Известия НАН Армении, Физика, т.61, №4, с.639–647 (2026)

УДК 543.27; 681.586
DOI: 10.54503/0002-3035-2026-61.4-639

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ZnO РЕЗИСТИВННОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АММИАКА

Д.А. КАНАНОВ*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: d.kananov@ysu.am

(Поступила в редакцию 2 сентября 2026 г.)

Изготовлен резистивный сенсор для обнаружения малых концентраций аммиака. Газочувствительная пленка сенсора на основе ZnO с обогащенной каталитическими атомами Pt поверхностью была получена методом высокочастотного магнетронного распыления. Исследовались состав и морфология поверхности полученной пленки. Изучались параметры изготовленного газового сенсора к воздействию аммиака при разных рабочих температурах, а также при разных концентрациях целевого газа. Оптимальной рабочей температурой было выбрано 200℃, отклик при данной температуре сенсора равнялся ~90% при 260 ppm концентрации аммиака. Установлено, что исследуемый сенсор проявляет достаточный отклик к малым концентрациям аммиака (~3 ppm). Показано, что зависимость отклика сенсора от концентрации целевого газа в области концентраций аммиака от 3 до 260 ppm является линейной.

1. Введение

Аммиак, являясь одним из ключевых продуктов мировой химической промышленности, активно используется в различных сферах жизнедеятельности человека. Ежегодно в мире производится более 180 млн тонн аммиака, которые находят применение в сельском хозяйстве, энергетике, химическом синтезе, а также для изготовления хладагентов. Основная доля аммиака (~80%) идет на получение карбамида (мочевины), аммиачной селитры, сульфата аммония и аммофоса, которые используются в сельском хозяйстве, а также как сырье в процессе получения азотной кислоты для производства полимеров и взрывчатых веществ [1–5].

Еще в 1942—1943 гг., вследствие возникшего дефицита нефти, были проведены первые исследования возможности использования аммиака в качестве источника энергии. Бельгийские инженеры первыми переоборудовали автобусы с целью использования аммиака в качестве топлива [6]. В годы холодной войны учеными стран НАТО проводились исследования с целью создания мобильных ядерных реакторов, которые должны были прямо на поле боя синтезировать аммиак из воздуха и воды для заправки военной техники [7–10]. В настоящее время масштабы использования аммиака в энергетике растут по экспоненциальному закону. Современный этап развития «зеленого аммиака» и водородной энергетики характеризуется переходом от теоретических моделей к глобальным

промышленным проектам.

Аммиак используется также как носитель водорода, так как для сжижения чистого водорода требуется температура −253ºC или давление 700 бар, в то время как аммиак сжижается при температуре −33ºC или давлении 8.5 бар, а в единице его объема содержится в 1.7 раза больше водорода, чем в самом жидком водороде [11–13].

Несмотря на полезные свойства, необходимо учитывать, что аммиак довольно токсичен и взрывоопасен. В контакте с влагой аммиак образует гидроксид аммония NH_4OH, вызывая ожог (коагуляционный некроз тканей). Воздействие больших концентраций аммиака может стать для человека смертельным [14, 15]. Поэтому было проведено много разработок для создания чувствительных к аммиаку сенсоров. Параметры большинства уже разработанных и исследованных сенсоров для обнаружения аммиака нуждаются в улучшении. Например, сенсор на основе WO_3 проявляет достаточно хорошую чувствительность к целевому газу, однако характеризуется довольно большим временем отклика (~5 мин) [16]. Сенсор на основе оксида цинка имеет высокую рабочую температуру (250℃), а пороговая концентрация аммиака равняется 40 ppm [17]. Сенсор на основе обогащенного палладием ZnO начинает откликаться на воздействие аммиака при рабочих температурах 300–350℃ [18]. Учитывая востребованность аммиака, в настоящее время актуальной остается необходимость слежения за утечками аммиака и его концентрацией в окружающей среде. Поэтому работы в направлении создания и совершенствования параметров чувствительных к аммиаку сенсорных устройств остаются в центре внимания исследователей.

Целью настоящей работы было изготовление методом высокочастотного магнетронного распыления сенсора на основе обогащенного платиной ZnO и исследование его для обнаружения малых концентраций аммиака.

2. Экспериментальная часть

В качестве базового материала для изготовления газочувствительной плёнки был использован оксид цинка (ZnO), являющийся полупроводником *n*-типа. Действие сенсоров на основе таких полупроводниковых металлоксидов, как ZnO, основано на изменении электрического сопротивления поверхностного слоя при взаимодействии с целевым газом. Согласно [19], газовый сенсор должен быть способен осуществлять две основные функции: рецепторную и преобразовательную. Рецепторная функция — это распознавание химического вещества, тогда как преобразовательная функция обеспечивает трансформацию химического сигнала в электрический.

ZnO может существовать в разных структурных формах и морфологических видах в зависимости от условий получения. Для газовых сенсоров при нормальных условиях наиболее предпочтительной формой ZnO является вюрцит. Параметры кристаллической решетки вюрцитной модификации ZnO составляют a = 3.249 и c = 5.207 Å; структура относится к пространственной группе $P63mc$ и образована двумя гексагональными плотноупакованными подрешетками (ионов Zn^{2+} и O^{2-}), характеризующимися наличием ковалентных sp^3-связей [20]. ZnO является одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для резистивных газовых сенсоров, благодаря выраженной чувствительности к

широкому спектру токсичных газов и летучих органических соединений, высокой термической и химической стабильности, а также низкой себестоимости по сравнению с аналогами на основе благородных металлов [21].

В качестве подложки для изготавливаемого сенсора был выбран ситал (glass-ceramics), обладающий сверхпрочностью, термостойкостью и почти нулевым коэффициентом теплового расширения [22]. Для создания контактов был использован титан, обладающий биологической и химической инертностью и имеющий высокую стойкость к агрессивным средам. Контакты были нанесены на подложку методом вакуумно-дугового осаждения (arc deposition), отличающимся высокой скоростью осаждения и обеспечивающим отличную адгезию между подложкой и осаждаемой пленкой [23]. Напыление осуществлялось в условии высокого вакуума (1.3×10^{-4} Па), длительность процесса равнялась 105 с. Толщина титановых контактов равнялась ~900 нм.

Следующим шагом в процессе изготовления сенсора был синтез керамической мишени, используемой в процессе высокочастотного магнетронного распыления. Мишень представляет собой таблетку на основе ZnO диаметром 50 и толщиной 4–6 мм. Исходный ZnO представляет собой нанопорошок со средним размером зерна 4–6 нм (рис.1a). Определенное количество исходного порошка ZnO прессовалось в соответствующей форме под высоким давлением и принимало форму таблетки. Далее проводилась термообработка спрессованной таблетки. Отжиг проводился на воздухе в два этапа. В первый день температура в печи в течение одного часа была доведена от комнатной до 800℃ и поддерживалась в течение 9 часов. Во второй день температура в печи в течение трех часов была доведена от комнатной до 1100℃ и поддерживалась в течение 17 часов. Таким образом была получена компактная монолитная керамическая таблетка. Далее проводились шлифовка и полировка обеих сторон таблетки.

Осаждение газочувствительной пленки ZnO на подготовленную подложку с контактами осуществлялось методом высокочастотного магнетронного

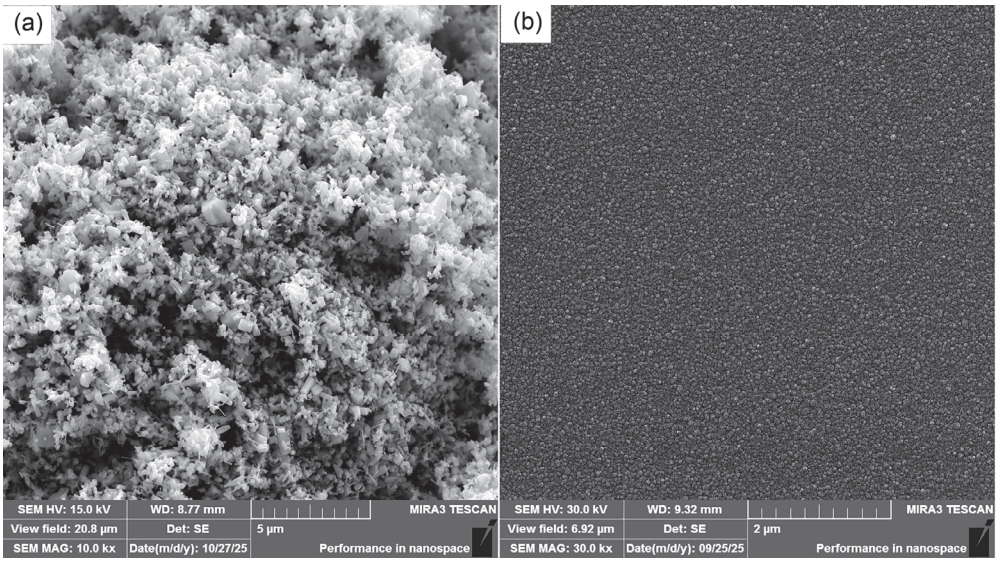


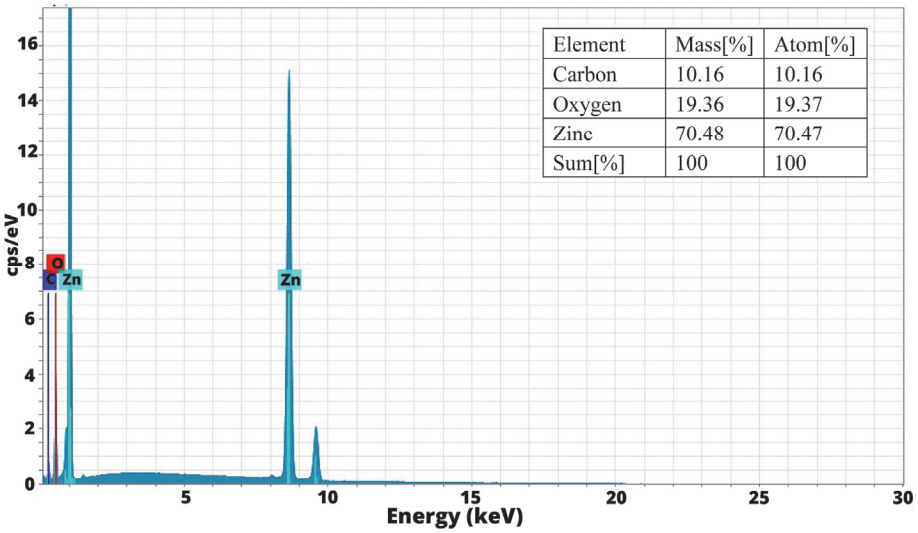
Рис.1. (a) SEM-изображения исходного порошка ZnO и (b) ZnO пленки.

распыления с использованием ионизированного газа, в качестве которого использовался аргон, так как он является инертным газом с большим размером атома. Ионное распыление — это процесс выбивания атомов с поверхности твердого тела в результате бомбардировки тяжелыми заряженными ионами. К основным преимуществам магнетронного распыления относятся: высокая скорость осаждения (от 1 до 10 нм/с), низкий импеданс плазмы и, как следствие, высокий ток разряда (1–100 А при 500 В), возможность масштабирования (от малых до больших размеров), низкая тепловая нагрузка на поверхность подложки, равномерность осаждения (в пределах нескольких процентов даже для катодов длиной в несколько метров), широкий спектр материалов для осаждаемых пленок (практически все металлы, полупроводниковые соединения и диэлектрики), получение плотных покрытий с хорошей адгезией, возможность эффективного управления свойствами пленок. [24].

Магнетронное распыление проводилось с помощью установки ТС-600-2HD DC/RF (двухголовная высоковакуумная магнетронно-плазменная система). Процесс распыления осуществлялся в условии высокого вакуума (1.3×10^{-3} Па). Для лучшей адгезии подложка подогревалась до 200℃. Длительность процесса распыления составляла 25 минут при мощности высокочатотного RF блока 70 Вт. Толщина полученной газочувствительной ZnO плёнки равнялась ~90 нм.

Пленки, полученные методом магнетронного распыления, как правило, имеют зернистую структуру, обусловленную выбиванием наночастиц из мишени высокоэнергетическими ионами плазмы [25]. При этом размер зерен можно регулировать, меняя мощность магнетронного генератора. При мощности 70 Вт в газочувствительной пленке ZnO преобладали зерна размером 25–35 нм (рис.1b).

Действительный состав полученной пленки был определен с помощью EDX-анализа. Отдельным элементам в материале, таким как Zn, O, C, соответствовали значения 10.16, 19.36, 70.48 мас%, соответственно (рис.2). Наличие кислорода в исследуемой пленке обусловлено двумя факторами: собственными атомами



Element	Mass[%]	Atom[%]
Carbon	10.16	10.16
Oxygen	19.36	19.37
Zinc	70.48	70.47
Sum[%]	100	100

Рис.2. EDX-исследования пленки ZnO.

кислорода из решетки ZnO и молекулами кислорода на поверхности пленки адсорбируемыми из окружающей атмосферы. Относительно небольшое количество кислорода можно объяснить нестехиометрией ZnO, проявляющейся в наличии кислородных вакансий.

На поверхность полученной пленки ZnO методом DC напыления проводилось осаждение каталитических атомов платины, которая, как известно [26—28], увеличивает чувствительность, понижает рабочую температуру и увеличивает селективность сенсора. Процесс DC напыления длился 5 с после окончания RF напыления при силе тока 200 мА.

Последним этапом изготовления сенсора была его термообработка на воздухе при температуре 350℃ в течение 3 часов для стабилизации базового сопротивления. После отжига проводилось тестирование параметров изготовленного сенсора.

Исследования газочувствительных параметров изготовленного ZnO-сенсора были проведены в чистом воздухе и при наличии в окружающей атмосфере разных концентраций аммиака, при разных температурах нагрева газочувствительной пленки. Эти исследования были проведены на специальной установке, собранной в нашей лаборатории. Изготовленный сенсор для исследования помещался в герметически закрывающуюся камеру, в которой были созданы все необходимые соединения. Рабочая температура сенсора изменялась в области от комнатной до 300ºС. В камеру вводилось соответствующее количество целевого газа. Концентрация аммиака изменялась в пределах от 3 до 260 ppm.

Отклик изготовленного сенсора рассчитывался по формуле

$$S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{gas}} \times 100\%, \quad (1)$$

где R_{air} – сопротивление сенсора в чистом воздухе, R_{gas} – сопротивление сенсора при наличии целевого газа в окружающей атмосфере.

3. Результаты и обсуждение

Сопротивление изготовленного на основе обогащенного платиной ZnO-сенсора было измерено при воздействии разных концентраций аммиака, а также под действием этанола, метана, бутана и перекиси водорода. Обнаружение газа сенсорами на основе полупроводниковых металлооксидов обусловлено взаимодействием между молекулами целевого газа и ионосорбированным поверхностным кислородом. Воздействие целевого газа вызывает смещение равновесия реакции с участием поверхностного кислорода и изменение количества хемосорбированного кислорода, что, в свою очередь, приводит к изменению проводимости сенсора [29]. Зависимость процесса абсорбции и скорости протекания химических реакций от температуры обуславливает зависимость отклика сенсора на воздействие целевого газа от температуры нагрева газочувствительной пленки [30, 31]. С целью определения наиболее эффективной рабочей температуры изготовленного сенсора, при которой он будет демонстрировать наилучшую чувствительность к целевому газу, были проведены измерения сопротивления сенсора при воздействии аммиака с концентрацией 260 ppm при разных температурах. На рис.3 приведена полученная по результатам этих измерений зависимость отклика исследуемого сенсора от температуры его нагрева в диапазоне температур от комнатной до 300℃.

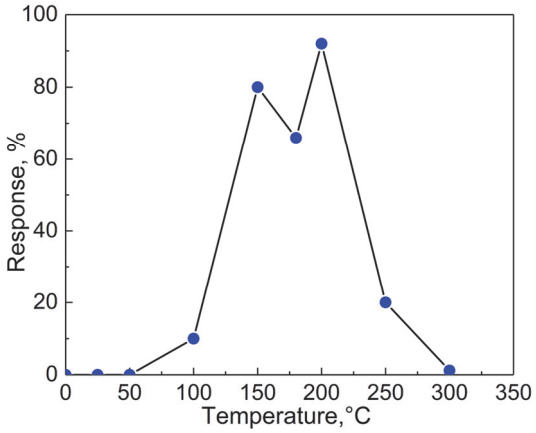


Рис.3. Зависимость отклика ZnO-сенсора от рабочей температуры при воздействии аммиака с концентрацией 260 ppm.

Как видно из рис.3, изготовленный на основе обогащенного платиной ZnO-сенсор проявляет чувствительность к аммиаку уже при 100℃, т. е. минимальный температурный порог для исследуемого сенсора ниже средней рабочей температуры полупроводниковых металл оксидных резистивных сенсоров, которая колеблется в пределах от 200 до 400℃ [32, 33]. Чувствительность изготовленного сенсора к воздействию аммиака с концентрацией 260 ppm с повышением температуры увеличивается, достигая наибольшего значения при 200℃. Исходя из полученных результатов, все дальнейшие измерения сопротивления изготовленного сенсора были проведены при его рабочей температуре 200℃.

Было проведено исследование чувствительности изготовленного сенсора к разным концентрациям аммиака (от 3 до 260 ppm). Как видно из представленных на рис.4а результатов, исследуемый сенсор демонстрирует достаточный отклик к весьма малым концентрациям аммиака. При воздействии аммиака с концентрацией 3 ppm отклик исследуемого сенсора составлял 20%. Необходимо отметить, что по данным Национального института охраны труда США (NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health,) опасной для здоровья человека

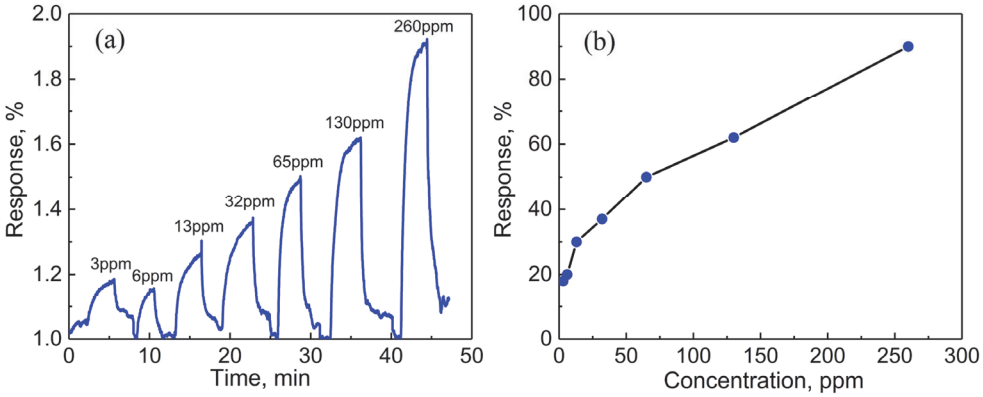


Рис.4. (a) Отклик ZnO-сенсора при воздействии разных концентраций аммиака и (b) зависимость отклика от концентрации целевого газа при рабочей температуре 200℃.

является концентрация аммиака ~300 ppm. Как свидетельствуют результаты (рис.4a), изготовленный сенсор демонстрирует чувствительность к концентрации аммиака, значительно меньшей, чем опасная для здоровья человека граница, что позволит использовать обогащенный платиной ZnO-сенсор как многообещающий детектор в сфере обеспечения газовой безопасности. Отклик исследуемого сенсора увеличивается с увеличением концентрации аммиака, причем, как видно из рис.4b, наблюдается практически линейная зависимость отклика от концентрации целевого газа.

Как известно, для газового сенсора важными параметрами, определяющими возможность его использования, являются времена отклика и восстановления. Например, согласно данным Национального института охраны труда США (NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health) уже через 5–10 минут постоянного воздействия аммиака с концентрацией порядка 70–130 ppm могут появиться першение в горле, сильный кашель и резкая боль за грудиной. Поэтому каждая секунда может быть фатальной и чрезвычайно важно, чтобы время отклика чувствительного к аммиаку сенсора было по возможности минимальным. Была проведена оценка времен отклика и восстановления для изготовленного сенсора на основе обогащенного платиной ZnO. Для примера, на рис.5a показаны временные отрезки отклика и восстановления сенсора при воздействии аммиака с концентрацией 260 ppm при рабочей температуре 200℃. В данном случае времена отклика и восстановления исследуемого сенсора составили ~70 и ~85 секунд, соответственно, что является довольно хорошим показателем. Аналогичные результаты получены и при исследовании воздействия разных концентраций аммиака при температуре 200℃.

Другим определяющим возможность использования сенсора параметром является его селективность. Поскольку в окружающей атмосфере помимо аммиака может присутствовать несколько десятков разных газов, важно, чтобы сенсор демонстрировал достаточно высокий и быстрый отклик только при наличии целевого газа. Улучшению селективности сенсора способствует добавление частиц благородных металлов или создание нанокомпозитов, которые позволяют изменять свойства поверхности сенсора. В изготовленном нами сенсоре частицы платины действуют как катализаторы. Они понижают энергию активации

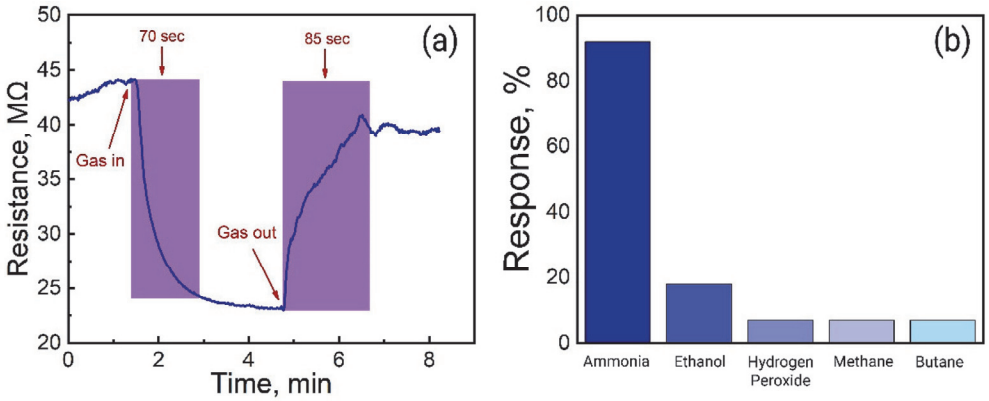


Рис.5. (a) Изменение сопротивления ZnO-сенсора при воздействии аммиака с концентрацией 260 ppm, (b) отклик сенсора к воздействию разных газов при рабочей температуре 200℃.

химической реакции на поверхности газочувствительной пленки только для конкретного газа, усиливая отклик именно к нему [34]. Для оценки селективности изготовленного на основе обогащенного платиной ZnO-сенсора была исследована его чувствительность к этанолу, метану, бутану, перекиси водорода. Результаты этих измерений приведены на рис.5b. В этих исследованиях концентрация аммиака равнялась 260 ppm, концентрация остальных газов 400–500 ppm. Как видно, исследуемый сенсор проявил некоторую чувствительность только к этанолу. Отклик изготовленного сенсора к аммиаку значительно превышает его чувствительность к другим исследуемым целевым газам. Проведенные исследования позволяют сказать, что изготовленный сенсор на основе ZnO, поверхность которого обогащена платиной, имеет достаточно хорошие параметры для использования в будущем в качестве основного элемента в детекторе аммиака.

4. Заключение

Методом магнетронного распыления была изготовлена газочувствительная пленка ZnO с обогащенной платиной поверхностью, на основе которой был изготовлен резистивный газовый сенсор. В полученной пленке преобладали зерна ZnO размером 25–35 нм, который оказался благоприятным для обеспечения высокой эффективности сенсора, поскольку эти размеры сопоставимы с удвоенной длиной Дебая для данного материала. Исследуемый сенсор проявил чувствительность к аммиаку, начиная уже с рабочей температуры 100℃, которая является достаточно низкой рабочей температурой для металл оксидных резистивных газовых сенсоров. Максимальный отклик ~90% к концентрации аммиака 260 ppm достигался при рабочей температуре 200℃. Изготовленный сенсор проявил чувствительность к концентрации аммиака 3 ppm, что значительно меньше опасного для человека предела. В интервале концентраций от 3 до 260 ppm наблюдалась практически линейная зависимость отклика исследуемого сенсора от концентрации целевого газа. Времена отклика и восстановления исследуемого сенсора при рабочей температуре 200℃ составляли чуть больше одной минуты, что является довольно хорошим результатом. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию параметров сенсора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J.W. Erisman, M.A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, W. Winiwarter.** Nature Geosci, **1**, 636 (2008).
2. **V. Smil**. Sci. Am. **277**, 76 (1997).
3. **S.K. Masjedi, A. Kazemi, M. Moeinnadini, E. Khaki, S.I. Olsen**. Sci. Total Environ., **908**, 168225 (2024).
4. **L. Mennicken, A. Janz, S. Roth**. Chem. Eng. J., 284, 1120 (2016).
5. **M. Appl**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1 (2006).
6. **E. Kroch.** J. Inst. Pet., **31**, 213 (1945).
7. **J.T. Gray, E. Dimitroff, N.T. Meckel, R.D. Quillian**. SAE Tech. Pap., 660156 (1966).
8. **C.G. Garabedian, J.H. Johnson**. Army Material Command Report, Detroit Arsenal, **41**, (1965).
9. **B.P. Breen, F.P. Boody**. US Army Mater. Command Rep., 1 (1965).
10. **H. Soodak, W. Sullivan**. SAE Tech. Pap., **63**, 1 (1963).
11. **A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W.I.F. David, P.J. Bowen.** Prog. Energy

Combust. Sci., **69**, 63 (2018).
12. **S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Kulkarni, C. Munnings.** Int. J. Hydrogen Energy, **38**, 14576 (2013).
13. **R.M. Nayak-Luke, R. Bañares-Alcántara**. Ind. Eng. Chem. Res., 60, 13781 (2021).
14. **M. Siti, J. Occup**. Health Toxicol., **63**, 1 (2018).
15. **Е.А. Лужников, Л.Г. Костомарова**. Острые отравления: Руководство для врачей, Медицина, Москва 1989.
16. **C.N. Xu, N. Miura, Y. Ishida, K. Matuda, N. Yamazoe**. Sens. Actuators B Chem., **65**, 163 (2000).
17. **S. Anantachaisilp, S.M. Smith, C. Ton-That, T. Osotchan, A.R. Moon, M.R. Phillips**. J. Phys. Chem. C, **118**, 27150 (2014).
18. **H. Nanto, T. Minami, S. Takata.** J. Appl. Phys., **60**, 482 (1986).
19. **N. Yamazoe**. Sens. Actuators B, **5**, 7 (1991).
20. **S.A. Chevtchenko, J.C. Moore, U. Özgür, X. Gu, A. A. Baski, H. Morkoç, B. Németh, J.E. Nause**. Appl. Phys. Lett., **89**, 182111 (2006).
21. **Z. Fan, J.G. Lu**. Appl. Phys. Lett., **86**, 123510 (2005).
22. **W. Höland, G. H. Beall**. Sci. of Sinter., **36**, 215 (2004).
23. **A. Anders**. Surf. Coat. Technol., **133**, 435 (2000).
24. **Л.Н. Маскаева**. Технология тонких пленок и покрытий. Учебное пособие, Екатеринбург, 2019.
25. **S. Gomri, J.L. Seguin, J. Guerin, K. Aguir**. Sens. Actuators B Chem., **114**, 451 (2006).
26. **J.-H. Kim, H.J. Kim, J.-H. Lee, K.S. Choi, J.-Y. Lee**. ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**, 53301 (2021).
27. **D. Degler, U. Weimar, N. Bârsan.** ACS Sens., **4**, 2156 (2019).
28. **D. Degler, S.A. Müller, D.E. Doronkin, D. Wang, J.-D. Grunwaldt, U. Weimar, N. Bârsa.** J. Mater. Chem. A, **10**, 14120 (2022).
29. **L. Aissani, A. Alhussein, A. W. Zia, G. Mamba, S. Rtimi**. Coatings, **12**, 1746 (2022).
30. **M. Righettoni, A. Amann, S. E. Pratsinis**. Mater. Today, **18**, 163 (2015).
31. **A. Dey**. Mater. Sci. Eng. B, **177**, 1271 (2012).
32. **A. Tonezzer, R.G. Lacerda**. J. Appl. Phys., **106**, 034303 (2019).
33. **N.S. Ramgir, N. Datta, M. Kaur, S. Kailasaganapathi, A.K. Debnath, D.K. Aswal, S.K. Gupta**. Coord. Chem. Rev., **35**, 1019 (2023).
34. **A. Turlybekuly, Y. Shynybekov, B. Soltabayev, G. Yergaliuly, A. Mentbayeva**. ACS Sens., **9**, 6358 (2024).

ACS FABRICATION AND INVESTIGATION OF A ZNO RESISTIVE GAS SENSOR FOR DETECTING LOW CONCENTRATIONS OF AMMONIA

D.A. KANANOV

A resistive sensor for detecting low ammonia concentrations has been fabricated. The sensor's gas-sensitive film, based on ZnO and enriched with catalytic Pt atoms on the surface, was produced using high-frequency magnetron sputtering. The film's thickness, composition, and surface morphology were studied. The sensor's sensitivity to ammonia was assessed at various operating temperatures and target gas concentrations. At the optimal operating temperature of 200°C, the sensor's response was 90% at an ammonia concentration of 260 ppm. The sensor demonstrated sufficient response to low ammonia concentrations (~3 ppm). The sensor's response was shown to be linear in the ammonia concentration range from 3 ppm to 260 ppm.