Известия НАН Армении, Физика, т.57, №2, с.194–203 (2022)

УДК 537.311.6 DOI:10.54503/0002-3035-2022-57.2-194

ГИБКИЙ SnO₂<Co>/МСУНТ СЕНСОР ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

М.С. АЛЕКСАНЯН^{*}, А.Г. САЮНЦ, Г.А. ШАХАТУНИ, З.Г. СИМОНЯН, В.М. АРУТЮНЯН, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 16 декабря 2021 г.)

Изготовлены гибкие газовые сенсоры на основе структуры SnO₂<Co>/MCУНТ (многостенные углеродные нанотрубки). Представлены результаты исследований газочувствительных характеристик изготовленного SnO₂<Co>/МСУНТ сенсора под воздействием паров перекиси водорода при различных рабочих температурах. Измерена толщина чувствительного слоя сенсора, составляющая ~75 нм. Исследуемый сенсор обнаруживал чувствительность к парам перекиси водорода уже при комнатной температуре. Сопротивление чувствительного слоя увеличивается более чем в 22 раза под воздействием паров перекиси водорода с концентрацией 4.4 ppm при рабочей температуре 25°С. Максимальное значение чувствительности к указанной концентрации паров перекиси водорода наблюдалось при рабочей температуре 75°С, при которой было зафиксировано увеличение сопротивления сенсора в ~50 раз.

1. Введение

Простейший представитель в ряду пероксидов перекись водорода играет важную роль в процессе жизнедеятельности живого организма. Она образуется в процессе обмена веществ, а также выделяется специальными ферментными системами. Это соединение упорядочивает работу различных биохимических процессов в организме. Однако слишком высокое содержание перекиси водорода в организме может вызвать так называемый оксидативный стресс — избыток активных форм кислорода, что способствует развитию многих болезней, таких как воспалительные, онкологические и нейродегенеративные заболевания.

Перекись водорода (H_2O_2) имеет очень широкую область применения. Благодаря сильным окислительным свойствам она широко используется в быту, промышленности, медицине, фармацевтике, косметологии и диетологии [1–6]. Все большее применение H_2O_2 в экологической, промышленной и медицинской областях приводит к большей необходимости в обнаружении низких концентраций паров перекиси водорода, в результате чего из года в год возрастает потребность в создании и эксплуатации чувствительных к этому веществу сенсоров. Создание этих сенсоров позволит решить такие проблемы в медицине, как диагностика наличия в организме человека или находящегося на ранней фазе развития сахарного диабета, а также различных заболеваний органов дыхания. Точное определение и соответствующий контроль над концентрацией паров H_2O_2 поможет устранить проблемы в процессе мониторинга над содержанием упаковки пищевых продуктов и их качеством [6–9].

Стремительное развитие технологий в последние десятилетия ставит новые задачи. В частности, все более востребованными стали гибкие электронные устройства, которые могут быть легко размещены на одежде человека, в сумке и на его теле. Особенно выделяется разработка гибких газовых сенсоров, которые позволят осуществлять динамический мониторинг качества окружающего воздуха. Важнейшей проблемой при создании гибких газовых сенсоров является правильный выбор подложки и газочувствительного материала. Обычно в качестве гибких подложек используются следующие вещества: полиимиды (PI), полиэстер, полиэтилентерефталат (PET), полиэтиленнафталат (PEN). полидиметилсилоксан (PDMS), хлопчатобумажная ткань, бумага, гибкое стекло и др. В качестве газочувствительного материала в основном используются углеродные нанотрубки, металлооксидные и органические полупроводники, графен и др. [10–15].

В работе изготовлены гибкие газовые сенсоры на основе структуры SnO₂<Co>/MCУНТ и подробно исследованы их газочувствительные характеристики при различных рабочих температурах и при наличии в окружающем воздухе различных концентраций паров перекиси водорода.

2. Технология изготовления сенсора

Прежде, чем изготовить газочувствительные пленки, были изготовлены гибкие подложки для сенсора. В качестве гибкой основы для подложек были использованы полиимидные пластины толщиной 130 мкм (Zhongcheng Insulation Material Ltd., Китай). Методом ионно-плазменного напыления на полиимидные пластины наносились золотые гребенчатые контакты.

На гибкие подложки методом магнетронного (RF) распыления из мишени на основе твердого раствора SnO₂<Co> осаждались тонкие пленки. Твердый раствор SnO₂ + 1 ат.% Со был получен методом твердофазного синтеза, подробное описание которого приведено в наших предыдущих работах [16, 17]. Время магнетронного распыления пленки составляло 15 минут, мощность высокочастотного генератора равнялась 60 Вт, а подложка была нагрета до температуры 150°С. В качестве источника плазмы в процессе распыления использовался газ аргон высокой чистоты. Начальное давление в камере равнялось $2 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление – 2×10^{-1} Па.

После получения металлоксидной пленки SnO₂<Co> на ее поверхность методом электронно-лучевого осаждения были нанесены многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ). Для электронно-лучевого осаждения заранее была подготовлена мишень на основе порошка углеродных нанотрубок (внешний диаметр ~ 80-100 нм, длина ~ 3-8 мкм, чистота 99%, Nanoshel-UK Ltd. UK). Для

обеспечения достаточного сцепления к порошку углеродных нанотрубок предварительно было добавлено 3 вес.% полипропилена. Затем при температуре 200°С прессовались таблетки диаметром 4 мм и толщиной 3 мм. Используя полученную мишень, МСУНТ осаждались в течение 3 минут на пленку SnO₂<Co>.

На заключительном этапе изготовления для улучшения газовой чувствительности сенсоров на полученную структуру SnO₂<Co>/MCУНТ были осаждены палладиевые каталитические частицы. Наночастицы осаждались методом магнетронного (DC) распыления в течение 3 с. В таблице 1 представлены технологические режимы осаждения золотых контактов, металлоксидной пленки, слоя MCУHT, каталитических частиц палладия.

На рис.1 представлены фотографии сенсора, созданного вышеописанным способом на гибкой полиимидной подложке.

Метод осаждения	Длительность	Рабочее	Температура	Катодный	Анодное
	процесса	давление	подложки	ток	напряжение
Ионно-плазменное напыление (DC)	30 мин	5×10 ⁻¹ Па	100 ° C	60 A	25 B
(золотые контакты)					
Магнетронное распыление (RF) (SpO ₂ <co> пленка)</co>	15 мин	2×10 ⁻¹ Па	150 ° C		
Электронно-лучевое осаждение (МСУНТ)	3 мин	1×10 ⁻¹ Па	100 ° C		0.4 кВ
Магнетронное распыление (DC) (Pd ка- талитические частицы)	3 c	4×10 ⁻¹ Па	100 ° C	200 мА	

Табл.1. Технологические режимы осаждения золотых контактов, металлооксидной пленки, слоя МСУНТ, каталитических частиц палладия

Чувствительность резистивных сенсоров во многом зависит от толщины газочувствительной пленки. С помощью профилометра Alpha-Step D-300 (KLA Tencor) измерялась толщина чувствительного слоя SnO₂<Co>/MCУHT. Как



Рис.1. Фотография гибкого сенсора на основе структуры SnO₂<Co>/MCУHT.



Рис.2. Результат измерения толщины чувствительного слоя SnO₂<Co>/MCУHT.

видно из представленного на рис.2 профиля, толщина пленки составляет ~75 нм.

Газочувствительность изготовленного нами гибкого сенсора на основе структуры $SnO_2 < Co > /MCVHT$ была исследована с помощью системы измерения характеристик газового сенсора [17]. Газочувствительные характеристики исследуемого сенсора были получены при воздействии различных концентраций паров перекиси водорода при различных рабочих температурах. Отклик сенсора определялся как отношение его сопротивления при наличии паров H₂O₂ в окружающем воздухе (R_{ras}) к его сопротивлению в чистом воздухе ($R_{воздух}$).

3. Результаты эксперимента

В основе работы металлоксидных полупроводниковых сенсоров лежит изменение их сопротивления, являющееся следствием реакций, протекающих на поверхности газочувствительного слоя. Изменение сопротивления сенсора связано с явлением ионосорбции и может быть объяснено поглощением свободных носителей заряда из чувствительного слоя адсорбированными поверхностными частицами (или наоборот).

Первоначальное взаимодействие с воздухом приводит к адсорбции кислорода и его ионизации на поверхности за счет переноса электронов из зоны проводимости на адсорбированные нейтральные молекулы или атомы кислорода. В зависимости от температуры нагрева на поверхности металлоксидного полупроводника образуются различные типы ионов кислорода (O_2^-, O^-, O^{2-}), вода и ионы двуокиси углерода. Хемосорбция кислорода, означающая формирование на поверхности ионов O_2^-, O^-, O^{2-} , может быть представлена следующими реакциями [18–25]:

$$0_{2(ra3)} \leftrightarrow 0_{2(acop6.)}, \tag{1}$$

$$0_{2(agcop6.)} + e^{-} \leftrightarrow 0_{2(agcop6.)}^{-} (<100^{\circ}C),$$
 (2)

$$O_{2(a g c c o p 6.)}^{-} + e^{-} \leftrightarrow 2O_{(a g c o p 6.)}^{-} (100 - 300^{\circ} C),$$
 (3)

$$O^{-}_{(adcop6.)} + e^{-} \leftrightarrow O^{2-}_{(adcop6.)}$$
 (>300°C). (4)

Известно, что возникновение химических реакций и интенсивность их протекания зависят от температуры. Сенсоры резистивного типа в основном работают при температурах, превышающих комнатную. Рабочая температура этих газовых сенсоров лежит в пределах 25–500°С. В этом температурном интервале образование ионов хемосорбированного кислорода в основном зависит от изменения рабочей температуры во время измерений. Для п-типа полупроводников, в которых основными носителями заряда являются электроны, при воздействии целевого восстановительного газа имеет место уменьшение сопротивления чувствительной пленки, а при взаимодействии с окислительным газом наблюдается увеличение сопротивления сенсора. Оптимальная рабочая температура сенсора колеблется в зависимости от типа воздействующего газа, состава и структуры газочувствительного материала. При низких рабочих температурах отклик металлоксидного полупроводникового сенсора ограничивается скоростью химических реакций, а при высоких температурах — скоростью диффузии молекул газа.

Пары перекиси водорода действуют как окислительный газ и поэтому для полупроводника п-типа их воздействие приводит к увеличению сопротивления сенсора. Молекулы H₂O₂ разлагаются на поверхности газочувствительной пленки, образующиеся при этом молекулы кислорода вступают в реакцию с поверхностью полупроводника, захватывая электроны из решетки и формируя ионы кислорода, что в результате приводит к снижению проводимости п-типа полупроводника. Описанные процессы протекают в соответствии с следующими реакциями [26, 27]:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2,$$
 (5)

$$O_2 + e^- \to O_2^-. \tag{6}$$

После прекращения действия целевого газа локализованные ионы кислорода интенсивно десорбируются с поверхности полупроводника, возвращая ранее поглощенные электроны в решетку. В результате этого сопротивление полупроводника падает.

Присутствие углеродных нанотрубок на поверхности металлоксида повышает скорость и интенсивность вышеупомянутых химических реакций, вследствие чего увеличиваются чувствительность и быстродействие сенсора, а также уменьшается рабочая температура.

Для получения в экспериментальной камере определенных концентраций паров перекиси водорода использовались водные растворы H_2O_2 с соответствующей процентной концентрацией. В измерительную камеру вводилось определенное количество раствора H_2O_2 соответствующей процентной концентрации, которое выпаривалось на горячей (100°C) платформе. Таким образом H_2O_2 из жидкой фазы преобразуется в газовую фазу.

Характеристики газочувствительности гибкого сенсора на основе структуры SnO₂<Co>/MCУHT были исследованы при различных концентрациях

воздействующих паров перекиси водорода и при различных температурах нагрева сенсора.

Измерения чувствительности изготовленного SnO₂<Co>/MCУНТ сенсора к воздействию паров перекиси водорода с концентрацией 4.4 ppm были проведены при различных рабочих температурах, начиная от комнатной температуры (рис.3). Исследуемый сенсор проявил достаточно большой отклик на воздействие чрезвычайно низкой концентрации паров H₂O₂ даже при комнатной температуре (сопротивление чувствительного слоя увеличилось в 22 раза), однако при этой температуре для восстановления сенсора требовалось довольно продолжительное время (> 10 минут). Быстродействие изготовленного сенсора значительно улучшается по мере увеличения температуры его нагрева. Максимальное значение чувствительности исследуемого сенсора к воздействию 4.4 ppm паров перекиси водорода наблюдалось при рабочей температуре 75°С. Дальнейшее повышение температуры нагрева сенсора сопровождается резким падением его чувствительности. Предполагается, что, начиная с этой температуры, скорость десорбции воздействующего газа на газочувствительной поверхности сенсора начинает превышать скорость его адсорбции.



Рис.3. Зависимость отклика сенсора на основе структуры SnO₂<Co>/ МСУНТ от рабочей температуры при наличии в воздухе 4.4 ppm паров H₂O₂.

С точки зрения оптимальных значений чувствительности и быстродействия исследуемого сенсора наиболее предпочтительным является выбор его рабочей температуры в интервале от 75°С до 125°С. Поэтому газочувствительные характеристики SnO₂<Co>/MCУНТ сенсора были исследованы в указанном диапазоне более подробно. Как уже отмечалось, изготовленный гибкий сенсор при рабочей температуре 75°С оказался довольно чувствительным к воздействию низких концентраций паров перекиси водорода. При этой температуре отклик сенсора на воздействие 4.4 ppm паров перекиси водорода был наибольшим, сопротивление сенсора увеличилось в ~ 50 раз, а времена отклика и восстановления равнялись



Рис.4. Кривая отклика SnO₂<Co>/MCУНТ сенсора при воздействии 4.4 ppm паров H₂O₂ при рабочей температуре 75°С.

50 с и 10 минут, соответственно (рис.4). При этой температуре сопротивление сенсора после прекращения воздействия целевого газа не уменьшается до исходного значения, хотя и восстановление составляет более 85%. При низких температурах такое поведение связывается с медленной десорбцией воздействующего газа с поверхности чувствительного слоя и пор.

Были проведены измерения изменения сопротивления изготовленного гибкого сенсора под воздействием разных концентраций паров перекиси водорода при рабочей температуре120°С (рис.5). При этой температуре нагрева $SnO_2 < Co > /MCYHT$ сенсор также показал высокую чувствительность. При концентрации воздействующих паров H_2O_2 равной 17.5° ppm сопротивление газочувствительного слоя увеличивается более чем в 75 раз. При данной температуре времена отклика для различных концентраций составляют порядка десятков секунд, а времена восстановления измеряются в минутах.



Рис.5. Изменение сопротивления $SnO_2 < Co > /MCУHT$ сенсора под воздействием разных концентраций паров H_2O_2 при рабочей температуре 120°С.

Были рассчитаны значения чувствительности исследуемого сенсора, соответствующие 5 различным значениям концентрации паров H₂O₂. Полученная зависимость чувствительности SnO₂<Co>/MCУНТ сенсора от концентрации целевого газа имеет почти линейный характер при низких концентрациях паров перекиси водорода, а при высоких значениях концентрации газа наблюдается отклонение от линейной зависимости (рис.6). Предполагается, что при высоких концентрациях паров H₂O₂ (~105 ppm) резко меняется степень насыщения газочувствительного слоя перекисью водорода. При дальнейшем увеличении концентрации целевого газа адсорбция частиц замедляется из-за перенасыщения поверхности.



Рис.6. Зависимость чувствительности SnO₂<Co>/MCУHT сенсора от концентрации паров H₂O₂ при рабочей температуре 120°C.

Были проведены также предварительные исследования, направленные на выявление влияния изгибов подложки на параметры газочувствительности сенсора. Установлено, что многочисленные изгибы подложки не влияют на начальное сопротивление исследуемого сенсора.

4. Заключение

Методом высокочастотного магнетронного распыления на полиимидную подложку была осаждена пленка на основе твердого раствора SnO_2 <Co>, на которую методом электронно-лучевого напыления осаждались многостенные углеродные нанотрубки. Изготовленный таким образом гибкий наноструктурный SnO_2 <Co>/MCУHT сенсор при воздействии паров перекиси водорода показывает чрезвычайно низкий порог чувствительности (~4.4 ppm) и при температуре 75°C почти полностью восстанавливаемый отклик. При воздействии 105 ppm паров перекиси водорода изготовленный SnO_2 <Co>/MCУHT сенсор показал беспрецедентно высокую чувствительность - увеличение сопротивления чувствительного слоя в 237 раз. Дальнейшие работы будут направлены на изучение возможного влияния подложки на характеристики чувствительности и стабильности гибкого газового сенсора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21SCG-2J001.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. D.J. Lee, S.W. Choi, Y.T. Byun. Sensors and Actuators B, 256, 744 (2018).
- 2. J.S. Lee, D.W. Jeong, Y.T. Byun. Sensors and Actuators B, 306, 127518 (2020).
- M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan. J. Contemp. Phys., 55, 205 (2020).
- M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan. J. Contemp. Phys., 55, 151 (2020).
- 5. V.M. Aroutiounian. J. Contemp. Phys., 56, 332 (2021).
- N.L. Hekiem, A.A. Ralib, M.A. Hattar, F.B. Ahmad, A.N. Nordina, R. Rahima, N.F. Zabaha. Sensors and Actuators A, 329, 112792 (2021).
- 7. A.L. Verma, S. Saxena, G.S. Saini, V. Gaur, V.K. Jain. Thin Solid Films, 519, 8144 (2011).
- L. Yang, J. Yang, Q. Dong, F. Zhou, Q. Wang, Z. Wang, K. Huang, H. Yu, X. Xiong. Journal of Electroanalytical Chemistry, 881, 114965 (2021).
- E.A. Martínez, A. Ibarra, I.A. Moreno, V. Osuna, R.B. Dominguez. Sensors and Actuators B, 301, 127101 (2019).
- 10. P. Cao, N. Wang, H. Dai, H. Ma, M. Lin. Analytica Chimica Acta, 1151, 338251 (2021).
- J.H. Lee, B.C. Nguyen, E. Ko, J.H. Kim, G.H. Seong. Sensors and Actuators B, 224, 789 (2016).
- N. Priyanga, A.S. Raja, M. Pannipara, A.G. Al-Sehemi, S.M. Phang, Y. Xia, S.Y. Tsai, J. Annaraj, S. Sambathkumar, G.G. Kumar. Journal of Alloys and Compounds, 855, 157103 (2021).
- C. Hua, Y. Shang, Y. Wang, J. Xu, Y. Zhang, X. Li, A. Cao. Applied Surface Science, 405, 405 (2017).
- 14. S. Kumara, V. Pavelyev, P. Mishra, N. Tripathi. Sensors and Actuators A, 283, 174 (2018).
- M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shakhnazaryan. International Journal on Advances in Systems and Measurements, 13, 312 (2020).
- V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J.A. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost. Journal of Sensors and Sensor Systems, 7, 281 (2018).
- Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek. Journal of Sensors and Sensor Systems, 7, 31 (2018).
- R. Ahmad, S.M. Majhi, X. Zhang, T.M. Swager, K.N. Salama. Advances in Colloid and Interface Science, 270, 1 (2019).
- 19. X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning. Sensors, 12, 9635 (2012).
- 20. A.B. Gadkari, T.J. Shinde, P.N. Vasambekar. IEEE Sensors Journal, 11, 849 (2011).
- 21. A. Ferreira, N. Martin, S.L. Méndez, F. Vaz. Thin Solid Films, 654, 93 (2018).
- 22. A. Dey. Materials Science and Engineering B, 229, 206 (2018).
- 23. G. Korotcenkov. Sensors and Actuators B, 244, 182 (2017).
- 24. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao. Sensors, 10, 2088 (2010).
- 25. S. Gong, J. Liu, J. Xia, L. Quan, H. Liu, D. Zhou. Materials Science and Engineering B,

164, 85 (2009).

26. F. Xu, H.P. Ho. Micromachines, 8, 333 (2017).

27. M.J. Martin, G.B. Brieva, J.L. Fierro. Angewandte Chemie International Edition, 45, 6962 (2006).

ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ՑԱԾՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՂ ՃԿՈԻՆ ՏոՕ₂<Co>/ԲՊԱՆԽ ՍԵՆՍՈՐ

Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՑ, Գ.Հ. ՇԱՀԽԱԹՈՒՆԻ, Զ.Հ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Այս աշխատանքում պատրաստվել է SnO₂<Co>/ԲՊԱՆԽ (բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներ) կառուցվածքի հիման վրա ձկուն գազային սենսոր։ Ներկայացված են պատրաստված SnO₂<Co>/ԲՊԱՆԽ սենսորի՝ ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների նկատմամբ գազազգայունության բնութագրերի հետազոտությունների արդյունքները տարբեր աշխատանքային ջերմաստիձաններում։ Չափվել է զգայուն թաղանթի հաստությունը և այն մոտ 75 նմ է։ Սենսորը ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների նկատմամբ զգայունություն է ցուցաբերել սկսած սենյակային ջերմաստիձանից։ Զգայուն շերտի դիմադրությունը 4.4 ppm ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների առկայությամբ բարձրացել է ավելի քան 22 անգամ՝ 25°C աշխատանքային ջերմաստիձանում։ Ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների նշված կոնցենտրացիայի դեպքում զգայունության առավելագույն արժեքը դիտվել է 75°C աշխատանքային ջերմաստիձանում, որտեղ սենսորի դիմադրության աձել է մոտ 50 անգամ։

FLEXIBLE SnO₂<Co>/MWCNT SENSOR DETECTING LOW CONCENTRATIONS OF HYDROGEN PEROXIDE VAPORS

M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, G.H. SHAHKHATUNI, Z.G. SIMONYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, G.E. SHAHNAZARYAN

A flexible gas sensor based on the $SnO_2 < Co > /MWCNT$ (Multi-Walled Carbon Nanotube) structure was developed in this work. The results of the investigations of the gas sensing characteristics of the prepared $SnO_2 < Co > /MWCNT$ sensor to hydrogen peroxide vapors at different operating temperatures were presented. The thickness of the sensitive film was measured and it was about 75 nm. The sensor showed sensitive to hydrogen peroxide vapors starting at room temperature. The resistance of the sensitive layer in the presence of 4.4 ppm hydrogen peroxide vapor increased more than 22 times at 25°C. At this concentration of hydrogen peroxide vapor, the maximum sensitivity value was observed at 75°C, where the sensor resistance increased approximately 50 times.