

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СЕНСОРА $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г.А. ШАХАТУНИ

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: gevshakhkhutuni@ysu.am

(Поступила в редакцию 18 августа 2023 г.)

Исследован чувствительный к парам перекиси водорода сенсор на основе наноразмерной пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (80:20 вес%). Проведены исследования $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ сенсора методом импедансной спектроскопии. На основе анализа частотных зависимостей реальной и мнимой частей комплексного импеданса предложена эквивалентная электрическая цепь для исследуемой сенсорной структуры, оценены параметры составляющих ее элементов и рассчитаны аппроксимирующие кривые. Изображения пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показали, что она имеет наночастичную структуру. Этот тип сенсоров можно использовать в детекторах, обнаруживающих пары перекиси водорода, с переменным сигналом, при этом сенсор должен быть настроен на достижение максимальной чувствительности выбором подходящего диапазона рабочих частот.

1. Введение

Перекись водорода (H_2O_2) – химическое вещество, широко используемое в промышленности и в медицине. Особенности H_2O_2 являются обширный спектр антибактериальных свойств, низкая токсичность и экологическая чистота, так как при ее разложении образуются нейтральные продукты – вода и кислород. Перекись водорода широко применяется как окислительное, отбеливающее и антисептическое средство, что делает ее одним из важных веществ, используемых в фармацевтической, биохимической и пищевой промышленности.

Несмотря на то, что перекись водорода сама по себе негорючая, она обладает сильными окислительными свойствами и может вызвать самовозгорание при контакте с органическими материалами. Из-за высокой реакционной способности H_2O_2 может стать опасным веществом, если ее концентрация превышает допустимые пределы. Поэтому разработка эффективных методов обнаружения перекиси водорода становится все более актуальной задачей [1–3].

Для обнаружения паров перекиси водорода и измерения их концентрации существует ряд методов и устройств таких, как инфракрасная спектрофотометрия, рамановская спектроскопия, оптические сенсоры, электрохимические сенсоры и др. Наибольший интерес сегодня представляют резистивные сенсоры на основе полупроводниковых металлооксидов, имеющие низкую стоимость, простую технологию изготовления, высокие чувствительность и селективность, хорошую временную стабильность параметров и т. д.

Одним из наиболее широко используемых в резистивных газовых сенсорах металлооксидных полупроводников является окись железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), являющаяся недорогим, распространенным, экологически чистым и нетоксичным материалом с шириной запрещенной зоны ~ 2.2 эВ. Электрические, химические и газочувствительные свойства $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть улучшены функционализацией материала легированием или созданием твердых растворов, а также при использовании наночастиц благородных металлов для улучшения поверхностных свойств. В последние десятилетия в производстве резистивных газовых сенсоров стали широко использоваться также наноструктуры на основе ZnO, характеризующегося высокой чувствительностью, большой подвижностью электронов, широкой запрещенной зоной (~ 3.3 эВ). Проведенные исследования показывают, что нанокompозитные структуры на основе многокомпонентных материалов показывают гораздо лучшие результаты по обнаружению газов, чем чистые материалы. В частности, сенсоры на основе наностержней $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, декорированных ZnO, гетероструктур $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ и $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ демонстрируют лучшие отклик и газочувствительные характеристики по сравнению с чистыми оксидами [4–9].

Импедансная спектроскопия является эффективным инструментом изучения физических и химических процессов в материалах и системах, включая полупроводниковые газовые сенсоры. Это неразрушающий метод анализа, который дает возможность изучения материалов на микро- и нано-уровне. Импедансная спектроскопия предоставляет информацию о процессах, происходящих на поверхности сенсора, и позволяет выявить механизмы, которые лежат в основе чувствительности сенсора к конкретным газам [10–12].

В основе импедансной спектроскопии лежит измерение импеданса (или комплексного сопротивления) материала на разных частотах, результаты которого могут быть представлены, в частности, в виде частотных зависимостей реальной и мнимой компонент комплексного импеданса. Частотная зависимость импеданса определяется рядом факторов, включая как свойства исследуемого материала, механизмы проводимости, так и зависимость от температуры и взаимодействие с целевым газом.

Импедансная спектроскопия является сложной техникой, требующей специального оборудования и подготовки. Однако она дает возможность получить ценную информацию о свойствах полупроводниковых газовых сенсоров и механизмах их взаимодействия с газами, что делает ее важным инструментом в этой исследовательской области. Трудности в использовании этого метода связаны со сложностями при количественном анализе и неоднозначной интерпретацией полученных результатов. В связи с этим надо отметить, что существенное развитие в последнее десятилетие технологической базы для количественного анализа измеряемых частотных характеристик комплексного импеданса привело к значительному увеличению областей применения метода импедансной спектроскопии.

Целью данной работы являлось исследование методом импедансной спектроскопии изготовленного нами энергосберегающего сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (80:20 вес%), чувствительного к парам перекиси водорода.

2. Методика эксперимента

2.1. Технология изготовления сенсора

Тонкие пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ были получены методом магнетронного напыления на подложку из Al_2O_3 . Магнетронное напыление – это процесс осаждения тонких пленок материала на поверхность подложки с использованием плазмы и магнитного поля. Магнетронное напыление позволяет осуществлять нанесение покрытий из очень широкого спектра материалов, включая металлы, диэлектрики, керамику и т.д., и является передовой вакуумной техникой для получения наноструктурных тонких пленок [13]. Этот метод обеспечивает высокую степень контроля над толщиной и составом пленки, что делает его предпочтительным для создания газовых сенсоров.

На первом этапе методом твердофазной реакции была синтезирована керамическая мишень $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ для магнетронного напыления. Для этой цели использовались нанопорошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) и ZnO (вюрцит) (нанопорошки, 20–40 нм, Alfa Aesar, Haverhill, MA, США) с чистотой 99.9%. Технологические этапы этой процедуры более подробно представлены в наших предыдущих работах [14,15]. Была изготовлена цилиндрическая мишень $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ диаметром 50 мм и толщиной 2 мм, содержащая 20 вес% ZnO .

Газочувствительные пленки для обнаружения паров перекиси водорода были получены методом высокочастотного магнетронного напыления с использованием системы VTC-600-2HD DC/RF Dual-Head High Vacuum Magnetron Plasma. Была использована синтезированная керамическая мишень $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ после соответствующей механической и химической обработки. В процессе напыления мишень бомбардируется энергичными ионами инертных газов, которые присутствуют в предварительно зажженной плазменной среде. Динамическое столкновение этих энергичных ионов охлаждаемой водой мишенью приводит к испусканию нанозерен материала мишени, которые конденсируются на подложке в виде тонкой пленки. Мы использовали высокочистый (99.99%) аргон (Ar) как наиболее предпочтительный «инертный» или «благородный» газ, который не является взрывоопасным при действии высокочастотного (13.56 МГц) магнитного поля (рис.1).

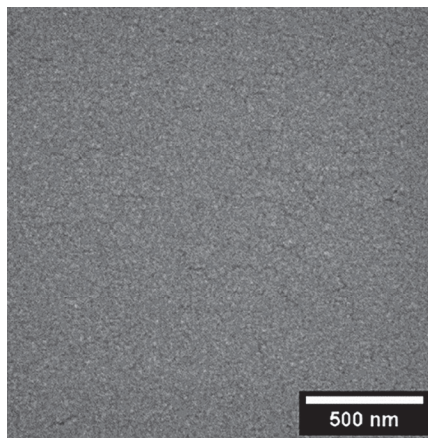


Рис.1. SEM-изображение пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$.

В качестве подложки для сенсора нами использовались заводские Multi-Sensor-Platforms (TESLA BLATNÁ, Blatná, Чехия). Эта платформа содержит структуры встречно-штыревых электродов, нагреватель и датчик температуры (Pt 1000) на алюминиевой подложке. Чувствительная пленка $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ была нанесена на структуру встречно-штыревых электродов, в результате чего платформа превращается в сенсор. Затем на поверхность пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ наносятся методом DC-напыления каталитические наночастицы палладия. В общем случае эти наночастицы создают зоны перелива вокруг себя на поверхности газочувствительного слоя, где действуют механизмы химических и электрических чувствительностей. Молекулы целевого газа, прибывающие в такие зоны, легче диссоциируются, что приводит к улучшению чувствительности и времени отклика. Технологические режимы процессов напыления приведены в нашей предыдущей работе [14]. На финальном этапе изготовления сенсора платформа с пленкой $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ и наночастицами Pd отжигалась в течение 3 часов при 350°C для стабилизации ее рабочих параметров.

2.2. Методика измерений

Исследования характеристик изготовленного сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ проводились методом импедансной спектроскопии. Изготовленный сенсор помещался в герметически закрывающуюся камеру, в которой заранее созданы все необходимые соединения. Измерения частотных зависимостей комплексного импеданса исследуемой структуры проводились с помощью устройства Wonatech Zive SP1 и его программного пакета Smart Manager 6. Результаты этих исследований регистрировались с помощью программы Smart Manager 6 устройства Zive SP1. Измерения комплексного импеданса проводились в диапазоне частот $1\text{--}10^6$ Гц, при этом на сенсор подавалось напряжение смещения 1 В, на которое накладывался синусоидальный сигнал с амплитудой 300 мВ. Для нагрева сенсора на нагреватель подавалось соответствующее напряжение от источника питания KEITHLEY 2231A-30-3. После термостабилизации исследуемой структуры при заданной температуре в экспериментальную камеру вводилось определенное количество водного раствора перекиси водорода, которое выпаривалось на горячей (100°C) платформе, находящейся в камере.

Измерения импедансных характеристик были проведены в чистом воздухе и при наличии в окружающей атмосфере 100 ppm паров перекиси водорода при комнатной температуре, а также при нагреве газочувствительной пленки до температуры 200°C . Измерения импедансных характеристик исследуемого сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ при комнатной температуре были проведены при воздействии ультрафиолетовых лучей. Для этого в измерительной камере на расстоянии 1 см от исследуемого образца был расположен испускающий УФ лучи светодиод (LED) RC35E6-UIE-AR, интенсивно освещающий поверхность исследуемого образца УФ лучами с длиной волны 365 нм (3 мВт/см^2).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведенные нами ранее исследования сенсора, рабочим телом которого являлась пленка $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, показали, что этот композитный материал проявляет хорошие обнаружительные свойства по отношению к парам перекиси водорода и даже при комнатной температуре чувствителен к их небольшим

концентрациям. Было установлено, что при воздействии на газочувствительную пленку ультрафиолетовыми лучами происходит уменьшение рабочей температуры сенсора до комнатной, а также снижение порога чувствительности к парам перекиси водорода и сокращение времен отклика и восстановления [14]. В настоящей работе исследования сенсора на основе тонкой пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ продолжены методом импедансной спектроскопии.

На рис.2 приведены полученные типичные частотные зависимости реальной и мнимой частей комплексного импеданса исследуемой сенсорной структуры. Ход полученных характеристик (в частности, наличие одного пика на частотной зависимости мнимой компоненты) позволил предположить, что исследуемая сенсорная структура может быть описана эквивалентной электрической цепью, представленной на вставке рис.2. С помощью пакета программ ZMAN 2.3 были определены параметры элементов предложенной эквивалентной электрической цепи. Полученные результаты представлены в табл.1. Были рассчитаны аппроксимирующие зависимости действительной и мнимой компонент импеданса от частоты. На рис.2 для сравнения представлены экспериментальные и рассчитанные кривые. Очевидно, что наблюдаемое достаточно хорошее соответствие между экспериментальными и аппроксимирующими зависимостями доказывает правильность выбранной эквивалентной электрической цепи для описания процессов, протекающих в изготовленной сенсорной структуре.

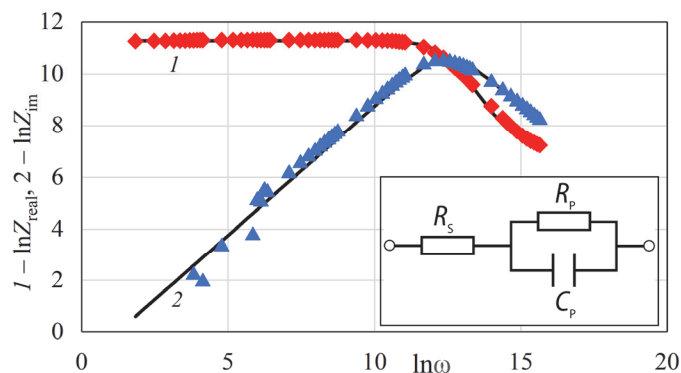


Рис.2. Экспериментальные (точки) и теоретически рассчитанные (линии) частотные зависимости реальной (1) и мнимой (2) компонент импеданса сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, полученные на воздухе при 200°C . На вставке показана предлагаемая для исследуемой сенсорной структуры $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ эквивалентная электрическая цепь.

Исследовалось влияние воздействия 100 ppm паров перекиси водорода на импедансные характеристики исследуемого сенсора. Для наглядности результаты исследований импеданса, проведенных при температуре нагрева сенсора 200°C , представлены в виде полукругов Найквиста (рис.3), а полученные при комнатной температуре при освещении сенсора УФ лучами импедансные характеристики представлены в виде частотных зависимостей реальной и мнимой компонент (рис.4).

Приведенные в табл.1 данные свидетельствуют о том, что основное изменение как при нагреве сенсора, так и при воздействии паров перекиси водорода

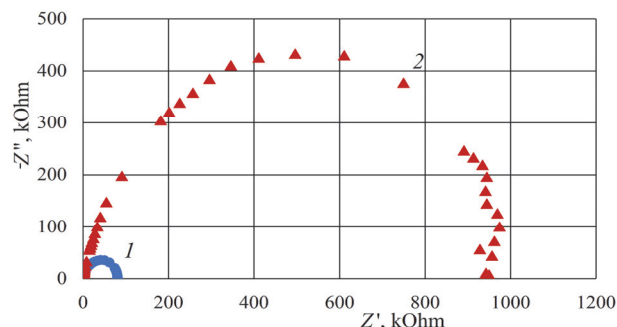


Рис.3. Полуокруг Найквиста, полученный при 200°C без УФ излучения: 1 – на чистом воздухе и 2 – под воздействием 100 ppm паров перекиси водорода.

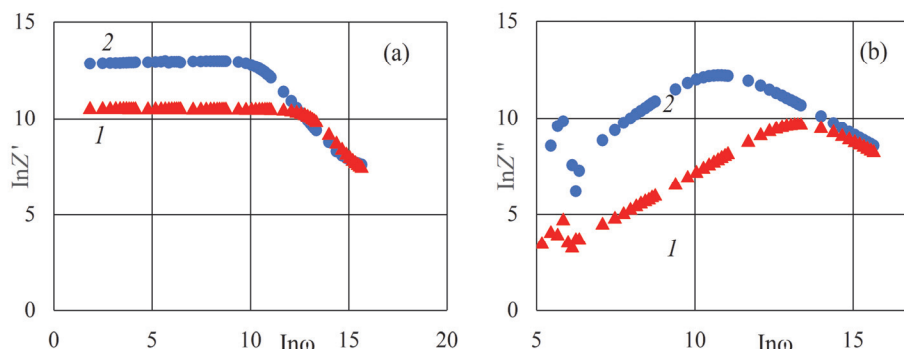


Рис.4. Импедансные характеристики сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, полученные при комнатной температуре при освещении сенсора УФ лучами: 1 – до и 2 – после воздействия 100 ppm паров перекиси водорода для (a) реальных и (b) мнимых частей.

претерпевает активное сопротивление R_p , характеризующее, вероятно, газочувствительную пленку $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$. Отметим, что независящее ни от температуры, ни от воздействия газа сопротивление R_s было выявлено при измерении импеданса пустой подложки и, вероятно, оно связано с активным сопротивлением измерительных кабелей и электродов, а в емкость C_p основной вклад, вероятно, дает «паразитная» емкость подложки [16].

Чувствительность наноструктурного сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ определялась как отношение действительных составляющих комплексного импеданса, измеренных под действием целевого газа и на чистом воздухе. Определенная таким образом чувствительность исследуемого сенсора представлена на рис.5 как функция от частоты.

Табл.1. Значения параметров эквивалентной электрической цепи, моделирующей исследуемый сенсор $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$

	Комнатная температура, под воздействием УФ лучей		Температура 200 °С, без воздействия УФ лучей	
	воздух	100 ppm H_2O_2	воздух	100 ppm H_2O_2
R_s , Ом	1435	2293	1382	2328
R_p , Ом	33380	414422	77741	899702
C_p , Ф	4.59×10^{-11}	3.61×10^{-11}	4.77×10^{-11}	3.21×10^{-11}

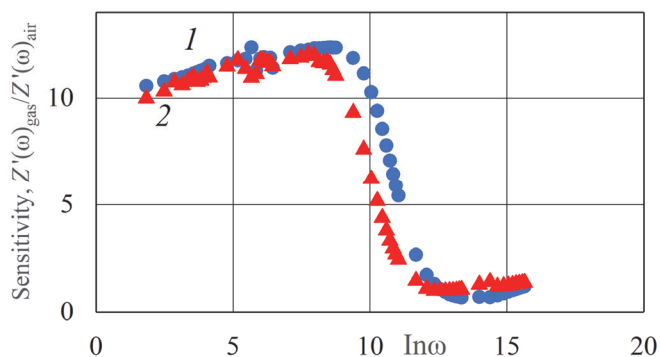


Рис.5. Зависимость чувствительности сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ от частоты: 1 – при комнатной температуре при освещении сенсора УФ лучами, 2 – при 200°C температуре без освещении сенсора УФ лучами.

Как видно, чувствительность исследуемого сенсора остается почти постоянной в диапазоне частот ниже 1000 Гц. Заметим, что и нагрев сенсора до 200°C, и воздействие УФ лучами при комнатной температуре позволяют зафиксировать одинаковое максимальное значение отклика сенсора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (~12) на воздействие 100 ppm паров перекиси водорода. Однако частота, на которой наблюдается максимальная чувствительность сенсора, сдвигается в сторону высоких частот при действии УФ лучей. Это говорит о том, что для регистрации максимальной чувствительности сенсора необходим правильный выбор подходящего диапазона рабочих частот.

4. Заключение

Проведены исследования импедансных характеристик резистивного газового сенсора, полученного методом высокочастотного магнетронного напыления пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$, в частотном диапазоне от 1 до 10^6 Гц. На основе анализа частотных характеристик комплексного импеданса предложена эквивалентная электрическая цепь, состоящая из сопротивления R_s , последовательно соединенного с параллельно соединенными сопротивлением R_p и емкостью C_p , оценены величины параметров эквивалентной электрической цепи, рассчитаны аппроксимирующие импедансные кривые. Правильность выбранной эквивалентной электрической цепи подтверждается хорошим соответствием между экспериментальными точками и расчетными кривыми. Показано, что основное изменение как при нагреве сенсора, так и при воздействии паров перекиси водорода претерпевает активное сопротивление R_s , характеризующее, вероятно, процессы как в объеме, так и на поверхности газочувствительной пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$. Показано, что чувствительность исследуемого сенсора остается почти постоянной в диапазоне частот ниже 1000 Гц. Воздействие УФ лучами позволяет сенсору $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ уже при комнатной температуре проявлять достаточную чувствительность к парам перекиси водорода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта No 21T–2J062.

Автор выражает свою благодарность М. Александяну и Г. Шахназарян за помощь при расчете и анализ экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **S. Chen, R. Yuan, Y. Chai, F. Hu.** *Microchim. Acta*, **180**, 15 (2013).
2. **W. Eul, A. Moeller, N. Steiner.** *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2001.
3. **V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost.** *J. of Sens. and Sens. Systems*, **7**, 281 (2018).
4. **Y. LI, L. Li Chen, F.X. Zhao.** *Trans. Nonferr. Metals Society China*, **28**, 137 (2018).
5. **X. Wang, Q. Li, C. Zhou, Z. Cao, R. Zhang.** *J. Colloid. Interface Sci.*, **554**, 335 (2019).
6. **L. Zhu, W. Zeng.** *Sensors and Actuators A: Phys.*, **267**, 242 (2017).
7. **X. Fu, B. Zhang, H. Liu, B. Zong, L. Huang, H. Bala, Z. Zhang.** *Mater. Lett.*, **196**, 149 (2017).
8. **L.Y. Zhu, X.Y. Miao, L.X. Ou, L.W. Mao, K. Yuan, S. Sun, A. Devi, H.L. Lu.** *Small*, **18**, 2204828 (2022).
9. **L. Jeongseok, L. Se-Hyeong, B. So-Young, K. Yoojong, W. Kyoungwan, L. Sanghyun, L. Yooseong, Y. Moonsuk.** *Sensors*, **19**, 1903 (2019).
10. **F. Schipani, D.R. Miller, M.A. Ponce, C.M. Aldao, S.A. Akbar, P.A. Morris.** *Rev. Advanc. Sci. Engineering*, **5**, 86 (2016).
11. **E. Barsoukov, J.R. Macdonald.** *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 1 (2005).
12. **K. Dutta.** *IEEE Sensors J.*, **21**, 22220 (2021).
13. **P.J. Kelly, R.D. Arnell.** *Vacuum*, **56**, 159 (2000).
14. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, G. Shahkhatuni, Z. Simonyan, H. Kasparyan, D. Kopecký.** *Nanomaterials*, **13**, 120 (2022).
15. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, G. Shahkhatuni, Z. Simonyan, G. Shahnazaryan.** *Chemosensors*, **10**, 245 (2022).
16. **G.E. Shahnazaryan, G.A. Shahkhatuni, M.S. Aleksanyan, Z.G. Simonyan, V.M. Aroutiounian, A.G. Sayunts.** *J. Contemp. Phys.*, **57**, 254 (2022).

INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURED $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ SENSOR BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

G.H. SHAHKHATUNI

A sensor sensitive to hydrogen peroxide vapor based on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ (80:20 wt%) nanostructured film was studied. Investigation of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ sensor has been carried out by impedance spectroscopy. Based on the analysis of the frequency dependences of the real and imaginary parts of the complex impedance, the equivalent electrical circuit for the studied sensor structure was proposed, the parameters of its constituent elements were estimated, and approximating curves were calculated. Scanning electron microscopy (SEM) images of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$ film showed that it has a nanoparticle structure. This type of sensor can be used in alternating signal based detectors for sensing the hydrogen peroxide vapors, at the same time the sensor must be tuned to achieve maximum sensitivity by selecting an appropriate operating frequency range.