

На правах рукописи



ГХАРИБ ДИНА АЛИ АХМЕД

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

1.3.11 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Рябцев Станислав Викторович

Официальные оппоненты: **Котов Геннадий Иванович**, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», факультет пищевых машин и автоматов, кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор.
Чистяков Виктор Владимирович, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе Российской академии наук, лаборатория физики редкоземельных полупроводников, отделение физики диэлектриков и полупроводников, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ", г. Москва

Защита состоится **30 июня 2022 г.** в 17⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.288.05 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь 1, физический факультет, ауд. 428 .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского государственного университета: <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3424>

Автореферат разослан «20» мая 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.288.05



Степкин Владислав Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

В настоящее время озон достаточно широко используется в технологических целях, например, для обеззараживания воды в водопроводах, бассейнах, аквапарках, очистки стоков, отбеливания бумаги и т.д. Вместе с тем, озон является одним из самых токсичных газов. Предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоне составляет - 0,1 мг/м³ или ~50 ppb (1ppb - 10⁻⁷ 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. Альтернативой являются приборы на основе полупроводниковых сенсоров резистивного типа. 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. Чаще всего для детектирования озона используют оксиды In₂O₃, WO₃, SnO₂, ZnO, как индивидуальные, так и с различными добавками. В настоящей работе был использован **новый** сенсорный оксидный материал-PdO, **впервые** предложенный для анализа озона в наших предыдущих работах [1-4]. Особенностью PdO является его р-тип проводимости. Оксидные полупроводники р-типа, насколько нам известно, не использовались ранее для детектирования озона. Резистивный отклик на озон (газ-окислитель и акцептор электронов), в случае использования р-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.

Кроме высокой чувствительности полупроводниковые сенсоры должны обладать и достаточной для практического использования селективностью. Перекрестная чувствительность к другим нецелевым 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

-объемнодопированные 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 °С) 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 с имеющимися литературными данными.

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.

Апробация работы.

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

1) К. 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)»

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 и список литературы, содержащий 135 наименований.

Работа выполнена частично при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертационной работе обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов и научные положения выносимые на защиту.

В первой главе проведен литературный обзор по теме диссертации, в котором рассмотрены процессы адсорбции газов на оксидных полупроводниках n- и p-типа, приводящие к резистивному (сенсорному) отклику, наиболее часто употребляемые конструкции полупроводниковых газовых сенсоров, свойства, использование и методы детектирования озона, а также технологии получения полупроводниковых сенсорных слоев.

Во второй главе описана методика получения сенсорных слоев. Тонкие сенсорные пленки PdO были получены путем термического напыления металлического Pd на различные подложки с последующим их окислением на воздухе. Толщины этих образцов составляли 30 и 90 нм. Полученные металлические пленки были отожжены в атмосфере воздуха в течение одного часа при температурах 240, 400 и 600 °С. Толсто пленочные образцы были получены из суспензии PdO в изопропиловом спирте. Толщина пленок 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 %.

В этой главе также описан автоматизированный газовый стенд для тестирования сенсорных слоев в озоне, позволяющий работать при постоянной температуре сенсоров и

в режиме модулированной температуры по синусоидальному закону. В составе стенда для получения различных концентраций озона в воздухе (25, 55, 90 и 250 ppb) был использован генератор озона ГС-024-25 (АО «ОПТЭК»).

В третьей главе свойства тонкопленочных образцов PdO (30, 90 нм) были охарактеризованы методами РФА, XPS, оптической спектроскопии, измерен эффект Зеемана для определения типа проводимости полупроводника.

На рис.1 приведены дифрактограммы тонкопленочных образцов толщиной 30 и 90 нм, полученных путем окисления слоя металлического палладия при температуре 500 °С. Дифрактограммы образцов соответствуют тетрагональной фазе PdO.

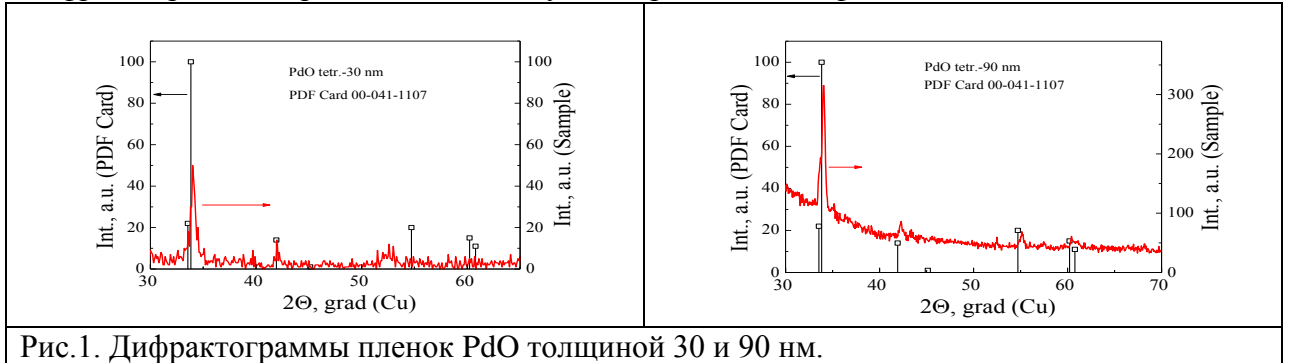


Рис.1. Дифрактограммы пленок PdO толщиной 30 и 90 нм.

Полупроводниковый характер полученных 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 - $(\alpha h\nu)^2$ была определена ширина запрещенной зоны E_g пленок PdO (Рис.2). 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.2) для пленок PdO толщиной ~30 и ~90 нм соответственно. Полученные значения E_g полностью соответствует известным литературным данным для этого оксида.

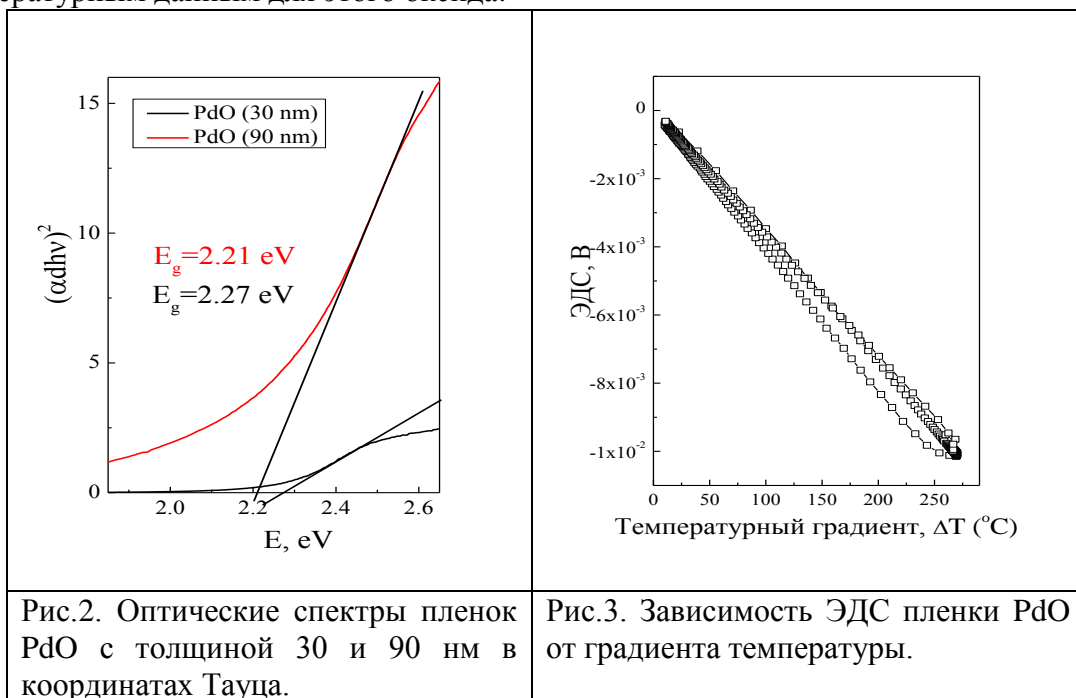


Рис.2. Оптические спектры пленок PdO с толщиной 30 и 90 нм в координатах Тауца.

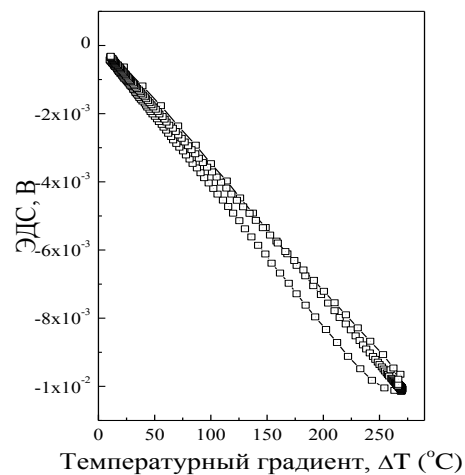


Рис.3. Зависимость ЭДС пленки PdO от градиента температуры.

Проводимость р-типа для PdO была установлена при исследовании эффекта Зеебека (рис.3) для тонкопленочных образцов методом термозонда. Отрицательные значения ЭДС соответствуют проводимости р-типа исследуемого образца оксида палладия.

p-тип проводимости оксида палладия подтверждается также и характером резистивного отклика пленок PdO в среде озона-газа окислителя (глава 4,5). Сопротивление пленок PdO, как и ожидалось для p-типа полупроводника, уменьшается в окислительной среде озона, что соответствует известным механизмам сенсорного отклика.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были сняты на установке MUSTANG, оснащенной анализатором SPECS PHOIBOS 150 с использованием синхротронного излучения на Российско-Германском канале (RGL) синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). 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 наблюдается линия от подложки Si 2p и Si 2s, что говорит о **неплотности** данной пленки, и что не наблюдалось в пленке отожженной при меньшей температуре 600° С.

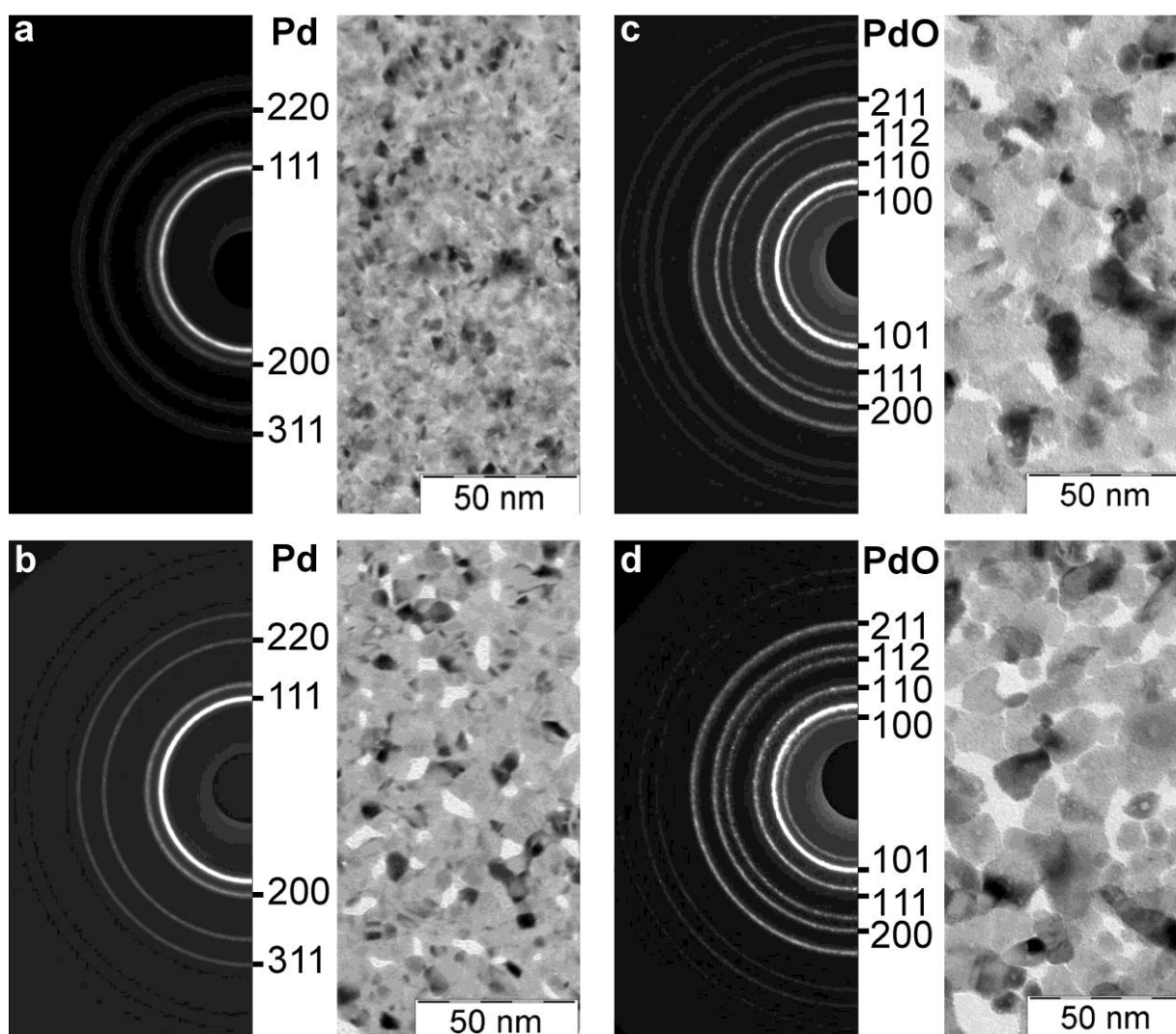


Рис.4. Электронограммы и ПЭМ-изображения исходной пленки Pd ~30 нм а) и отожженных пленок при 240 б), 400 с) и 600 °С d).

На рис.4 приведены электронограммы и ПЭМ-изображения пленок Pd на разных стадиях их окисления. Анализ электронограмм показал, что исходные пленки (рис.4а) представляют собой металлический палладий без видимых следов оксидных фаз. Такой же фазовый состав имеют и пленки, отожженные в атмосфере воздуха при 240 °С (рис.4б). Дальнейшее увеличение температуры отжига пленок Pd в атмосфере воздуха при 400 и 600 °С приводит к формированию тетрагональной оксидной фазы PdO (рис.4 с,d). 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 в пленке Pd (рис.4b) и в пленках PdO (рис.4c,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. При температурах выше 550 °С в пленках регистрируются электрические шумы (рис.5), которые, судя по данным микроскопических исследований (рис.4), непосредственно связаны с фрагментацией тонких пленок. Мы предполагаем, что за счет прогрессирующей фрагментации пленки ухудшается качество контактов между кристаллитами. Это и является причиной электрических шумов. Выше 600 °С уровень шумов, так же, как и сопротивление пленок, резко возрастают. При температуре 650-700 °С фрагментация пленок завершается, что приводит к полному исчезновению электропроводности пленок.

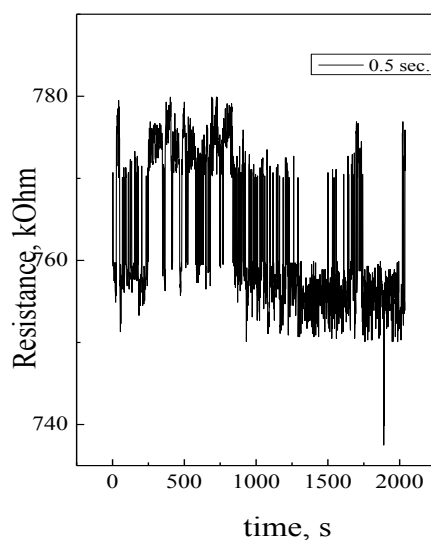


Рис.5. Шумы электрического сопротивления пленки толщиной 30 нм отожженной на воздухе при 570 °С. Измерения электропроводности пленки производились через 0.5 сек.

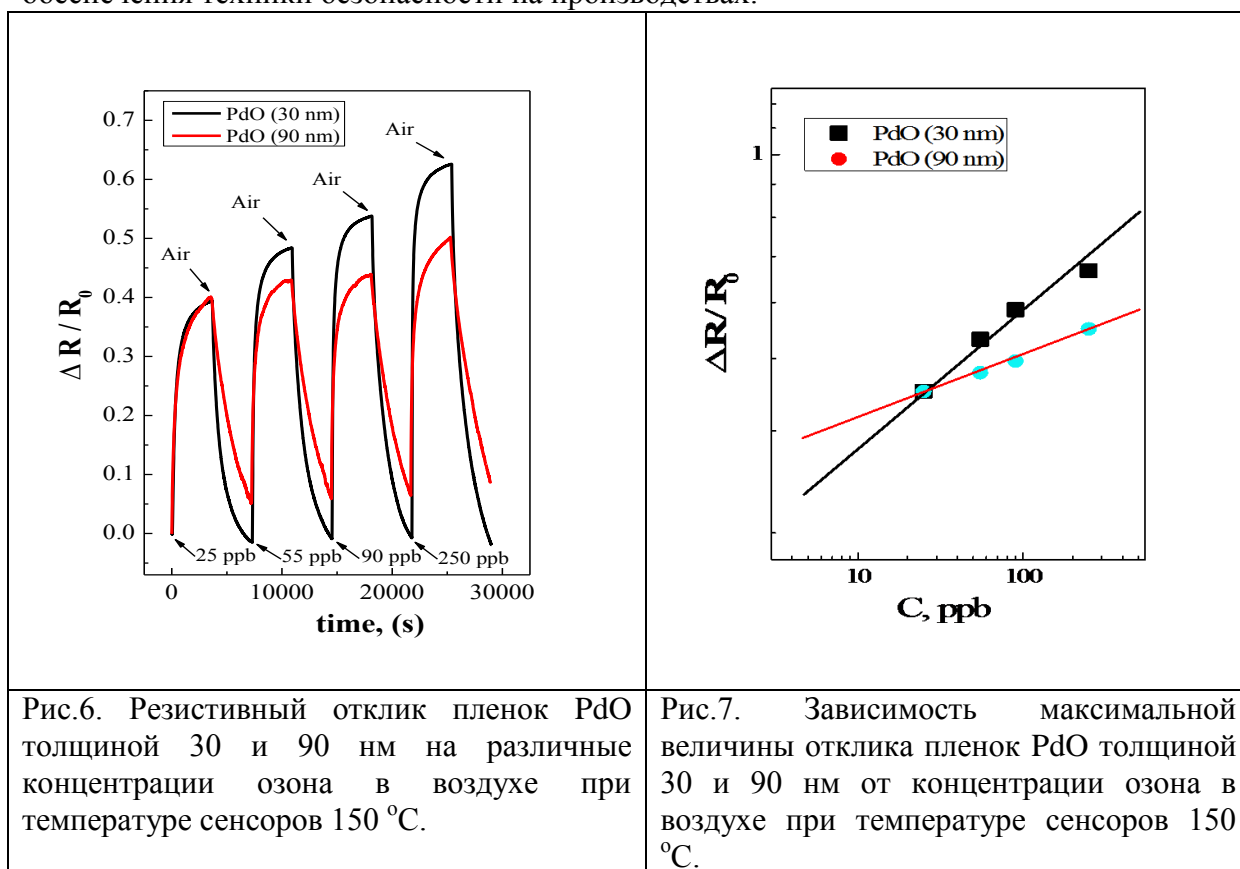
Таким образом, для пленок PdO толщиной 30 нм оптимальная температура отжига не должна превышать 550 °С, что с одной стороны обеспечивает однофазный состав пленок, а с другой стороны, отсутствие электрических шумов, которые мешают проведению точных резистивных измерений.

Аналогичные исследования ПЭМ и ДБЭ были проведены на более толстой исходной пленке Pd толщиной 90 нм и отожженной на воздухе при температурах 240, 400 и 600 °С. Закономерности, связанные с фрагментацией пленок PdO, сохраняются и в этом случае, но выражены в 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.

В четвертой главе изучены сенсорные свойства пленок PdO при различных концентрациях озона 25, 55, 90 и 250 ppb в воздухе. Данные по резистивному отклику пленок для корректного сравнения их сенсорных свойств были представлены 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.6. Сравнение резистивного отклика в пленках PdO разной толщины на рис.6 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, пленка PdO (90 нм) имеет меньшую крутизну преобразования концентрация-резистивный отклик (рис. 7). На рис.7 приведены данные, соответствующие максимальному резистивному отклику при каждой конкретной концентрации озона 25, 55, 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 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, в том числе для мониторинга фоновое содержание озона в атмосферном воздухе. Анализ озона в широком диапазоне концентраций необходим для решения технологических задач и для обеспечения техники безопасности на производствах.



По величинам значений сопротивления при разных концентрациях озона были построены концентрационные зависимости в координатах $\Delta R/R_0$ -C (рис.7). Точки на рисунке 7

соответствуют максимальному отклику сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм при различных концентрациях озона в воздухе. Точки построены по данным рисунка 6 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. 7) указывает на адсорбцию газов в условиях неоднородной поверхности, с адсорбционными центрами разного типа и может быть описан в рамках модели сорбции Рогинского–Зельдовича–Еловича.

Анализ литературных данных показал, что минимальные концентрации озона, определяемые с помощью полупроводниковых сенсоров, составляют от единиц до десятков ppb. Полученные в настоящей работе результаты не уступают этим литературным данным. Сенсорные слои PdO, полученные по описанной выше технологии, позволяют проводить детектирование озона в воздухе существенно ниже предельно-допустимой концентрации (ПДК) в рабочей зоне, что соответствует цели данной работы.

Далее в этой главе были изучены газосенсорные свойства тонких пленок PdO толщиной 30 и 90 нм при различных рабочих температурах -20-50-100-150-200-250-300 °С. Концентрации озона в воздухе в данном случае составляла 250 ppb. На рисунке 8 представлены графические данные для этой концентрации озона. Точки на рисунке 8 соответствуют максимальному отклику сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм.

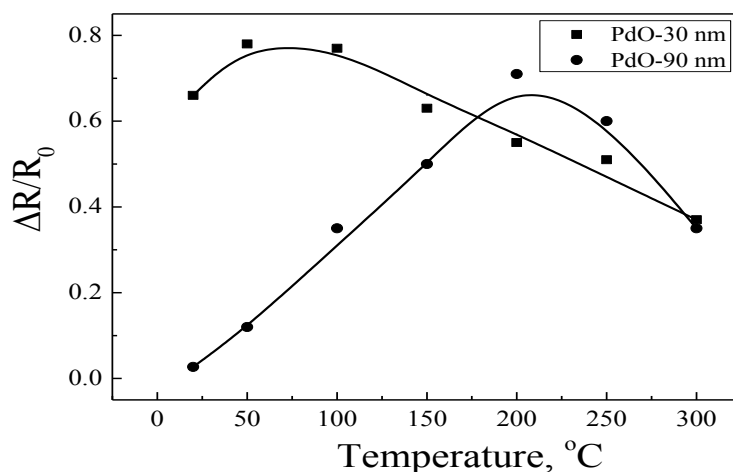


Рис. 8. Максимальный резистивный отклик сенсоров при различных температурах сенсоров для концентрации озона 250 ppb.

График демонстрирует, что температурная зависимость отклика сенсоров PdO толщиной 30 и 90 нм различается. Максимальные отклики сенсоров лежат в области 50-100 и 200 °С соответственно.

В пятой главе представлены данные по газосенсорным свойствам «толстых» пленок, полученных из спиртовой суспензии PdO и PdO-SiO₂. Тщательно перемолотый в агатовой ступке PdO имеет развитую поверхность и высокую каталитическую активность. Характеризацию порошка проводили с помощью электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Микрофотография порошка PdO, полученная на ПЭМ, приведена на рисунке 9. На микрофотографиях видно, что крупные агломераты PdO состоят из более мелких кристаллитов размером ~10 нм.

Дифрактографические рефлексы, полученные от пленки (рис.10), полностью соответствуют PdO тетрагональной модификации (PDF карточка 00-041-1107).

Кроме пленок из чистого оксида палладия (II) были изготовлены пленки PdO с добавкой аэрогеля SiO₂ (торговое название ПОЛИСОРБ ТМ). Для этого готовилась смесь PdO-SiO₂ в соотношении 95 и 3 массовых % соответственно. Дифрактограмма аэрогеля SiO₂

приведена на рис. 11., которая показывает, что образец имеет нанокристаллическое строение, близкое к рентгеноаморфному. Кристаллическая форма-кristобалит.

Методом Дебая-Шеррера можно оценочно определить область когерентного рассеяния нанокристаллитов аэрогеля SiO_2 . В данном случае получаем величину области когерентного рассеяния нанокристаллитов аэрогеля $\text{SiO}_2 \sim 1.5$ нм.

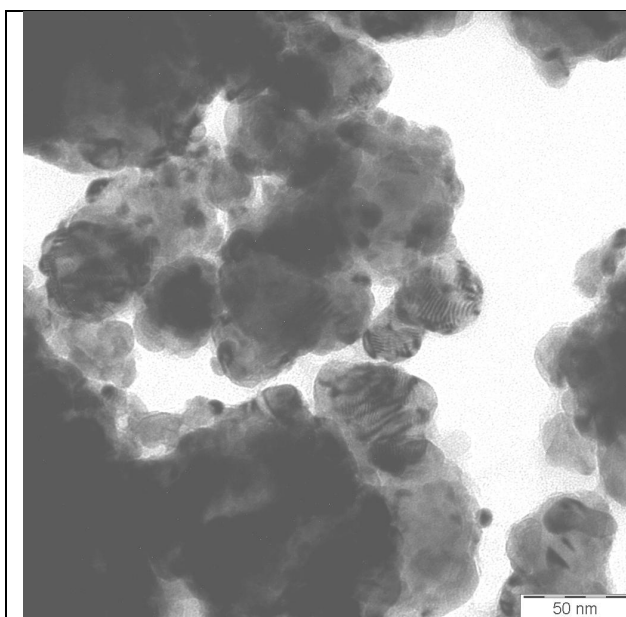


Рис.9. Микрофоторафия порошкообразного PdO.

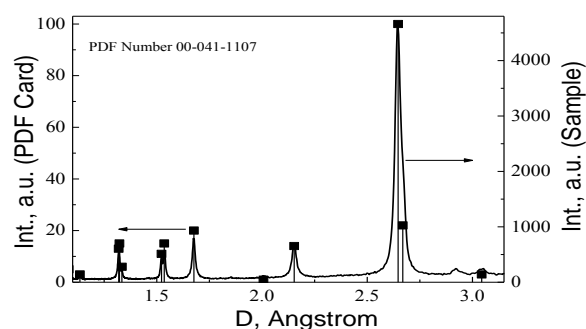


Рис. 10 Дифрактограмма порошкообразной пленки PdO.

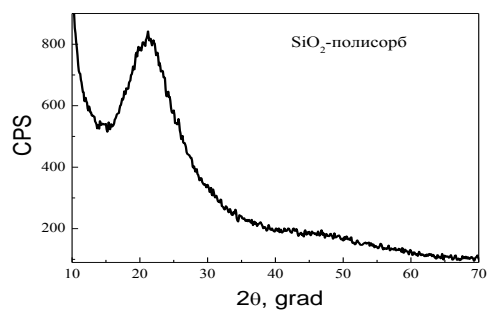


Рис.11 Дифрактограмма аэрогеля SiO_2 .

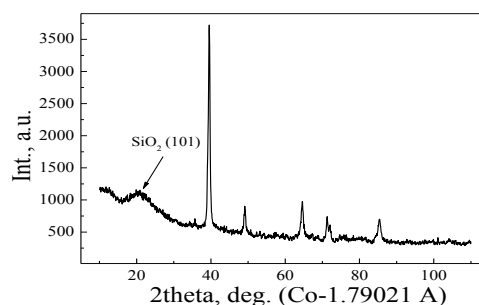


Рис.12. Дифрактограмма смеси PdO- SiO_2

Из смеси PdO- SiO_2 готовилась спиртовая суспензия. Так же, как и в случае PdO смесь PdO и SiO_2 наносилась на тестовые структуры из шприца. На рис.12 представлена дифрактограмма слоя PdO- SiO_2 . Уширенный пик при $21-22^\circ$ можно отнести к наиболее интенсивному рефлексу SiO_2 (101). Остальные рефлексы принадлежат тетрагональному PdO.

Резистивный отклик полученных толстых сенсорных пленок PdO и PdO- SiO_2 был изучен по описанной в этой работе методике. Концентрации озона в воздухе составляли 25-55-90-250 ppb. На рис.13 показаны резистивные отклики сенсоров в относительных единицах при рабочих температурах 20-50-100-150-200-300 °C. Представленные графики откликов сенсоров PdO и PdO- SiO_2 при различных температурах позволяют заключить, что добавка аэрогеля SiO_2 к PdO увеличивает отклик и кинетику отклика по сравнению с чистым оксидом PdO, особенно это проявляется при температурах 100 и 200 °C (рис.13 с,d). Оптимальной рабочей температурой толсто пленочных сенсоров PdO и PdO- SiO_2 является 150 °C (рис.13 d). При этой температуре отмечается максимальный отклик сенсоров и наилучшая для всех изученных температур кинетика.

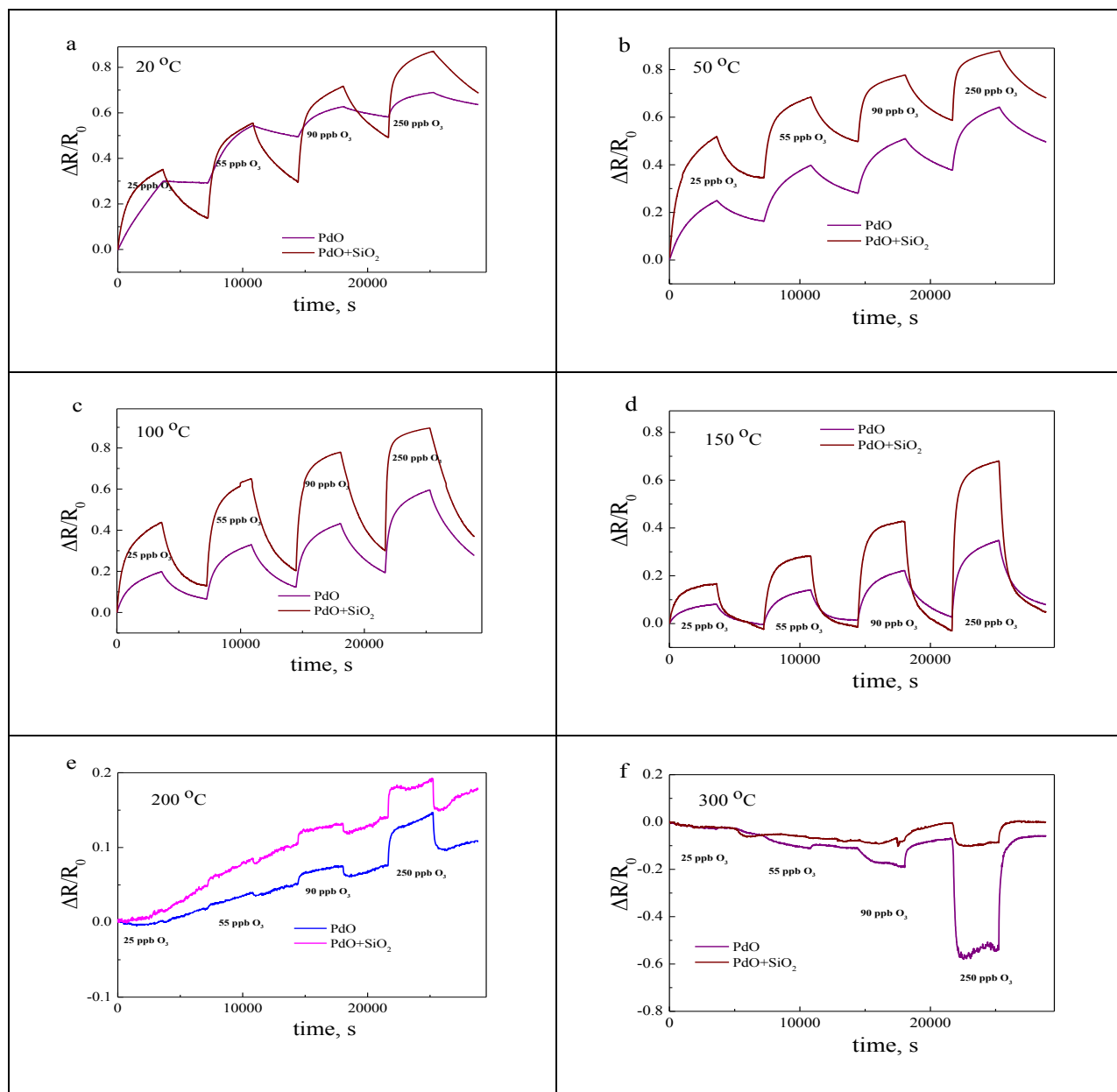


Рис. 13. Резистивные отклики сенсоров PdO и PdO-SiO₂ при различных рабочих температурах 20-50-100-150-200-300 °C.

При температуре 20-50-100 °C релаксация отклика в чистом воздухе происходит не до конца за время эксперимента, поэтому количественные оценки сигналов сенсоров затруднены. При температурах 200 и 300 °C (рис.13 e,f) величина и форма отклика меняются, появляются шумы электропроводности. При 300 °C меняется и знак резистивного отклика, что характерно для смены механизма хемосорбции. Такой характер отклика имеет сходство с аналогичными сенсорными сигналами тонкопленочных образцов при высоких рабочих температурах, приведенных в диссертации в главе 4. Природа и механизмы такого поведения остаются не исследованными.

При рабочей температуре 150 °C сенсор PdO с добавками 3 весовых % аэрогеля SiO₂ обладает лучшими характеристиками (величиной и кинетикой отклика) по сравнению с PdO сенсором. Сенсорные характеристики толстопленочных PdO-SiO₂ и тонкопленочных образцов PdO толщиной 30 нм имеют сравнимые величины резистивного отклика, позволяющего проводить детектирование озона ниже уровня ПДК рабочей зоны.

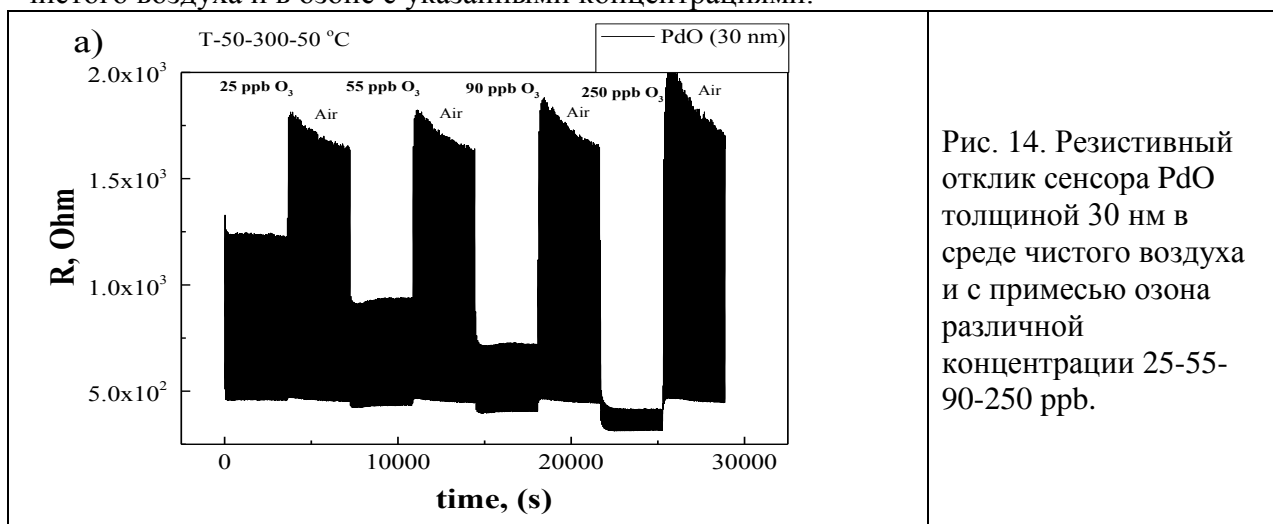
В шестой главе рассмотрен резистивный отклик сенсоров PdO в режиме термомодуляции и сравнительные характеристики других, наиболее часто применяемых сенсорных материалов в том же температурном режиме.

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 разработано несколько подходов расширяющих информативность полупроводниковых газовых сенсоров. Один из наиболее частых применяемых подходов для повышения селективности основан на использовании режима термомодуляции или нестационарных термических режимов работы сенсоров. В режиме термомодуляции измеряют резистивный отклик сенсоров в условиях изменения его температуры по синусоиде или другой форме сигнала.

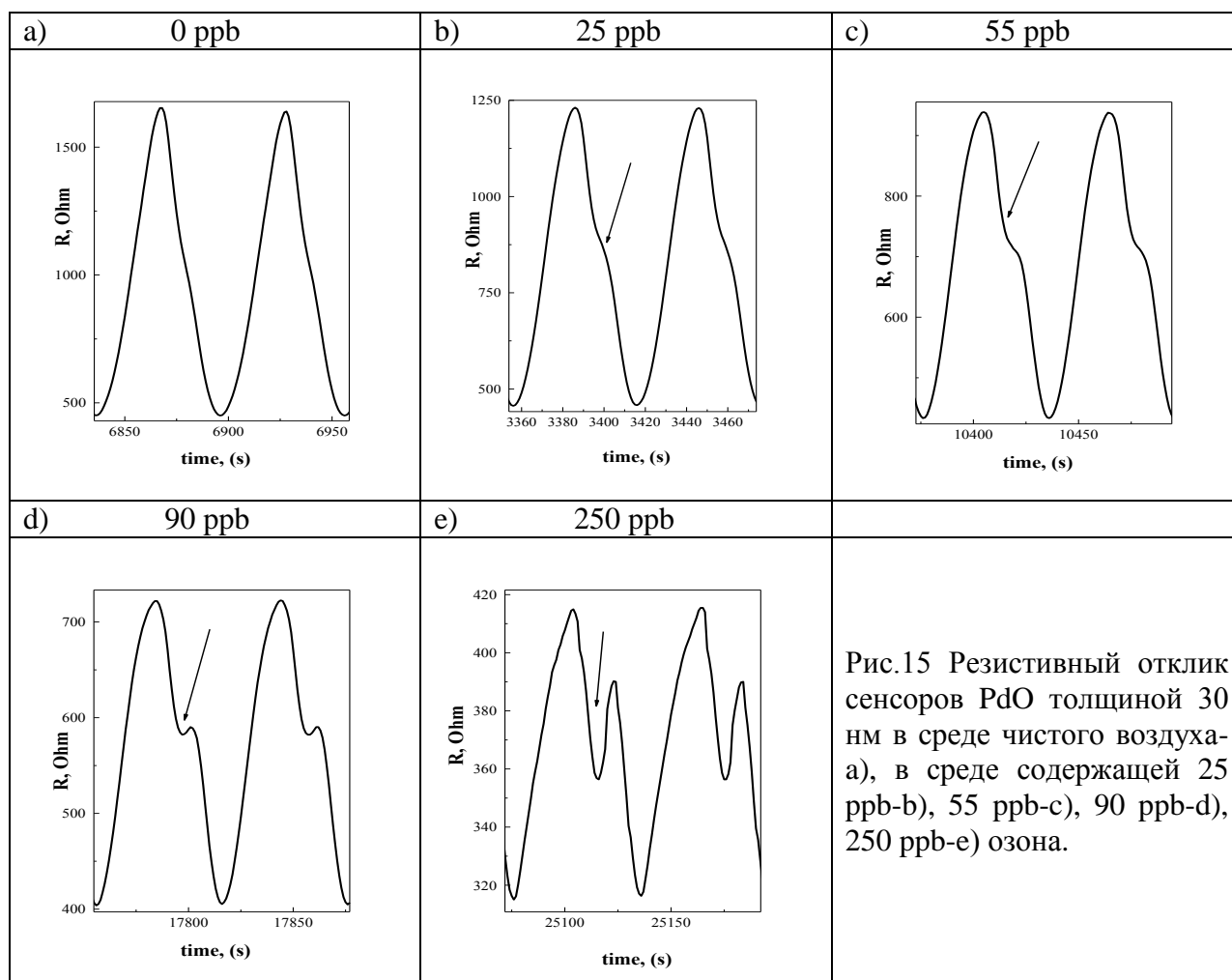
Суть режима термомодуляции связана с тем, что особенности (максимумы–минимумы) отклика сенсора специфичны для каждой изучаемой пары адсорбат (анализируемый газ) - адсорбент (материал сенсора). Температурнозависимый резистивный отклик связан с различными формами хемосорбции газовых молекул и атомов, их поверхностной концентрацией и другими причинами. Причем, если изменение температуры сенсора задано по некоторому закону, например, синусоидальному, то резистивный отклик может иметь существенно отличную от синусоиды форму.

Кроме того, режим термомодуляции позволяет решить еще несколько существенных проблем сенсоров. Например, плохой кинетики резистивного отклика, 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 первоначального отклика на анализируемый газ резко ухудшается. При термомодуляции 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 настоящей диссертации 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, 55, 90 и 250 ppb. На рисунке 14 представлены резистивный отклик сенсора в среде чистого воздуха и в озоне с указанными концентрациями.

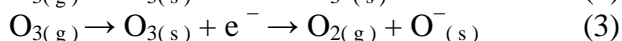
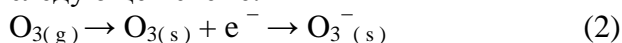


Далее рассмотрены детали резистивного отклика в эксперименте воздух-озон, а конкретно, форма термомодулированного резистивного отклика для каждой концентрации озона и для чистого воздуха. Температурный цикл 50-300-50 °С имел длительность 60 секунд.



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. Для кислорода известны следующие температурнозависимые зарядовые формы: $O_2^- (<100^\circ C)$; $2O^- (100-300^\circ C)$; $O^{2-} (>300^\circ C)$ (1).

Подобная температурная зависимость зарядовых форм наблюдается и для озона с учетом его физико-химических особенностей. Разложение озона на поверхностях происходит по следующей схеме:

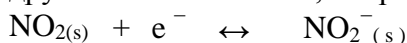


В отличие от хемосорбции кислорода, в этой схеме не определены температурные диапазоны, при которых на поверхности сенсора реализуются те или иные ионные формы кислорода. Перенос заряда по схеме (2) специфичен для хемосорбции озона. Такой формы хемосорбции нет для кислорода. Предположительно, именно 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 $O_3 \rightarrow O_2 + O$. Энергия Гиббса этой реакции имеет положительное значение $\Delta G_{298K} = 83,6$ кДж/моль. Молекула и атом кислорода в реакции разложения 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. 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 p-типа, поэтому при экстракции из него электронов резистивный отклик будет заключаться в уменьшении сопротивления сенсора.

Резистивный отклик сенсора в среде чистого воздуха, в общем виде, имеет тривиальный характер (рис.15a). Уменьшение температуры сенсора приводит к повышению его сопротивления. Основной вклад в резистивный отклик дает обычная для невырожденных полупроводников зависимость температура-сопротивление. Однако, с правой стороны графика наблюдается небольшой «наплыв». Мы предполагаем, что «наплыв» на графике резистивного отклика в чистом воздухе связан с хемосорбцией молекулярного кислорода по реакции $O_{2(s)} + e^-_{(s)} \leftrightarrow O^-_{2(s)}$ ($< 100^\circ C$) и $O_{2(s)} + 2e^-_{(s)} \leftrightarrow 2O^-_{(s)}$ ($100-300^\circ C$). Энергия сродства к электрону молекул кислорода (-0,87 эВ), 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 чистого кислорода по отношению к озону.

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. 16 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 $50-300-50^\circ C$ 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.

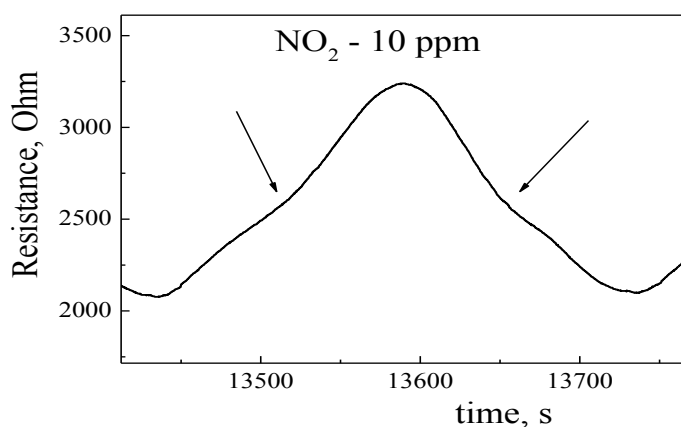


Рис. 16. Резистивный отклик сенсора PdO на 10 ppm NO_2 в режиме термомодуляции.

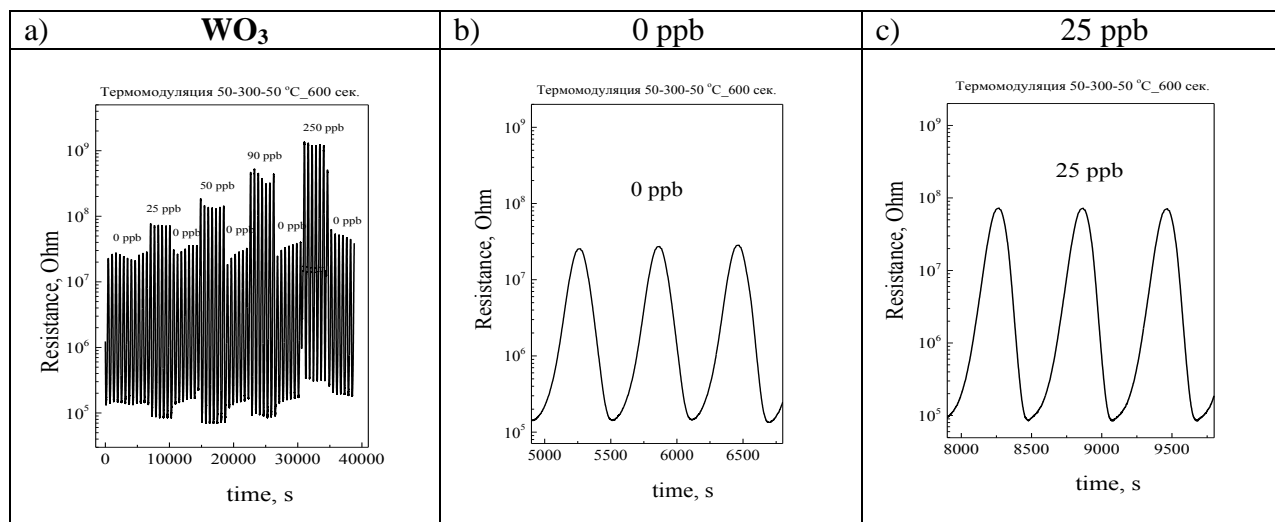
На рисунке 16 представлен график отклика сенсора в атмосфере воздуха с концентрацией 10 ppm NO_2 . Форма отклика сенсора в атмосфере чистого воздуха полностью

соответствует ранее рассмотренной (рис.15а). 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, но не форма резистивного 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 показали высокую чувствительности к озону. Это - WO_3 и 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 с последующим их окислением на воздухе. Тестирование полученных сенсоров проводилось в термомодулированном режиме работы сенсоров $50\text{-}300\text{-}50$ °C, период модуляции - 600 секунд, концентрация озона в воздухе $25\text{-}55\text{-}90\text{-}250$ ppb. Результаты тестирования приведены на рисунке 17-19. На графиках (17а, 18а, 19а) отображен общий вид резистивного отклика, по которому можно оценить величину отклика сенсоров на озон с различной концентрацией. Графики для отдельных периодов термомодуляции в чистом воздухе и с примесью озона приведенные на рис. 17-19. Они позволяют оценить конкретную форму резистивного отклика за один период $50\text{-}300\text{-}50$ °C.



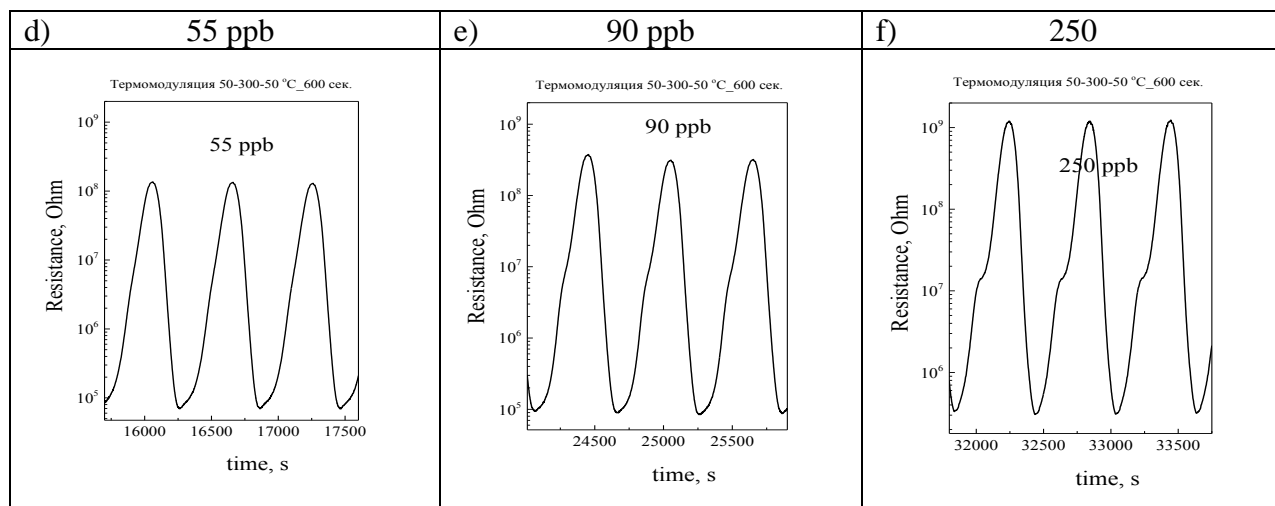


Рис. 17. Резистивный отклик сенсора WO_3 толщиной 30 нм в режиме термомодуляции 50-300-50 °C с периодом 600 секунд в чистом воздухе (0 ppb) и при концентрациях озона 25-55-90-250 ppb.

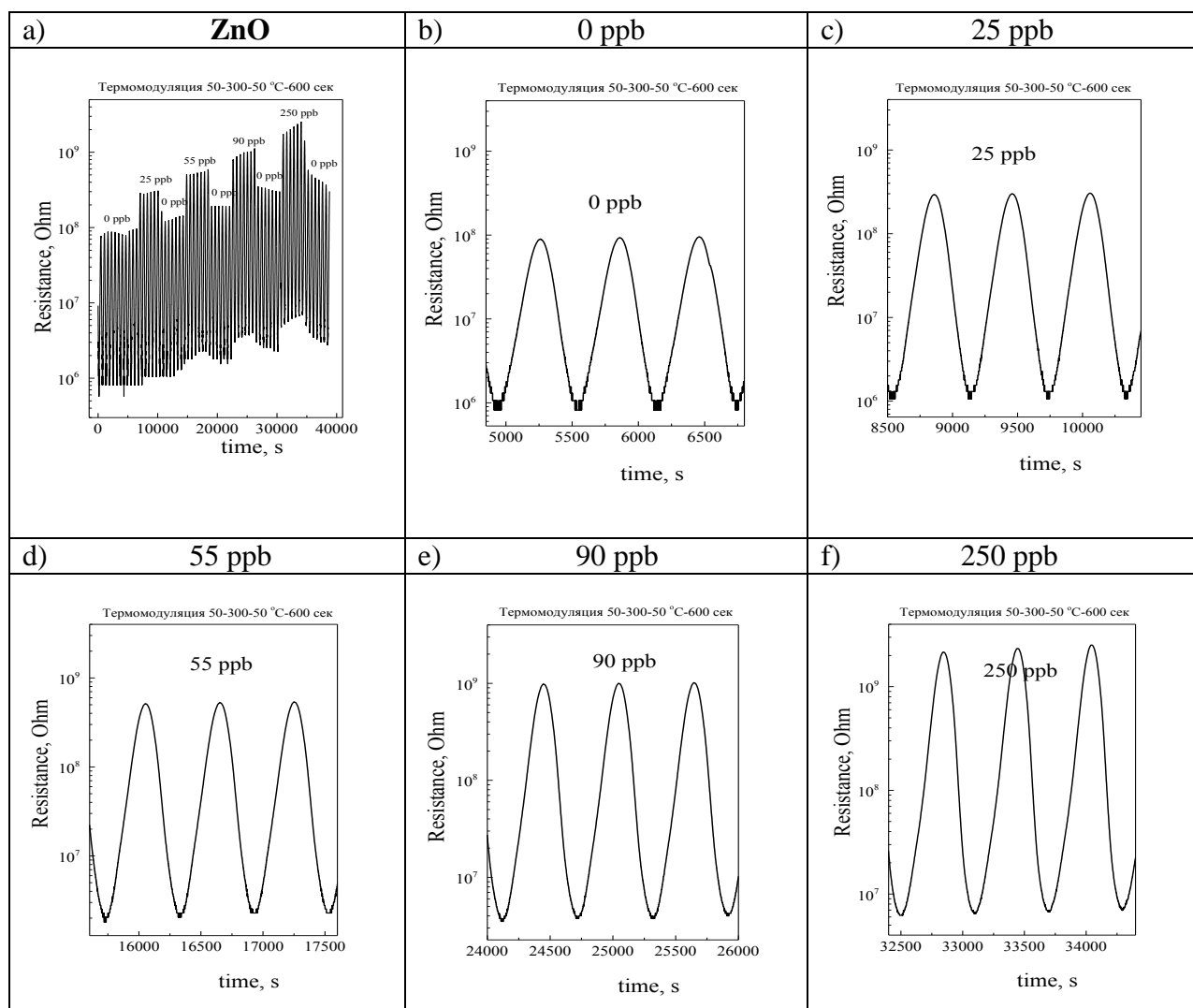


Рис. 18. Резистивный отклик сенсора ZnO толщиной 30 нм в режиме термомодуляции 50-300-50 °C с периодом 600 секунд в чистом воздухе (0 ppb) и при концентрациях озона 25-55-90-250 ppb.

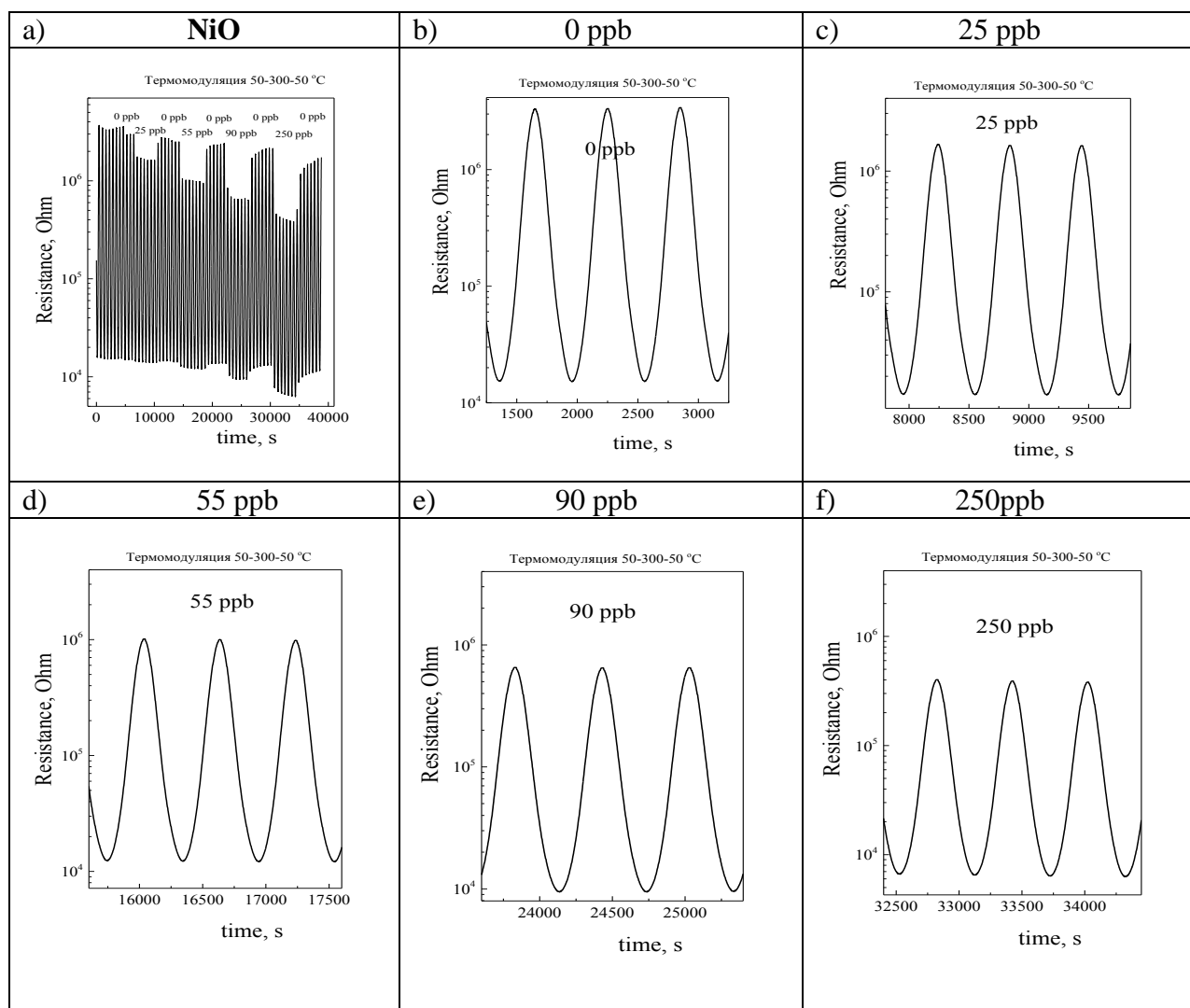


Рис.19. Резистивный отклик сенсора NiO толщиной 30 нм в режиме термомодуляции 50-300-50 °С с периодом 600 секунд в чистом воздухе (0 ppb) и при концентрациях озона 25-55-90-250 ppb.

Все протестированные сенсоры (рис. 17-19) показали высокую чувствительность к озону. Полупроводниковые сенсоры n-типа, как и ожидалось, реагировали на озон увеличивая своё сопротивление. Полупроводник p-типа (NiO), напротив, уменьшал своё сопротивление в присутствии озона, как и p-типа PdO.

При рассмотрении деталей формы отклика сенсоров (рис. 17) установлено, что отклик на озон сенсора ZnO имеет простую близкую к синусоиде форму без особенностей и перегибов во всем диапазоне концентраций озона от 0 до 250 ppb. Такую же простую синусоидальную форму без особенностей и перегибов имеет сенсор NiO (рис.19) во всем диапазоне концентраций озона. Форма отклика для ZnO и NiO в среде чистого воздуха (0 ppb) также не имеет никаких особенностей.

Форма отклика сенсора WO₃ на озон (рис.18) близка к синусоидальной при самой низкой концентрации озона 25 ppb. При больших концентрациях озона формируется особенность в виде минимума, но в отличие от PdO она образуется с левой стороны термомодулированного отклика. Форма отклика в среде чистого воздуха (0 ppb) не имеет никаких особенностей.

Таким образом, изменение формы отклика сенсоров WO₃, ZnO и NiO в присутствии различных концентраций озона существенно отличаются от аналогичного изменения формы отклика PdO (рис.15).

Полученные в этой работе данные могут быть использованы при составлении мультисенсорной системы, т.н. «электронного носа», которая в дальнейшем может быть обработана методами нейронных сетей, 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, WO₃, ZnO. Эти сенсоры имеют специфическую, отличающуюся друг от друга форму резистивного отклика на озон и могут обеспечить его селективный анализ после соответствующей матобработки.

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 рабочая температура тонко- и толстопленочных сенсоров при детектировании озона, лежащая в районе 150 °С. При этой температуре отмечается максимальный отклик сенсоров и приемлимая кинетика резистивного 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 специфические особенности 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 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, каждый из которых имеет свои специфические формы кривых термоотклика в озоне.

Список цитируемой литературы

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По теме научно-квалификационной работы опубликовано 5 статей в научных изданиях рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, входящих в базы данных 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 Moskaev, 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

Подписано в печать 29.04.2022. Формат 60x84/16

Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в типографии