Хемометрический анализ функционирования тонких пленок PdO в качестве химического сенсора на озон в атмосфере воздуха

© В.В. Чистяков [1], С.В. Рябцев [2], А.А.К. Аль-Хабиб [2], С.М. Соловьев [1], С.Ю. Турищев [2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
[2] Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

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

Поступила в Редакцию 5 мая 2025 г.
В окончательной редакции 24 июня 2025 г.
Принята к публикации 18 сентября 2025 г.

Исследованы отклики измеренной S и экстрагированной S_{extr} электропроводности пленок толщиной 30 нм оксида палладия (II) p-типа при циклической модуляции температуры T в разных средах (аргон ОСЧ, воздух, воздух + озон) и изучен температурный гистерезис этих величин. Найдено, что зависимости S_{extr} от температуры для различных концентраций озона с хорошей точностью ($\text{adj} - R^2 > 0.995$) подчиняются формуле Йовановича. Впервые применен кондуктометрический вариант температурно-программируемой десорбции озона для полупроводникового газового сенсора (PdO). По полученным данным в этой системе специфицирован аналог уравнения Вигнера–Поляни, параметры которого могут служить вариантами мультивариантной калибровки для селективного детектирования озона.

Ключевые слова: гистерезис электропроводности, температурно-программируемая десорбция (ТПД), нелинейная регрессия, уравнение Вигнера–Поляни.

DOI: 10.61011/FTP.2025.07.62000.7793

Тонкие пленки окиси палладия PdO, получаемые разными способами (см. обзор [1]), все больше привлекают внимание специалистов в области создания химических газовых сенсоров. Кроме высокой каталитической активности материал обладает электропроводностью p-типа при концентрации дырок $n_p \sim 10^{18}-10^{20}\,\text{см}^{-3}$ [2], а также высокой чувствительностью к низким концентрациям окислительных газов, таких как озон [3,4], хлор и восстановительным газам — H_2, NH_3, CH_4 и т. д.

Прогнозирование электрофизических, оптических и сенсорных свойств PdO в рамках расчетов DFT (Density Functional Theory) указывает на то, что материал является топологическим полуметаллом с пересечением зон как в точках Дирака, так и в узловых линиях Вейля и поверхностными электронными состояниями типа дуг Ферми и „барабана“ („drumhead“) [5].

Ранее авторы в целях повышения селективности сенсоров предложили способ построения так называемой мультивариантной калибровки (МК) [6]. Она заключается в том, что каждой концентрации аналита сопоставляется вектор, компоненты которого получаются нелинейной регрессией сигнала электропроводности на наборе так называемых дискриминирующих функций. В настоящей работе предлагается альтернативная МК, которая строится на экстрагированном [4] кондуктометрическом сигнале температурно-программируемой десорбции (ТПД) и его спецификации на его основе аналога уравнения Вигнера–Поляни (В–П), концентрационные зависимости параметров которого и служат вариантами калибровки.

В проводимых опытах использовались пленки термически окисленного палладия на поликоровых подложках с Pt-контактами. Толщина пленок (~ 30 нм) соответствовала максимуму чувствительности к O_3 [3] при удобных для сенсорного использования сопротивлениях пленок 1–3 кОм. Измерения методом Ван дер Пау показали следующие электрофизические характеристики в лабораторном воздухе при влажности 30–40 % для 2 образцов при $t^\circ = 20\,^\circ$C: $7.377 \cdot 10^{-2}$ и $7.083 \cdot 10^{-2}$ Ом · см — удельное сопротивление, $6.274 \cdot 10^{18}$ и $6.682 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$ — концентрация дырок, 13.5 и $13.2\,\text{см}^2 \cdot \text{В/с}$ — подвижность дырок. Как и в ранних работах [3,4], авторы фиксировали электропроводность S при циклическом изменении температуры пленок по гармоническому закону с периодом от 256 до 1024 с. Циклирование температуры и измерение отклика электропроводности сенсоров проводилось с помощью компьютеризированного устройства с дискретизацией температуры 1 °C. Время проведения эксперимента по каждой концентрации озона — 2 ч, т. е. ~ 30 термических циклов при 256 с на цикл. В статье представлены четыре последних цикла с установившимися значениями электропроводности. В данном случае воспроизводимость результатов от цикла к циклу $\sim 1-2$ % при практически полном отсутствии эволюционного тренда. Это видно, например, на рис. 1, где каждый график построен по четырем термическим циклам.

На рис. 1 представлены измеренная электропроводность S (мСм) (рис. 1, a), а также экстрагированная электропроводность S_{extr} (мСм) (рис. 1, b), т. е. разность между откликом в потоке воздуха с аналитом и без

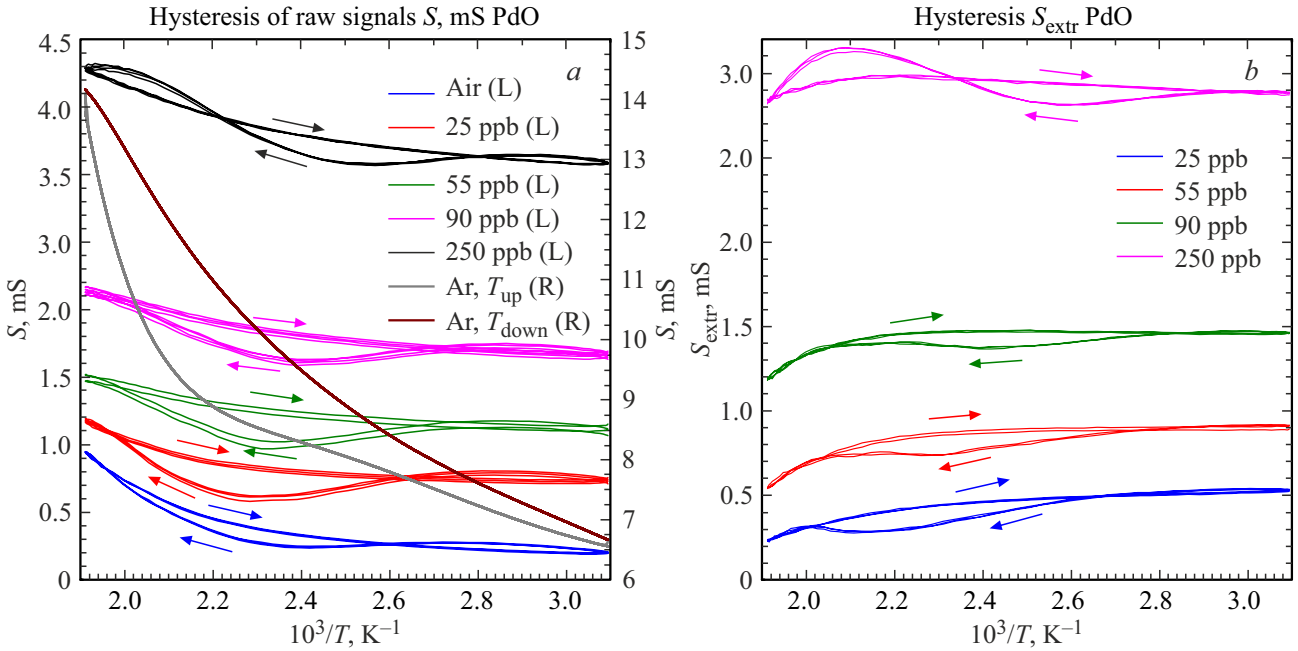

Рис. 1. Температурный гистерезис сигналов электропроводности пленки PdO при циклической модуляции температуры: *a* — в ОСЧ аргоне (правая вертикальная ось) и в воздухе с различными концентрациями озона (левая вертикальная ось); *b* — экстрагированные отклики S_{extr} в воздухе с озоном (уменьшение температуры указано стрелками, направленными в правую сторону, возрастание —- в левую).

него. Особенностью для всех 4 изученных концентраций озона (25, 55, 90 и 250 ppb) был температурный гистерезис и самопересечения кривых (рис. 1, *a* и *b*), особенно выраженные при 250 ppb.

Связь гистерезиса с содержащейся в потоке влагой [4] не подтвердилась, так как такое поведение наблюдалось и в аргоне ОСЧ (рис. 1, *a*). Обсуждение механизма наблюдаемого гистерезиса выходит за рамки этой статьи, но одно из нескольких наших предположений связывает гистерезис с неравновесностью процессов в системе полупроводник–газ, например, как при гидродинамическом режиме токопереноса [7] с резким уменьшением/увеличением рассеяния носителей.

Бóльшие значения проводимости S (и ее температурной вариации) в нейтральном аргоне, чем в воздухе, содержащем акцепторные молекулы O_2, формально противоречат дырочному типу проводимости оксида палладия (II). С другой стороны, авторы работы [2] наблюдали у данного материала также и n-тип проводимости, объясняемый наличием кластеров Pd в пленке. Также для объяснения этого можно привлечь сложный топологический характер токопереноса в объеме и в поверхностном слое PdO, предсказываемый в работе [5].

Исследованная зависимость для полусуммы сигналов от озона в воздухе на стадиях нагрева и охлаждения $S_{\text{av}} = 0.5(S_{\text{extr}\uparrow} + S_{\text{extr}\downarrow})$ из всех известных уравнений адсорбции (Ленгмюр, Фрейндлих, Темкин, БЭТ и др.) лучше всего с $\text{adj} - R^2 = 0.996$ описывается формулой Йовановича [8], но модифицированной с учетом влияния адсорбции на парциальную (связанную с хемосорбированным на поверхности аналитом) подвижность носителей μ_{part}:

$$S_{\text{extr.av}}(C, T) = A\left(1 - \exp\left(-bC\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)\right)\right) \times \left(1 + WT^{\alpha}\left(1 - \exp\left(-bC\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)\right)\right)\right), \quad (1)$$

где Q — теплота адсорбции; $R = 8.31$ Дж/моль · K; A, b, W, α — параметры (рис. 2, *a*).

Применение данной формулы, выведенной для физической адсорбции, авторы обосновывают тем, что она единственная из перечисленных выше учитывает влияние на сорбцию ударов молекул газа-носителя, которых на много порядков больше, чем молекул аналита. Кроме того, стадия физисорбции обязательно предшествует хемосорбции. В нашем случае, при полученном в работе высоком исправленном коэффициенте детерминации (0.996), есть все основания предполагать линейную взаимосвязь между этими двумя формами в исследованном диапазоне температур и низких концентраций озона. В результате подбора коэффициентов был установлен наилучший показатель $\alpha = 1$ и предсказан относительный рост с температурой t (°C) для составляющей μ_{part}, если принять последнюю за единицу при 50 °C для каждой концентрации C (ppb). При данной концентрации C относительный сорбционный прирост μ_{part} будет определяться отношением значений множителя $1 + WT\left(1 - \exp\left(-bC\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)\right)\right)$ в (1) при

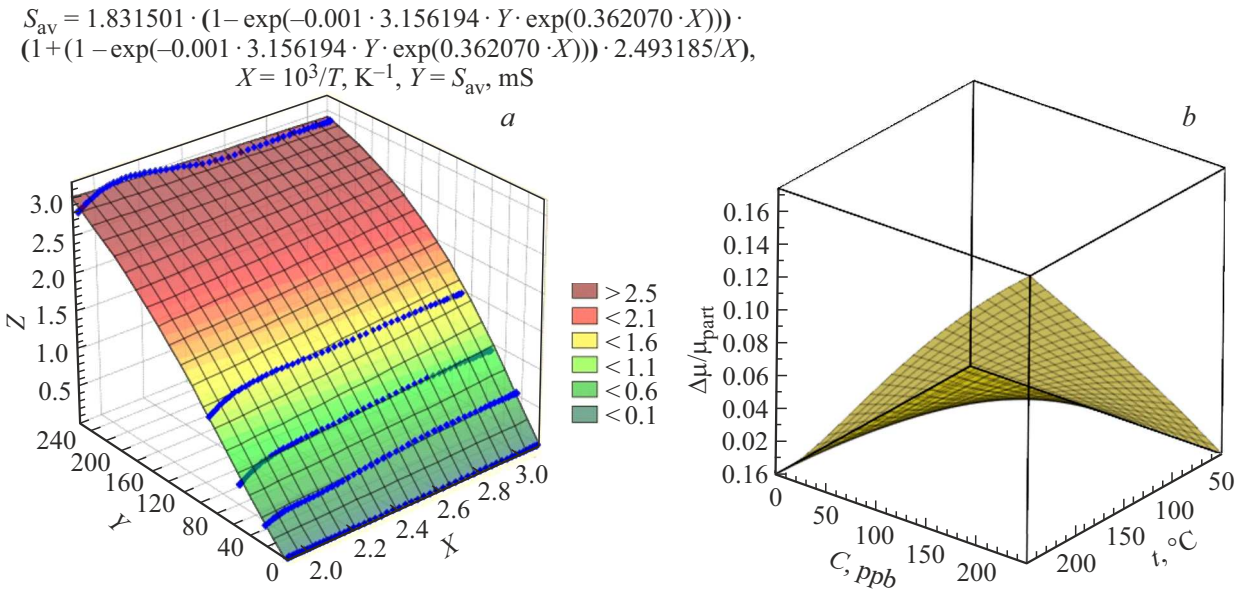

Рис. 2. *a* — приближение $S_{av} = (S_{extr\uparrow} + S_{extr\downarrow})/2$ модифицированной формулой Йовановича (1); *b* — прогноз по (1) относительного изменения μ_{part} с температурой t (°C) и концентрацией C (ppb).

данной температуре t и при 50 °C (рис. 2, *b*). Видно, что, возрастая с величиной C, прирост μ_{part} от 50 до 250 °C достигает 17 % для 250 ppb, что косвенно подтверждает предположение о гидродинамическом режиме [5]. (Вообще, вопрос влияния адсорбции на подвижность актуален в плане создания низкотемпературных сенсоров, работающих без нагрева (Carrier Mobility Dominated Gas Sensor — CMDGS [9]).

Также из полученной регрессией формулы (см. рис. 2, *a*) можно оценить элементарную энергию адсорбции $\frac{q}{k_B T} = \frac{0.362 \cdot 1000}{T} \Longrightarrow q = 362\,\frac{k_B}{e} \approx 0.031$ эВ, что по порядку соответствует энергии адсорбции для озона на метановой саже (0.097 ± 0.050 эВ) [10]).

Авторы впервые применили подходы метода температурно-программируемой десорбции (ТПД) для электрофизических данных, полученных в ходе адсорбционного эксперимента. При этом роль величины адсорбции играл экстрагированный отклик S_{extr}, а концентрации носителей — исходный отклик S.

Основная идея ТПД-кондуктометрии та же, что и в классической: специфицировать уравнение В–П, по показателю степени входящих в его правую часть величин установить механизм десорбции, а по нему — адсорбции. Согласно подходу В–П, десорбция описывается обыкновенным дифференциальным уравнением 1-го порядка относительно времени t, жестко связанного (обычно линейно) с возрастающей температурой T.

Авторы модифицировали гармоническую температурную развертку, связав линейно со временем t обратную температуру Кельвина $1/T$:

$$\beta_i = \frac{1}{T(t_i, c)} = \frac{1}{T(t_0, c)} - \alpha(t_i - t_0), \quad i = 1, 2, \ldots N. \quad (2)$$

Эксперименты проводились с разнесением по времени: сначала в воздушном потоке (референсный опыт), потом в потоке воздуха с озоном. В измерительном опыте образцы выдерживались в воздушном потоке при начальной температуре 50 °C до равновесного значения сопротивления. После этого в измерительную ячейку с помощью генератора озона ГС-024-25 подавалась одна из концентраций озона и записывался отклик электропроводности в течение 1000 с. Затем концентрация озона понижалась до нуля и одновременно с этим включался нагрев по закону (2) от 50 до 250 °C с разверткой 1000 с. В референсном опыте озон в потоке воздуха отсутствовал. Разность сигналов $S - S_{air}$ при нагреве принималась за экстрагированный S_{extr} отклик ТПД (рис. 3, *a*). На графиках изображены экстрагированные отклики электропроводности S_{extr} от $1/T$ трех различных пленок PdO (#7, 8, 5) при ТПД согласно (2) для 55 ppb O_3 (рис. 3, *a*). Пленки были получены в сравнимых технологических условиях. Все пленки имеют качественно одинаковые отклики, что говорит о воспроизводимости результатов.

Далее отклик образца #7 моделировался (StatSoft Statistica 10, adj $- R^2 > 0.9995$) квазимногочленом 4-й степени, затем численно дифференцировался с лагом 2, давая производную $\frac{dS_{extr}}{d\beta}$.

Согласно основной идее уравнения В–П, эта производная выражается через величины S_{extr} и S неким алгебраическим образом с коэффициентами, зависящими от величины $\beta = 1/T$. При помощи нелинейной регрессии динамического ряда производной $\left\{\frac{dS_{extr}(\beta_i)}{d\beta}\right\}$ на рядах величин $\{S_{extr}(\beta_i)\}$, $\{S(\beta_i)\}$ и $\{\beta_i\}$ на уровне adj $- R^2 > 0.997$ для исследуемых образцов на всех 4-х концентрациях специфицирован аналог дифференциального уравнения (ДУ) В–П с правой частью, линей-

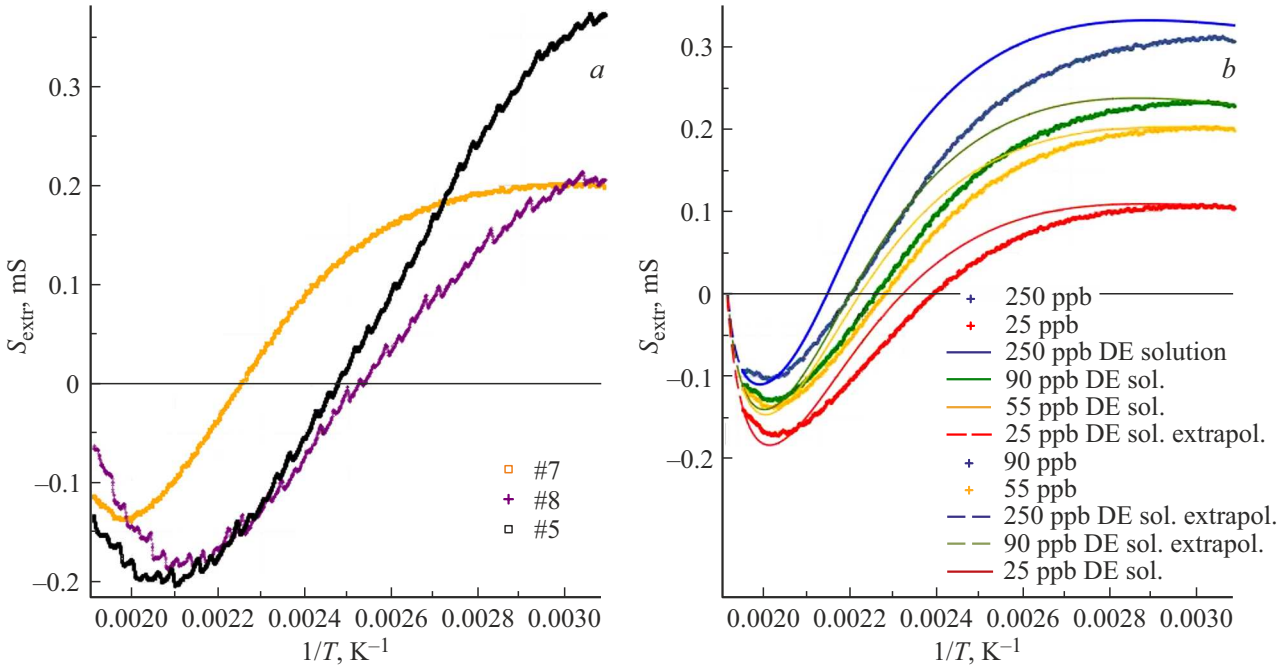

Рис. 3. *a* — экстрагированные отклики электропроводности S_{extr} от $1/T$ различных пленок PdO (#7, 8, 5) при ТПД согласно (2) для 55 ppb O_3; *b* — экспериментальные экстрагированные отклики при ТПД образца #7 для 4 концентраций озона, решения уравнения (3) (сплошные гладкие линии) и их экстраполяция до нулевого значения (пунктир).

Оценки параметров ДУ (3) при разных концентрациях O_P3

C, ppb	A	U	h	S_{extr} (50 °C), мСм	D	E	n, мСм
0	0	–	–	**0**	0	0	–
25	4.9282	−81	**3.7326**	**0.1040**	**0.1025**	826.4022	**0.6732**
55	6.7105	54.05	**4.063**	**0.1977**	**0.1655**	812.5473	**0.4424**
90	6.094	342.129	**5.645**	**0.2276**	**0.548**	1342.444	**0.373**
250	50.589	1443.188	**6.951**	**0.3057**	**12.864**	2603.045	**0.21**

ной по величинам откликов:

$$\frac{dS_{extr}}{d\beta} = -\left(A\exp\left(-\left(U - 10^{-3}\frac{h}{\beta^2}\right)\beta\right)S - 10^3 D\exp(-E\beta)\right)(S_{extr} + n). \quad (3)$$

Сомножитель $S_{extr} + n$ можно трактовать как сумму прироста концентрации дырок в объеме и электронов в приповерхностном слое, не рекомбинирующих из-за барьера и (или) каких-то правил отбора [5]. Выражения в передней скобке можно интерпретировать как разность потока из объема к поверхности (и наоборот — зависит от знака A) дырок и инжекции из валентной зоны объема электронов в приповерхностную зону проводимости.

Линейность правой части (4) по величине S_{extr} может говорить о молекулярно-ионной форме адсорбции озона или же о распаде молекулы при адсорбции и последующей десорбции вследствие тройного столкновения иона, дырки и молекулы O_2 из газовой фазы:

$$O_s^- + h_{vol} + O_{2,gas} \to O_{3,s} \to O_{3,gas}. \quad (4)$$

Величины же $U - 10^{-3}hT^2$ и E в (3) можно интерпретировать как добавки за счет озона к потенциальным барьерам: для дырок V_h, убывающей по мере десорбции, и постоянной 0.23 эВ для 250 ppb для электронов V_e. При тех же 250 ppb величина V_h в процессе десорбции падает от 0.06 до отрицательного значения −0.04 эВ, проходя через нуль там же (185 °C), где линия S_{extr} пересекает ось $1/T$ (рис. 3, *b*): $1/T \approx 0.00217\,\mathrm{K}^{-1}$.

Специфицированное ДУ (3) с подстановкой $S = S_{extr} + S_{air}$ для разных образцов и при различных концентрациях O_3 затем проверялось численным интегрированием в Maple 2023 с начальными условиями на S_{extr}. Решение уравнения (сплошные, гладки линии) неплохо вписывалось в экспериментальные точки (рис. 3, *b*). Замечательно и то, что их продолжения (пунктир) для всех концентраций сходились на оси $\beta = 1/T$ в одной точке, соответствующей $t^{*\circ} = 264\,^\circ$C. Оценки параметров ДУ (3) при разных концентрациях O_3 приведены в таблице.

Разумеется, могут возникать сомнения относительно знака величин S_{extr} и $\frac{dS_{extr}}{d\beta}$, ведь материал *p*-типа, а

аналит — акцептор. Ответ, возможно, кроется в том, что кривая В–П это *a priori* неравновесная зависимость с возможными для переходных процессов выбросами, особенностями и т.д. То, что продолжения решений сходятся в одной точке на оси, говорит об ожидаемом сходстве финала десорбции для всех концентраций адсорбата.

Что же касается значимо оцениваемых параметров в (4), то те из них, что монотонно изменяются с C (выделены в таблице), могут быть взяты для построения МК сенсора. Как видно, это параметры h, D, n и стартовое значение S_{extr} (при 50 °C).

Таким образом, хемометрический подход дает многообещающие результаты как с точки зрения извлечения фундаментально-научной информации, так и в чисто прикладном аспекте селективной градуировки полупроводниковых газовых сенсоров.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGU-2023-0006).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Badica, A. Lorinczi. Coatings, **14**, 1260 (2024). DOI.org/10.3390/coatings14101260
[2] O. García-Serrano, C. López-Rodríguez, J.A. Andraca-Adame, G. Romero-Paredes, R. Pena-Sierra. Mater. Sci. Eng. B, **174**, 273 (2010). DOI: 10.1016/j.mseb.2010.03.064
[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: 10.21883/FTP.2021.11.51557.9684
[4] В.В. Чистяков, С.В. Рябцев, А.А.К. Аль-Хабиб, С.М. Соловьев. ФТТ, **12**, 2107 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56734.5036k
[5] L. Xu, W. Meng X. Zhang, Xu. Dai, Y. Liu,L. Wang, G. Liu. Phys. Chem. Chem. Phys., **22** (33), 18447 (2020). DOI: 10.1039/d0cp02446e
[6] В.В. Чистяков, С.А. Казаков, М.А. Гревцев, С.М. Соловьев. Письма ЖТФ, **6**, 15 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.06.50751.18564
[7] J. Estrada-Álvarez, J. Salvador-Sánchez, A. Pérez-Rodríguez, C. Sánchez-Sánchez, V. Clericò, D. Vaquero, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Diez, F. Domínguez-Adame, M. Amado, E. Díaz. Phys. Rev. X, **15**, 011039 (2025). DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevX.15.011039
[8] K.H. Chu, M.A. Hashim, J. Debord, M. Harel, S. Salvestrini, J.-C. Bollinger. Chem. Eng. Sci., **281**, 119127 (2023). DOI.org/10.1016/j.ces.2023.119127
[9] M. Yin, K. Wang, L. Zhang, C. Gao, J. Ren, L. Yu. J. Mater. Chem. C, **11**, 9715 (2023). DOI.org/10.1039/D3TC01551C
[10] В.В. Зеленов, Е.В. Апарина. Хим. физика, **40** (5), 55 (2021). DOI:10.31857/S0207401X21050149

Редактор А.Н. Смирнов

Chemometric Analysis of the Operation of PdO Thin Films as a Chemical Sensor for Ozone Molecules in the Atmosphere

V.V. Chistyakov[1], S.V. Ryabtsev[2], A.A.K. Al-Habib[2], S.M. Solov'yov[1], S.Y. Turishchev[2]

[1] Institute Ioffe,
194021 St. Petersburg, Russia
[2] Voronezh State University,
394018 Voronezh, Russia

Abstract The responses of the measured S and extracted S_{extr} electrical conductivity of 30 nm thin p-type palladium (II) oxide films were studied under cyclic modulation of temperature T in different environments (high-purity argon, air, air+ozone), and the temperature hysteresis of these quantities was investigated. It was found that the temperature dependences of S_{extr} for different ozone concentrations obey the Jovanovic formula with good accuracy ($\text{adj} - R^2 > 0.995$). For the first time, a conductometric version of temperature-programmed ozone desorption was applied to a semiconductor gas sensor (PdO). Based on the data obtained, an analogue of the Wiegner–Polyani equation was specified in this system, the parameters of which can serve as multivariate calibration variates for selective ozone detection.