

УДК 537.311.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ZnO:La ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПАРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г.А. ШАХАТУНИ*, В.М. АРУТЮНЯН, В.М. АРАКЕЛЯН,
М.С. АЛЕКСАНИЯН, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: gevshahkhatuni@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 марта 2019 г.)

В статье представлена импедансная спектроскопия как перспективный метод для исследования чувствительности газовых полупроводниковых сенсоров. Изготовлен сенсор на основе наноразмерной пленки ZnO , легированной 1 ат.% La, и исследована его чувствительность к парам перекиси водорода. Показаны преимущества импедансной спектроскопии по сравнению с исследованиями вольт–амперных характеристик.

1. Введение

Для обнаружения токсичных газов разработаны и используются различные датчики, в которых для регистрации наличия газа и определения его концентрации используется ряд физических методов на основе различных оптических, электрооптических, электрофизических, электрохимических и других явлений. Большинство из этих методов являются дорогостоящими, сложными и трудоемкими, требующими серьезного оборудования и профессионального обслуживания. Методы, использующие электрофизические и электрохимические явления, сравнительно просты и значительно дешевле [1].

Тонкопленочные полупроводниковые металлоксидные датчики широко распространены и используются в разных областях уже в течение нескольких десятилетий для обнаружения различных газов [2]. При использовании этих датчиков обычно измеряется изменение электрического сопротивления, обусловленное химическим взаимодействием воздействующего газа с кислородом, адсорбированным на поверхности датчика [3–5]. Однако адсорбция некоторых опасных газов не всегда сопровождается значительным изменением сопротивления, что ограничивает отклик датчика к данному газу и возможность его использования. В последнее время найдено, что отклик этих датчиков может

оказаться значительно выше, если вместо активного измерять реактивное сопротивление. Кроме этого, такие измерения создают дополнительную возможность для применения импеданса и его частотной зависимости для понимания и интерпретации происходящих физико-химических процессов [6,7].

Ранее нами были исследованы сенсоры на основе полученных различными методами (золь-гель технология, гидротермальный синтез, магнетронное напыление) тонких пленок ZnO и SnO₂ для обнаружения ряда газов (например, паров толуола, формальдегида, аммиака, перекиси водорода) [8–10]. Эти работы, основанные на регистрации изменения электрического сопротивления датчиков под действием воздействующего газа при разных температурах, показали перспективность разработки на основе тонких пленок ZnO и SnO₂ чувствительных к парам перекиси водорода сенсоров [11–13].

Перекись водорода (H₂O₂) используется в различных областях медицины, фармакологии, пищевой и текстильной промышленности из-за ее антибактериальных свойств, низкой токсичности и экологической чистоты (продукты ее разложения нейтральны - вода и кислород). Однако при определенных условиях (например, в присутствии переходных металлов) H₂O₂ может очень быстро разлагаться и при больших концентрациях стать взрывоопасной. При превышении предельно допустимой концентрации H₂O₂ опасна и для здоровья человека. Поэтому важное значение имеет правильный выбор концентрации H₂O₂ в процессе стерилизации технологических поверхностей оборудования, а также контроль за содержанием H₂O₂ в окружающем воздухе после завершения дезинфекционного цикла. Разработка и производство чувствительных датчиков, способных определять концентрацию H₂O₂ в окружающей среде, является актуальной проблемой, важной для химиков, медиков, промышленных инженеров и других. Работы в этом направлении проводятся во многих лабораториях мира [14–20].

Целью данной работы является изготовление сенсора на основе ZnO, легированного 1 ат.% La, исследование его чувствительности к парам перекиси водорода методом спектроскопии электрического импеданса и сравнение полученных результатов с результатами исследований вольт-амперных характеристик.

2. Методика эксперимента

Нами был изготовлен сенсор на основе тонкой пленки ZnO:La, полученной методом высокочастотного магнетронного напыления. Для этого методом твердофазной реакции была синтезирована керамическая мишень из ZnO, легированного 1 ат.% La [16]. Порошки исходных окислов (ZnO и La₂O₃) взвешивались в соответствующих количествах и тщательно перемешивались. Спрессованная из этой смеси таблетка была подвергнута термообработке в

программируемой печи Nabertherm HT 04/16 с контроллером C42. Следующая программа была выбрана для отжига: подъем температуры от комнатной до 1300°C в течении 3 часов, выдержка при 1300°C в течении 4 часов, понижения до комнатной температуры в течении 3 часов. Затем синтезированная керамическая мишень подвергалась механической обработке для устранения поверхностных дефектов. Таким образом была изготовлена керамическая плоскопараллельная мишень диаметром 40 мм и толщиной 2мм.

Газочувствительная наноразмерная тонкая пленка ZnO:La была получена методом высокочастотного магнетронного напыления с использованием синтезированной полупроводниковой мишени n-типа. В качестве для подложки сенсора использовалась мультисенсорная платформа (TESLABLATNÁ), на которой были созданы нагреватель и датчик температуры, покрытые слоем изолирующего стекла. Мощность высокочастотного магнетронного генератора была равна 60 Вт. Температура подложки во время напыления была 200°C, продолжительность процесса напыления составляла 20 минут. На поверхность полупроводникового слоя методом ионно-плазменного напыления наносились каталитические частицы палладия. Время осаждения составляло 3 секунды. Когда на активную область платформы наносится газочувствительная пленка, мультисенсорная платформа превращается в газовый сенсор. На последнем этапе сенсорную структуру отжигали на воздухе при температуре 250°C в течение 3 часов для получения однородных пленок, устранения механических напряжений и улучшения стабильности сенсора.

Как уже отмечалось, работа сенсора основана на изменении проводимости газочувствительного полупроводникового слоя под воздействием газа из-за обмена зарядом между молекулами полупроводниковой пленки и адсорбированного газа. Для полупроводника n-типа при взаимодействии с восстанавливающим газом имеет место увеличение проводимости, а в случае окисляющего газа - уменьшение проводимости. Для полупроводника p-типа наблюдаются противоположные эффекты - увеличение проводимости в присутствии окисляющего газа и уменьшение проводимости в случае восстанавливающего газа. Как известно, на поверхности полупроводниковых пленок имеются такие ионы, как O_2^- , O^- и O^{2-} , возникающие при захвате адсорбированным на поверхности кислородом O_2 (ads) (реакция 1) электронов из приповерхностного слоя полупроводника (реакции 2–4):



Между этими поверхностными формами кислорода и молекулами регистрируемого газа имеет место обмен зарядами. В частности, в присутствии паров H_2O_2 (которые являются окисляющим газом) происходит реакция между адсорбированным на поверхности полупроводника кислородом и молекулами H_2O_2 . Вначале на поверхности полупроводника молекулы перекиси водорода расщепляются на молекулы воды и кислорода (реакция 5), затем молекулы кислорода берут электроны из решетки, превращаясь в ионы кислорода (реакция 6):



В результате такого обмена электронами происходит изменение сопротивления сенсора, которое и регистрируется как отклик сенсора при его исследовании методом измерения активного сопротивления (в нашем случае это метод измерения вольт–амперной характеристики сенсора). При этом отклик сенсора (S) определяется как отношение сопротивления датчика при наличии в воздухе воздействующего газа (R_{gas}) к сопротивлению в воздухе (R_{air}) без воздействующего газа:

$$S = R_{\text{gas}} / R_{\text{air}}. \quad (7)$$

Нами были проведены измерения вольт–амперных характеристик изготовленного нами сенсора на основе $\text{ZnO}:\text{La}$. Измерения проводились при различных температурах нагрева рабочего тела. Концентрация паров перекиси водорода равнялась 100 ppm.

При исследовании методом измерения вольт–амперных характеристик отношение (7) может быть заменено на отношение токов, проходящих через сенсор в отсутствии и при наличии в воздухе воздействующего газа:

$$S = I_{\text{air}} / I_{\text{gas}}. \quad (8)$$

Нами проведены также исследования чувствительности к парам перекиси водорода изготовленного сенсора на основе $\text{ZnO}:\text{La}$ методом импедансной спектроскопии. Измерения комплексного импеданса сенсора проводились с помощью потенциостата Wonatech Zive SP1 (Korea). Исследования импеданса проводились в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц при рабочей температуре 240°C.

При измерении методом импедансной спектроскопии отклик сенсора рассчитывается как отношение

$$S_{Z''} = Z''_{\text{gas}} / Z''_{\text{air}}. \quad (9)$$

где Z''_{gas} и Z''_{air} – значения мнимых компонент комплексного импеданса на определенной частоте в присутствии газа и при его отсутствии в воздухе, соответственно.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Чувствительность изготовленного нами сенсора на основе ZnO:Лак парам перекиси водорода была исследована двумя методами: измерениями вольт-амперных характеристик (ВАХ) и импедансной спектроскопии. Результаты измерения ВАХ сенсора при различных рабочих температурах при отсутствии и при наличии паров перекиси водорода приведены на рис.1. Измерения проведены при температурах нагрева подложки, превышающих 100°C. Выбор рабочей температуры обусловлен тем, что при температурах меньше 100°C характеристики сенсора не стабильны, а верхний температурный предел обусловлен особенностями подложки и контактов. Во всех случаях измеренная ВАХ линейная.

Результаты расчётов чувствительности сенсора на основе ZnO:La из полученных ВАХ согласно соотношению (8) представлены на рис.2 в виде зависимости чувствительности от рабочей температуры.

Исследования ВАХ показали, что достаточную чувствительность к парам перекиси водорода сенсор на основе ZnO:La проявляет при температурах выше 200°C. Поэтому именно при этих температурах были проведены исследования чувствительности методом импедансной спектроскопии.

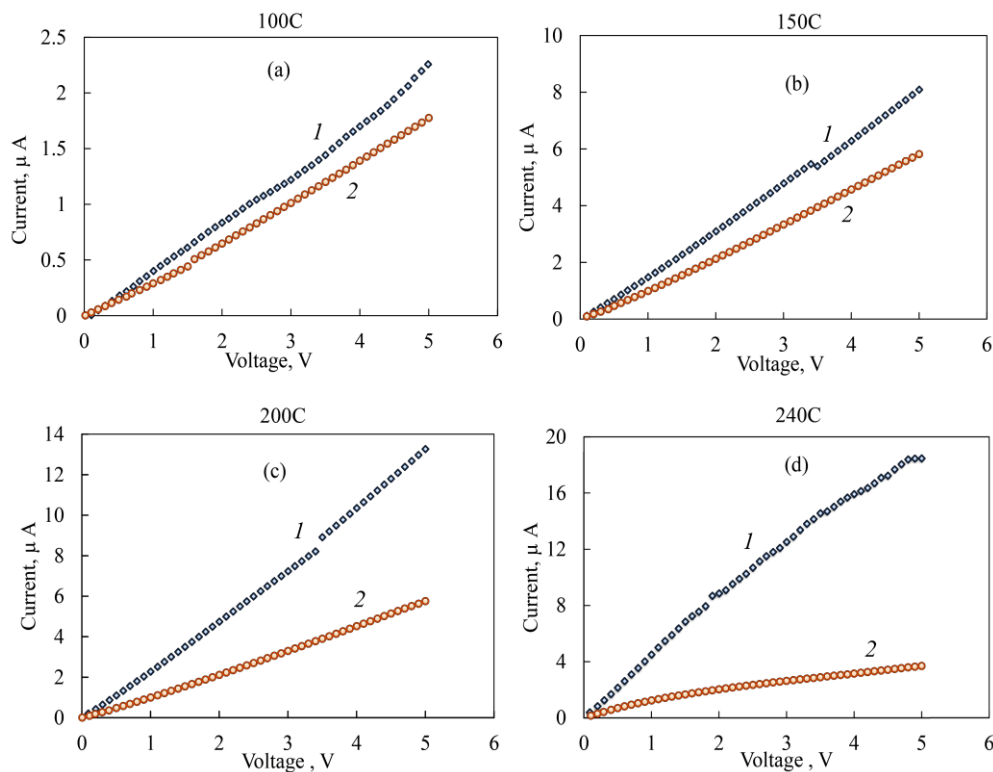


Рис.1. ВАХ сенсора при различных рабочих температурах подложки: (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 240°C (1 – воздух, 2 – перекись водорода). Концентрация паров перекиси водорода 100 ppm.

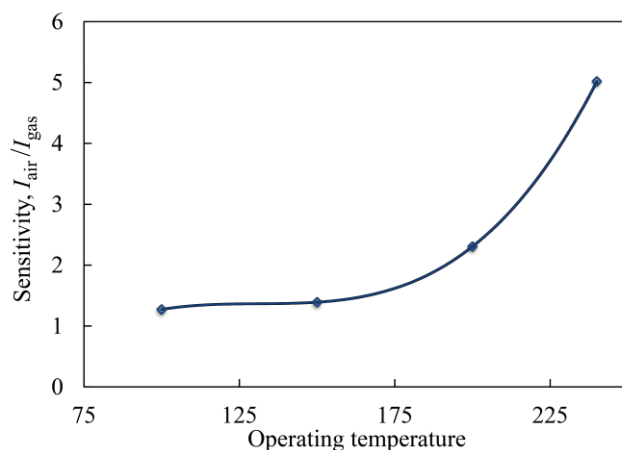


Рис.2. Зависимость чувствительности сенсора на основе ZnO:La от температуры рабочего тела.

Импедансная спектроскопия позволяет понять, какие физические и химические процессы влияют на электронное поведение полупроводниковых металлоксидов, используемых в газовых сенсорах. Однако исследователи нечасто прибегают к этому методу ввиду сложности правильной интерпретации данных. Измерения на постоянном токе (DC) дают информацию о чувствительности, селективности, временах отклика и восстановления сенсора. Измерения на переменном токе (AC) позволяют получить ту же информацию и дополнительно позволяют количественно отдельно определить вклады в отклик объема и поверхностных состояний, вклады границ зерен, контактов, подложки и т.д. Кроме этого, с помощью импедансной спектроскопии можно получить важную информацию об изменении высоты и ширины межзернового потенциального барьера, о концентрации доноров при различных температурах [21,22].

Наиболее распространенным методом, позволяющим связать измеренные данные комплексного импеданса с реальной физической системой, является метод эквивалентных электрических схем [6,7]. Этот метод заключается в моделировании эквивалентной электрической цепи, импеданс которой совпадает с импедансом исследуемой структуры. Основным недостатком этого метода является то, что одна и та же импедансная характеристика может быть получена соединением идеальных элементов, используемых в эквивалентной электрической схеме, различными способами. Чтобы правильно выбрать эквивалентную электрическую схему, при разработке модели следует учитывать как данные измерений комплексного импеданса, так и физико-химические характеристики исследуемой системы.

Результаты исследований комплексного импеданса ZnO:La сенсора при температуре 240°C представлены на рис.3 в виде диаграмм Найквиста. Измерения

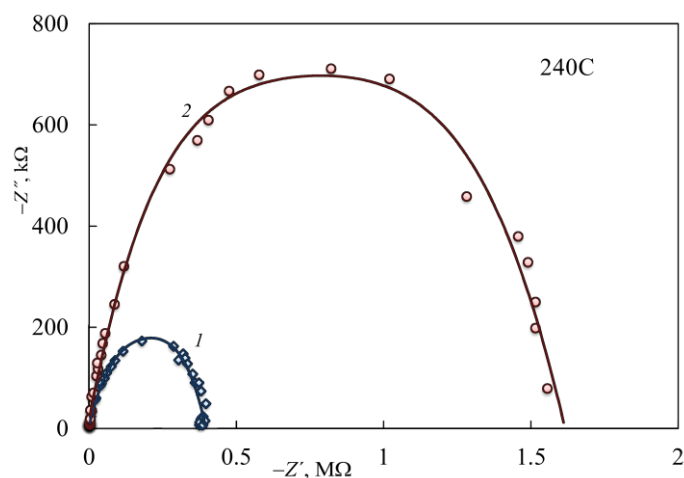


Рис.3. Диаграммы Найквиста для ZnO:La сенсора. Концентрация в воздухе паров перекиси водорода 100 ppm (1 – воздух, 2 – перекись водорода). Рабочая температура нагрева сенсора 240°C.

проведены как в воздухе, так и при наличии паров перекиси водорода (100 ppm). Форма полученных кривых Найквиста позволяет предположить, что исследуемая структура может быть смоделирована эквивалентной электрической схемой, содержащие параллельные RC цепочки.

Мы использовали эквивалентную электрическую схему, приведенную на рис.4. Значения параметров схемы были смоделированы с помощью программы Zman 2.3.2, и приведены в таблице.

Наличие в эквивалентной электрической цепи двух последовательно соединённых RC цепочек говорит о необходимости рассмотрения двух процессов переноса заряда: в объёме самих зерен и на границах зерен. Это означает, что полный импеданс сенсора равен сумме вкладов двух процессов в разных областях: во внутренних областях зерен (описывается $R_g C_g$ цепочкой) и на границах зерен (описывается $R_{gb} C_{gb}$ цепочкой) [6,7].

Как уже отмечалось, чувствительность сенсора при исследовании методом импедансной спектроскопии определялась согласно (9) как отношение

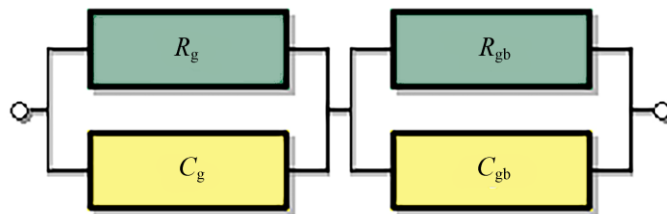


Рис.4. Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования исследуемого сенсора.

Значения элементов эквивалентной электрической цепи

	Воздух	Перекись водорода
$R_g(k\Omega)$	43.385	594.646
$C_g(pF)$	43.596	35.703
$R_{gb}(k\Omega)$	346.243	958.269
$C_{gb}(pF)$	30.372	58.482

величин мнимых компонент комплексного импеданса, измеренных при наличии в воздухе паров перекиси водорода и без них. Результаты этих расчётов показывают, что определенная таким образом чувствительность зависит от частоты (рис.5).

Известно, что при высоких частотах больший вклад в импеданс дают емкостные характеристики, относящийся к объёму зерен, а при низких частотах превалирует роль поверхностей зерен [23–26]. Рис.5 показывает, что при низких частотах чувствительность к парам перекиси водорода намного выше, чем при больших частотах. Поэтому можно сделать вывод, что основной вклад в чувствительность вносят процессы, связанные с поверхностными состояниями.

Сравнение результатов исследований чувствительности сенсора методами ВАХ и импедансной спектроскопии (рис. 2 и 5) показывают, что с точки зрения регистрации наличия газа в воздухе метод исследования комплексного импеданса не уступает методу измерения ВАХ. Вместе с тем импедансная спектроскопия позволяет получить значительно больше информации о строении исследуемой структуры и протекающих в ней процессах, что позволит оптимизировать характеристики сенсора.

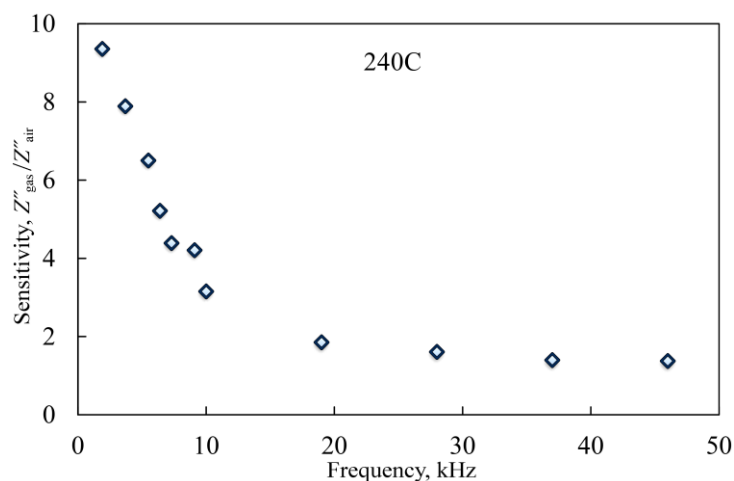


Рис.5. Зависимость чувствительности сенсора, определенной методом импедансной спектроскопии, от частоты.

4. Заключение

Изготовлен сенсор для обнаружения паров перекиси водорода, газочувствительным слоем которого является наноразмерная пленка ZnO, легированного 1 ат.% La, полученная методом высокочастотного магнетронного напыления. Рабочая температура нагрева подложки изготовленного сенсора $\sim 240^{\circ}\text{C}$, что ниже известных литературных значений. Исследования чувствительности ZnO:La сенсора к парам перекиси водорода при их концентрации 100 ppm проводились методами измерения вольт-амперных и импедансных характеристик. Рассчитанные значения чувствительности в обоих методах одного порядка (~ 5). На основе анализа частотных характеристик комплексного импеданса определена эквивалентная электрическая схема исследуемой структуры и рассчитаны ее параметры. Определенная с помощью импедансной спектроскопии эквивалентная электрическая схема исследуемой структуры позволила выявить, что основной вклад в чувствительность сенсора дают поверхностные состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V. Aroutiounian.** Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 1145 (2007).
2. **A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, A.H. Arakelyan, K.J. Touryan, J.A. Turner.** Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 4101 (2007).
3. **M. Breedon, M.J.S. Spencer, I. Yarovsky.** J. Phys. Chem. C, **114**, 16603 (2010).
4. **S. Tian, Y. Zhang, D. Zeng, H. Wang, N. Li, C. Xie, C. Pan, X. Zhao.** Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 27437 (2015).
5. **Q. Yuan, Y.P. Zhao, L. Li, T. Wang.** J. Phys. Chem. C, **113**, 6107 (2009).
6. **J.M. Rheaume, A.P. Pisano.** Ionics (Kiel), **17**, 99 (2011).
7. **F. Schipani, D.R. Miller, M.A. Ponce, C.M. Aldao, S.A. Akbar, P.A. Morris.** Rev. Adv. Sci. Eng., **5**, 86 (2016).
8. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 31 (2018).
9. **H. Zakaryan, V. Aroutiounian.** Proc. NAS RA. Phys., **52**, 227 (2017).
10. **L. Zhu, W. Zeng.** Sensors Actuators A Phys., **267**, 242 (2017).
11. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 281 (2018).
12. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha.** Sensors & Transducers, **213**, 46 (2017).
13. **G.H. Shahkhatuni, V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan.** Armen. J. Phys., **11**, 153 (2018).
14. **W. Chen, S. Cai, Q.-Q. Ren, W. Wen, Y.-D. Zhao.** Analyst, **137**, 49 (2012).
15. **S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, F. Hu.** Microchim. Acta, **180**, 15 (2013).
16. **D.V. Adamchuck, V.K. Ksenevich, N.I. Gorbachuk, V.I. Shimanskij.** Devices Methods Meas., **7**, 312 (2016).

17. C.-C. Hsu, Y.-R. Lo, Y.-C. Lin, Y.-C. Shi, P.-L. Li, C.-C. Hsu, Y.-R. Lo, Y.-C. Lin, Y.-C. Shi, P.-L. Li. *Sensors*, **15**, 25716 (2015).
18. A.A. Ensafi, F. Rezaloo, B. Rezaei. *Sensors Actuators B Chem.*, **231**, 239 (2016).
19. J. Oberländer, P. Kirchner, H.-G. Boyen, M.J. Schöning. *Phys. status solidi*, **211**, 1372 (2014).
20. F. Pogacean, C. Socaci, S. Pruneanu, A.R. Biris, M. Coros, L. Magerusan, G. Katona, R. Turcu, G. Borodi. *Sensors Actuators B Chem.*, **213**, 474 (2015).
21. N. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 8993 (2011).
22. Ö. Ertek Güldalı, E. Şentürk, İ. Okur. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27**, 10192 (2016).
23. A. Labidi, C. Jacolin, M. Bendahan, A. Abdelghani, J. Gu, K. Aguir, M. Maaref. *Sensors Actuators B Chem.*, **106**, 713 (2005).
24. S.P. Choudhury, D. Bhattacharjee. *Surf. Rev. Lett.*, **25**, 1 (2018).
25. M. Schüller, T. Sauerwald, A. Schütze. *J. Sensors Sens. Syst.*, **3**, 213 (2014).
26. F.S. Fedorov, A.S. Varezchnikov, I. Kiselev, V. V. Kolesnichenko, I.N. Burmistrov, M. Sommer, D. Fuchs, C. Kübel, A.V. Gorokhovskiy, V.V. Sysoev. *Anal. Chim. Acta*, **897**, 81 (2015).

ԶՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՄԱՆ ZnO:La ՏՎԻՉԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՄՊԵԴԱՆՍՍԱՅԻՆ ՍՊԵԿՏՐԱՍԿՈՊԻԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ.Հ. ՇԱՀԽԱԹՈՒՆԻ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ.Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Հոդվածում ներկայացված է իմպեդանսային սպեկտրոսկոպիան որպես կիսահաղորդչային սենսորների հետազոտման հեռանկարային մեթոդ: Պատրաստվել է 1 ատ.% La լեգիրացված ZnO-ի նանոչափային թաղանթի հիման վրա սենսոր և ուսումնասիրվել է նրա զգայունությունը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների նկատմամբ: Ցույց է տրվել իմպեդանսային սպեկտրոսկոպիայի առավելությունները վոլտամպերային բնութագրերի հետազոտությունների համեմատ:

INVESTIGATION OF SENSOR MADE OF ZnO:La FOR DETECTION OF HYDROGEN PEROXIDE VAPOURS BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

G.H. SHAHKHATUNI, V.M. AROUTIOUNIAN, V.M. ARAKELIAN,
M.S. ALEKSANYAN, G.E. SHAHNAZARYAN

Impedance spectroscopy is presented as promising method for investigation of semiconductor sensors. The sensor made of nanosize film ZnO doped with 1% La was manufactured and investigated its sensitivity to hydrogen peroxide vapours. The advantages of impedance spectroscopy compared with studies of current-voltage characteristics are shown.