

Обработка сигналов, полученных в условиях модуляции рабочей температуры кондуктометрического сенсора на базе PdO

© В.В. Чистяков¹, С.В. Рябцев², А.А.К. Аль-Хабиб², С.М. Соловьев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: v.chistyakov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 3 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Представлены результаты испытаний и их анализ для тонких (30 nm) пленок PdO в качестве сенсоров на озон в воздухе, работающих в режиме гармонической температурной модуляции и экстракции полезного сигнала. Образцы демонстрируют высокую чувствительность к *ppb*-концентрациям озона при нечувствительности к двуокиси азота вплоть до 10 *ppm*. Хорошая воспроизводимость сигналов позволила простым вычитанием выделить вклад аналита в исходном кондуктометрическом отклике, и построить многомерную калибровку, основываясь на его особенностях экстрагированного отклика и его Фурье-преобразовании.

Ключевые слова: окись палладия, озон, химический сенсор, температурная модуляция, экстрагированный сигнал, преобразование Фурье, многомерная градуировка.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56734.5036k

Проблема детектирования микроконцентраций озона, предельно допустимая концентрация (ПДК) которого в воздухе составляет $\sim 0.1 \text{ mg/m}^3$ или $\sim 50 \text{ ppb}$, актуальна с точки зрения безопасности объектов, где используется данный газ: станции озонирования воды, стерилизация медицинских помещений и т.д. Первые опыты использования в качестве основы сенсора оксида палладия дали обнадеживающие результаты [1], нуждающиеся в анализе и обработке в целях построения селективной калибровки сенсора для создания на его основе газоаналитической системы для детектирования озона. Ибо просто визуальное отличие сигналов от O_3 от откликов от газов-дистракторов должно быть выражено математическими средствами, как отличие от аналогичного набора неких вариантов многомерной градуировки [2]. Настоящая работа посвящена анализу и обработке сигналов сенсора на базе PdO именно с целью построения такой градуировки.

Тонкие поликристаллические пленки тетрагональной структуры PdO получали путем термического напыления металлического Pd на поликорковые (Al_2O_3) структуры и окисления на воздухе при оптимальной температуре 550°C [3]. Материал обладал *p*-типом проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.3 \text{ eV}$, определенной по представленным в координатах Тауца данным по поглощению света в диапазоне 300–900 nm. Оптимальная по газочувствительности толщина слоя PdO составила $d \approx 30 \text{ nm}$ [ibid].

Концентрации озона в воздухе (R.H. = 35–38%, 20°C) $C = 25, 55, 90$ и 250 ppb создавались генератором ГС-024-25 (АО „ОПТЭК“), а двуокиси азота $C = 1–10 \text{ ppm}$ — разбавлением поверочной газовой смеси (200 *ppm* NO_2) искусственным воздухом. Темпера-

тура слоя PdO в процессе модуляции варьировалась от 50 до 350°C по синусоидальному закону с периодом 300 секунд при измерении сопротивления каждые 5 с (рис. 1, а).

Для пропорциональной связи между текущей величиной отклика и приростом числа свободных носителей ΔN регистрируемые сигналы сопротивления $R(t_i), k\Omega$ пересчитывались в электропроводность как $\sigma(t_i) = 1/R(t_i), \text{ mS}$. Модуляционное ее изменение (вариация) в воздухе рассчитывалось по формуле

$$\Delta\sigma(t_i) = \frac{1}{R(t_i)} - \frac{1}{R(0)}, \quad i = 1–60,$$

и оно служило мерой не связанного с аналитом изменения числа свободных носителей ΔN_{air} . Результаты по данным 4-х разнесенных по времени серий измерений свидетельствовали о хорошей воспроизводимости достаточно сложной модуляционной картины $\Delta\sigma, \text{ mS}$, обусловленной всем составом воздуха. Так, имелись максимум при $t_{\text{max}} = 84 \pm 2^\circ\text{C}$ и минимум при $t_{\text{min}} = 320 \pm 5^\circ\text{C}$. Характерно, что сигналы формально не имеют определенной природы — донорной или акцепторной, и меняют знак при температуре инверсии $t_{\text{inv}} = 173 \pm 5^\circ\text{C}$.

С точки зрения детектирования аналита Y представляет интерес только сорбционное изменение числа носителей $\Delta N_Y = \Delta N_{\text{total}} - \Delta N_{\text{air}}$, являющееся аналогом величины хемосорбции $N_Y^{\text{surf}}(n_Y^{\text{gas}}, t^\circ\text{C})$, а та в свою очередь концентрации Y в газовой фазе n_Y^{gas} . Однако учет вариации электропроводности не принимает во внимание уже имеющееся сорбционное увеличение этого числа на старте температурной модуляции $N_Y^{\text{surf}}(n_Y^{\text{gas}}, t^\circ\text{C} = t_{\text{min}})$.

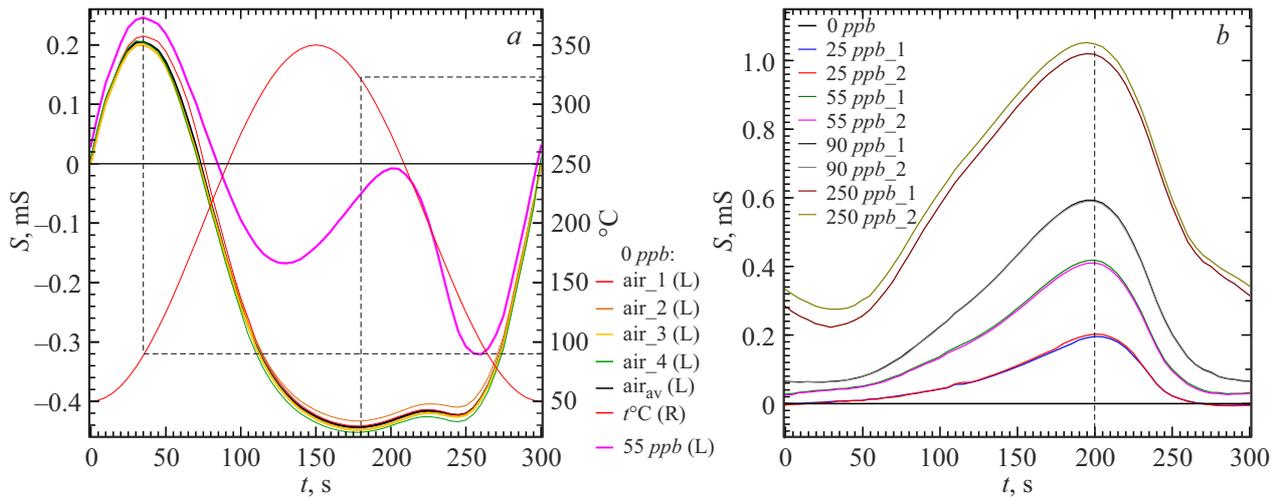


Рис. 1. Сигналы прироста электропроводности $\Delta\sigma$, mS сенсора: а) исходные от базового значения при 50°C в воздухе (R.H. 35–38%): 0 ppb air₁, air₂, air₃, air₄, air_{av}, t°C, 55 ppb озона; б) нетто-сигналы прироста электропроводности при концентрациях озона $C = 0, 25, 55, 90$ и 250 ppb.

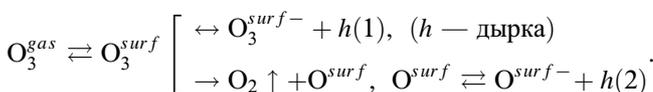
Оценка калибровочного коэффициента Q в зависимости $A(0) = Q \cdot C$

Model is: $A(0) = Q \cdot C$ (Calibration_O ₃)						
Dep. Var. : $A(0)$ Level of confidence: 95.0% (alpha = 0.050) adj-R ² = 0.98367644						
	Estimate	Standard error	t-value df = 8	p-value	Lo. Conf Limit	Up. Conf Limit
Q , y.e.	0.017749	0.000531	33.44922	0.000000	0.016526	0.018973

Тем не менее, хорошая стабильность и чистота от шумов сигналов сопротивления как от чистого воздуха, так и от добавляемых аналитов (O₃, NO₂) позволила а) оперировать с сигналами абсолютного, а не относительного [3] изменения, б) выделить, экстрагировать полезный сигнал хемосорбции аналита простым вычитанием. А именно, из исходного (raw) или брутто-сигнала электропроводности $\sigma(t_i) = 1/R(t_i)$ вычитался усредненный по $n = 4$ разновременным опытам ее отклик в чистом воздухе

$$\bar{\sigma}_{air}(t_i) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{R_{air_1}(t_i)} + \frac{1}{R_{air_2}(t_i)} + \frac{1}{R_{air_3}(t_i)} + \frac{1}{R_{air_4}(t_i)} \right).$$

Этот периодически обновляемый референсный сигнал обладал ярко выраженной асимметрией фронтов нагрева и охлаждения (рис. 1, а). После его вычитания оставались хорошо воспроизводимые от опыта к опыту нетто-сигналы $\sigma_C^{netto}(t_i)$, обусловленные самим Y. Они были акцепторными по характеру (рис. 1, б), и все их уровни росли с концентрацией C_Y . Это вполне отвечало чувствительности по обратимой (1) и необратимой (2) схемам:



Асимметрия фронтов у исходных сигналов (кривая „55 ppb“, рис. 1, а) при экстрагировании уменьшалась. Однако существенно большие концентрации другого газ-акцептора $\sim 10ppm$ NO₂ в искусственном воздухе давали абсолютно симметричные исходные сигналы [4]. Поэтому, есть основания считать ее связанной с наличием в воздухе большого числа полярных молекул H₂O (1.84D), конкурирующих за центры адсорбции с менее полярными O₃ (0.53D). Стоит обратить внимание и на схожесть формы всех нетто-сигналов, у которых максимум S_{max} имел место при одной и той же температуре $t^* = 270^\circ C$ на стадии ее падения.

Сигналы-нетто подвергались преобразованию Фурье по формулам:

$$A_C(f) = abs \left((2\pi \cdot 300)^{-0.5} \int_0^{300} S_C^{(4)}(t) \exp \left(-\frac{2\pi i f t}{300} \right) dt \right),$$

$$\varphi_C(f) = arg \left(\int_0^{300} S_C^{(4)}(t) \exp \left(-\frac{2\pi i f t}{300} \right) dt \right),$$

где $S_C^{(4)}(t)$ — сплайн 4-го порядка по уровням $\sigma_C^{netto}(t_i)$. Полученные зависимости (рис. 2) демонстрировали на малых частотах $f < 1.6f_0$, $f_0 = 1/300 \text{ s}^{-1}$, почти идентичность фаз $\varphi_C(f)$ и ранжированные по концентрации C спадающие кривые $A_C(f)$ для амплитуд.

Квазиидентичность фаз подтверждает подобие кривых нетто-откликов за исключением $C = 250 \text{ ppb}$, фазочастотная характеристика которого, как и для нетто-отклика, немного выделяется из других зависимостей $\varphi(f)$ (рис. 2, *b*).

Что касается АЧХ, то до частот $\sim f_0$ наблюдается видимое подобие спадающих кривых $A_C(f)$ (рис. 2, *a*). Потому для градуировки сенсора лучше взять наибольшую, т.е. нулевую амплитуду $A(0) = F_1(C)$. Выбор пропорциональной модели $F_1(C) = Q \cdot C$ дает точную оценку и множителя Q , и самой модели (коэффициент детерминации $\text{adj-R}^2 = 0.983$) (таблица, рис. 3, *a*).

Такая пропорциональность отсутствует, если оперировать параметрами сигналов-брутто [3], что свидетельствует о продуктивности вычитания фонового сигнала от среды-носителя, не только в случае детектирования озона, но, вероятно, любого вещества.

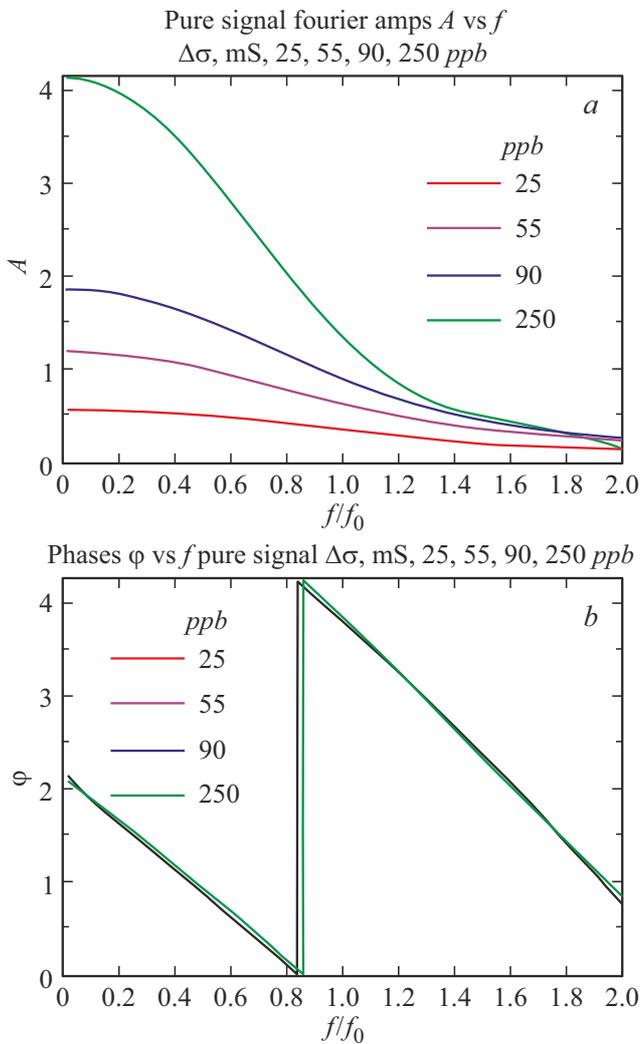


Рис. 2. Амплитудно-частотные (АЧХ) *a*) и фазо-частотные (ФЧХ) *b*) характеристики Фурье образов от нетто-откликов для частот $f = 0 - 2f_0$, $f_0 = 1/300 \text{ s}^{-1}$ при различных концентрациях озона: 25, 55, 90, 250 ppb. (Почти-идентичность фаз $\varphi_C(f)$ у Фурье-образов нетто-откликов на частотах $f < 2f_0$).

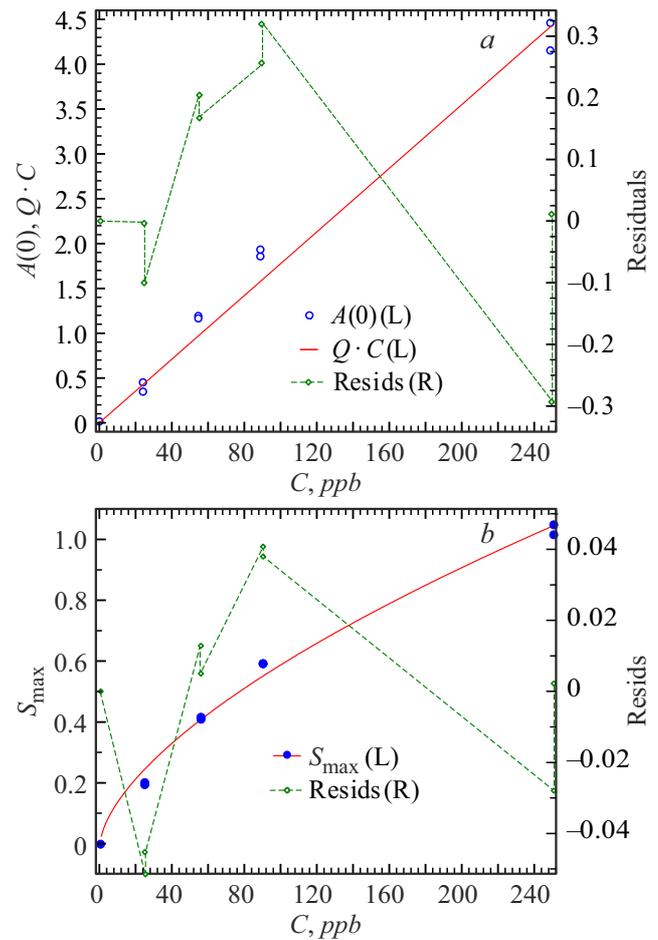


Рис. 3. Мультивариантная калибровка сенсора *a*) по величине нулевой амплитуды Фурье-интеграла $A(0)$ и *b*) — по величине максимума нетто-отклика S_{\max} .

В качестве второй независимой варианты для калибровки может быть взята величина максимума сигнала у нетто-откликов $F_2(C) = S_{\max}(C)$ (рис. 1, *b*). Интерполяция ее степенной зависимостью $F_2(C) = M \cdot C^n$ (пропорциональная имеет низкий $\text{adj-R}^2 = 0.84 < P = 0.95$) дает $\text{adj-R}^2 = 0.99$, $n = 0.626 \pm 0.070$ (рис. 3, *b*), однако при низкой точности множителя $M = 0.033 \pm 0.006$.

В принципе, этих двух величин достаточно для формально многомерной ($D = 2$) градуировки сенсора по типу калибровки [2] в целях обеспечения его селективности на озон среди иных немногих акцепторов-дистракторов (NO_x , Cl_2 , Cl_2O , ClO_2).

Финансирование работы

Исследование выполнено при частичной поддержке РФФИ.

Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.M. Ievlev, S.V. Ryabtsev, A.V. Shaposhnik, A.M. Samoylov, S.B. Kushev, A.A. Sinelnikov. *Sensors Actuators B* **55**, 1335 (2018). doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121
- [2] В.В. Чистяков, С.А. Казаков, М.А. Гревцев, С.М. Соловьёв. *ПЖТФ* **6**, 15 (2021).
DOI: 10.21883/PJTF.2021.06.50751.18564
- [3] С.В. Рябцев, Д.А.А. Гхариб, С.Ю. Турищев, Л.А. Обвинцева, А.В. Шапошник, Э.П. Домашевская. *ФТП* **55**, 11, 1034 (2021). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56734.5036k
- [4] С.В. Рябцев, Л.А. Обвинцева, Д.А.А. Гхариб, Азл А.К. Аль-Хабиб, А.В. Шапошник, Э.П. Домашевская. *Сорбционные и хроматографические процессы* **21**, 6, 888 (2021).
DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3835

Редактор Т.Н. Василевская