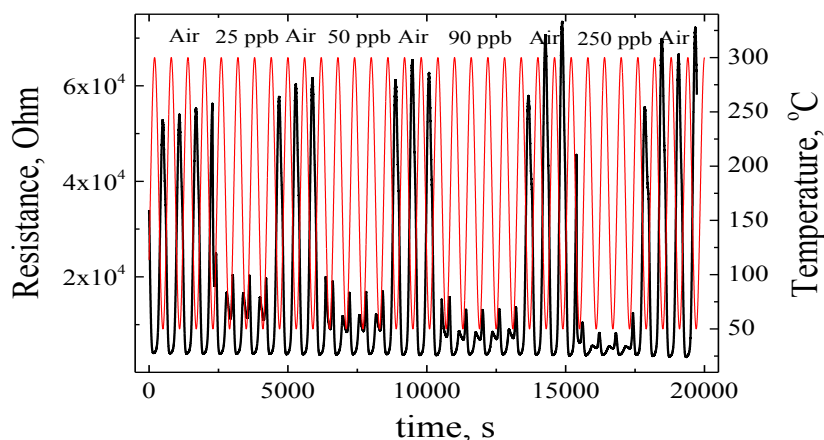


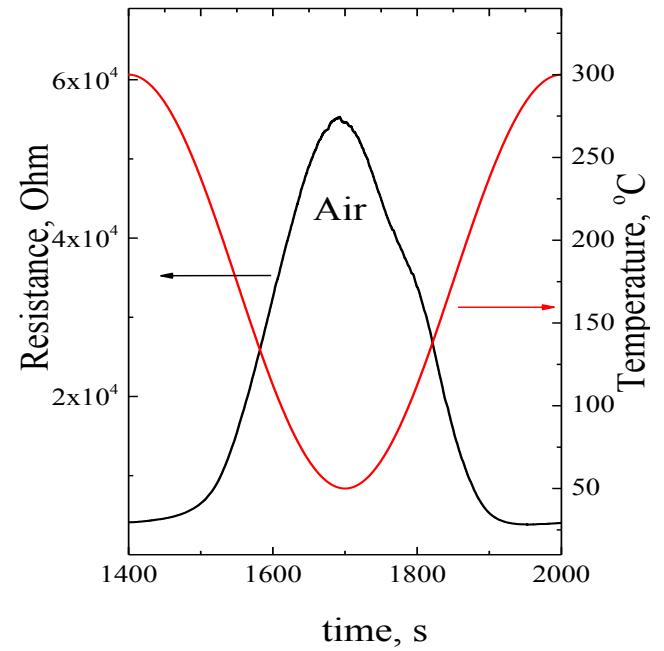
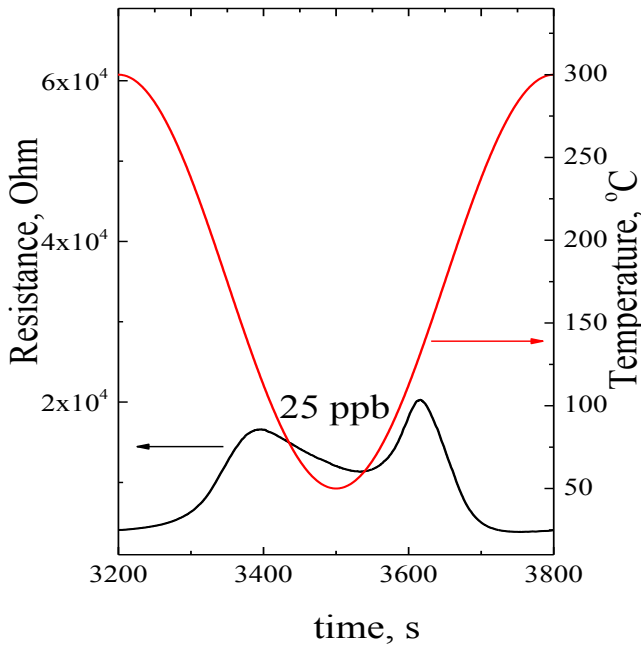
Рис. 48. Резистивный отклик сенсора PdO в режиме термомодуляции в атмосфере воздуха и при различных концентрациях озона (25-55-90-250 ppb).

O₃

ВОЗДУХ

а)

б)



в)

г)

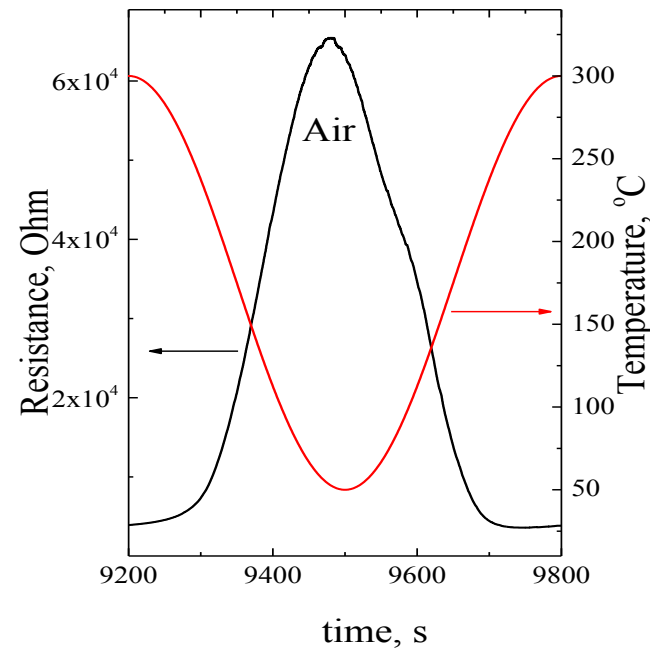
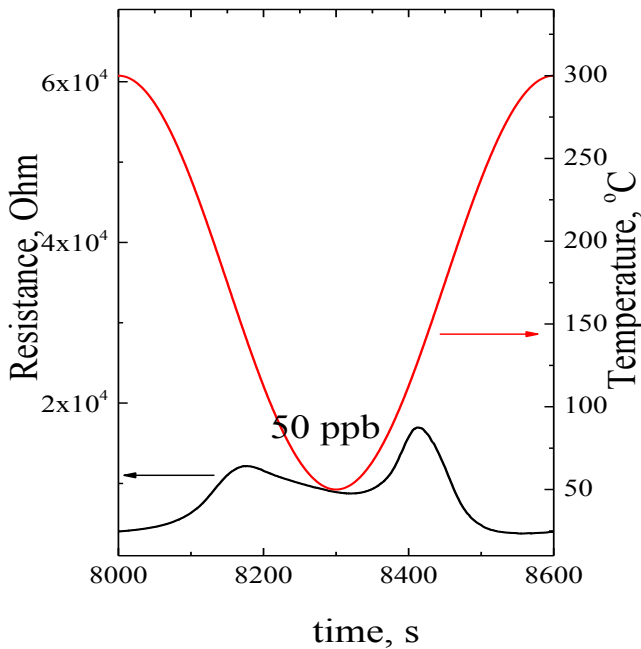
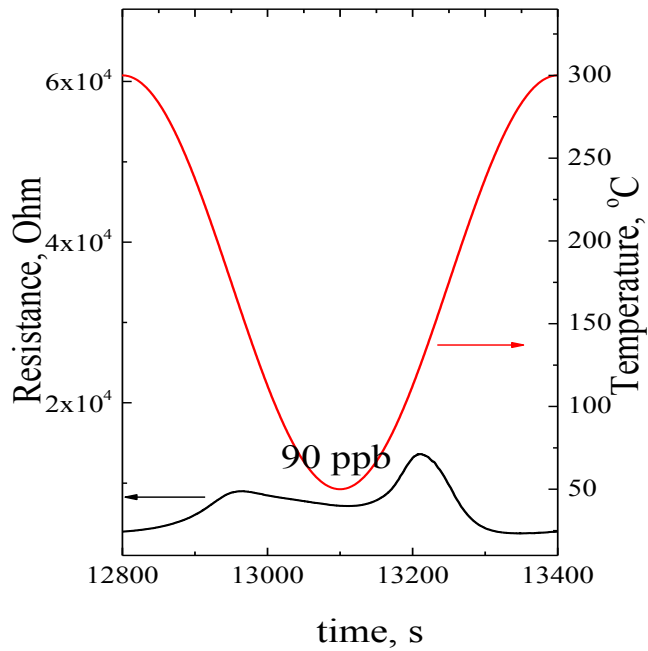
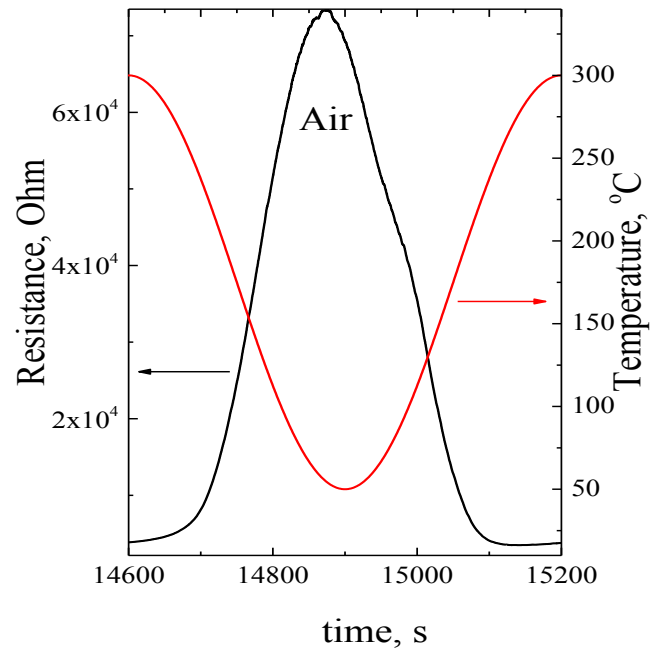


Рис. 49 Графики изменения температуры сенсора PdO и его резистивного отклика при концентрации озона 25 и 50 ppb озона (а,в) и в чистом воздухе (б,г).

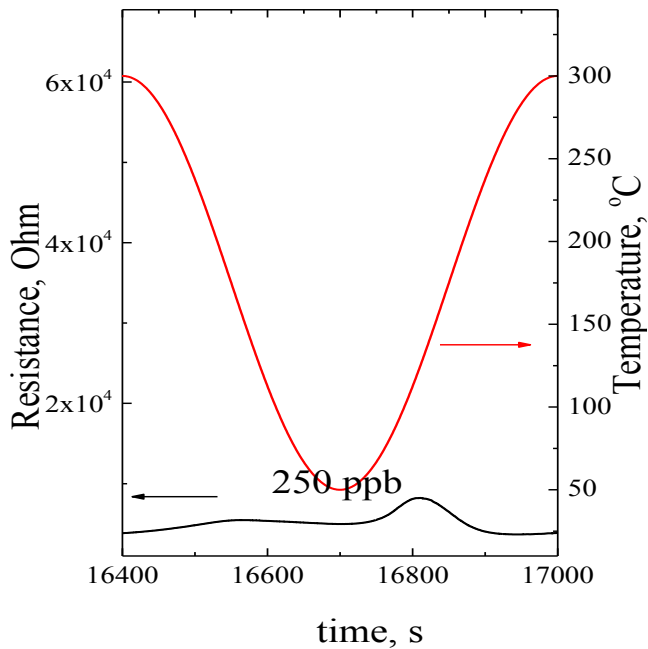
a)



б)



в)



г)

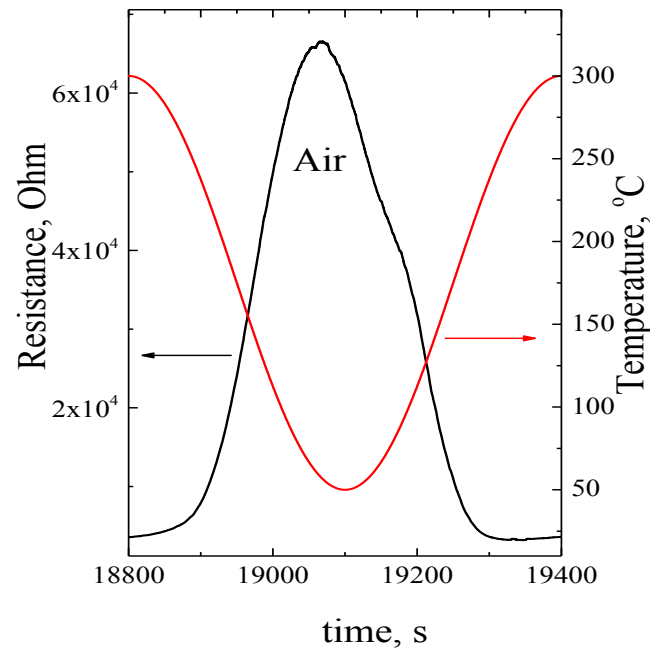


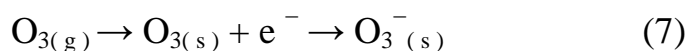
Рис. 50 Графики изменения температуры сенсора PdO и его резистивного отклика при концентрации озона 90 и 250 ppb озона (а,в) и в чистом воздухе (б,г).

Озон, и атомарный кислород имеют большую энергию сродства к электрону 2,89 и 1.46 эВ, поэтому процесс переноса электрона из полупроводника к кислороду и резистивный отклик сенсора происходят при сравнительно низкой температуре. PdO является полупроводником р-типа, поэтому при экстракции из него электронов резистивный отклик будет заключаться в уменьшении сопротивления сенсора, что и наблюдается на графиках приведенных на графиках 49,50.

Резистивный отклик сенсора в среде чистого воздуха, в общем виде, имеет тривиальный характер. Уменьшение температуры сенсора приводит к повышению его сопротивления (рис.49, 50). Основной вклад в резистивный отклик дает обычная для невырожденных полупроводников зависимость температура-сопротивление. Однако, с правой стороны графика есть «наплыв», который не наблюдался на графике с периодом 60 секунд (рис.45-47). Отличия экспериментов с периодом 60 и 600 секунд, как было сказано выше, заключается в большей степени «равновесности» эксперимента при 600 секунд. Мы предполагаем, что «наплыв» на графике резистивного отклика в чистом воздухе связан с хемосорбцией молекулярного кислорода по реакции (4 и/или 5).

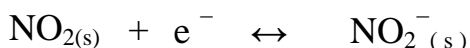


Энергия сродства к электрону молекул кислорода (-0.87 эВ) [135], что гораздо меньше, чем у озона (-2.89 эВ) и атомов кислорода (-1.46 эВ). Этим можно объяснить и меньшую по величине особенность резистивного отклика, характерную для озона чистого кислорода. Количество заряженных атомов по реакции (4-5) будет на много меньше, чем заряженных молекул озона и атомов кислорода по реакции (7 и 10)



т.к. хемосорбционное равновесие по реакции (4-5) более сдвинуто влево (в сторону незаряженной формы кислорода), по сравнению с реакциями (7 и 10) с более высокими значениями энергии сродства к электрону.

Предположения по поводу хемосорбционных механизмов и связанных с ними особенностями резистивного отклика на озон можно проверить путем замены озона на другой газ окислитель, например NO_2 . Хемосорбция NO_2 проходит по следующей схеме:



Ионы кислорода в этой реакции не образуются, следовательно, надо ожидать, что и резистивный отклик в режиме термомодуляции будет иметь другую форму. На рис. 51 приведен график отклика PdO сенсора толщиной 30 нм на NO_2 (в эксперименте был использован тот же сенсор, что и в предыдущих экспериментах). Температура сенсора менялась по синусоидальному закону 50-300-50 °C с периодом 300 секунд. Как следует из литературных данных, чувствительность полупроводниковых сенсоров к NO_2 меньше, чем к озону. Поэтому концентрация NO_2 в данном эксперименте составляла 10 ppm, что существенно больше, чем концентрация озона в предыдущих экспериментах.

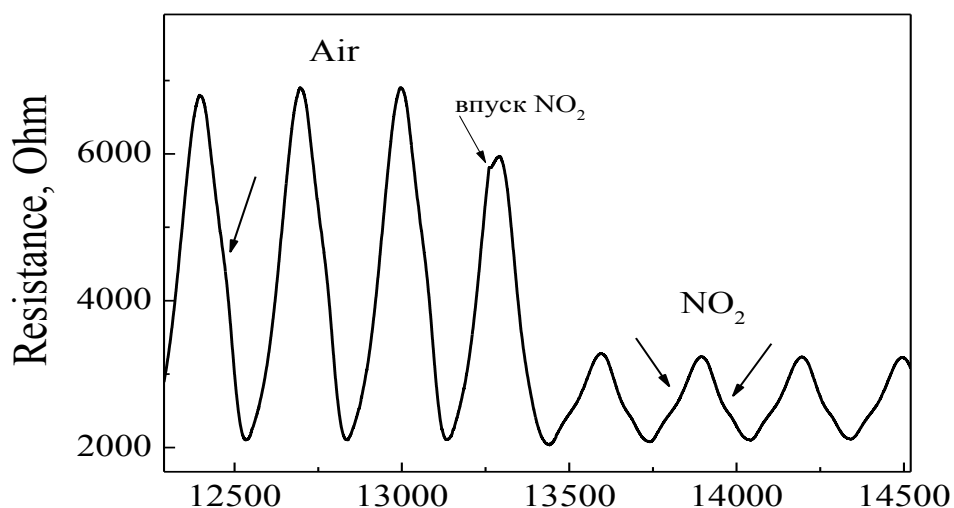


Рис. 51. Резистивный отклик сенсора PdO в атмосфере чистого воздуха и на 10 ppm NO_2 в режиме термомодуляции.

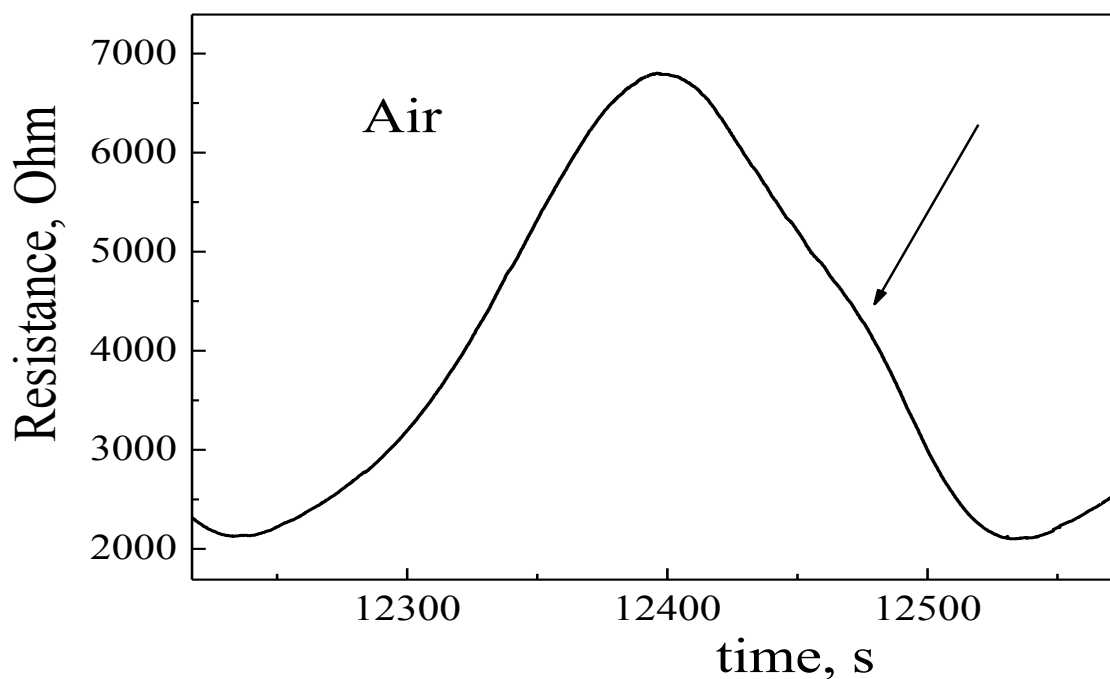


Рис. 52. Резистивный отклик сенсора PdO в атмосфере воздуха в режиме термомодуляции (вырезка из рисунка 51).

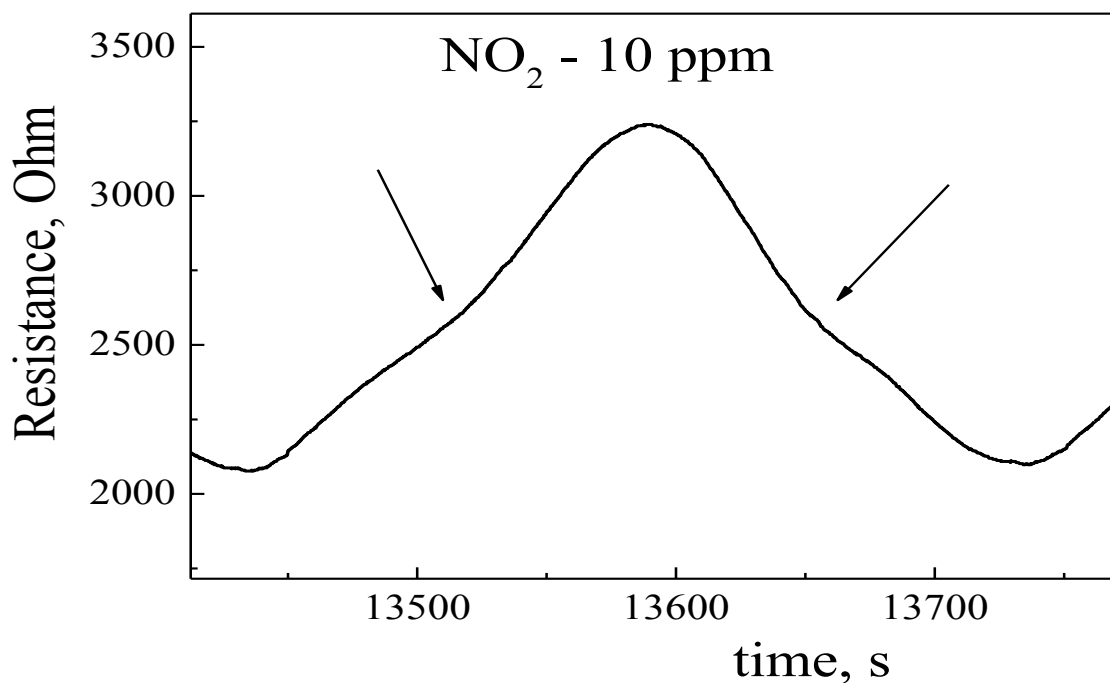


Рис. 53. Резистивный отклик сенсора PdO на 10 ppm NO₂ в режиме термомодуляции (вырезка из рисунка 51).

На рисунках 52, 53 отдельно представлены графики отклика сенсора в атмосфере воздуха и в воздушной среде с концентрацией NO_2 10 ppm. Форма отклика сенсора в атмосфере воздуха рис. 47 полностью соответствует ранее рассмотренной, он имеет такой же «наплыв», обозначенный стрелочкой. «Пик», отмеченный стрелочкой «впуск NO_2 » – переходной, т.е. в это время в измерительную ячейку был добавлен NO_2 . Форма отклика в среде, содержащей NO_2 существенно отличается от ранее рассмотренной формы отклика в среде озона. В среде NO_2 с двух сторон «пика» имеются небольшие симметричные вогнутости, обозначенные стрелочками.

Таким образом, форма резистивного отклика сенсора PdO в режиме термомодуляции различается для озона и окиси азота (IV), Это свидетельствует о том, что PdO обладает определенной селективностью по детектированию озона и окиси азота (IV). Такого рода селективность связана с различными хемосорбционными реакциями на поверхности полупроводника. Селективность сенсоров, связанная с формой отклика, проявляется только в режиме термомодуляции. В режиме фиксированной температуры сенсоров различий отклика от этих газов не наблюдается, т.к. изменяется только амплитуда сигнала.

Другой подход к проблеме селективности заключается в применении для анализа газа различных полупроводниковых материалов. Форма их резистивного отклика на анализируемый газ должна быть различной и, чем больше эти формы отличаются друг от друга, тем селективнее будет детектирование целевого газа. С этой точки зрения форма резистивного отклика сенсора PdO на озон представляется нам нетривиальной. Для подтверждения этого предположения были проведены эксперименты с другими сенсорными материалами.

Для проведения сравнительных исследований были выбраны полупроводниковые оксидные материалы n-типа, которые наиболее часто рассматриваются в литературе, и которые показали отличные результаты по

чувствительности к озону. Это - WO_3 , ZnO . Кроме того, был протестирован NiO -полупроводник p-типа, такой же, как и PdO . Указанные образцы были изготовлены в тонкопленочном варианте толщиной ~ 30 нм. Технология изготовления была аналогична изготовлению PdO . Полупроводниковые оксиды были получены путем напыления тонких металлических пленок и их последующего окисления на воздухе. Тестирование полученных сенсоров проводилось в аналогичных условиях - термомодулированный режим работы сенсоров $50\text{-}300\text{-}50$ °С, период модуляции - 600 секунд, концентрации озона в воздухе $25\text{-}50\text{-}90\text{-}250$ ppb. Результаты тестирования приведены на рисунке 54, 55 и 57. На этих графиках отображен общий вид резистивного отклика, где можно оценить величину отклика сенсоров на озон с различной концентрацией. Графики отдельных 600 секундных периодов для воздуха и озона, приведенные на рис. 56 и 58. Они позволяют оценить конкретную форму резистивного отклика за один период $50\text{-}300\text{-}50$ °С.

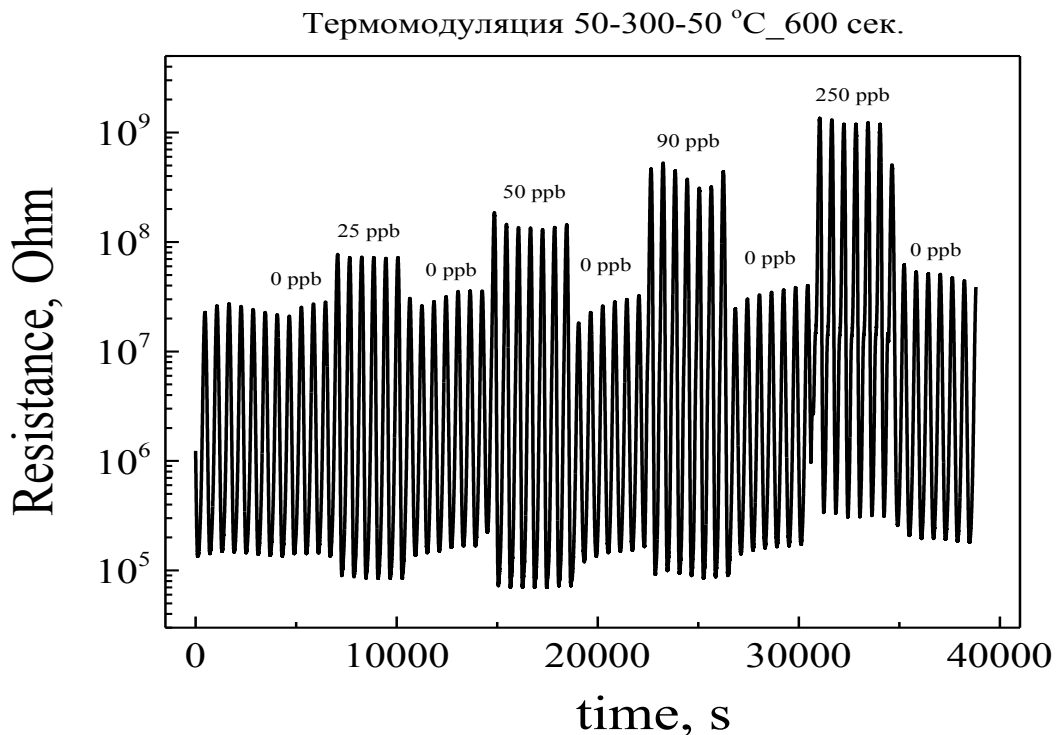


Рис. 54. Резистивный отклик сенсора WO_3 толщиной 30 нм в режиме термомодуляции $50\text{-}300\text{-}50$ °С с периодом 600 секунд в чистом воздухе и при концентрациях озона $25\text{-}50\text{-}90\text{-}250$ ppb.

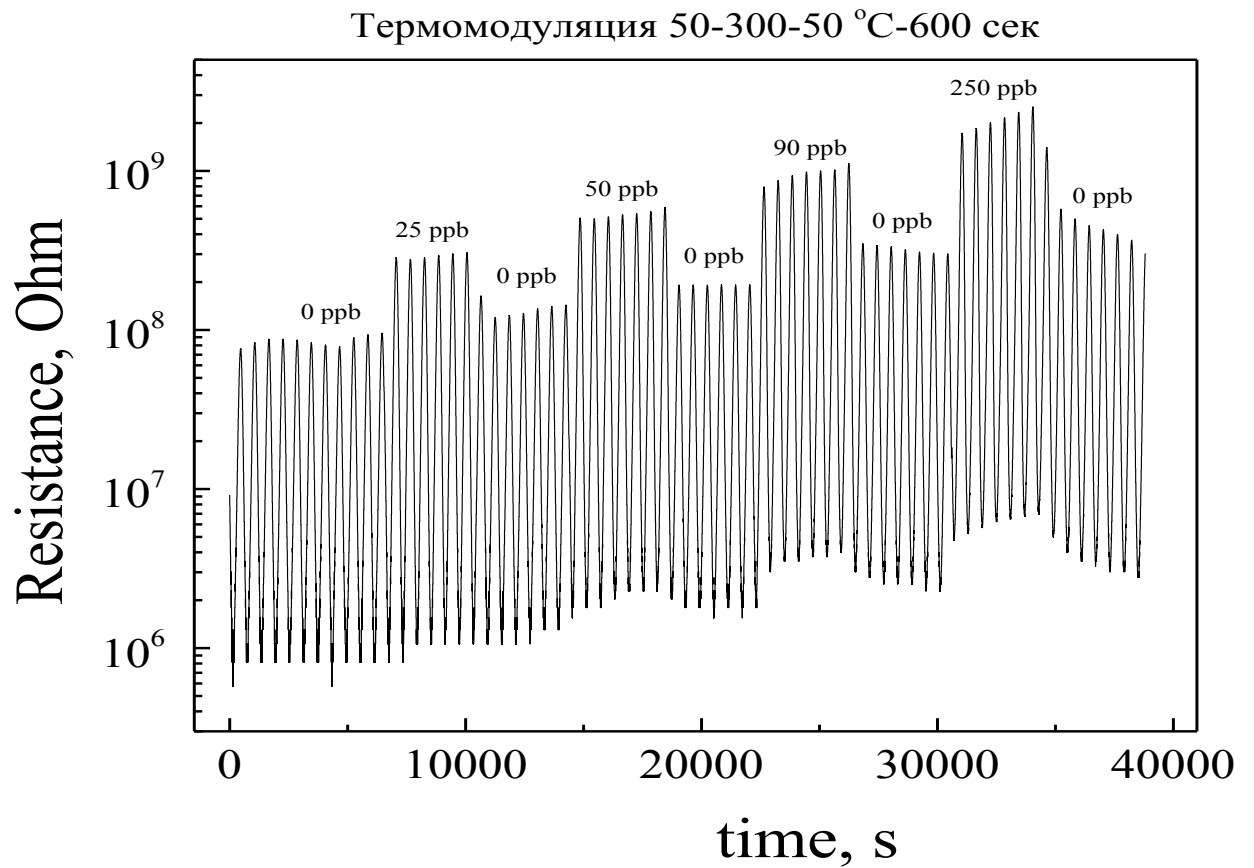
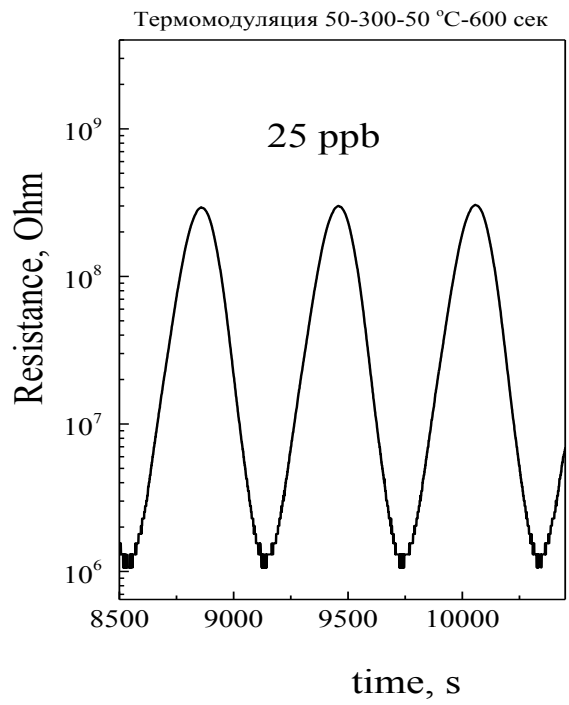
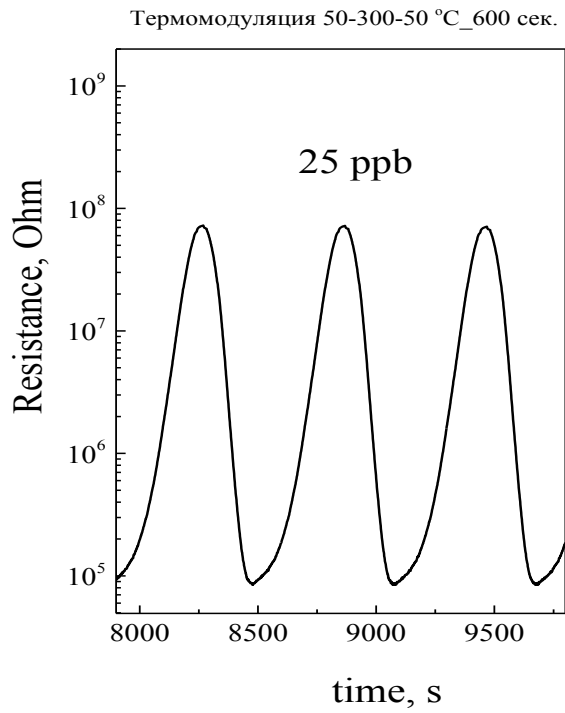
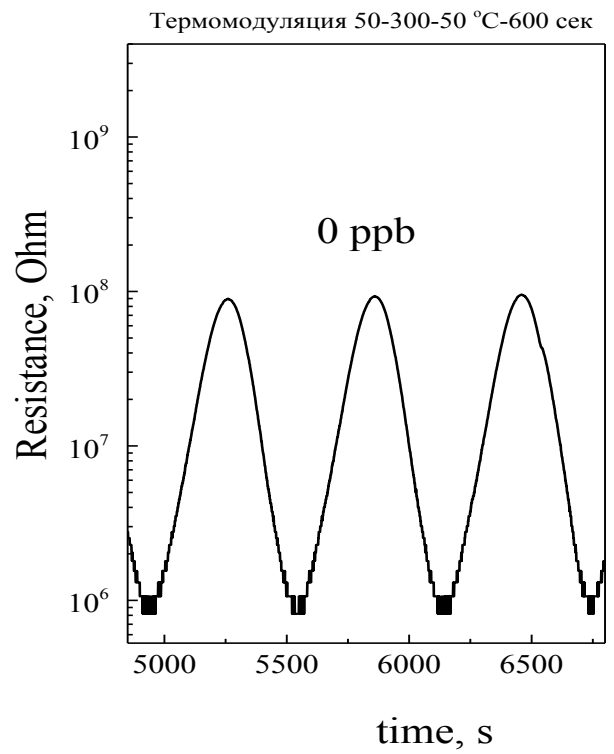
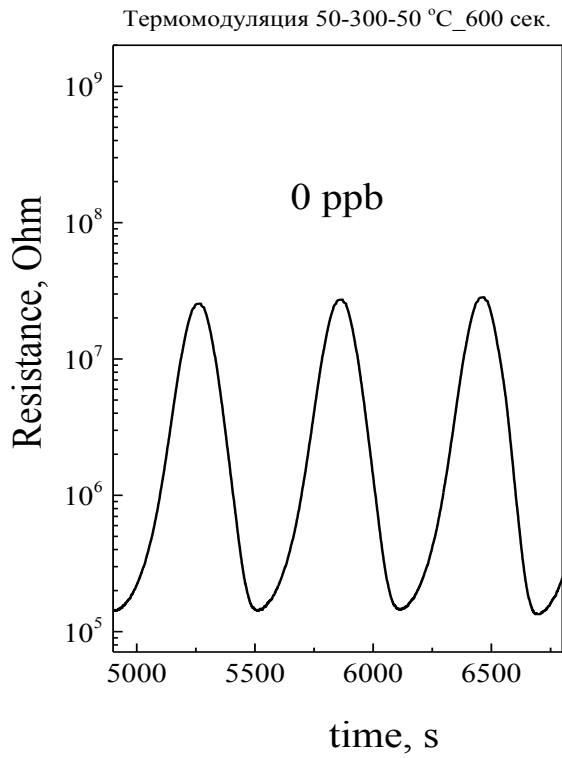
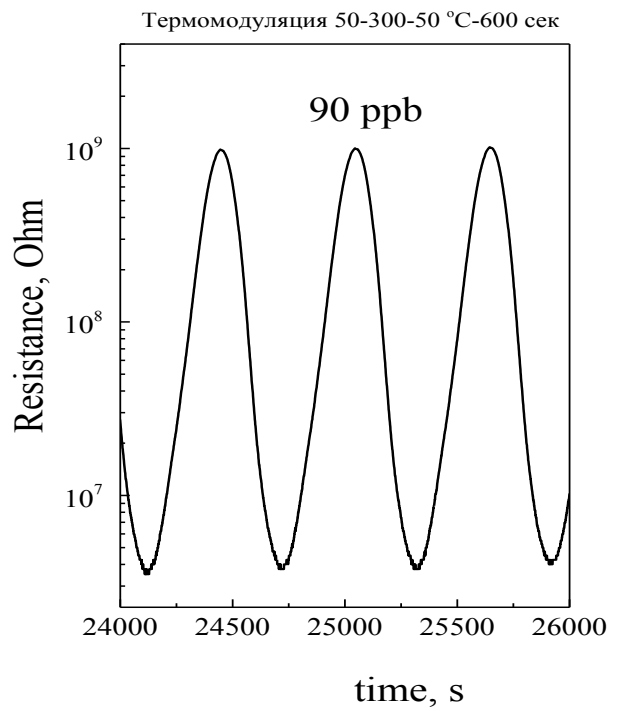
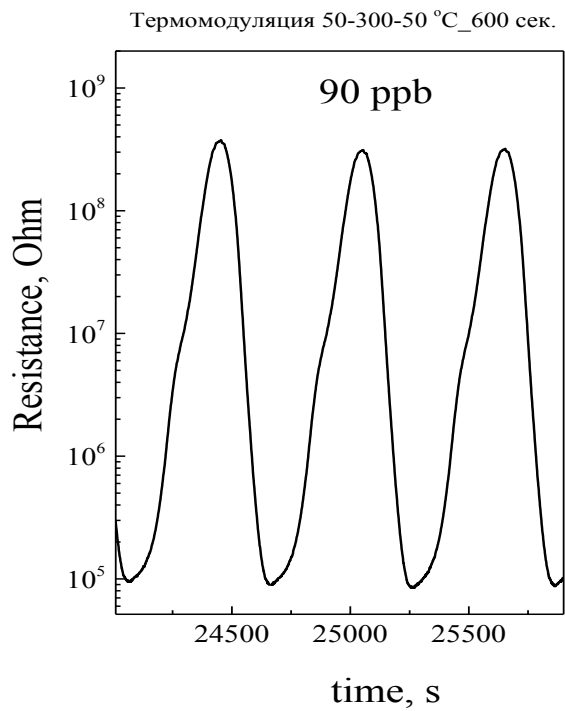
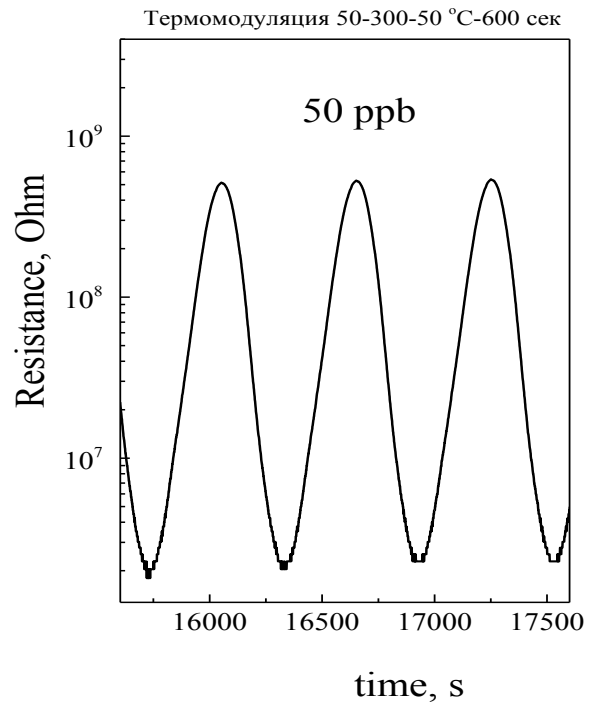
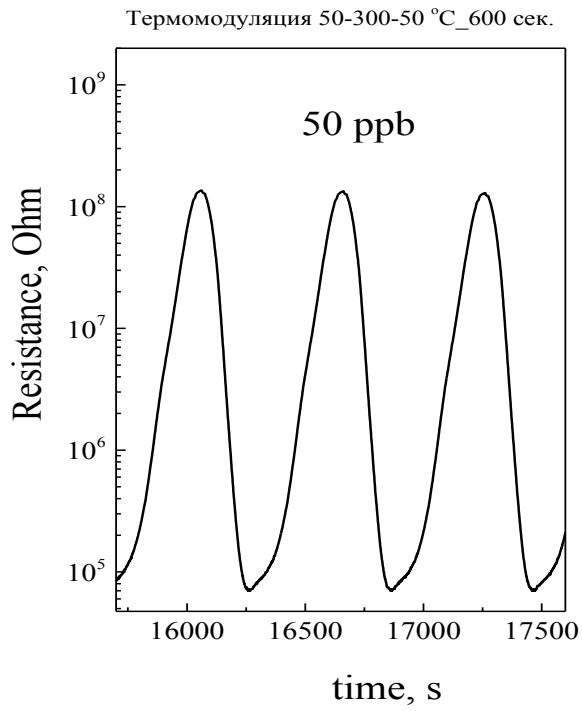


Рис. 55. Резистивный отклик сенсора ZnO толщиной 30 нм в режиме термомодуляции 50-300-50 °С с периодом 600 секунд в чистом воздухе и при концентрациях озона 25-50-90-250 ppb.

WO_3 ZnO 



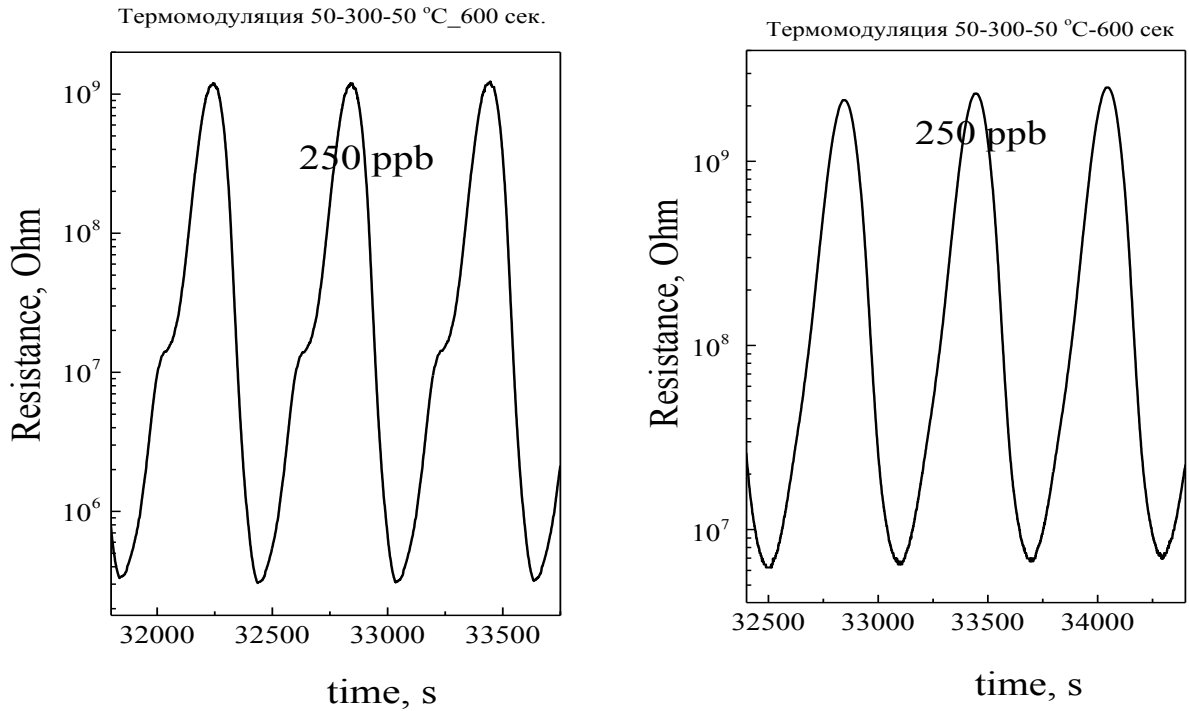


Рис. 56. Резистивный отклик сенсоров WO_3 (слева) и ZnO (справа) толщиной 30 нм в режиме термомодуляции 50-300-50 °С с периодом 600 секунд в чистом воздухе и при концентрациях озона 25-50-90-250 ppb (вырезки из рис.55).

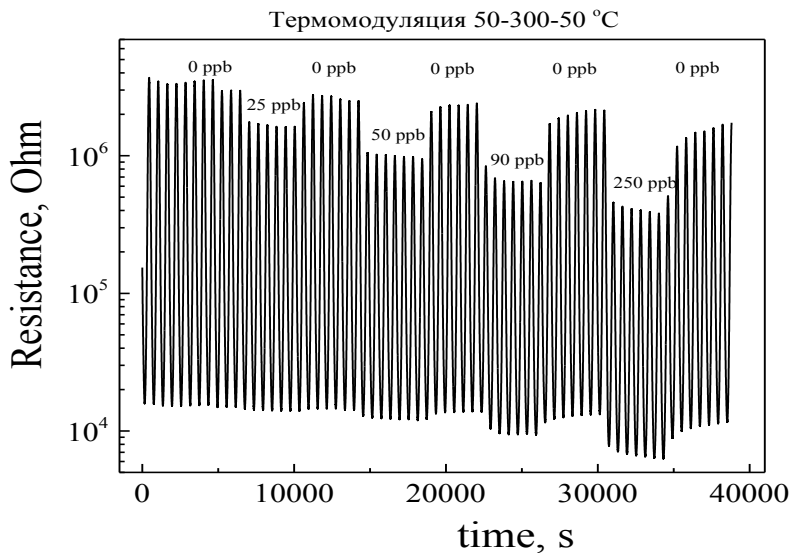
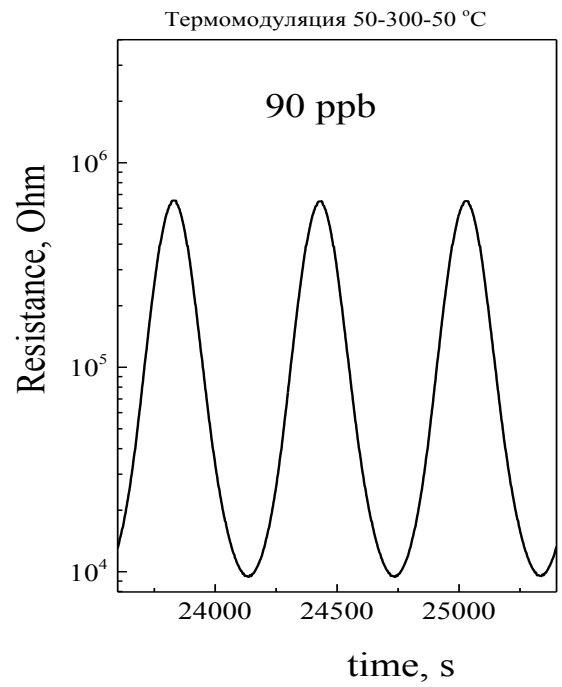
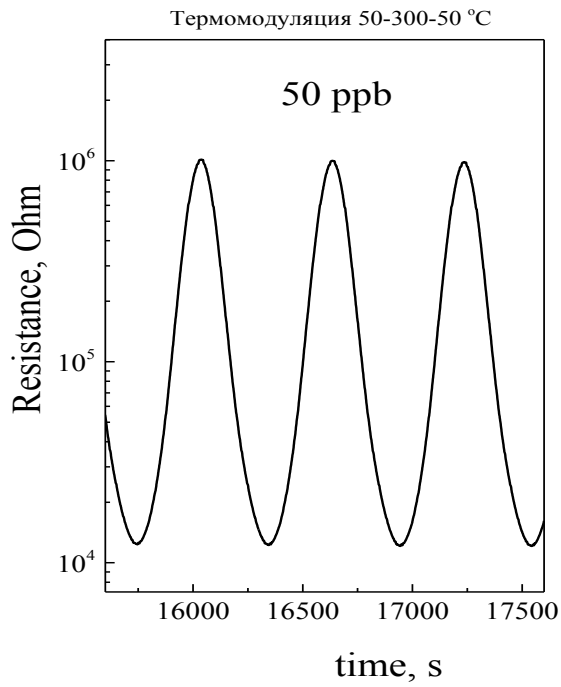
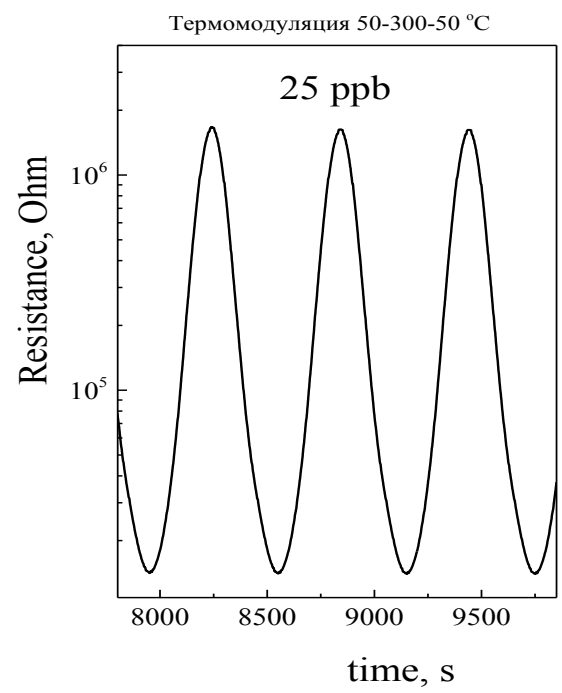
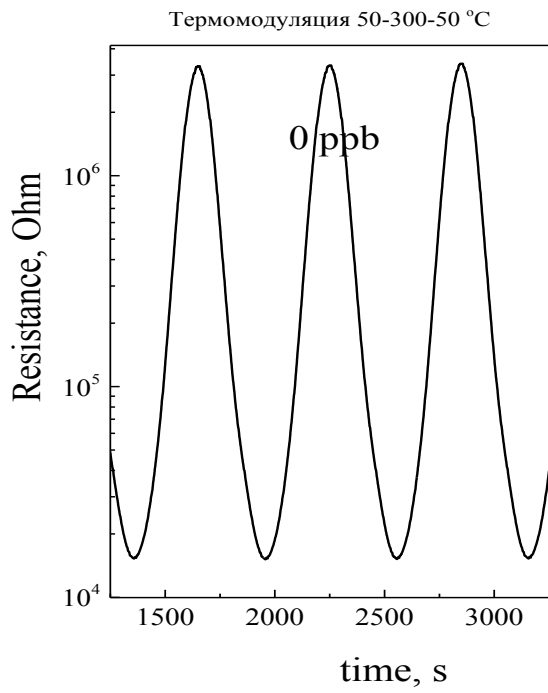


Рис.57. Резистивный отклик сенсора NiO толщиной 30 нм в режиме термомодуляции 50-300-50 °С с периодом 600 секунд в чистом воздухе и при концентрациях озона 25-50-90-250 ppb.

NiO



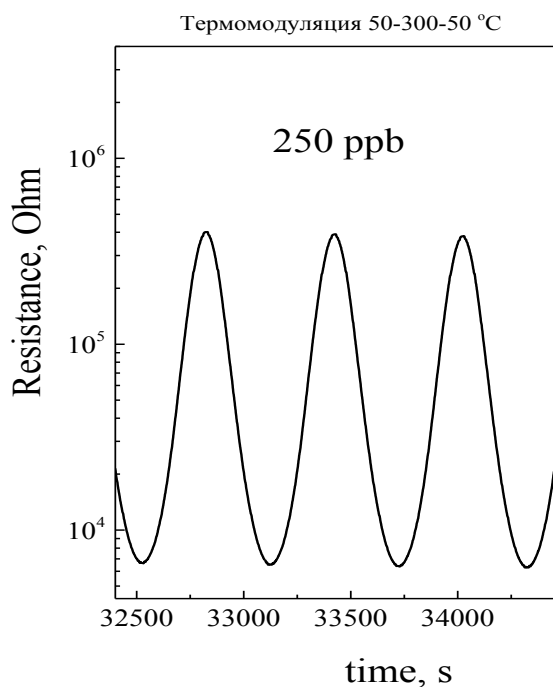


Рис.58. Резистивный отклик сенсора NiO толщиной 30 нм в режиме термомодуляции 50-300-50 °С с периодом 600 секунд в чистом воздухе и при концентрациях озона 25-50-90-250 ppb (вырезки из рис.57).

Общие графики (рис. 54, 55, 57) показали высокую чувствительность всех протестированных сенсоров. Полупроводниковые сенсоры n-типа, как и ожидалось, реагировали на озон увеличивая своё сопротивление. Полупроводник р-типа (NiO), напротив, уменьшал своё сопротивление в присутствии озона.

При рассмотрении деталей формы отклика сенсоров (рис. 56) установлено:

Отклик на озон сенсора ZnO имеет простую синусоидальную форму без особенностей и перегибов во всем диапазоне концентраций озона. Форма отклика в среде чистого воздуха (0 ppb O₃) не имеет никаких особенностей.

Форма резистивного отклика сенсора NiO полностью идентична отклику ZnO. NiO имеет простую синусоидальную форму без особенностей и перегибов во всем диапазоне концентраций озона. Форма отклика в среде чистого воздуха не имеет никаких особенностей.

Форма отклика на озон сенсора WO_3 (рис.56) близка к синусоидальной при концентрации озона 25 ppb. При больших концентрациях озона с левой стороны «пика» формируется «наплыв», который симбатно увеличивается с концентрацией озона. Форма отклика в среде чистого воздуха не имеет никаких особенностей.

Таким образом, изменение формы отклика сенсоров WO_3 , ZnO и NiO в присутствии различных концентраций озона существенно отличаются от аналогичного изменения формы отклика PdO .

Полученные данные могут быть полезны при составлении мультисенсорной системы, т.н «электронного носа», которая в дальнейшем может быть обработана методами нейронной сети, главных компонент и т.д. При составлении матрицы «электронного носа», область матрицы ответственной за селективный анализ озона, по нашему мнению, минимально может состоять из 3 сенсоров PdO , WO_3 , ZnO или NiO . Эти сенсоры имеют специфическую, отличающуюся друг от друга форму резистивного отклика на озон и могут обеспечить его селективный анализ после соответствующей матобработки.

6.1 Выводы по главе 6.

Изучен резистивный отклик сенсоров PdO различной толщины в озоне в режиме термомодуляции. Обнаружены специфичные формы резистивного отклика сенсоров PdO толщиной 30 нм в присутствии озона, что дает возможность проведения селективного анализа озона. Рассмотрен возможный механизм хемосорбции озона, определяющий специфическую форму термомодулированного отклика PdO . Проведено сравнение термомодулированного отклика PdO с другими сенсорными материалами. Сделан вывод, что полупроводниковые сенсоры на основе PdO , WO_3 , ZnO или NiO могут обеспечить высокоселективное детектирование озона в газоаналитических приборах типа «электронный нос».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) На основе микроскопических и электрофизических исследований установлена оптимальная температура окислительного отжига сенсорных слоев PdO, которая обеспечивает их однофазный состав и не приводит к критической фрагментации пленок, являющейся причиной возникновения шумов электропроводности.
- 2) Оптимизированы технологии изготовления пленок PdO, в том числе толщина пленок, позволяющая детектировать концентрации озона ниже уровня ПДК, что было целью данной работы.
- 3) Установлена оптимальная рабочей температура тонко- и толстопленочных сенсоров, лежащая в районе 150 °С. При этой температуре отмечается максимальный отклик сенсоров и приемлимая для всех изученных температур кинетика отклика. При стационарных температурных режимах 200-300 °С сенсорные свойства PdO резко деградируют.
- 4) Исследованы сравнительные сенсорные характеристики толстых пленок PdO и PdO-SiO₂, установлено улучшение сенсорных характеристик сенсоров PdO с объемной добавкой аэрогеля SiO₂.
- 5) Установлены специфических особенностей формы резистивного отклика в нестационарном температурном режиме работы сенсоров PdO, что позволяет повысить селективность сенсоров PdO при анализе озона. Рассмотрен возможный механизм хемосорбции озона, определяющий такую специфическую форму термомодулированного отклика PdO. Проведено сравнение термомодулированного отклика PdO с другими сенсорными материалами n- и p-типа. Для обеспечения высокоселективного детектирования озона в газоаналитических приборах типа «электронный нос» предложено использовать полупроводниковые сенсорные материалы PdO, WO₃, ZnO или NiO, каждый из которых имеет свои специфические формы кривых термоотклика в озоне.

Список литературы

1. Kupriyanov, L. Y. (Ed.). *Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies: (Handbook of Sensors and Actuators)* / L. Y. Kupriyanov, // Elsevier.1996 - V.4 - P.412.
Мясников, И. А., Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях/ И. А. Мясников, В. Я.Сухарев, Л. Ю.Куприянов, С. А. Завьялов // 1991 - 327 с.
2. Gutman, E.E. *Ozone Sensor for the Earth Ozonosphere Investigation* / E.E. Gutman, T.V. Belyshe, A.M. Zwiagintsev // Proc. Int. Meet." Euro sensors VIII". France, Toulouse .1994 - V.1- P.312.
3. Takada, Tadashi. In: *Chemical Sensor Technology*. Ed / Tadashi. Takada, T. Seiyama // Tokyo: Koudansha, Amsterdam: Elsevier.1989 - V.2 - P.59-70.
4. Takada, T. *Aqueous ozone detector using In₂O₃ thin-film semiconductor gas sensor*/ T. Takada, H. Tanjou, T.Saito, K. Harada //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – V.25. – №. 1-3. – P. 548-551.
5. Бельшева, Т. В. *Применение металлооксидных полупроводниковых гетеросистем для газового анализа* / Т. В. Бельшева, Л. П. Боговцева, Э. Е. Гутман //Альтернативная энергетика и экология. 2004. – №. 2. – P.60-66.
6. Обвинцева, Л. А. *Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде*/ Л. А.Обвинцева //Российский химический журнал. – 2008 – V.52. – №. 2. – P.113-121.

7. Korotcenkov, G. In₂O₃-and SnO₂-based ozone sensors: Design and characterization / G.Korotcenkov, V. Brinzari, B. K. Cho // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2018. – V.43. – №. 2. – P.83-132.

8. Обвинцева, Л.А. Полупроводниковые датчики для изучения гетерогенного разрушения озона при низких концентрациях / Л.А.Обвинцева, Т.Б. Шарова, А.К. Аветисов, И.П. Сухарева //Журнал физической химии. 2018. V.92, № 6, P.1099–1106.

Obvintseva, L. A. Semiconductor Sensors for Studying the Heterogeneous Destruction of Ozone at Low Concentrations/ L. A.Obvintseva, T. B. Sharova, A. K. Avetisov, I. P. Sukhareva //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V.92. – №. 6. – P.1099-1106.

9. Ryabtsev, S. V. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection / S. V. Ryabtsev, V. M. Ievlev, A. M. Samoylov, S. B. Kushev, S. A. Soldatenko //Thin Solid Films. – 2017. – V.636. – P.751-759.

10. Ryabtsev, S. V. Thin films of palladium oxide for gas sensors/ S. V. Ryabtsev, A.V. Shaposhnik, A. M.Samoylov, A. A. Sinelnikov, S. A.Soldatenko, S. B.Kushev,V. M. Ievlev // Doklady Physical Chemistry. – Pleiades Publishing. – 2016. – V.470. – №. 2. – P.158-161.

11. Ievlev, V. M. Thin and ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detection / V. M. Ievlev, S. V. Ryabtsev, A. M. Samoylov, A.V.Shaposhnik, S. B. Kushev, A. A. Sinelnikov //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V.255. – P.1335-1342.

12. Рябцев, С. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II) / С. В. Рябцев, Г. Д. А.

Ахмед, А. А. Синельников, С.Ю. Турищев, Л. А.Обвинцева, А. В. Шапошник //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – V.23. – №. 1. – P.56-61.

13. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф. Волькенштейн // Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – P.345.

14. Мясников, И. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. А. Завьялов // М.: Наука. – 1991. – P.327.

15. Weisz, P. B. Effects of electronic charge transfer between adsorbate and solid on chemisorption and catalysis/ P. B. Weisz//The Journal of Chemical Physics. – 1953. – V.21. – №. 9. – P.1531-1538.

16. Gopel, W. Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces: implications in designing gas sensors / W. Gopel //Progress in surface science. – 1985. – V.20. – №. 1. – P.9-103.

17. Madou, M. J. Chemical sensing with solid state devices /M. J. Madou, S. R. Morrison // Academic Press, CA, San Diego, Elsevier. – 2012. – P.479.

18. Kohl, D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices/ D. Kohl //Sensors and actuators. – 1989. – V. 18. – №. 1. – P. 71-113.

19. Кисилев, В. Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / В. Ф. Кисилев, О. В. Крылов // -М.: Наука. – 1978. – P.317.

20. Neri, G. Resistive gas sensors / G. Neri, N. Donato //Wiley encyclopedia of electrical and electronics engineering. – 1999. – P.1-12.
21. Han, M. A. Effects of porosity and particle size on the gas sensing properties of SnO₂ films/ M. A. Han, H. J. Kim, H. C.Lee, J. S. Park, H. N. Lee //Applied Surface Science. – 2019. – V.481. – P.133-137.
22. Xu, L. Synthesis of morphology and size-controllable SnO₂ hierarchical structures and their gas-sensing performance / L. Xu, W. Zeng, Y. Li //Applied Surface Science. – 2018. – V.457. – P.1064-1071.
23. Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review/ A. Dey, //Materials Science and Engineering: B. – 2018. – V.229. – P.206-217.
24. Gao, X. An overview: Facet-dependent metal oxide semiconductor gas sensors / X. Gao, T. Zhang //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V.277. – P.604-633.
25. Kwak, D. Ammonia gas sensors: A comprehensive review/ D. Kwak, Y. Lei, R.Maric //Talanta. – 2019. – V.204. – P.713-730.
26. Weimar, U. n and p-type Semiconducting Metal Oxides Based Gas Sensors; Influence of Conduction Type on Sensitivity/ U. Weimar, N. Barsan //ECS Meeting Abstracts. – IOP Publishing. – 2009. – №. 46. – P.1553.
27. Bârsan, N. Transduction in semiconducting metal oxide-based gas sensors-implications of the conduction mechanism / N. Bârsan //Procedia Engineering. – 2011. – V.25. – P.100-103.

28. Barsan, N. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report / N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel //Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1999. – V.365. – №. 4. – P.287-304.
29. Barsan, N. Conduction model of metal oxide gas sensors / N. Barsan, U. Weimar //Journal of electroceramics. – 2001. – V.7. – №. 3. – P.143-167.
30. Barsan, N. Metal oxide-based gas sensor research: How to? / N. Barsan, D.Koziej , U. Weimar //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V.121. – №. 1. – P.18-35.
31. Barsan, N. Conduction model of metal oxide gas sensors/ N. Barsan, U.Weimar //Journal of electroceramics. – 2001. – V.7. – №. 3. – P.143-167.
32. Kazemi, N. Promotional effect of nitric acid treatment on CO sensing properties of SnO₂/MWCNT nanocomposites / N. Kazemi, B. Hashemi, A.Mirzaei // Processing and Application of Ceramics. – 2016. – V.10. – №. 2. – P.97-105.
33. Arshak, K. Development of a novel gas sensor based on oxide thick films / K. Arshak, I. Gaidan // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – V.118. – №. 1-3. – P. 44-49.
34. Kim, S. M. High-performance, transparent thin film hydrogen gas sensor using 2D electron gas at interface of oxide thin film heterostructure grown by atomic layer deposition / S. M. Kim, H. J. Kim, H. J. Jung, J. Y. Park, T. J. Seok, Y. H. Choa, S. W. Lee //Advanced Functional Materials. – 2019. – V.29. – №. 7. – P.1807760.
35. Mirzaei, A. α -Fe₂O₃ based nanomaterials as gas sensors/ A. Mirzaei, B. Hashemi, K. Janghorban //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – V.27. – №. 4. – P.3109-3144.

36. Lee, J. H. Technological realization of semiconducting metal oxide–based gas sensors / J. H. Lee // *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides*. Elsevier. – 2019. – P.167-216.
37. Neri, G. First fifty years of chemoresistive gas sensors/ G. Neri // *Chemosensors*. – 2015. – V.3. – №. 1. – P.1-20.
38. Tiemann, M. Porous metal oxides as gas sensors / M. Tiemann // *Chemistry–A European Journal*. – 2007. – V.13. – №. 30. – P.8376-8388.
39. Fine, G. F. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring / G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions // *sensors*. – 2010. – V.10. – №. 6. – P.5469-5502.
40. Tsuruta, A. Trial of an all-ceramic SnO₂ gas sensor equipped with CaCu₃Ru₄O₁₂ heater and electrode/ A. Tsuruta, T. Itoh, M. Mikami, Y. Kinemuchi, I. Terasaki, N. Murayama, W. Shin // *Materials*. – 2018. – V.11. – №. 6. – P.981.
41. Liu, X. A survey on gas sensing technology/ X. A. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning // *Sensors*. – 2012. – V.12. – №. 7. – P.9635-9665.
42. Gadkari, A. B. Ferrite gas sensors/ A. B. Gadkari, T. J. Shinde, P. N. Vasambekar // *IEEE Sensors journal*. – 2010. – V.11. – №. 4. – P.849-861.
43. Wu, N. Pt-decorated hierarchical SiC nanofibers constructed by intertwined SiC nanorods for high-temperature ammonia gas sensing / N. Wu, B. Wang, C. Han, Q. Tian, C. Wu, X. Zhang, Y. Wang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – V.7. – №. 24. – P.7299-7307.

44. Seiyama, T. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films / T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani // *Analytical Chemistry*. – 1962. – V.34. – №. 11. – P.1502-1503.
45. Atkins, P.A. *Inorganic Chemistry* / P.A. Atkins, Overton T. Shriver and Atkins' // Oxford University Press, USA, 2010.
46. Vaishanv, V. S. Indium tin oxide thin-film sensor for detection of volatile organic compounds (VOCs) / V. S. Vaishanv, P. D. Patel, N. G. Patel // *Materials and manufacturing processes*. – 2006. – V. 21. – №. 3. – P.257-261.
47. Kanu, S. S. Thin films for solar control applications / S. S. Kanu, R. Binions // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2010. – V.466. – №. 2113. – P.19-44.
48. Guo, Y. Investigation of structure and properties of N-doped TiO₂ thin films grown by APCVD / Y. Guo, X. Zhang, G. Han // *Materials Science and Engineering: B*. – 2006. – V. 135. – №. 2. – P. 83-87.
49. Parkin, I. P. Thermochromic coatings for intelligent architectural glazing / I. P. Parkin, R. Binions, C. Piccirillo, C. S. Blackman, T. D. Manning // *Journal of Nano research*. – Trans Tech Publications. – 2008. – V.2. – P.1-20.
50. Tischner, A. Ultrathin SnO₂ gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide / A. Tischner, T. Maier, C. Stepper, A. Köck // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – V.134. – №. 2. – P. 796-802.
51. Vincenzi, D. Gas-sensing device implemented on a micromachined membrane: A combination of thick-film and very large-scale integrated technologies / D. Vincenzi, M. A. Butturi, V. Guidi, M. C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, A. V.

Pisliakov //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2000. – V.18. – №. 5. – P.2441-2445.

52. Goldberg, H.D. M.E. Screen printing: A technology for the batch fabrication of integrated chemical-sensor arrays/ H.D. Goldberg, R.B. Brown, D.P.Liu //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994. – V.144. – P.171-183.

53. Yadava, L. Sensing properties of CdS-doped tin oxide thick film gas sensor/ L. Yadava, R. Verma, R. Dwivedi //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – V.144. – №. 1. – P. 37- 42.

54. Alhomoudi, I. A. Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film/ I. A. Alhomoudi, G.Newaz //Thin Solid Films. – 2009. – V.517. – №. 15. – P. 4372- 4378.

55. Boulmani, R. Correlation between rf-sputtering parameters and WO₃ sensor response towards ozone/ R. Boulmani, M.Bendahan, C. Lambert-Mauriat, M.Gillet, K. Aguir //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V.125. – №. 2. – P.622-627.

56. Cerda, J. Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO/CH₄ high performance sensor/ J. Cerda, A. Cirera, A. Vila, A.Cornet, J. R. Morante //Thin Solid Films. – 2001. – V. 391. – №. 2. – P. 265-269.

57. Brezmes, J. Fruit ripeness monitoring using an electronic nose/ J. Brezmes, E.Llobet, X. Vilanova, G. Saiz, X.Correig //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2000. – V.69. – №. 3. – P. 223-229.

58. Menzel, D. B. Ozone: an overview of its toxicity in man and animals/ D. B. Menzel, J. Toxicol // Environ. Health – 1984. – V.13. – P.183.

59. Lippmann, M. Health effects of ozone a critical review/ M. Lippmann // Air Pollut, J. Control Assoc., Japca. – 1989. – V. 39. – №. 5. – P. 672- 695.
60. TAKADA, T. Ozone Detection by In_2O_3 Thin Film Gas Sensor / T. TAKADA, T. Seiyama (Ed.) // Chemical Sensor Technology. – 1989. – V.2. – P. 59-70.
61. Int. Ozone Assoc., <http://www.ioa-ea3g.org/ozonethemes/ozone-and-its-application.html>.
62. Takada, T. Highly sensitive ozone sensor/ T. Takada, K.Suzuki, M. Nakane //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1993. – V.13. – №. 1-3. – P. 404-407.
63. Ivanovskaya, M. Mechanism of O_3 and NO_2 detection and selectivity of In_2O_3 sensors/ M. Ivanovskaya, A.Gurlo, P.Bogdanov // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – V.77. – №. 1-2. – P. 264-267.
64. Aguir, K. Electrical properties of reactively sputtered WO_3 thin films as ozone gas sensor/ K. Aguir, C. Lemire, D. B. B. Lollman //Sensors and actuators B: Chemical. – 2002. – V.84. – №. 1. – P. 1-5.
65. Thirumalairajan, S. In-depth understanding of the relation between CuAlO_2 particle size and morphology for ozone gas sensor detection at a nanoscale level / S. Thirumalairajan, V. R. Mastelaro, C.A. Escanhoela Jr //ACS applied materials & interfaces. – 2014. – V.6. – №. 23. – P. 21739-21749.
66. New Ozone Sensor Modules Equipped with Excellent Sensitivity, Selectivity, Stability and Long Life Ozone Sensor (Technical News, FiS Inc.), <http://www.envinsci.co.uk/wp-content/uploads/2016/04/ETECH25-O3MODULE.pdf>.
67. Ozone Sensors and Instruments for the Measurement and Control of Ozone in Air (Aeroqual Ltd.), <http://www.aeroqual.com/ozone>.

68. MQ131 Semiconductor Sensor for Ozone (Henan Hanwei Electronics Co., Ltd.), <http://www.gassensor.ru/data/files/ozone/MQ-131-O3.pdf>.

69. Penrose, W. R. Sensitive measurement of ozone using amperometric gas sensors / W. R. Penrose, L. Pan, J. R. Stetter, W. M. Ollison // *Analytica chimica acta*. – 1995. – V.313. – №. 3. – P. 209-219.

70. Ebeling, D. Electrochemical ozone sensor and instrument with characterization of the electrode and gas flow effects / D. Ebeling, V.Patel, M.Findlay, J. Stetter // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V.137. – №. 1. – P.129-133.

71. Portable Gas Detectors (New Cosmos Electric Co., Ltd.), <https://www.newcosmos-global.com/product/2176/>.

72. TX-KFP Diffusion Type Detector (New Cosmos Europe), <http://www.newcosmos-europe.com/products/diffusion-type-detectors/340-diffusion-type-detector-exhaust-monitor.html>.

73. Horstman, D. H. Continuous monitoring of ozone in the atmosphere. In: Lodge JP Jr (ed) *Methods of Air Sampling and Analysis*, 3rd ed., Lewis, Chelsea, 422 / D. H.Horstman, D.A.Levaggi, B. R.Appel, E. L. Kothny, J. G. Wendt // *Environmental Science & Technology* – 1989. – V. 23. – №. 8. – P. 938-938.

74. Wilson, K. L. Mechanism and elimination of a water vapor interference in the measurement of ozone by UV absorbance/ K. L.Wilson, J. W. Birks // *Environmental science & technology*. – 2006. – V.40. – №. 20. – P.6361- 6367.

75. APOA-370 Ambient Ozone Monitor (HORIBA, Ltd.), <http://www.horiba.com/process-environmental/products/ambient/details/apoa-370-ambient-ozone-monitor-276/>.

76. Ozone Analyzer Model OA-781 (KIMOTO Electric Co., Ltd.), <http://www.kimoto-electric.co.jp/english/product/pdf/oa781.pdf>.
77. UV-100 UV Ozone Analyzer (Eco Sensors Division of KWJ Engineering Inc.), <https://www.ecosensors.com/product/uv-100-uv-ozone-analyzer-data-sheet/>.
78. Portable Instruments for Ambient Air Pollution Measurements—All Products—Ambient Ozone, Industrial Ozone & Education (2B Technologies, Inc.), <http://twobtech.com/products.html>.
79. Straka, M. R. Residual aqueous ozone determination by gas diffusion flow injection analysis/ M. R. Straka, G.Gordon, G. E. Pacey //Analytical Chemistry. – 1985. – V.57. – №. 9. – P.1799-1803.
80. Felix, E. P. Measurements of ambient ozone using indigo blue-coated filters/ E. P. Felix, K. A.DeSouza, C. M. Dias, A. A. Cardoso //Journal of AOAC International. – 2006. – V. 89. – №. 2. – P. 480-485.
81. In “Gas Detection Tubes and Sampling Handbook”, 2nd ed., RAE Systems by Honeywell, TB-1001-02.– 2013. P. 80.
82. Gas Detection Tubes and Sampling Handbook (RAE Systems Inc.), <http://www.raesystems.com/sites/default/files/content/resources/eBook-gas-detection-tube-and-sampling-handbook.pdf>.
83. Ozone Detector Tube (Gastec Co.), <http://www.gastec.co.jp/en/product/school/detail/id=2615>.
84. Kitagawa Gas Detector Tube System (Komyo Rikagaku Kogyo K.K.), <http://www.komyokk.co.jp/kweb/kenresult.do?je=1>.

85. Boelter, E. D. Iodometric determination of ozone of high concentration / E. D. Boelter, G. L. Putnam, E. I. Lash // *Analytical Chemistry*. – 1950. – V. 22. – №. 12. – P. 1533-1535.
86. Birdsall, C. M. Iodometric determination of ozone / C. M. Birdsall, A. C. Jenkins, E. Spadinger // *Analytical Chemistry*. – 1952. – V.24. – №. 4. – P. 662-664.
87. Hodgeson, J. A. Stoichiometry in the neutral iodometric procedure for ozone by gas-phase titration with nitric oxide/ J. A. Hodgeson, R. E. Baumgardner, B. E. Martin, K. A. Rehme // *Analytical chemistry*. – 1971. – V.43. – №. 8. – P. 1123-1126.
88. Kopczynski, S. L. Stoichiometry of iodometric analyses of ozone at pH 7.0 / S. L. Kopczynski, J. J. Bufalini // *Analytical Chemistry*. – 1971. – V.43. – №. 8. – P. 1126 -1127.
89. Gordon, G. Limitations of the iodometric determination of ozone/ G. Gordon, K. Rakness, D. Vornehm, D. Wood // *Journal-American Water Works Association*. – 2014. – V.106. – C. 16. T. 81. – №. 6. – P. 72 -76.
90. Nederbragt, G. W. Rapid ozone determination near an accelerator/ G. W. Nederbragt, A. Van der Horst, J. Van Duijn // *Nature*. – 1965. – V.206. – №. 4979. – P. 87-87.
91. Bersis, D. A chemiluminescence method for determining ozone / D. Bersis, E. Vassiliou // *Analyst*. – 1966. – V.91. – №. 1085. – P. 499-505.
92. Guicherit, R. Ozone analysis by chemiluminescence measurement / R. Guicherit, Z. Anal // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. – 1971. – V.256. – №. 3. – P. 177-182.

93. Hill, E. A. Ozone-induced chemiluminescence of organic analytes deposited on solid substrates/ E. A. Hill, J. K. Nelson, J. W. Birks //Analytical Chemistry. – 1982. – V.54. – №. 3. – P.541-546.
94. Mikuška, P. Application of gallic acid and xanthene dyes for determination of ozone in air with a chemiluminescence aerosol detector / P. Mikuška, Z. Večeřa //Analytica chimica acta. – 1998. – V.374. – №. 2-3. – P. 297-302.
95. Eipel, C. Determination of ozone in ambient air with a chemiluminescence reagent film detector/ C. Eipel, P. Jeroschewski, I. Steinke //Analytica chimica acta. – 2003. – V.491. – №. 2. – P.145-153.
96. Takayanagi, T. Chemiluminometric measurement of atmospheric ozone with photoactivated chromotropic acid / T. Takayanagi, X. L. Su, P. K. Dasgupta, K. Martinelango, G. Li, R. S. Al-Horr, R. W. Shaw //Analytical chemistry. – 2003. – V.75. – №. 21. – P. 5916 -5925.
97. Zahn, A. A. fast and precise chemiluminescence ozone detector for eddy flux and airborne application/ A. A. Zahn, J. Weppner, H. Widmann, K. Schlöte-Holubek, B. Burger, T. Kühner, H. Franke //Atmospheric Measurement Techniques. – 2012. – V.5. – №. 2. – P.363-375.
98. M265E Ozone Analyzer (Teledyne API, Teledyne Technologies Inc.), http://www.teledyne-api.com/manuals/07337b_t265_addendum.pdf.
99. Model 265E Chemiluminescence Ozone Analyzer (Teledyne API, Teledyne Technologies Inc.), http://www.teledyneapi.com/manuals/06626b_265e_addendum.pdf.

100. ASTM D5149–02 (2016), Standard Test Method for Ozone in the Atmosphere: Continuous Measurement by Ethylene Chemiluminescence (ASTM International), <https://www.astm.org/Standards/D5149.htm>.
101. Tura, J. M. XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods / J. M. Tura, P. Regull, L. Victori, M. D. De Castellar //Surface and interface analysis. – 1988. – V.11. – №. 8. – P. 447- 449.
102. Lei, H. Amorphous Co_3O_4 -decorated Pd as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation/ H. Lei, W. Sun, Z. Sun //Nano. – 2017. – V.12. – №. 06. – P.1750078.
103. Yang, Y. Pd nanoparticles supported on phenanthroline modified carbon as high active electrocatalyst for ethylene glycol oxidation/ Y. Yang, W. Wang, Y. Liu, F. Wang, D. Chai, Z. Lei // Electrochimica Acta. – 2015. – V.154. – P. 1-8.
104. Militello, M. C. Elemental palladium by XPS/ M. C. Militello, S. J. Simko //Surface Science Spectra. – 1994. – V.3. – №. 4. – P. 387-394.
105. Ivanova, A. S. Metal–support interactions in Pt/ Al_2O_3 and Pd/ Al_2O_3 catalysts for CO oxidation / A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O. A. Stonkus, I. G. Danilova, A. I. Boronin //Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V.97. – №. 1-2. – P. 57-71.
106. Casella, I. G. Characterization of bismuth adatom-modified palladium electrodes: The electrocatalytic oxidation of aliphatic aldehydes in alkaline solutions / I. G. Casella, Contursi M. //Electrochimica Acta. – 2006. – V.52. – №. 2. – P. 649-657.

107. Kim, K. S. X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode / K. S. Kim, A. F. Gossmann, N. Winograd // *Analytical Chemistry*. – 1974. – V.46. – №. 2. – P.197-200.
108. Rufus, I.B. X-ray photoelectron spectroscopic studies on Pd/CdS/ I.B. Rufus // *Journal of materials science letters*. – 1993. – V.12. – P. 1536-1538.
109. Militello, M. C. Palladium oxide (PdO) by XPS / M. C. Militello, S. J. Simko // *Surface Science Spectra*. – 1994. – V.3. – №. 4. – P.395-401.
110. Gaggiotti, G. Temperature dependencies of sensitivity and surface chemical composition of SnO_x gas sensors / G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Setkus // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1995. – V.25. – №. 1-3. – P. 516-519.
111. Epling, W. S. Surface characterization study of the chemical alteration of an air-exposed polycrystalline tin foil during H-atom exposures / W. S. Epling, C. K. Mount, G. B. Hoflund // *Applied surface science*. – 1998. – V.134. – №. 1-4. – P. 187-193.
112. Hoflund, G. B. A characterization study of a hydroxylated polycrystalline tin oxide surface / G. B. Hoflund, A. L. Grogan Jr, D. A. Asbury, D. R. Schryer, // *Thin Solid Films*. – 1989. – V.169. – №. 1. – P. 69-77.
113. Ryabtsev, S. V. Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics / S. V. Ryabtsev, A. V. Shaposhnick, A. N. Lukin, E. P. Domashevskaya // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – V.59. – №. 1. – P. 26-29.

114. Ryabtsev, S. V. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection / S. V. Ryabtsev, V. M. Ievlev, A. M. Samoylov, S. B. Kushev, S. A. Soldatenko//Thin Solid Films. – 2017. – V.636. – P. 751-759.
115. Ryabtsev, S. V. Thin films of palladium oxide for gas sensors / S. V. Ryabtsev, A. V. Shaposhnik, A. M. Samoylov, A. A. Sinelnikov, S. A. Soldatenko, S. B. Kushev, V. M. Ievlev //Doklady Physical Chemistry. – Pleiades Publishing, 2016. – V.470. – №. 2. – P. 158-161.
116. Ievlev, V. M. Thin and ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detection / V. M. Ievlev, S. V. Ryabtsev, A. M. Samoylov, A. V. Shaposhnik, S. B. Kushev, A. A. Sinelnikov //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V.255. – P.1335-1342.
117. Рябцев, С. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II) / С. В. Рябцев, Г. Д. А.Ахмед, А. А.Синельников, С.Ю.Турищев, Л.А.Обвинцева, А.В.Шапошник //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – V.23. – №. 1. – P. 56-61.
118. LaFontaine, W. R. Indentation Load Relaxation Experiments on Al-Si Metallizations / W. R. LaFontaine, B. Yost, R. D. Black, C. Y. Li //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 1990. – V.188. – P.165-172.
119. Nilsson, P. O. Optical properties of PdO in the range of 0.5-5.4 eV/ P. O. Nilsson //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1979. – V.12. – №. 7. – P.1423.

120. Sobolev, V. V. Optical spectra of palladium oxide / V. V. Sobolev, D. O. Mordas, V. V. Sobolev //Glass physics and chemistry. – 2003. – V.29. – №. 4. – P. 360-363.
121. Kupriyanov, L. Y. (ed.). Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies: Translated from Russian by V. Yu. Vetrov/ L. Y. Kupriyanov // Handbook of Sensors and Actuators – Elsevier. Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokio. – 1996. V.4. – 412 P.
122. Van Trump, G. Computer Identification Techniques for Crystalline Compounds Using the JCPDS Powder Diffraction File as a Data Reference / G. Van Trump, P. L. Hauff //Advances in X-ray Analysis. – 1976. – V.20. – P. 103-112.
123. Korotcenkov, G. In₂O₃-and SnO₂-based ozone sensors: Design and characterization / G. Korotcenkov, V. Brinzari, B. K. Cho //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2018. – V.43. – №. 2. – P.83-132.
124. Takada, Tadashi. In: Chemical Sensor Technology. Ed / Tadashi. Takada, T. Seiyama // Tokyo: Koudansha, Amsterdam: Elsevier.1989 - V.2. - P. 59-70.
125. Takada, T. Aqueous ozone detector using In₂O₃ thin-film semiconductor gas sensor/ T. Takada, H. Tanjou, T. Saito, K. Harada //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – V.25. – №. 1-3. – P. 548-551.
126. Обвинцева, Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде/ Л. А. Обвинцева //Российский химический журнал. – 2008. – V.52. – №. 2. – P.113-121.

127. Обвинцева, Л.А. Полупроводниковые датчики для изучения гетерогенного разрушения озона при низких концентрациях / Л.А. Обвинцева, Т.Б. Шарова, А.К. Аветисов, И.П. Сухарева // Журнал физической химии. 2018. V.92, № 6, P. 1099–1106.

Obvintseva, L. A. Semiconductor Sensors for Studying the Heterogeneous Destruction of Ozone at Low Concentrations / L. A. Obvintseva, T. B. Sharova, A. K. Avetisov, I. P. Sukhareva // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V.92. – №. 6. – P. 1099-1106.

128. Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? / G. Korotcenkov // Materials Science and Engineering: B. – 2007. – V.139. – №. 1. – P. 1-23.

129. Gutierrez-Osuna, R. Multi-frequency temperature modulation for metal-oxide gas sensors / R. Gutierrez-Osuna, S. Korah, A. Perera // Proceedings of the Eighth International Symposium on Olfaction and Electronic Nose. ISOEN. – 2001, Washington (USA). – 2001. P. 212–218.

130. Saruhan-Brings, B. Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics / B. Saruhan-Brings, R. Lontio Fomekong, S. Nahirniak // REVIEW article Frontiers in Sensors. – 2021. – V.2. – P.2.

131. Gadkari, A. B. Ferrite gas sensors / A. B. Gadkari, T. J. Shinde, P. N. Vasambekar // IEEE Sensors journal. – 2010. – V.11. – №. 4. – P. 849-861.

132. Рябцев, С. В. Детектирование озона в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами на основе оксида палладия (II) / С. В. Рябцев, Г. Д. А. Ахмед, А. А. Синельников, С. Ю. Турищев, Л. А. Обвинцева, А. В.

Шапошник // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – V.23. – №. 1. – P. 56-61.

Ryabtsev, S. V. Ozone detection by means of semiconductor gas sensors based on palladium (II) oxide / S. V. Ryabtsev, D. A. Ghareeb, A. A. Sinelnikov, S. Y. Turishchev, L. A. Obvintseva, A. V. Shaposhnik // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – V.23. – №. 1 (eng). – P.56-61.

133. Korotcenkov, G. In₂O₃-and SnO₂-based thin film ozone sensors: fundamentals / G. Korotcenkov, V. Brinzari, B. K. Cho // Journal of Sensors. – 2016. – V.2016-. P. 31.

134. Лунин, В.В. Физическая химия озона/ В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко, М.: Изд. МГУ им. М.В. Ломоносова, 1998.- 480 с.

135. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин/ ред. К.П. Мищенко, А.А. Равдель, Л.: Химия, 1974. – 200 с.