

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПЛЕНКИ $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ВОДОРОДА

М.С. АЛЕКСАНИЯ*, А.Г. САЮНЦ, Г.А. ШАХАТУНИ,
З.Г. СИМОНЯН, Г.Э. ШАХНАЗАРЯН, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 21 января 2022 г.)

Изготовлен наноструктурный газовый сенсор на основе состава $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (60:40 вес. %). SEM изображение газочувствительной пленки показало, что размеры частиц в пленке колеблются в области 20–50 нм. Исследованы характеристики газочувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора к водороду при различных рабочих температурах (50–250°C) и при наличии в окружающем воздухе различных концентраций водорода (75–2000 ppm). Исследуемый $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсор проявил чувствительность к водороду, начиная с температуры 50°C, а максимальный отклик наблюдался при рабочей температуре 100°C, при которой отклик превышал 5000. Оптимальное сочетание параметров газочувствительности сенсора наблюдалось при рабочей температуре 200°C.

1. Введение

Как известно, существующие в недрах нашей планеты источники энергии на основе углеводородов в ближайшие десятилетия будут исчерпаны. Поэтому уже сегодня ведется интенсивная работа по поиску возможностей использования альтернативных источников энергии и разработке с этой целью новых технологий. Среди альтернативных источников энергии наиболее предпочтительным считается водород благодаря своей высокой калорийности, экологически чистым продуктам сгорания и наличию его в неограниченных количествах в природе (см. например [1]). В качестве источника энергии водород уже широко применяется в автомобилях, транспорте, самолетах, космических кораблях и др. В промышленности водород используется как газ, необходимый для синтеза различных материалов и разработки технологических процессов. Столь широкое применение водорода и расширение областей его использования в будущем предполагает ускоренное развитие технологий хранения и транспортировки этого газа. Вместе с тем водород чрезвычайно горюч и взрывоопасен. Избежать возгорания и взрыва газообразного водорода может обеспечить использование сенсорных систем. Все вышеизложенное свидетельствует о том, что разработка водородных сенсоров, имеющих высокие чувствительность и быстродействие, чрезвычайно актуальна [2–12].

Полупроводниковые сенсоры, изготовленные на основе металлооксидов, отличаются рядом преимуществ, таких как низкая стоимость, высокая чувствительность, низкий порог минимальной чувствительности, а также малые времена отклика и восстановления. Они портативны, имеют простой электронный интерфейс, низкое энергопотребление и простую технологию производства [13–15]. В обнаруживающих водород резистивных сенсорах в основном используются следующие полупроводниковые металлооксиды: SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO , CuO , La_2O_3 и In_2O_3 [16–19].

Из перечисленных выше металлооксидов Fe_2O_3 считается наиболее широко используемым и изученным в этой области материалом. Fe_2O_3 имеет большое применение в промышленности благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам. Fe_2O_3 – экологически чистый, дешевый и довольно распространенный материал. Наноструктурная Fe_2O_3 имеет хорошую электропроводность, термически устойчива и проявляет высокую чувствительность к восстановительным газам. Металлооксид ZnO также характеризуется стабильностью, низкой стоимостью и высокой чувствительностью как к окислительным, так и к восстановительным газам [19–25].

В данной работе изготовлены наноструктурные газовые сенсоры на основе состава $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (60:40 вес. %) и детально исследованы при различных рабочих температурах его газочувствительные характеристики при наличии в окружающей атмосфере различных концентраций водорода.

2. Технология изготовления сенсора

Методом высокочастотного магнетронного распыления, используя керамическую мишень на основе твердого раствора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (60:40 вес. %), на подложки, изготовленные Multi-Sensor-Platform, TESLA BLATNÁ, Чехия, были осаждены тонкие пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$. Твердый раствор на основе металлооксидов Fe_2O_3 и ZnO был синтезирован методом твердофазной реакции, подробное описание которого приведено в наших предыдущих работах [26,27]. Время распыления пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ равнялось 15 минутам при мощности генератора 70 Вт и температуры подложки 200°C. В качестве источника плазмы при распылении использовался газ аргон высокой чистоты. Начальное и рабочее давление в камере составляло 2×10^{-3} и 2×10^{-1} Па, соответственно. В процессе распыления рабочее давление в камере поддерживалось постоянным. Вид изготовленного $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора и его схематическое изображение представлены на рис. 1.

На рис.2 приведено полученное с помощью микроскопа Vega 5130 MM (Tescan) SEM изображение пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, изготовленной при мощности генератора 70 Вт. Размеры зерен исследуемой пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ составляют ~20–50 нм. Для улучшения газочувствительности сенсора на заключительном этапе его изготовления на пленку $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ осаждались палладиевые каталитические частицы. Палладиевые наночастицы осаждались методом магнетронного (DC) распыления в течение 5 с. Далее изготовленная структура подвергалась конечной термообработке на воздухе при 300°C в течение 4 часов.

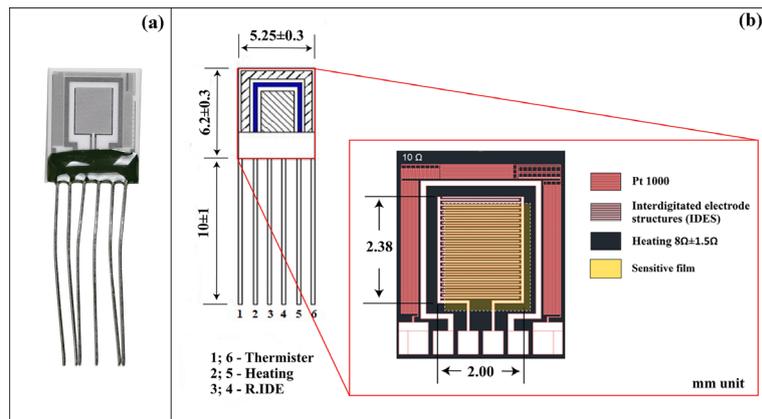


Рис.1. Фотография $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора (а) и его схематическое представление (б).

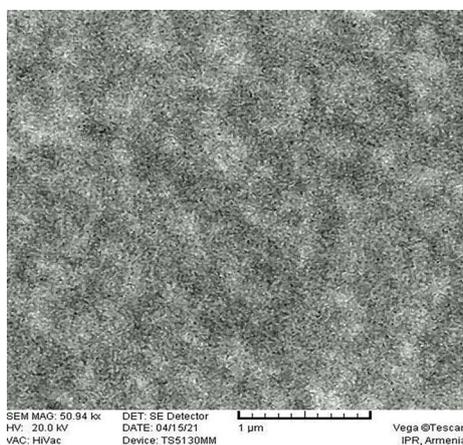


Рис.2. SEM изображение пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$.

3. Экспериментальные результаты

Характеристики газочувствительности изготовленного $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора были получены с помощью системы измерения характеристик газового сенсора, предложенной в работе [23]. Для обеспечения определенных концентраций водорода в экспериментальной камере заранее была приготовлена газовая смесь H_2/N_2 (5:95 %) Система измерения дает возможность обеспечить наличие в воздушном пространстве экспериментальной камеры водорода с концентрацией от 50 ppm до 30000 ppm. К сенсору прикладывалось постоянное напряжение 3 В. Отклик сенсора определялся как отношение сопротивления газочувствительной пленки в чистом воздухе ($R_{\text{воздух}}$) к ее сопротивлению при наличии в камере водорода ($R_{\text{газ}}$).

Были проведены исследования отклика $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора на наличие в воздухе водорода с концентрацией 2000 ppm в температурном интервале 50–250°C (рис.3). Сенсор проявил чувствительность к водороду уже при температуре 50°C,

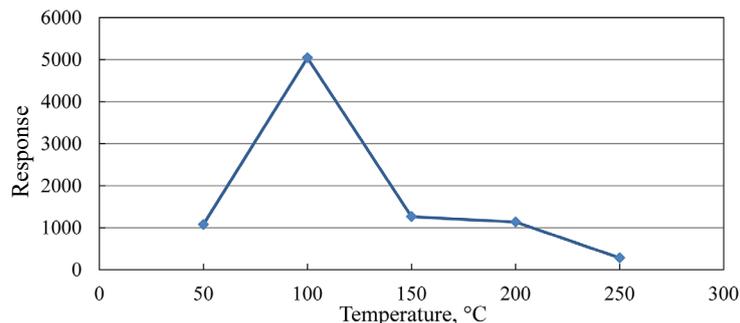


Рис.3. Зависимость отклика $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора от рабочей температуры при наличии в экспериментальной камере 2000 ppm водорода.

при этом отклик был более 1000. Наиболее высокая чувствительность исследуемого сенсора наблюдалась при рабочей температуре 100°C , при которой наличие газа приводило к уменьшению сопротивления газочувствительного слоя сенсора более чем в 5000 раз. При более высоких температурах значение отклика сенсора уменьшается, однако параллельно этому улучшается его быстродействие.

В таблице 1 представлены результаты исследований характеристик газочувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора при наличии 2000 ppm водорода при различных рабочих температурах. В температурном интервале $50\text{--}100^\circ\text{C}$ времена отклика и восстановления сенсора довольно велики (от 6 мин. до 139 мин.), сопротивление исследуемого сенсора восстанавливается не полностью, достигая в лучшем случае только 75 % от исходного значения. При рабочей температуре 150°C время отклика сенсора короткое (40 секунд), однако время восстановления составляет более 46 минут, что не всегда приемлемо. Такое поведение сенсора в основном связано с медленной десорбцией при низких температурах диффундированного в наноструктурную пленку целевого газа. Эта проблема становится очевиднее, когда воздействующим газом является водород, так как вследствие малого ионного радиуса он способен проникать в более глубокие участки чувствительной пленки и для его дальнейшей десорбции требуется большее время. Начиная с рабочей температуры 200°C , $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсор, несмотря на

Табл.1. Характеристики газочувствительности $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора при различных температурах под действием 2000 ppm водорода

Температура, °C	Время отклика	Время восстановления	Уровень восстановления	Отклик
50	139.2 мин	127 мин	35–40 %	1077
100	6.2 мин	90.9 мин	70–75 %	5045
150	40 с	46.3 мин	80–85 %	1267
200	48 с	15.5 мин	90–95 %	1137
250	91 с	6.2 мин	97–100 %	286

относительно небольшой отклик (1137), показал высокое быстродействие и восстановление значения сопротивления до величины, превышающей 90 % от исходного значения. Таким образом с точки зрения оптимального сочетания параметров исследуемого сенсора наиболее предпочтительным является интервал рабочих температур 200–250°C.

Были проведены измерения чувствительности изготовленного $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора к различным концентрациям водорода (от 75 ppm до 2000 ppm) при рабочей температуре 200°C. Результаты этих измерений представлены на рис.4. Как видно, при всех концентрациях водорода исследуемый сенсор показывает четкий отклик и восстановление, высокое быстродействие, однако с течением времени наблюдается незначительное отклонение сопротивления структуры от исходного значения. Во избежание таких проблем обычно проводится старение сенсора как на воздухе, так и в среде воздействующего целевого газа. Длительная работа сенсора в таких условиях приводит к стабилизации параметров сенсора (в некоторых случаях возможно их улучшение, в некоторых – наоборот).

Примечательно, что сопротивление исследуемого $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора меняется существенным образом и под влиянием довольно низких концентраций водорода. В частности, при концентрации водорода 75 ppm сопротивление сенсора изменялось более чем в 11 раз.

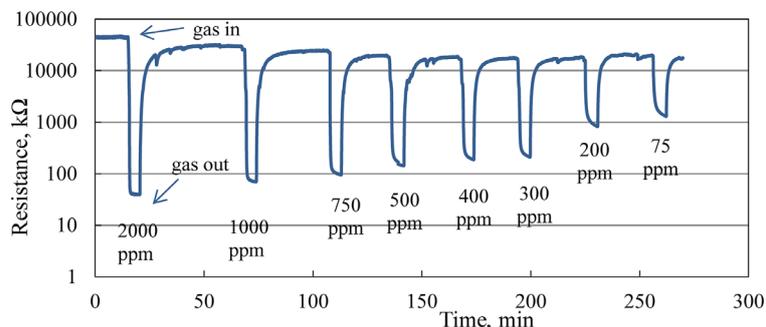


Рис.4. Изменение сопротивления $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора при воздействии различных концентраций водорода при рабочей температуре 200°C.

Рассчитанные на основе проведенных при рабочей температуре 200°C измерений значения отклика $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора в зависимости от концентрации водорода показали почти линейную характеристику (рис.5). Эта зависимость была получена в области концентраций водорода от 75 ppm до 2000 ppm. Обычно в области высоких концентраций воздействующего газа наблюдается отклонение от линейности в зависимости отклика сенсора от концентрации газа, что является следствием насыщения эффективной площади активной поверхности сенсора. Так как на практике наибольший интерес представляет обнаружение низких концентраций водорода, мы исследовали характеристики изготовленного $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора в области концентраций водорода 1000 ppm и ниже.

Исследовалась селективность изготовленного $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора по отношению к ацетону, этанолу и толуолу (рис.6). Несмотря на более низкую концентрацию водорода (300 ppm), отклик сенсора на воздействие паров ацетона (400 ppm),

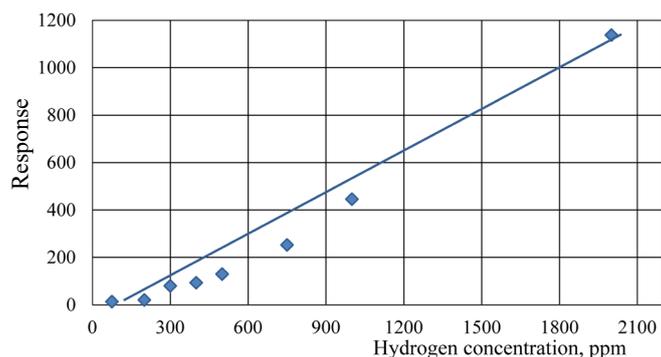


Рис.5. Зависимость отклика $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора от концентрации водорода при рабочей температуре 200°C .

этанола (675 ppm) и толуола (700 ppm) более чем в 40 раз меньше, чем отклик при наличии в воздухе водорода. Следует отметить, что при воздействии паров ацетона, этанола и толуола наблюдались еще большие времена отклика и восстановления сенсора.

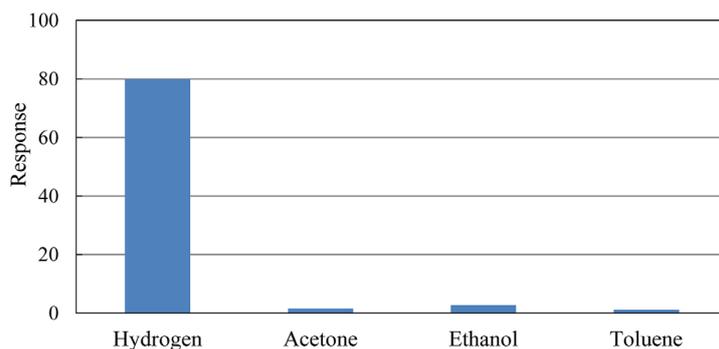


Рис.6. Селективная характеристика $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора. Измерения проведены под воздействием 300 ppm водорода, 400 ppm ацетона, 675 ppm этанола и 700 ppm толуола при рабочей температуре 200°C .

4. Заключение

Наноструктурная пленка на основе твердого раствора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ была осаждена на подложку из оксида алюминия методом высокочастотного магнетронного распыления. Исследованы газочувствительные характеристики изготовленного сенсора. При рабочей температуре 200°C исследуемый $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсор проявил высокую чувствительность к водороду при концентрации 75 ppm (отклик ~ 11), короткие времена отклика и восстановления (91 с и 372 с, соответственно), а также четкую восстановительную характеристику. Изготовленный $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсор водорода обладает выраженной селективностью по отношению к летучим органическим соединениям (ацетон, этанол и толуол). Состав $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (60:40 вес. %) может быть успешно использован в резистивных газовых сенсорах в качестве газочувствительной структуры.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21APP-2J001.

ЛИТЕРАТУРА

1. **F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah.** International Journal of Hydrogen Energy, **45**, 3847 (2020).
2. **V. Aroutiounian.** International Journal of Hydrogen Energy, **32**, 1145 (2007).
3. **T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach.** Sensors and Actuators B: Chemical, **157**, 329 (2011).
4. **A. Mirzaei, B. Hashemi, K. Janghorban.** Journal of Materials Science, **27**, 3109 (2016).
5. **M. Dallmer, R. Werner, W. Moritz.** International Journal of Hydrogen Energy, **37**, 17523 (2012).
6. **F. Falsafi, B. Hashemi, A. Mirzaei, E. Fazio, F. Neri, N. Donato, S. Leonardi, G. Neri.** Ceramics International, **43**, 1029 (2017).
7. **K. Hassan, T.T. Tung, P.L. Yap, M.J. Nine, H.C. Kim, D. Losic.** Analytica Chimica Acta, **1138**, 49 (2020).
8. **C. Zhang, C. Shen, X. Liu, S. Liu, H. Chen, Z. Huang, Z. Wang, T. Lang, C. Zhao, Y. Zhang.** Optics Communications, **502**, 127424 (2022).
9. **J. Tian, H. Jiang, X. Deng, X. Zhao, J. Tian, G. Shi, G. Li, J. Zhang, W. Zhang.** Applied Surface Science, **562**, 150064 (2021).
10. **J. Tian, H. Jiang, X. Zhao, G. Shi, J. Zhang, X. Deng, W. Zhang.** Sensors and Actuators B, **329**, 129194 (2021).
11. **F. Gasparyan, H. Khondkaryan, M. Aleksanyan.** Journal of Modern Physics, **5**, 1662 (2014).
12. **I.I. Ivanov, A.M. Baranov, V.A. Talipov, S.M. Mironov, S. Akbari, I.V. Kolesnik, E.D. Orlova, K.S. Napolskii.** Sensors and Actuators B, **346**, 130515 (2021).
13. **G. Korotcenkov.** Sensors and Actuators B, **244**, 182 (2017).
14. **M.S. Aleksanyan, A.G. Sayunts, G.H. Shahkhatuni, G.E. Shahnazaryan, V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys., **56**, 139 (2021).
15. **X. Tian, X. Cui, T. Lai, J. Ren, Z. Yang, M. Xiao, B. Wang, X. Xiao, Y. Wang.** Nano Materials Science, **3**, 390 (2021).
16. **V.T. Duong, C.T. Nguyen, H.B. Luong, D.C. Nguyen, H.L. Nguyen.** Solid State Sciences, **113**, 106534 (2021).
17. **K. Hassan, T.T. Tung, P.L. Yap, M.J. Nine, H.C. Kim, D. Losic.** Analytica Chimica Acta, **1138**, 49 (2020).
18. **Y. Luo, B. An, J. Bai, Y. Wanga, X. Cheng, Q. Wang, J. Li, Y. Yang, Z. Wu, E. Xie.** Journal of Colloid and Interface Science, **599**, 533 (2021).
19. **K. Lim, Y.M. Jo, S. Kim, J.W. Yoon, S.Y. Jeong, J.S. Kim, H.J. Choi, Y. Cho, J. Park, Y.W. Jeong, J.H. Lee.** Sensors and Actuators B, **348**, 130665 (2021).
20. **P. Sun, B. Wang, L. Zhao, H. Gao, T. Wang, X. Yang, C. Liu, G. Lu.** Sensors and Actuators B, **252**, 322 (2017).
21. **C. Zhao, W. Hu, Z. Zhang, J. Zhou, X. Pan, E. Xie.** Sensors and Actuators B, **195**, 486 (2014).
22. **P.S. Hung, Y.S. Chou, B.H. Huang, I.K. Cheng, G.R. Wang, W.A. Chung, F.M. Pan, P.W. Wu.** Sensors and Actuators B, **325**, 128779 (2020).
23. **V.S. Bhati, S. Ranwa, M. Fanetti, M. Valant, M. Kumar.** Sensors and Actuators B, **255**, 588 (2018).

24. **A. Bhardwaj, H. Bae, Y. Namgung, J.L.S. JuSong.** *Ceramics International*, **45**, 2309 (2019).
25. **A.E. Kasapoğlu, S. Habashyani, A. Baltakesmez, D. İskenderoğlu, E. Gür.** *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 1715 (2021).
26. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shakhnazaryan.** *International Journal on Advances in Systems and Measurements*, **13**, 312 (2020).
27. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan.** *J. Contemp. Phys.*, **55**, 205 (2020).
28. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** *Journal of Sensors and Sensor Systems*, **7**, 31 (2018).

**Fe₂O₃:ZnO ՆԱՆՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ
ՋՐԱԾԻՆ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՂ ՄԵՆՍՈՐՈՒՄ**

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

Այս աշխատանքում, Fe₂O₃:ZnO կառուցվածքի հիման վրա պատրաստվել է նանոկառուցվածքային գազային սենսոր: Մենսորի զգայուն թաղանթի SEM պատկերը ցույց է տվել, որ թաղանթում հատիկների չափսերը ընկած են 20-50 նմ տիրույթում: Հետազոտվել է սենսորի գազազգայունության բնութագրերը ջրածնի նկատմամբ աշխատանքային տարբեր ջերմաստիճաններում (50–250°C) և ջրածնի տարբեր կոնցենտրացիաների առկայությամբ (75–2000 ppm): Մենսորը ջրածնի նկատմամբ զգայունություն է ցուցաբերել սկսած 50°C ջերմաստիճանից, իսկ առավելագույն արձագանքը դիտվել է 100°C-ում, որտեղ այն գերազանցել է 5000-ը: Մենսորի գազազգայունության պարամետրերի օպտիմալ համադրություն դիտվել է 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

**USE OF THE Fe₂O₃:ZnO NANOSTRUCTURED FILM
IN HYDROGEN DETECTION SENSOR**

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

Nanostructured gas sensors were manufactured based on the Fe₂O₃:ZnO structure. The SEM image of the sensitive film of the sensor showed that the grain sizes in the film were in the range of 20–50 nm. The gas sensing characteristics of the sensors at different operating temperatures (50–250°C) and in the presence of different concentrations of hydrogen (75–2000 ppm) were investigated. The sensors showed sensitivity to hydrogen starting from a temperature of 50°C, and the maximum response was observed at 100°C, where the response was more than 5000. The optimal combination of gas sensing parameters of the sensor was observed at 200°C.