

07.2

Селективные сенсоры двуокиси азота на основе тонких пленок оксида вольфрама при воздействии оптического излучения

© А.В. Алмаев, Н.Н. Яковлев, Е.В. Черников, О.П. Толбанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: almaev_alex@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 июня 2019 г.

В окончательной редакции 24 июня 2019 г.

Принято к публикации 26 июня 2019 г.

Показана возможность селективного детектирования NO_2 в воздухе начиная с концентрации 1 ppm сенсорами на основе тонких пленок $\text{Au}/\text{WO}_3:\text{Au}$ при замене постоянного нагрева облучением диодом с длиной волны максимума интенсивности излучения 400 nm. Активация облучением фотодесорбции на порядок снижает времена отклика сенсоров при воздействии NO_2 . Установлено, что воздействие высокой влажности в условиях облучения сенсоров при комнатной температуре приводит к повышению отклика на NO_2 за счет появления дополнительных центров адсорбции. Отсутствие отклика сенсоров на восстановительные газы и изменение концентрации кислорода в газовой смеси вызвано фотодесорбцией хемосорбированных частиц O_2^- при взаимодействии с генерируемыми при собственных переходах дырками в приповерхностной части WO_3 .

Ключевые слова: оксид вольфрама, двуокись азота, тонкие пленки, магнетронное распыление, оптическое излучение.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.20.48384.17901

Интерес к разработке сенсоров низких концентраций NO_2 обусловлен необходимостью экологического мониторинга воздуха городов. Согласно санитарным нормам, предельная допустимая концентрация (ПДК) NO_2 рабочей зоны — 1 ppm. В качестве чувствительных элементов сенсоров перспективно использовать тонкие пленки WO_3 [1–3]. Принцип работы сенсоров основан на хемосорбционном увеличении сопротивления полупроводника при воздействии NO_2 . Сенсоры на основе WO_3 обладают относительно высокой потребляемой мощностью (300–1000 mW), обусловленной необходимостью нагрева полупроводника до высоких температур (200–500°C) для стимулирования реакций на его поверхности. Даже при нагреве сенсоры характеризуются большими временами отклика (порядка сотен секунд) [1–3].

Для повышения быстродействия и увеличения отклика сенсоров WO_3 модифицируют добавками Au в объеме и на поверхности [1–3]. Au на поверхности WO_3 приводит к ускорению реакций между адсорбентом и адсорбатом за счет каталитических свойств. Согласно структурным исследованиям, введение Au в объем пленок WO_3 приводит к образованию различных фаз WO_3 , что вызывает увеличение количества неоднородностей на поверхности полупроводника, являющихся центрами адсорбции для NO_2 . Добавки Au позволяют снизить время отклика до 60–120 s при воздействии NO_2 , однако рабочая температура в этом случае составляет не менее 230–250°C, а детектируемые концентрации газа превышают ПДК [1–3].

Альтернативой нагреву сенсоров на основе WO_3 служит облучение оптическим излучением. Эффект влия-

ния оптического облучения на газочувствительные свойства металлооксидных полупроводников наблюдается при собственных оптических переходах [4–7]. Следует отметить, что ширина запрещенной зоны E_g пленок WO_3 составляет 2.7–3.3 eV [8] и зависит от многих факторов. Под изменениями газочувствительных свойств сенсоров при облучении понимается увеличение/проявление отклика на NO_2 в отсутствие нагрева, а также снижение времен отклика и восстановления. В случае WO_3 чаще всего используются источники оптического излучения с длиной волны, близкой к 400 nm [5,6]. При увеличении мощности излучения отклик на NO_2 сенсоров на основе WO_3 падает за счет усиления фотодесорбции [5]. Поэтому для улучшения газочувствительных свойств целесообразнее сенсоры подвергать облучению с плотностью мощности менее 25 mW/cm². Модификация WO_3 золотом повышает отклик на воздействие NO_2 и при облучении в отсутствие нагрева [6].

В работах [9,10] описана возможность детектирования низких концентраций NO_2 при замене нагрева облучением зеленым светодиодом сенсоров на основе толстых пленок ZnO , SnO_2 и In_2O_3 , модифицированных квантовыми точками CdSe. Такие структуры при облучении не отличаются селективностью и характеризуются временами отклика порядка 10 min при воздействии NO_2 в диапазоне концентраций 0.1–5.0 ppm.

Кроме того, воздействие оптического облучения, стимулирующего собственные переходы, приводит к улучшению газочувствительных свойств сенсоров восстановительных газов на основе тонких пленок $\text{SnO}_2:\text{Si}$ [7]. В этом случае под улучшением газочувствительных

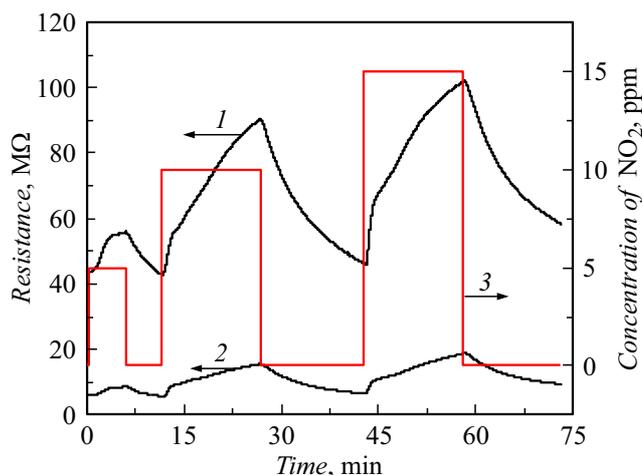
свойств понималось снижение рабочей температуры сенсоров в 2–3 раза и увеличение отклика.

На основе анализа литературы можно отметить отсутствие исследований селективности сенсоров, влияния влажности на их газочувствительные свойства при облучении в отсутствие нагрева, а также исследований повторяемости результатов. Практически не установлены механизмы влияния облучения на газочувствительные свойства WO_3 . Настоящая работа направлена на исследование данных вопросов.

Пленки WO_3 были получены высокочастотным магнетронным распылением оксидной мишени, на поверхности которой были закреплены кусочки Au. Подложкой служили пластины сапфира. Контакты к чувствительному слою и нагреватель на обратной стороне подложки формировались путем напыления платины до нанесения WO_3 . Дисперсные слои Au на поверхность WO_3 наносились магнетронным распылением на постоянном токе. Все изготовленные пластины подвергались стабилизирующему отжигу в атмосфере воздуха при 500°C в течение 4 h. Толщина пленок WO_3 составляла 95–105 nm. При помощи рентгенодифракционного анализа установлено, что в исследуемых образцах проявляются β -, α - и γ -фазы WO_3 , содержание которых составляет 71,8, 1,5 и 26 vol.% соответственно. Концентрация Au в пленках 0,7 vol.%. Размеры зерен WO_3 , определенные при помощи атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопий, составляют 11–37 nm. Частицы металлического золота сегрегируют на поверхности пленки и обладают размером от 9 до 15 nm.

Для измерения временных зависимостей сопротивления сенсоров использовалась установка, состоящая из металлической камеры, в которую помещались образцы и датчик влажности. Через камеру прокачивалась смесь газов N_2 , O_2 и NO_2 , полученная при помощи генератора газовых смесей. В качестве чистого воздуха принималась смесь азота и кислорода с концентрацией O_2 21 vol.%. Сопротивление датчиков измерялось при помощи источника-измерителя Keithley 2636A. Для нагрева сенсоров использовался лабораторный источник постоянного тока.

Облучение сенсоров проводилось излучающими диодами марки L-7104UVC, которые находились на расстоянии ~ 2 mm от чувствительного слоя. Диапазон длин волн излучаемого диодом света составлял 370–430 nm. Длина волны максимума интенсивности излучения диодов 400 nm. Плотность мощности излучения, падающего на WO_3 , составляла 15 mW/cm^2 . Питание диодов осуществлялось лабораторным источником постоянного тока. Потребляемая диодами мощность составляла 60 mW. Воздействие NO_2 на сенсоры осуществлялось после установления стационарного сопротивления пленки WO_3 при облучении диодом. На основе анализа спектров поглощения оптического излучения Au/ WO_3 :Au получено значение E_g , соответствующее 3,0–3,2 eV. Из этого следует, что облучение используемым диодом вызывает собственные переходы в WO_3 .



Временные зависимости сопротивления состаренного (1) и нового (2) сенсоров при облучении и воздействии 5, 10 и 15 ppm NO_2 , а также изменение концентрации газа в измерительной камере при увеличении времени эксперимента (3).

Измерения сопротивления сенсоров после предварительного прогрева показали, что в отсутствие облучения отклик при воздействии 5 ppm NO_2 в 1,5–2 раза меньше, чем в условиях с засветкой. Для того чтобы началось возрастание сопротивления R сенсоров при воздействии NO_2 и выключенном облучении, должно пройти значительное время (~ 10 min). Влияние установки задания газовых смесей исключается, так как практически сразу после подачи NO_2 начинает возрастать R облучаемых сенсоров. В качестве времени отклика сенсоров при воздействии 5 ppm NO_2 ввиду малого изменения сопротивления был выбран временной промежуток, за который R сенсоров достигнет уровня $R_{0t} + 0,9(R_{1t} - R_{0t})$, где R_{0t} — стационарное сопротивление облучаемых сенсоров в чистом воздухе, R_{1t} — стационарное сопротивление облучаемых сенсоров при воздействии NO_2 . Время отклика, определенное таким способом при включении облучения и комнатной температуре, составляет 120 s, а при выключенном облучении — 12 min.

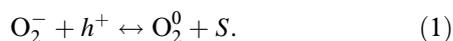
На рисунке показаны временные зависимости R сенсоров при облучении и воздействии 5, 10 и 15 ppm NO_2 . Начиная с концентрации NO_2 , равной 10 ppm, сопротивление WO_3 при воздействии газа не стабилизируется. В ходе эксперимента установлено значительное влияние предыстории сенсоров на сопротивление и отклик, особенно в условиях облучения. При прогреве сенсоров их сопротивления совпадают. Образцы, прошедшие испытания в течение месяца при комнатной температуре и в условиях облучения, характеризуются сопротивлением на порядок большим, чем R новых образцов. Отклик новых сенсоров примерно в 1,3–1,5 раза больше отклика образцов, прошедших испытания. После месяца испытаний характеристики сенсоров стабилизируются. В качестве отклика в данных условиях было выбрано отношение R_{1t}/R_{0t} , где в качестве R_{1t}

выбиралось максимальное значение сопротивления при воздействии NO_2 .

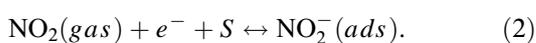
Минимальная используемая в экспериментах концентрация NO_2 — 1 ppm — соответствует ПДК. Отклик при воздействии этой концентрации в условиях облучения и отсутствия нагрева составил 1.2, а время отклика — 85 с. При выключенном облучении сенсоры не реагируют на воздействие такой малой концентрации NO_2 .

Эксперимент при многократной подаче концентрации NO_2 5 ppm с последующей прокачкой через измерительную камеру чистого воздуха показал, что с каждым новым циклом подачи газа отклик снижается, но после каждой откачки NO_2 R_{0l} восстанавливается. Отклик падает за счет снижения R_{1l} . Причиной этого служат устойчивые продукты реакций между молекулами NO_2 и поверхностью WO_3 , для десорбции которых после каждого воздействия газа нужен прогрев при температуре 400°C в течение 10–30 с.

Воздействие 150 ppm H_2 и CO и изменение концентрации O_2 в камере на $\pm 5 \text{ vol.}\%$ не влияет на R сенсоров в условиях облучения при комнатной температуре. При переходе от нулевой относительной влажности к 76% сопротивление WO_3 уменьшается в 2.9 раза, а отклик на NO_2 возрастает в 1.2 раза. Известно, что чувствительность сенсоров к восстановительным газам обусловлена их взаимодействием с ранее хемосорбированным кислородом. После предварительного прогрева сенсоров в отсутствие облучения большая часть объема кристаллов WO_3 обеднена электронами. На поверхности пленок WO_3 , который является полупроводником n -типа проводимости, хемосорбирован кислород в форме O_2^- , соответствующей низким температурам. Хемосорбция O_2 активно способствует Au. При включении излучения в приповерхностной части кристаллов WO_3 генерируются избыточные электроны и дырки. Согласно направлению поля в области пространственного заряда, электроны уходят в объем зерен WO_3 , а дырки — на поверхность, где происходит реакция



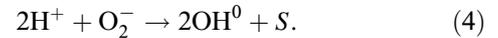
В реакции (1) введены следующие обозначения: h^+ — дырка, S — свободный центр адсорбции на поверхности WO_3 . Сопротивление сенсоров при облучении падает за счет генерации избыточных носителей заряда и десорбции кислорода. Таким образом, поверхность WO_3 очищается от хемосорбированного O_2^- и исчезают центры адсорбции для H_2 и CO . Молекулы NO_2 взаимодействуют с поверхностью WO_3 следующим образом:



С учетом низкой температуры термодесорбция H_2O невозможна. Однако энергии излучения хватает для фотодесорбции части молекул воды



Появившиеся в результате реакции (3) OH-группы реагируют на поверхности с дырками и десорбируются, а H^+ взаимодействует с устойчивым кислородом O_2^- , который еще не десорбировался согласно реакции (1) с дырками. Это процесс описывается реакцией



В результате этого взаимодействия появляются дополнительные S , что приводит к увеличению отклика сенсоров на NO_2 при высокой влажности. В реакциях (1) и (4) десорбции нейтральных частиц способствует облучение. Фотодесорбцией также объясняется уменьшение времени отклика сенсоров при облучении. Положительная реакция на H^+ и отсутствие отклика сенсоров на H_2 объясняются тем, что концентрация H^+ может на два порядка превышать используемую в эксперименте концентрацию H_2 .

Таким образом, для детектирования NO_2 в воздухе начиная с концентрации 1 ppm при помощи сенсоров на основе тонких пленок $\text{Au}/\text{WO}_3:\text{Au}$ постоянный нагрев можно заменить облучением диодом с максимумом интенсивности излучения на длине волны 400 nm. Потребляемая мощность диода 60 mW. После каждого воздействия NO_2 на сенсор необходим прогрев при температуре 400°C в течение 10–30 с. При облучении диодом значительно сокращается время отклика сенсоров, что обусловлено активацией центров фотодесорбции. Облучаемые сенсоры в отсутствие нагрева не демонстрируют чувствительности к H_2 , CO и к изменению содержания O_2 в газовой смеси. Образовавшиеся в ходе собственных переходов дырки способствуют десорбции O_2 , а на появившиеся свободные центры адсорбируется только NO_2 . Высокая влажность способствует увеличению отклика сенсоров на NO_2 в условиях облучения и отсутствия нагрева за счет освобождения дополнительных центров адсорбции для этого газа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимова Н.К., Найден Ю.П., Новиков В.А., Севастьянов Е.Ю., Рудов Ф.В., Черников Е.В. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 3. С. 383–389. doi.org/10.1134/S1063782610030164
- [2] Анисимов О.В., Максимова Н.К., Найден Ю.П., Новиков В.А., Севастьянов Е.Ю., Рудов Ф.В., Черников Е.В. // ЖФХ. 2010. Т. 84. В. 7. С. 1345–1350. doi.org/10.1134/S003602441007023X
- [3] Kabcum S., Kotchasak N., Channei D., Tuantranont A., Wisitsoraat A., Phanichphant S., Liewhiran C. // Sensors Actuators B. 2017. V. 252. P. 523–536. doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.011
- [4] Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.

- [5] *Saidi T., Palmowski D., Babicz-Kiewlicz S., Welearegay T.G., El Bari N., Ionescu R., Smulko J., Bouchikhi B.* // *Sensors Actuators B*. 2018. V. 273. P. 1719–1729. doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.098
- [6] *Espid E., Noce A.S., Taghipour F.* // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2019. V. 374. P. 95–105. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.038
- [7] *Рембеза С.И., Свистова Т.В., Кошелева Н.Н., Овсянников С.В., Аль Тамееми В.М.К.* // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. В. 23. С. 32–39. doi.org/10.1134/S1063785015120135
- [8] *González-Borrero P.P., Sato F., Medina A.N., Baesso M.L., Bento A.C., Baldissera G., Persson C., Niklasson G.A., Granqvist C.G., Ferreira da Silva A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 061909 (1–3). doi.org/10.1063/1.3313945
- [9] *Chizhov A.S., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Filatova D.G., Drozdov K.A., Krylov I.V., Marchevsky A.V., Karakulina O.M., Abakumov A.M., Gaskov A.M.* // *Thin Solid Films*. 2016. V. 618. P. 253–262. doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.029
- [10] *Чижов А.С., Мордвинова Н.Е., Румянцева М.Н., Крылов И.В., Дроздов К.А., Li X., Гаськов А.М.* // *ЖНХ*. 2018. Т. 63. В. 4. С. 480–486. doi.org/10.1134/S0036023618040071