

## **ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ НА ВОЛЬТ-ЕМКОСТНУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ $\text{SnO}_2:\text{Co}$ СЕНСОРА ПАРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

М.С. АЛЕКСАНИЯН\*, А.Г. САЮНЦ, А.А. ЗАКАРЯН, В.М. АРУТЮНЯН,  
В.М. АРАКЕЛЯН, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 января 2020 г.)

Синтезирована методом твердофазной реакции керамическая мишень на основе металлооксида  $\text{SnO}_2$ , легированного кобальтом. Мишень использовалась в процессе высокочастотного магнетронного распыления. Была осаждена тонкая  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  пленка, проявляющая чувствительность к парам перекиси водорода. Были проведены измерения вольт-емкостных характеристик  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  сенсора при наличии в среде паров перекиси водорода при одновременном воздействии на сенсор ультрафиолетовых лучей при комнатной температуре. Показано, что чувствительность  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  пленки увеличивается примерно в 1.6 раза при воздействии на нее ультрафиолетовых лучей.

### **1. Введение**

Перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – бесцветная слабокислая жидкость, которая в основном используется в виде водного раствора. Низкая себестоимость и превосходные дезинфицирующие свойства позволяют широко использовать перекись водорода в промышленности. В частности,  $\text{H}_2\text{O}_2$  используется в качестве отбеливателя для масел, меха, кожи, бумаги и других веществ. Перекись водорода используется в качестве дезинфицирующего и стерилизующего средства для промышленных и бытовых сточных вод.  $\text{H}_2\text{O}_2$  также может быть использована в качестве антисептического и антибактериального средства в медицине и фармацевтике. Перекись водорода удобно использовать для стерилизации стоматологических и хирургических инструментов, а также контактных линз. Пары  $\text{H}_2\text{O}_2$  используются также в фармацевтике для очистки среды от бактерий [1–5].

Характеристики газовых сенсоров перекиси водорода обсуждены в обзоре [6]. Сенсоры паров перекиси водорода используются также в системах диагностики различных заболеваний. В состав выдыхаемого человеком воздуха входят много не стабильных, летучих соединений (окись азота, ацетон, спирт и др.), а также более устойчивые соединения (перекись водорода, нитриды,

хлориды и др.). У здоровых людей концентрация стабильных соединений в выдыхаемом воздухе чрезвычайно мала. Однако, их количество резко увеличивается, если человек страдает каким-нибудь заболеванием. Например, при хроническом воспалении легких лейкоциты в крови человека вырабатывают ферменты (перекись водорода и другие соединения) для уничтожения существующих бактерий [7–12]. Избыточные концентрации перекиси водорода в выдыхаемом человеком воздухе указывают на то, что пациент страдает бронхиальной астмой и хронической обструктивной болезнью легких. Используя сенсор для обнаружения паров перекиси водорода, можно спроектировать систему для диагностики легочных заболеваний, которая позволит бесконтактным методом выявить наличие в организме указанных заболеваний [13]. Вместе с тем, перекись водорода относится к категории опасных для человека веществ с определенной предельно допустимой концентрацией. Концентрированные растворы  $H_2O_2$  могут вызвать раздражение глаз, горла, дыхательных путей и кожи. Поэтому при таком широком использовании перекиси водорода необходимость обеспечения системами для обнаружения паров  $H_2O_2$  и в точном измерении их концентрации является актуальной проблемой.

Для обнаружения паров перекиси водорода и измерения их концентрации существует ряд методов и устройств таких, как инфракрасная спектрофотометрия, рамановская спектроскопия, колориметрические индикаторы, спектрометры ионной подвижности и масс-спектрометры, соединенные с газовыми хроматографами, оптические сенсоры, электрохимические сенсоры, электролитические сенсоры на полевых транзисторах на основе структур металл/оксид/полупроводник, резистивные сенсоры на основе полупроводниковых металлооксидов и др. [14–18]. Наибольший интерес сегодня вызывают металлооксидные резистивные газовые сенсоры, имеющие низкую стоимость, простую технологию изготовления, высокие чувствительность и селективность, хорошую временную стабильность параметров и т. д.

Отметим, что двуокись олова ( $SnO_2$ ) представляет собой полупроводниковый металлооксид n-типа, широко используемый в металлооксидных резистивных сенсорах в качестве газочувствительного элемента.  $SnO_2$  имеет низкую стоимость, химическую и временную стабильность, а также не токсичен. Однако, чистая двуокись олова имеет большое сопротивление и проявляет очень слабые чувствительность и селективность по отношению к восстанавливающим и окисляющим газам. Для улучшения параметров этого материала в зависимости от типа воздействующего газа проводится легирование  $SnO_2$  соответствующей примесью, что значительно улучшает газочувствительность сенсора [19–23].

Резистивные сенсоры в основном работают при высоких температурах подогрева подложки, что увеличивает энергопотребление сенсора и уменьшает

возможности его функционирования во взрывоопасной среде. Существует ряд способов снижения рабочей температуры подложки сенсоров, однако наиболее предпочтительным является освещение активной поверхности сенсора ультрафиолетовым (УФ) излучением. УФ лучи генерируют в полупроводнике электронно-дырочные пары, что приводит к значительному уменьшению сопротивления полупроводника, и, с другой стороны, эти лучи стимулируют протекание на поверхности полупроводник - газ соответствующих химических реакций. В результате газочувствительность сенсора значительно увеличивается при комнатной температуре и дополнительный нагрев чувствительного элемента сенсора не требуется [24–26].

Обычно в литературе исследуется влияние фотоактивации на вольт-амперную характеристику химических сенсоров, изготовленных из различных металлоксидов и их гетеропереходов. В данной работе впервые представлены результаты исследования влияния ультрафиолетовых лучей на вольт-емкостную характеристику сенсора для обнаружения им в окружающей среде паров перекиси водорода. Газочувствительным элементом изготовленного сенсора является полученная методом высокочастотного магнетронного распыления тонкая наноструктурная пленка на основе легированной кобальтом  $\text{SnO}_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Керамическая мишень  $\text{SnO}_2 + 2\text{ат.}\% \text{Co}$  была синтезирована методом твердофазной реакции [14]. Тонкие наноструктурные пленки были осаждены на оксидно-алюминиевую подложку (Multi-Sensor-Platform, TESLA BLATNÁ) методом высокочастотного магнетронного распыления, используя синтезированную керамическую мишень. На поверхности оксидно-алюминиевой подложки располагаются платиновые гребенчатые омические контакты, окруженные нагревателем из Pt1000. Здесь также установлен датчик температуры. Нагреватель и датчик температуры покрыты стеклянным изолирующим слоем. После осаждения на активную поверхность подложки газочувствительной  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  пленки подложка превращается в сенсор паров перекиси водорода. В процессе напыления тонких наноструктурных пленок мощность высокочастотного магнитного генератора равнялась 60 Вт, температура подложки 200 °С, а длительность процесса распыления составляла 15 минут. Известно, что частицы благородных металлов могут действовать как катализаторы на поверхности оксида металла [27]. Для улучшения газочувствительности пленки и повышения скорости протекания реакций на активную поверхность пленки наносились каталитические частицы палладия Pd методом ионноплазменного напыления. Длительность процесса осаждения каталитических частиц палладия составляла 3 секунды. На заключительном этапе изготовления структура подвергалась термообработке на воздухе при 350 °С в течение 4 часов для получения однородной

пленки, устранения механических напряжений и улучшения стабильности параметров сенсора.

На чувствительность и быстродействие сенсора в значительной степени влияет толщина газочувствительной пленки. Используя профилометр Alpha-Step D-300 (KLA Tencor), была измерена толщина изготовленной нами пленки  $\text{SnO}_2:\text{Co}$ . Она составляла около 140 нм (рис.1).

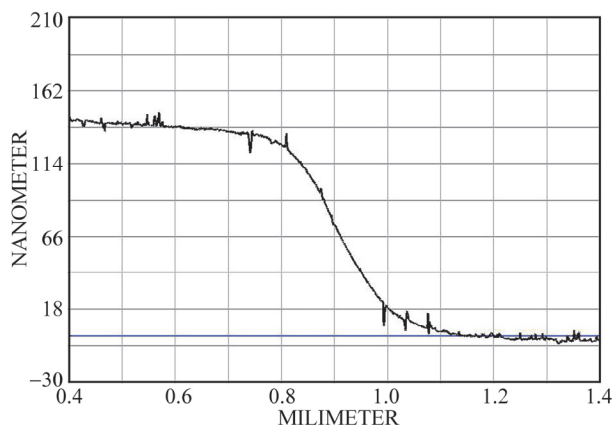


Рис.1. Результат измерения толщины  $\text{SnO}_2 + 2\text{ат.}\% \text{Co}$  пленки.

Вольт-емкостные характеристики изготовленного сенсора были измерены с помощью системы Keithley 4200-SCS (Semiconductor Characterization System). Прикладываемое к образцу во время измерения постоянное напряжение изменялось в пределах от  $-1 \text{ В}$  до  $1 \text{ В}$ , амплитуда переменного напряжения составляла  $30 \text{ мВ}$ , измерения проводились на частоте  $10 \text{ МГц}$ . Измерения вольт-емкостных характеристик были проведены в специальной измерительной камере, в которой на расстоянии  $1 \text{ см}$  от исследуемого образца был расположен испускающий ультрафиолетовые лучи светодиод (LED) RC35E6-UIE-AR, интенсивно освещающий поверхность исследуемого образца УФ лучами с длиной волны  $365 \text{ нм}$ . Вольт-емкостные характеристики  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  сенсора были измерены при комнатной температуре без ультрафиолетового воздействия и при его воздействии, при отсутствии и при наличии в окружающем воздухе различных концентраций паров перекиси водорода. Чувствительность сенсора  $S = C_{\text{воздух}}/C_{\text{газ}}$  определялась как отношение высокочастотной емкости сенсора в чистом воздухе к высокочастотной емкости сенсора при наличии в воздухе действующего газа.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Вольт-емкостные характеристики исследуемого  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  сенсора вначале для сравнения были измерены без освещения активной поверхности. Эти исследования были проведены при комнатной температуре (без нагрева

газочувствительного пленки) в воздухе и при наличии в окружающей среде паров перекиси водорода с концентрацией 100 ppm (рис.2). Как видно из рис.2, высокочастотная емкость пленки без УФ освещения величина положительная и составляет порядка нескольких десятков пикофард. Полученная кривая вольт-емкостной зависимости и емкостные пределы (30–40 пФ) являются характерными для резистивных сенсоров, электрические характеристики которых в значительной степени зависят от поверхностного заряда. Была получена также вольт-емкостная кривая пленки  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  без воздействия УФ лучей при концентрации 100 ppm паров перекиси водорода в воздухе. Как видно, максимальная чувствительность сенсора к парам перекиси водорода при 100 ppm концентрации без воздействия УФ лучей довольно мала ( $S \sim 1.074$ ).

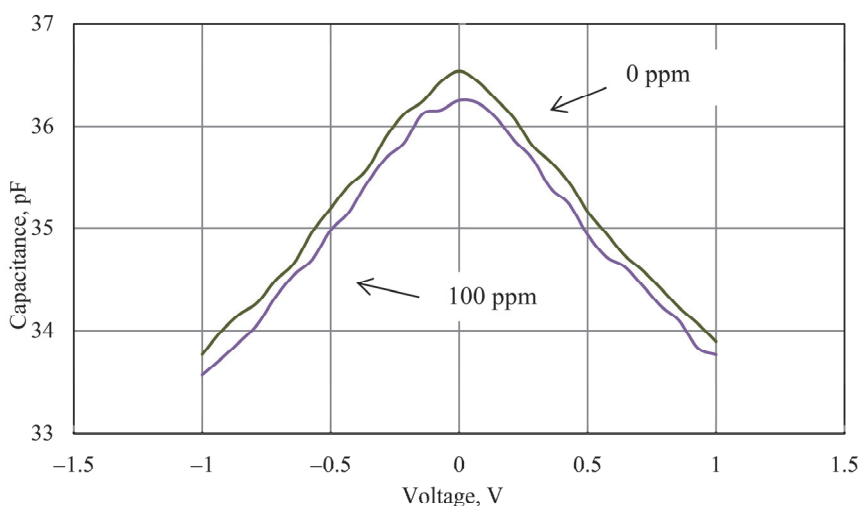


Рис.2. Вольт-емкостные характеристики пленки  $\text{SnO}_2 + 2 \text{ ат.}\% \text{ Co}$  в отсутствии (0 ppm) и при наличии (100 ppm) в воздухе паров перекиси водорода без освещения.

Была измерена вольт-емкостная характеристика пленки  $\text{SnO}_2 + 2 \text{ ат.}\% \text{ Co}$  при воздействии на сенсор УФ излучения с интенсивностью  $2 \text{ МВт/см}^2$ . Как видно из рис. 3, высокочастотная емкость сенсора под действием УФ лучей существенно отклоняется от емкости неосвещенной пленки и сдвигается в диапазон отрицательных емкостей (от 35 пФ до –90 пФ).

Известно, что изменения сопротивления и емкости полупроводниковых пленок могут быть связаны непосредственно с процессами перемещения и накопления зарядов, а также с генерационно-рекомбинационными явлениями. На эти процессы, в свою очередь, большое внимание оказывают внешние воздействия, такие как освещение, наличие электромагнитных полей, тепловое излучение и др. [28]. Несмотря на то, что в настоящее время реальные физические причины сдвига емкости в область отрицательных значений в ряде полупроводниковых

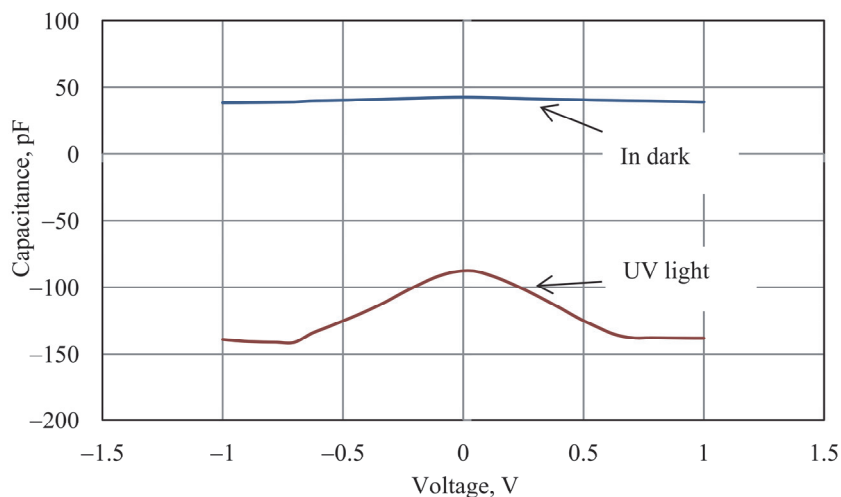


Рис.3. Вольт-емкостные характеристики пленки  $\text{SnO}_2+2 \text{ ат.}\% \text{ Co}$ , полученные при комнатной температуре в воздухе в темноте и под действием УФ лучей.

приборов полностью не установлены, некоторые авторы связывают этот сдвиг с рекомбинационными механизмами [29]. Емкость определяется как  $C = dQ/dV$  и отрицательные значения емкости для тонких пленок могут наблюдаться, если при увеличении прикладываемого напряжения ( $V$ ) заряд ( $Q$ ) в системе будет уменьшаться. Теоретически такое состояние может возникнуть, если число поверхностных состояний будет уменьшаться или же будут увеличиваться обусловленные ловушками процессы рекомбинации. Под действием УФ лучей на поверхности металлоксидного сенсора кроме генерационно-рекомбинационных процессов имеет место также активация адсорбционно-десорбционных процессов. Известно, что освещение УФ лучами наиболее способствует десорбционным

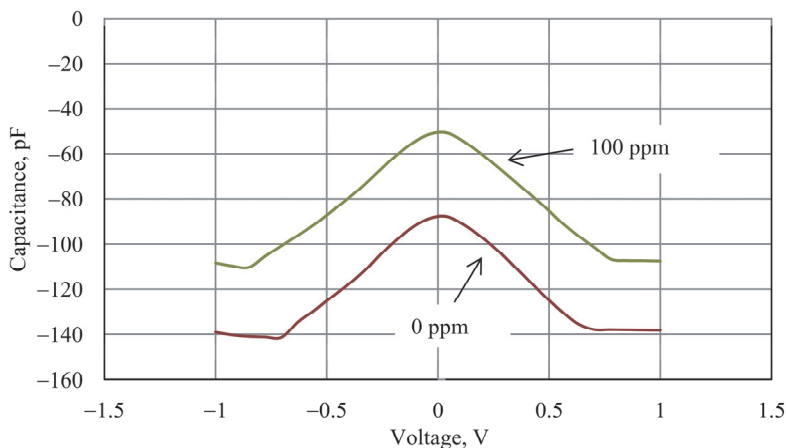


Рис.4. Вольт-емкостные характеристики пленки  $\text{SnO}_2+2 \text{ ат.}\% \text{ Co}$  при отсутствии (0 ppm) и при наличии в воздухе паров перекиси водорода (100 ppm) под действием УФ лучей.

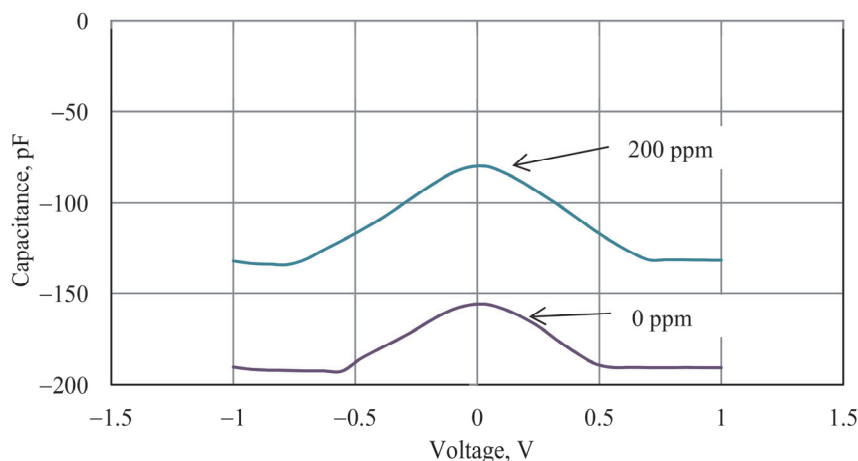


Рис.5. Вольт-емкостные характеристики пленки  $\text{SnO}_2+2 \text{ ат.}\% \text{ Co}$  при отсутствии и при наличии в воздухе паров перекиси водорода (с концентрацией 200 ppm) под действием УФ лучей.

процессам, вследствие чего число расположенных на поверхности ионов кислорода уменьшается, что, в свою очередь, приводит к уменьшению поверхностного заряда. В таком случае параллельно увеличению прикладываемого напряжения будет уменьшаться поверхностный заряд и, соответственно, будут наблюдаться отрицательные значения емкости [30].

Были получены вольт-емкостные характеристики газочувствительной  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  пленки под действием УФ лучей на воздухе и при наличии 100 ppm паров перекиси водорода (рис.4). Максимальная чувствительность сенсора при концентрации 100 ppm паров перекиси водорода под действием УФ лучей равна около 1.74 (без УФ лучей она равна 1.074, рис.2). Таким образом воздействие УФ лучами привело к повышению чувствительности датчика примерно в 1.6 раза.

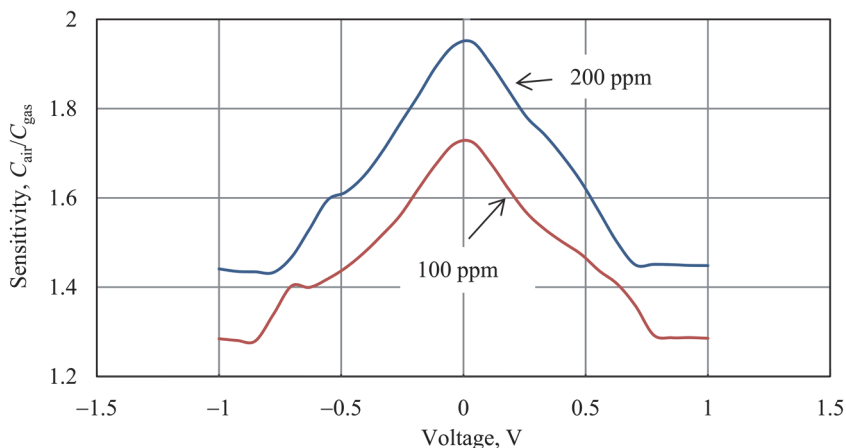


Рис.6. Чувствительность сенсора на основе пленки  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  при наличии в воздухе 100 ppm и 200 ppm паров перекиси водорода под действием УФ лучей.

На рис. 5 приведены результаты измерений вольт-емкостных характеристик сенсора на основе чувствительной пленки  $\text{SnO}_2 + 2\text{ат.}\% \text{Co}$  под действием УФ лучей в воздухе и при наличии в окружающей среде паров перекиси водорода более высокой концентрации (200 ppm). Результаты расчета чувствительности исследуемого сенсора к парам перекиси водорода представлены на рис.6.

При большей концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  чувствительность сенсора на основе пленки  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  значительно увеличивается (рис.6). Чувствительность сенсора при небольших смещениях при концентрации 100 ppm паров перекиси водорода составляет около 1.74, а при концентрации 200 ppm – 1.95.

Повышение чувствительности сенсора при высоких концентрациях воздействующего газа является естественным, так как в этом случае большие количества молекул газа адсорбируются на поверхности полупроводника и изменение поверхностного заряда больше, что приводит к большему изменению емкости.

#### 4. Заключение

Разработана простая технология для изготовления на основе легированного кобальтом металлооксида  $\text{SnO}_2$  резистивного газового сенсора, чувствительного к парам перекиси водорода. Для изготовления тонкой газочувствительной  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  пленки был использован метод высокочастотного магнетронного распыления. Предлагаемый сенсор может функционировать при комнатной температуре без предварительного нагрева его поверхности. Значения газочувствительности сенсора были улучшены путем увеличения интенсивности освещения его поверхности ультрафиолетовыми лучами. При воздействии ультрафиолетовых лучей высокочастотная емкость сенсора значительно изменяется по модулю даже при низких концентрациях паров перекиси водорода. Показана возможность отрицательной емкости сенсора, изготовленного из двуокиси олова, легированной кобальтом. Это явление наблюдается при облучении сенсора ультрафиолетовым излучением. С увеличением интенсивности облучения сложные генерационно-рекомбинационные процессы на поверхности такого оксида с ловушками приводят к увеличению модуля значения емкости. Изготовленный сенсор может быть использован в качестве имеющего очень низкую потребляемую мощность устройства для обнаружения низких концентраций паров перекиси водорода.

Работа выполнена в рамках программы 19YR-2K002 (Молодые ученые 2019-2021) тематического финансирования Научного комитета Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения.



## ЛИТЕРАТУРА

1. **I.A. Salem.** Monatshefte fuer Chemie, **131**, 1139 (2000).
2. **G.L. Grigoryan, P.S. Gukasyan, A.I. Martiryan, A.A. Beglaryan, and G.S. Grigoryan.** Russian Journal of Physical Chemistry A, **81**, 1212 (2007).
3. **D.W. O'Sullivan, K.C. Silwal, A.S. McNeill, V. Treadaway, B. G. Heikes.** International Journal of Mass Spectrometry, **424**, 16 (2018).
4. **D.R. Stanisavljev, K.Z. Stevanovic, I. Nuša, M. Bubanja.** Chemical Physics Letters, **706**, 120 (2018).
5. **B.P. Garreffia, M. Guoa, N. Tokranovab, N.C. Cadyb, J. Castracaneb, I.A. Levitskyc.** Sensors and Actuators B, **276**, 466 (2018).
6. **V.M. Aroutiounian.** Sensors & Transducers, **223**, 9 (2018).
7. **C. Natale, R. Paolesse, E. Martinelli, R. Capuano.** Analytica Chimica Acta, **824**, 1 (2014).
8. **V.M. Aroutiounian.** Medical Science in Armenia, **60**, 3 (2020).
9. **V.M. Aroutiounian.** J. Nanomedicine and Nanotechnology, **11**, 1 (2020).
10. **T.A. Popov.** Ann Allergy Asthma Immunol, **106**, 451 (2011).
11. **R. Stolarek, P. Bialasiewicz, M. Krol, D. Nowak.** Clinica Chimica Acta, **411**, 1849 (2010).
12. **J. Wiedemair, H. Dorp, W. Olthuis, A. Berg.** Electrophoresis, **33**, 3181 (2012).
13. **Q. Jöbssis, H.C. Raatgeep, P.W.M. Hermans, J.C. de Jongste.** Eur Respir J, **10**, 519 (1997).
14. **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).
15. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha.** Sensors & Transducers, **213**, 46 (2017).
16. **P. Salazara, V. Ricoa, A.R. González-Elipea.** Electrochimica Acta, **235**, 534 (2017).
17. **B.P. Garreffia, M. Guoa, N. Tokranovab, N.C. Cadyb, J. Castracaneb, I.A. Levitskyc.** Sensors and Actuators B, **276**, 466 (2018).
18. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 31 (2018).
19. **M.S. Aleksanyan.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **45**, 77 (2010).
20. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, M.S. Aleksanyan, G.E. Shahnazaryan, A.G. Sayunts, B. Joost.** Sensors & Transducers, **229**, 24 (2019).
21. **G. Korotcenkov, V. Nehasi.** Materials Chemistry and Physics, **232**, 160 (2019).
22. **G. Korotcenkov, B.K. Cho.** Sensors and Actuators B, **231**, 239 (2016).
23. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, E.A. Khachaturyan, G.E. Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, L. Forro, A. Margez, K. Hernadi, Z. Nemeth.** Sensors and Actuators B, **173**, 890 (2012).
24. **E. Espid, F. Taghipour.** Sensors and Actuators B, **241**, 828 (2017).
25. **B. Gong, T. Shi, W. Zhu, G. Liao, X. Li, J. Huang, T. Zhou, Z. Tang.** Sensors and Actuators B, **245**, 821 (2017).
26. **A. Ilina, M. Martyshova, E. Forshb, P. Forsha, M. Rumyantsevad, A. Abakumovd,**

- A. Gaskovd, P. Kashkarova.** Sensors and Actuators B, **231**, 491 (2016).
27. **M.S. Barbosa, P.H. Suman, J.J. Kim, H.L. Tuller, J.A. Varelaa, M.O. Orlandi.** Sensors and Actuators B, **239**, 253 (2017).
28. **L. Cui, E.P. Murray.** Sensors, **15**, 24573 (2015).
29. **F. Ebadi, N. Taghavinia, R. Mohammadpour, A. Hagfeldt, W. Tress.** Nat. Commun., **10**, 1574 (2019).
30. **A. Thakre, S.S. Kushvaha, M.S.Kumarab, A. Kumar.** RSC Advances, **8**, 32794 (2018).

ՈՒԼՏՐԱՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՂ  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  ՍԵՆՍՈՐԻ ՎՈԼՏ-ՈՒՆԱԿԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԻ ՎՐԱ

Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՏ, Հ.Ա. ԶԱԿԱՐՅԱՆ,  
Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ.Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Պինդֆազային ռեակցիայի միջոցով սինթեզվել է կոբալտով լեգիրացված  $\text{SnO}_2$  մետաղօքսիդային կերամիկական թիրախ, որը օգտագործվել է մագնետրոնային փոշեցրման համար: Բարձրհաճախային մագնետրոնային փոշեցրման եղանակով նստեցվել է բարակ, ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների նկատմամբ զգայուն թաղանթ: Չափվել են ռեզիստիվ թաղանթի վոլտ-ունակային բնութագրերը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների առկայությամբ սենյակային ջերմաստիճանում ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ներքո: Ցույց է տրվել  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  սենսորի բացասական ունակության հնարավորությունը: Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների ազդեցությամբ թաղանթի զգայունությունը մոտ 1.6 անգամ բարձրանում է:

# THE INFLUENCE OF UV IRRADIATION ON CAPACITANCE-VOLTAGE CHARACTERISTIC OF $\text{SnO}_2\text{:Co}$ SENSOR FOR DETECTION OF HYDROGEN PEROXIDE VAPOURS

M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, H.A. ZAKARYAN,  
V.M. AROUTIOUNIAN, V.M. ARAKELYAN, G.E. SHAHNAZARYAN

A ceramic target made of  $\text{SnO}_2$  metal oxide doped with Co was synthesized in result of solid phase reaction for magnetron sputtering. A hydrogen peroxide vapour sensitive thin films were deposited by high-frequency magnetron sputtering method. Capacitance-voltage characteristics of the resistive film with the presence of hydrogen peroxide vapour were measured at room temperature under the influence of UV irradiation. In result the sensitivity of the film is increased by about 1.6 times. The possibility of negative capacitance of  $\text{SnO}_2\text{:Co}$  sensor is shown.